

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



**ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DEL TETRAFLUOROBORATO DE  
ISOBUTIL COMO ADITIVO DE SOLUCIÓN EN CELDAS SOLARES TIPO  
PEROVSKITA PARA MEJORAR SU RESISTENCIA A LA HUMEDAD**

**PRESENTA:**

**I.N ANA ITZEL SANTIAGO MUSTAFAT**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRÍA EN CIENCIAS**

**CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

**2022**

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



**ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DEL TETRAFLUOROBORATO DE  
ISOBUTIL COMO ADITIVO DE SOLUCIÓN EN CELDAS SOLARES TIPO  
PEROVSKITA PARA MEJORAR SU RESISTENCIA A LA HUMEDAD**

**PRESENTA:**

**I.N ANA ITZEL SANTIAGO MUSTAFAT**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRÍA EN CIENCIAS**

**CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. EDUARDO MAXIMINO SÁNCHEZ CERVANTES (UANL)**

A handwritten signature in blue ink, reading "Eduardo Maximino Sánchez Cervantes".

**COASESOR:**

**DR. ARIAN ESPINOSA ROA (CIQA)**



Comité de tesis

---

**Dr. Eduardo Maximino Sánchez Cervantes**  
Director de Tesis

---

**Dr. Luis Carlos Torrez Gonzales**  
Secretario

---

**Dr. Tomas Constantino Hernández García**  
Vocal

---

**Dra. Yolanda Peña Méndez**  
Suplente



## **Dedicatoria**

Agradezco a Dios nuestro señor, por guiarme en mi camino y por permitirme culminar con esta meta. Por la bendición de tener a mi familia apoyándome.

A mis padres, la Profesora Ana María y el Profesor Panuncio por inculcar me el valor del estudio, por darme el apoyo suficiente en cada etapa de mi vida, por sus oraciones consejos y palabras de aliento.

A mis hermanos, Nadia y Miguel por su cariño y amor incondicional durante todo el proceso.

A mis abuelos, por tenerme siempre en sus oraciones, a mi madrina Chuy que Dios la tiene en su gloria, que me apoyo fielmente.

A Oscar, gracias, amor por tu apoyo y comprensión porque eres parte indispensable en mi vida.



## **Agradecimientos**

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y al financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia Tecnología (CONACYT) 256766 y proyecto CONACyTFC-2015-2-1252.

A mis asesores Dr. Eduardo, Dr. Arían y Dr. Edgar por la enseñanza de sus valiosos conocimientos.



## Resumen

Las celdas solares de perovskita (CSP) han cambiado el paradigma de investigación en el área de la energía fotovoltaica, debido a la combinación de altas eficiencias junto con un menor costo y facilidad de fabricación. Las celdas solares de perovskita (CSP) se pueden fabricar mediante distintas metodologías basadas en soluciones de compuestos precursores para el depósito de las películas de estructura tipo perovskita. Entre los materiales para la formación se encuentran los haluros de plomo inorgánicos ( $\text{PbI}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ) en combinación con compuesto orgánico metilamonio (MA) han sido alcanzado valores hasta un 25 % de eficiencia reportadas. A pesar de sus altas eficiencias, estos materiales presentan grandes desventajas, tales como la sensibilidad de la película de perovskita a la humedad del ambiente, lo que resulta un tiempo de vida de los dispositivos corto. Una alternativa para disminuir los problemas de estabilidad es la aplicación de aditivos que incrementen la estabilidad de la celda. Dichos aditivos son líquidos iónicos formados por un catión y un anión con un carácter altamente hidrófobo, basados en fosfonio (tetraburoborato de tetrabutyl fosfonio ( $\text{B}_4\text{PBF}_4$ )). El aditivo mejora significativamente la morfología de las películas, obteniendo mejoras prometedoras en la estabilidad de los dispositivos.

## Abstract

Perovskite (CSP) solar cells have changed the research paradigm in the area of photovoltaics, due to the combination of high efficiencies along with lower cost and ease of manufacture. Perovskite solar cells (CSP) can be manufactured using different methodologies based on solutions of precursor compounds for the



deposition of perovskite films. Among the materials for the perovskite formation are the inorganic lead halides ( $\text{PbI}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ) in combination with organic methylammonium (MA), with reported efficiency values up to 25%. Despite their high efficiencies, these materials have disadvantages, such as the sensitivity of the perovskite film to ambient humidity, resulting in a short device lifetime. An alternative to reduce stability problems is the application of additives that increase the stability of the cell. Said additives are ionic liquids formed by a cation and an anion with a highly hydrophobic character, based on phosphonium (tetrabutyl phosphonium tetraburoborate ( $\text{B}_4\text{PBF}_4$ )). The additive significantly improves the morphology of the films, obtaining promising improvements in the stability of the devices.



## INDICE

INDICE .....	7
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN .....	15
2.1 Estructura tipo Perovskita .....	19
2.2 Celda solar de perovskita haluro organometálico .....	19
2.2 Efecto fotovoltaico en las Celdas Solares.....	21
2.3 Arquitectura de la celda solar de perovskita .....	22
2.6 Proceso de solución para $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ : recubrimientos de un paso y recubrimientos de dos pasos .....	23
2.9 Inestabilidad .....	24
2.10 Perovskita de haluro estructura 2D-3D.....	25
2.3 Líquidos iónicos .....	27
2.4 Sales de alquilfosfonio.....	28
2.5 Hidrofobicidad de los líquidos iónicos .....	29
CAPITULO II: ANTECEDENTES ADITIVOS EN CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA .....	29
2.11 Aditivos en solución en las celdas solares de perovskita .....	29
2.12 Aditivos hidrófobos .....	31
<b>1.5 Hipótesis</b> .....	32
<b>Aportación científica</b> .....	32
<b>1.2 Objetivo General</b> .....	32
<b>1.3 Objetivos Específicos</b> .....	32
CAPITULO III: PARTE EXPERIMENTAL .....	33
<b>3.1 Procedimiento para la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos estándar</b> .....	33
<b>3.1.1 Preparación y limpieza de los sustratos</b> .....	33
<b>3.1.2 Preparación y deposición de <math>\text{TiO}_2</math> (capa conductora de electrones)</b> .....	33
<b>3.1.3 Preparación y deposición de a capa mesoporosa de <math>\text{TiO}_2</math> (m-<math>\text{TiO}_2</math>)</b> .....	34
<b>3.1.4 Película de Perovskita (<math>\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3</math>)</b> .....	34
<b>3.1.5 Preparación y deposición de la capa conductora de huecos Spiro-MeOTAD</b> .....	34
<b>3.1.6 Contraelectrodo de plata (Ag)</b> .....	34
<b>3.2 Síntesis de Líquido iónico derivado de tetrafluoroborato de butilfosfonio</b> .....	35
<b>3.2.1 Síntesis de yoduro de tetrabutil fosfonio (<math>\text{B}_4\text{PI}</math>)</b> .....	35
<b>3.2.2 Pruebas de solubilidad</b> .....	35



<b>3.2.3 Síntesis del líquido iónico utilizando como disolvente agua</b> .....	35
<b>3.2.4 Deposición de residuos</b> .....	36
<b>3.2.5 Técnicas de caracterización</b> .....	36
3.2.5.1 Resonancia magnética nuclear (RMN) .....	36
3.2.5.2 Difracción de rayos X (XRD).....	37
3.2.5.3 Absorción UV-Vis.....	37
3.2.5.4 Fotoluminiscencia PL.....	37
3.2.5.5 Espectroscopía infrarrojo FTIR .....	38
3.2.5.6 Microscopía óptica .....	38
3.2.5.7 Microscopía Espectroscopía de barrido SEM.....	38
3.2.5.8 Curva J-V.....	39
3.2.5.9 Graficas Tauc .....	40
<b>CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	41
4.1 Espectroscopía infrarroja (FTIR) .....	41
4.2. Resonancia magnética nuclear $H^1$ RMN.....	44
4.2.1 Resonancia Magnética de $P^{31}$ RMN.....	45
4.2.3 Resonancia Magnética de $^{11}B$ RMN .....	46
4.3 Estudio de la incorporación $MAPbI_3-B_4BF_4$ .....	46
4.4 Propiedades morfológicas de las películas $MA_{(x)}B_4PBF_{4(x)}PbI_2$ .....	48
4.4.1 Microscopía óptica de las películas $MAPbI_3-B_4PBF_4$ .....	48
4.4.2 Microscopía electrónica de barrido SEM de películas $MAPbI_3-B_4PBF_4$ .....	49
4.6 Difracción de Rayos X (XRD) de películas $MAPbI_3-B_4PBF_4$ .....	52
4.5 Propiedades ópticas .....	57
4.5.1 Espectroscopia UV-Vis de películas $MAPbI_3-B_4PBF_4$ .....	57
4.5.2 Ban Gap óptico de películas $MAPbI_3-B_4PBF_4$ .....	58
4.6 Fotoluminiscencia PL de películas $MAPbI_3-B_4PBF_4$ .....	62
5.1 Estudio de estabilidad de las películas $MAPbI_3-B_4PBF_4$ .....	63
5.1.2 Estudio de la degradación de sus propiedades morfológicas. ....	63
5.2 Análisis periódico de microscopía óptica de las películas $MAPbI_3-B_4PBF_4$ .....	64
5.3.1 Estudio de la degradación de las propiedades ópticas .....	66
5.3.1.2 Análisis periódico de espectroscopia UV-Vis .....	66
5.3.1.3 Análisis periódico Fotoluminiscencia PL .....	68
5.4 Análisis periódico de Difracción de Rayos X (XRD).....	69



5.5 Caracterización de las Celdas Solares .....	71
5.5.1 Concentraciones mol de las reacciones precursoras .....	72
5.5.1.2 Micrografías de variabilidad de concentraciones molar $\text{MAPbI}_3$ .....	74
5.5.1.3 Propiedades ópticas de variabilidad de concentraciones molar $\text{MAPbI}_3$ .....	74
5.5.1.4 Difracción de rayos X de variabilidad de concentraciones molar $\text{MAPbI}_3$ .....	75
5.5.1.4 Curva J-V de variabilidad de concentraciones molar $\text{MAPbI}_3$ .....	77
5.2 Disolución de MAI con ácido yodhídrico (HI).....	78
5.3 Yoduro de metilamonio (MAI) purificado .....	79
5.4 Adición de ácido fórmico (H-COOH).....	82
CAPITULO V: CONCLUSIONES .....	87
CAPITULO VI: REFERENCIAS .....	89

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Arquitectura de celda solar de perovskita del lado izquierdo, del lado derecho la estructura de la perovskita con su fórmula general $ABX_3$ , donde A es un catión orgánico ( $CH_3NH_3$ ), B es un catión metálico (Pb) y X un anión halogenuro (Cl, Br, I). .....	16
<b>Figura 2.</b> A) Estructura de perovskita, B) estructura $CaTiO_3$ .....	19
<b>Figura 3.</b> Eficiencias por año de las celdas solares de perovskita de haluro organometálicos. (Tomada de The National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2021). <sup>18</sup> .....	20
<b>Figura 4.</b> Esquema de efecto fotovoltaico en celdas solares. ....	21
<b>Figura 5.</b> Unión p-i-n de una celda solar de perovskita, donde HTL (capa conductora de huecos Spiro-OMeTAD), perovskita (capa activa), ETL (capa conductora de electrones, $TiO_2$ ), ánodo (FTO) y cátodo (Ag).....	22
<b>Figura 6.</b> Estructura de celda solar perovskita planar .....	23
<b>Figura 7.</b> Procedimientos de recubrimiento de uno y dos pasos para depositar películas de perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ . (Figura tomada de Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices, Hyun Suk Jung, 2015).....	24
<b>Figura 8.</b> Ruta de degradación general. (Figura tomada de In-situ studies of the degradation mechanisms of perovskite solar cells, Kundu, 2020). ....	24
<b>Figura 9.</b> A) XRD de películas $(PEA)_2(MA)_2[Pb_3I_{10}]$ y $MAPbI_3$ expuestas a una humedad relativa 53% por determinado tiempo. B) Estructura cristalina de perovskita 3D ( $MAPbI_3$ ) y perovskita 2D $(PEA)_2(MA)_2[Pb_3I_{10}]$ se deriva de la perovskita 3D, la parte de en medio de las capas es el catión orgánico PEA. (Tomada de A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability, Angewandte Chemie International Edition, Smith, 2014). <sup>36</sup> .....	27
<b>Figura 10.</b> Principales cationes para la formación de líquidos iónicos. ....	28
<b>Figura 11.</b> Principales aniones para la formación de líquidos iónicos. ....	28
<b>Figura 12.</b> General síntesis de LI base fosfonio. <sup>51,52,53</sup> .....	29
<b>Figura 13.</b> Esquema de ejemplo del funcionamiento de aditivos en solución en la capa activa de la celda solar de perovskita. ....	31
<b>Figura 14.</b> Esquema de reacción de yoduro de tetrabutyl fosfonio. ....	35
<b>Figura 15.</b> Esquema de reacción de líquido iónico. ....	36
<b>Figura 16.</b> Grafica de curva J-V .....	39
<b>Figura 17.</b> FTIR de $B_4PI$ , espectro rojo (BI), espectro azul tributyl phosphonium (TBP) y espectro negro $B_4PI$ .....	41
<b>Figura 18.</b> FTIR espectro azul $B_4PBF_4$ , espectro rojo $B_4PI$ y espectro negro $BF_4$ .....	43
<b>Figura 19.</b> $H^1$ RMN, espectro verde es del precursor $B_4PI$ y espectro rojo es del líquido iónico $B_4PBF_4$ .....	44
<b>Figura 20.</b> $P^{31}$ RMN, espectro verde del precursor $B_4PI$ y espectro rojo es del líquido iónico $B_4PBF_4$ . ....	45
<b>Figura 21.</b> $B^{11}$ RMN del líquido iónico $B_4PBF_4$ . ....	46
<b>Figura 22.</b> Solución precursora $MAPbI_3$ - $B_4PBF_4$ en concentraciones 0 %, 0.25 %, 0.75 % y 1.5 %. .....	47
<b>Figura 23.</b> a) películas $B_4PBF_4$ . Micrografías de b) $MAPbI_3$ prístina, c) $MA_{99.75}(B_4PBF_4)_{0.25}PbI_3$ , d) $MA_{99.25}(B_4PBF_4)_{0.75}PbI_3$ y e) $MA_{98.5}(B_4PBF_4)_{1.5}PbI_3$ . .....	48

**Figura 24.** Imagen SEM de la película de la perovskita  $\text{MAPbI}_3$  Pristina (izquierda) se graficó el tamaño preferente de la distribución de grano (derecha) el tamaño promedio de grano es de 400 nm. .... 49

**Figura 25.** Imagen SEM de la película de perovskita  $\text{MA}_{99.75}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{0.25}\text{PbI}_3$  (izquierda), se graficó el tamaño preferente de la distribución de grano (derecha) el tamaño promedio de grano es de 356 nm..... 50

**Figura 26.** Imagen SEM de la película de perovskita  $\text{MA}_{99.25}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{0.75}\text{PbI}_3$  (izquierda), se graficó el tamaño preferente de la distribución de grano (derecha) el tamaño promedio de grano es de 335 nm. .... 51

**Figura 27.** Imagen SEM de la película de perovskita  $\text{MA}_{98.5}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{1.5}\text{PbI}_3$  (izquierda), se graficó el tamaño preferente de la distribución de grano (derecha) el tamaño promedio de grano es de 332 nm. .... 51

**Figura 28.** patrón XRD prístino  $\text{MAPbI}_3$  de una estructura tetragonal ICSD238610 I4/mcm de haluro. .... 53

**Figura 29.** Patrón XRD  $\text{MA}_{99.75}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{0.25}\text{PbI}_3$  con una estructura tetragonal ICSD238610 I4/mcm de haluro..... 54

**Figura 30.** Patrón XRD  $\text{MA}_{99.25}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{0.75}\text{PbI}_3$  con una estructura tetragonal ICSD238610 I4/mcm de haluro..... 55

**Figura 31.** Patrón XRD  $\text{MA}_{98.5}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{1.5}\text{PbI}_3$  con una estructura tetragonal ICSD238610 I4/mcm de haluro..... 56

**Figura 32.** UV-Vis de películas  $\text{MAPbI}_3\text{-B}_4\text{PBF}_4$  con un espectro de absorción  $\sim 750$  nm. 57

**Figura 33.** Absorción UV-Vis y graficas  $T_{auc}$  de la película  $\text{MAPbI}_3$ , en la parte inferior de la gráfica espectro de absorción  $\sim 752$  nm, en la parte superior band gap 1.64 eV. .... 58

**Figura 34.** Absorción UV-Vis y grafica  $T_{auc}$  de la película  $\text{MA}_{(99.75)}\text{B}_4\text{PBF}_{4(0.25)}\text{PbI}_3$ , en la parte inferior de la gráfica espectro de absorción  $\sim 753$  nm, en la parte superior band gap 1.65 eV..... 59

**Figura 35.** Absorción UV-Vis y grafica  $T_{auc}$  de la película  $\text{MA}_{99.25}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{0.75}\text{PbI}_3$ , en la parte inferior de la gráfica espectro de absorción  $\sim 750$  nm, en la parte superior band gap 1.64 eV..... 60

**Figura 36.** Absorción UV-Vis y grafica  $T_{auc}$  de la  $\text{MA}_{98.5}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{1.5}\text{PbI}_3$ , en la parte inferior de la gráfica espectro de absorción  $\sim 758$  nm, en la parte superior band gap 1.63 eV..... 61

**Figura 37.** PL de películas  $\text{MAPbI}_3\text{-B}_4\text{PBF}_4$ , la película  $\text{MA}_{98.5}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{1.5}\text{PbI}_3$  muestra mayor intensidad. .... 62

**Figura 38.** *Cronología de la degradación de películas  $\text{B}_4\text{PBF}_4$  en una humedad relativa de 30%- 40 %, para la película  $\text{MAPbI}_3$  sin aditivo comienza su degradación a las 300 h.63*

**Figura 39.** Micrografías de películas  $\text{MAPbI}_3\text{-B}_4\text{PBF}_4$ , para la película  $\text{MAPbI}_3$  sin aditivo comienza su degradación a las 300 h, para las películas con aditivo su degradación comienza a tiempos más largos..... 64

**Figura 40.** Análisis periódico de UV-Vis de películas  $\text{MAPbI}_3\text{-B}_4\text{PBF}_4$ , película  $\text{MAPbI}_3$  sin aditivo pierde su propiedad de semiconductor a las 300 h (curva negra), para las películas con mayor aditivo (curva verde) parece mantener dicha propiedad a tiempos mayores. .. 66

**Figura 41.** Análisis periódico de UV-Vis de películas  $\text{MAPbI}_3\text{-B}_4\text{PBF}_4$ , película  $\text{MAPbI}_3$  sin aditivo pierde su propiedad de semiconductor a las 300 h (curva negra), para las películas con mayor aditivo (curva verde) parece mantener dicha propiedad a tiempos mayores 1000 h. .... 67



**Figura 42.** Análisis periódicamente de fotoluminiscencia obtenidos de las películas de perovskita depositadas sobre  $TiO_2$  con diferente porcentaje de  $MAPbI_3-B_4PBF_4$ . ..... 68

**Figura 43.** Difractogramas XRD de la evolución de la degradación de películas  $MAPbI_3-B_4PBF_4$ . La degradación se detecta por medio de la presencia de  $PbI_2$ , al inicio de los difractogramas no aparece este pico, para la película sin aditivo comienza aparecer a las 168 h..... 69

**Figura 44.** Curva J-V de dispositivos fotovoltaicos de  $MAPbI_3$  estándar con primer lote de reactivo MAI. .... 72

**Figura 45.** Esquema de filtración de las soluciones precursoras de  $MAPbI_3$ , con solución filtrada no se obtuvo un pequeño cambio, sin embargo, con la filtración se pierde solución. .... 73

**Figura 46.** Micrografías concentraciones molar de precursores MAI- $PbI_3$  1 M, 1.2 M y 1.25 M. A menor concentración la película se muestra muy delgada..... 74

**Figura 47.** Caracterización de propiedades ópticas a) UV-Vis de concentración 1.25 M, 1.2 M y 1 M, b) PL de 1.25 M, 1.2 M y 1 M. .... 74

**Figura 48.** XRD concentraciones molar 1 M, 1.2 M y 1.25 M de  $MAPbI_3$ , a menor concentración las intensidades se muestran menores (negro). .... 75

**Figura 49.** Espectro XRD de  $MAPbI_3$ -1.25 M, películas delgadas depositadas utilizando filtro (negro) y sin filtro (rojo)..... 76

**Figura 50.** Micrografías SEM de películas  $MAPbI_3$  depositadas en  $TiO_2$ -m solución filtrada de 1.25 M, se puede apreciar partículas coloidales, no pertenecen al  $PbI_3$  ya que no se detecta presentes en XRD..... 77

**Figura 51.** Curva J-V de dispositivos fotovoltaicos con diferentes concentraciones molar de la solución precursora. .... 77

**Figura 52.** Curva J-V de dispositivos fotovoltaicos utilizando HI para disolver solución precursora..... 79

**Figura 53.** Ruta de purificación de MAI, el primer lote de reactivo MAI, después de un tiempo se contamina, por lo cual se purifico. .... 80

**Figura 54.** Curva J-V de dispositivos fotovoltaicos con  $MAPbI_3-B_4PBF_4$  (fabricados con primer lote de reactivo MAI)..... 81

**Figura 55.** Solución precursora  $MAPbI_3-H-COOH$ , la solución  $MAPbI_3$  sin H-COOH se muestra con aspecto turbio y amarillento. Al adicionar H-COOH en 10  $\mu L$ , 20  $\mu L$  no parece haber un cambio significativo, al contrario, la solución precursora a los 30  $\mu L$  de H-COOH cambia drásticamente..... 82

**Figura 56.** Películas  $MAPbI_3$  sin H-COOH y con H-COOH a 10  $\mu L$  y 20  $\mu L$  las películas muestra aspecto más claro, para 30  $\mu L$  película con aspectos oscuro, brillosas y sin rugosidad. .... 83

**Figura 57.** Micrografías magnificación 300x de las películas  $MAPbI_3$  depositadas a partir de las soluciones precursoras con ácido fórmico 10  $\mu L$ , 20  $\mu L$ , 30  $\mu L$ ..... 84

**Figura 58.** A) Difractograma de películas  $MAPbI_3$  depositadas a partir de las diferentes cantidades de ácido fórmico en la solución precursora. B) Espectro UV-Vis películas  $MAPbI_3-HCOOH$ . .... 85

**Figura 59.** Curva J-V de dispositivo fotovoltaico  $MAPbI_3-H-COOH$  con eficiencias promedio de 7 %. .... 86



## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Equipo utilizado en este trabajo. ....	40
<b>Tabla 2.</b> Bandas de absorción FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ) y sus asignaciones para $\text{B}_4\text{PI}$ . ....	42
<b>Tabla 3.</b> Bandas de absorción de FTIR y sus asignaciones para $\text{B}_4\text{PBF}_4$ . ....	44
<b>Tabla 4.</b> Diferentes composiciones utilizadas en las síntesis de soluciones derivadas de $\text{MAPbI}_3-\text{B}_4\text{PBF}_4$ . ....	47
<b>Tabla 5.</b> Parámetros de estructura cristalina $\text{MAPbI}_3$ . ....	52
<b>Tabla 6.</b> Parámetros de estructura cristalina de $\text{MA}_{99.75}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{0.25}\text{PbI}_3$ . ....	53
<b>Tabla 7.</b> Parámetros de estructura cristalina de $\text{MA}_{99.25}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{0.75}\text{PbI}_3$ . ....	54
<b>Tabla 8.</b> Parámetros de estructura cristalina de $\text{MA}_{98.5}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{1.5}\text{PbI}_3$ . ....	56
<b>Tabla 9.</b> Concentraciones molares $\text{PbI}_2\text{-MAI}$ . ....	73
<b>Tabla 10.</b> Eficiencias de conversión solución diferentes concentraciones molares. ....	77
<b>Tabla 11.</b> Eficiencias de conversión de energía solución con HI. ....	78
<b>Tabla 12.</b> Eficiencias de conversión con MAI purificado. ....	80



## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

**CSP** Celdas solares de perovskita

**PCE** Eficiencia de conversión de energía

**Voc** Voltaje de circuito abierto

**FF** Factor de llenado

**Jsc** Densidad de corriente de corto circuito

**FTO** Óxido de estaño dopado con flúor

**TiO<sub>2</sub>** Dióxido de titanio

**DMF** N,N-dimetilformamida

**DMSO** Dimetilsulfóxido

**MAI** Yoduro de metilamonio

**PbI<sub>2</sub>** Yoduro de plomo

**BF<sub>4</sub>** Tetrafluoroborato

**Spiro-OMeTAD** 2,2',7,7'-tetrakis (N, N-di-p-metaxifenilamina)-9,9' spirobifluoreno

**HTL** Capa transportadora de huecos

**ETL** Capa transportadora de electrones

**Uv-Vis** Ultravioleta-Visible

**B<sub>4</sub>PI** Yoduro de tetrabutil fosfonio

**B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>** Tetrafluoroborato de tetrabutil fosfonio

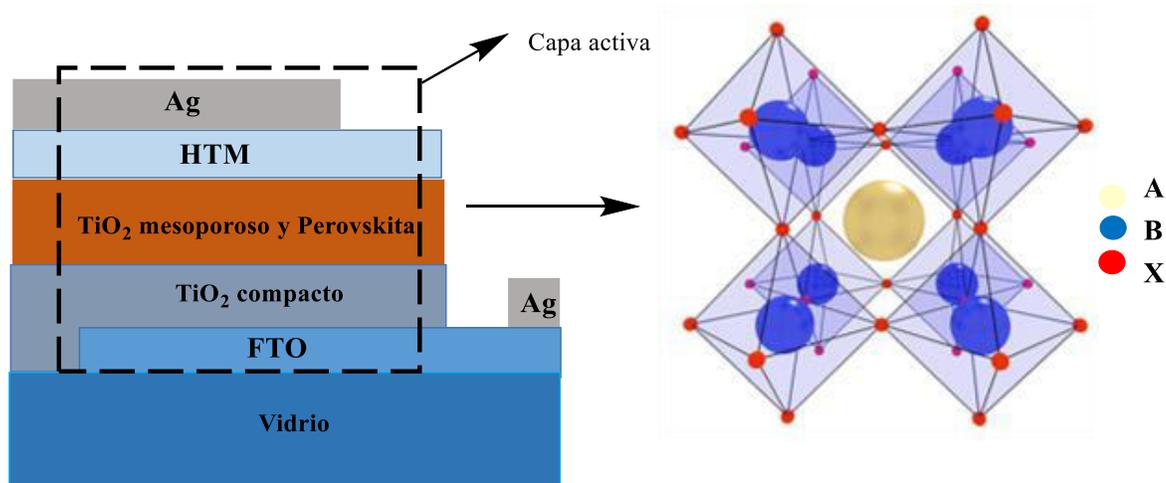


## CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

Para la fabricación de celdas solares se tiene que considerar distintos aspectos: rendimiento, durabilidad y costos. Actualmente los elementos y compuestos que se utilizan para su elaboración son el silicio, arsénico de galio y boro. Los cuales requieren de métodos de procesamiento que emplean una gran cantidad de energía que impactan en el costo. Las celdas solares de perovskita (compuestos por halogenuros I, Br, Cl; componentes orgánicos  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ ; y algunos elementos metálicos Pb, Sn, Cu, etc.), pueden ser depositadas por medio de tintas y a temperatura ambiente. Sus precursores orgánicos se sintetizan a baja temperatura y los materiales precursores son disponibles y económicos, sumando su alta eficiencia de conversión. Es posible por medio de estos materiales generar dispositivos flexibles. Estos dispositivos se proyectan como una opción a las celdas de silicio comerciales que actualmente están disponibles. A pesar de ello, uno de los principales inconvenientes que tienen las celdas solares de perovskita es su estabilidad respecto al ambiente, esto se debe a que la solubilidad del componente orgánico en agua genera inestabilidad estructural y esta característica limita su desarrollo a nivel industrial. En este sentido este trabajo propone el adicionar un líquido iónico en perovskita, para evaluar la resistencia a la humedad y estabilidad ante el oxígeno desde un enfoque químico alargando el periodo de vida de la celda solar de perovskita.

Actualmente, las celdas solares de silicio son líderes en el mercado fotovoltaico, aunque se trata de una tecnología madura siguen teniendo la desventaja de implicar procesos complejos que demandan alta pureza de los materiales y grandes cantidades de energía. Entre las alternativas a las celdas de silicio, las celdas solares de perovskita (CSP) han cambiado el paradigma de investigación en el área debido a la combinación de altas eficiencias con el potencial de fabricación a precios competitivos. A diferencia de las celdas solares de silicio, las celdas solares de perovskita se pueden fabricar mediante distintas metodologías basadas en soluciones de compuestos precursores para el depósito de las películas de perovskita y los electrodos selectivos, alcanzando valores de hasta un 25 % de

eficiencia.<sup>1,2,3</sup> A pesar de las altas eficiencias, esta tecnología presenta grandes desventajas, tales como la sensibilidad de la película de perovskita a la humedad del ambiente, lo cual resulta en tiempo de vida del dispositivo mucho menor comparado con los dispositivos de silicio. Una de las alternativas para solucionar problemas de estabilidad es la aplicación de aditivos protectores que incrementen la estabilidad de la celda. En la figura 1, se muestra la arquitectura de CSP, señalando la estructura de la perovskita con su fórmula general.



**Figura 1.** Arquitectura de celda solar de perovskita del lado izquierdo, del lado derecho la estructura de la perovskita con su fórmula general  $ABX_3$ , donde A es un catión orgánico ( $CH_3NH_3$ ), B es un catión metálico (Pb) y X un anión halogenuro (Cl, Br, I).

Los líquidos iónicos (LI), han sido recientemente explorados como posibles aditivos con el potencial para aumentar la estabilidad de las CSP; tienen una amplia variedad de propiedades únicas, como alta conductividad eléctrica, esta propiedad es baja a temperatura ambiente, pero aumenta con la temperatura. Esta propiedad está relacionada con la movilidad iónica, por tanto, con la viscosidad, a mayor viscosidad menor conductividad iónica y también se debe a su el peso molecular, densidad y tamaño de los iones.<sup>4</sup> Alta estabilidad térmica está determinada por la temperatura de descomposición térmica, que se encuentra generalmente entre 350 °C y 400 °C. La estabilidad térmica se establece en la temperatura a la que se inicia el cambio en la curva de análisis termogravimétrico. Esta temperatura depende de la naturaleza de los iones que conforman el líquido iónico<sup>5</sup> y baja presión de vapor, se debe a que están formados por iones muy asimétricos y de gran tamaño. Las



fuerzas atractivas catión-anión son débiles, por lo que estas sustancias presentan presión de vapor muy baja.<sup>6</sup> Dichas propiedades permiten utilizar LI en CSP, para resolver importantes problemas de estabilidad y eficiencia. Han sido utilizados como disolventes y/o aditivos en soluciones precursoras de perovskita, así como modificaciones de interfaz.<sup>7,8,9</sup> Debido a la naturaleza polar de LI, los precursores ( $\text{PbI}_2$ , MAI), se disuelven homogéneamente en la solución, cuando se usan como solvente o aditivo y promueve la formación uniforme de películas.<sup>7</sup> Además de las interacciones iónicas entre los LI y precursores de las perovskitas disminuyen la velocidad de formación de los cristales de perovskita. El retraso de la velocidad de cristalización promueve una mejor calidad de película con una superficie más lisa, menos poros y defectos de la capa. La mejora en el rendimiento de las películas de perovskita, por el uso del LI como solvente y/o aditivo, ayudó para mejorar la absorción efectiva de la luz (aumentó  $J_{sc}$ ), disminuyó los efectos o trampas de superficie (que conduce a un mayor  $V_{oc}$  y estabilidad) y un recubrimiento uniforme y homogéneo (mayor resistencia).<sup>8</sup> Por otro lado, cuando los LI se utilizan como modificadores de interfaz entre la capa transportadora de huecos (HTL) y la capa transportadora de electrones (ETL), presentan mejora en la capacidad de transferencia de carga con  $J_{sc}$  y FF aumentaron. Los LI también han reducido la superficie defectos en las interfaces y aumento la pérdida de  $V_{oc}$ . El uso de los LI en PSC mejoró el  $V_{oc}$ , FF,  $J_{sc}$ , lo que resultó en mejores PCE. También mostró más eficiente para proporcionar sistema de humedad y estabilidad térmica, los LI crearon una capa protectora para la película de perovskita.<sup>10</sup> En general, la naturaleza hidrófoba de los LI ha sido altamente efectiva para mejorar la estabilidad de las PSC, estos están siendo explorados recientemente.<sup>8</sup> Además, se informa que varios LI disminuyen el movimiento iónico no deseado en la red de la perovskita (que da como resultado el deterioro de la película delgada de la perovskita) al fijar los iones móviles con fuerza de interacción iónica por lo tanto mejora la estabilidad. Esto se logra al llenar las vacantes I o  $\text{MA}^+$  en la perovskita. Por los LI que contienen iones I o  $\text{MA}^+$  que proporcionen estabilidad química.<sup>11</sup> La mayoría de las investigaciones de los LI se centran en los basados en nitrógeno (amonio, imidazolio, piridina), mientras que los LI basados en fósforo han recibido menos



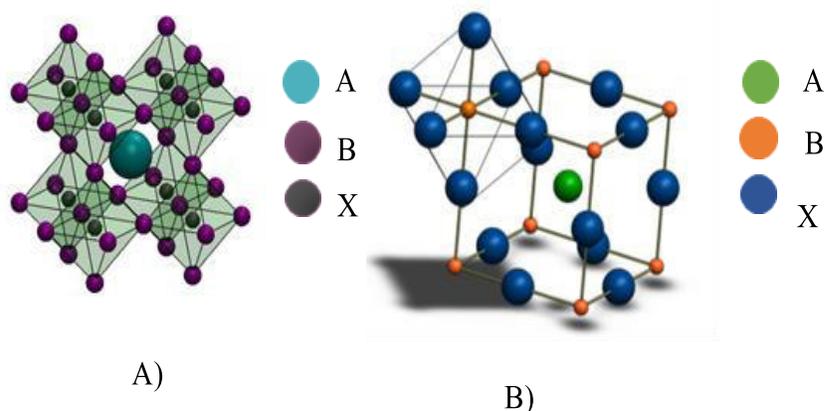
atención, a pesar de las propiedades comparables a sus contrapartes a base de nitrógeno. Los fosfonios son compuestos orgánicos ampliamente reconocidos como hidrófobos y estables contra la radiación solar.<sup>9,12</sup> Informes previos donde utilizan los aditivos en solución de yoduro de tetrafenilfosfonio (TPPI) y el cloruro (TPPCI) en CPS, reportan ser eficientes, para mejorar la morfología de la película de perovskita con eficiencias reportadas de 11-13 % pero aún no se ha informado estudios de estabilidad.<sup>8</sup> Por lo tanto, se vuelve plausible desarrollar un estudio de comprensión del efecto de la energía térmica y solar, estabilizando celdas solares de perovskita utilizando LI basados en fosfonio (basadas en alquilo) mediante su uso como solución aditiva en función de la estructura química de los compuestos de fosfonio. Los LI elegidos tendrán cationes de fosfonio simétricos (puntos de fusión más altos) y un anión hidrófobo particular basado en el tetrafluoroborato ( $\text{BF}_4$ ) ion. Hasta ahora, este compuesto de tetrafluoroborato de fosfonio ( $\text{B}_4\text{PBF}_4$ ) no ha sido reportado en aplicaciones de celdas solares de perovskita, según nuestro conocimiento.

Para la fabricación de celdas solares se tiene que considerar distintos aspectos: rendimiento, durabilidad y costos. Actualmente los elementos y compuestos que se utilizan para su elaboración son el silicio, arsénico de galio y boro. Los cuales requieren de métodos de procesamiento que emplean una gran cantidad de energía que impactan en el costo. Las celdas solares de perovskita (compuestos por halogenuros I, Br, Cl; componentes orgánicos  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ ; y algunos elementos metálicos Pb, Sn, Cu, etc.), pueden ser depositadas por medio de tintas y a temperatura ambiente. Sus precursores orgánicos se sintetizan a baja temperatura y los materiales precursores son disponibles y económicos, sumando su alta eficiencia de conversión. Es posible por medio de estos materiales generar dispositivos flexibles. Estos dispositivos se proyectan como una opción a las celdas de silicio comerciales que actualmente están disponibles. A pesar de ello, uno de los principales inconvenientes que tienen las celdas solares de perovskita es su estabilidad respecto al ambiente, esto se debe a que la solubilidad del componente orgánico en agua genera inestabilidad estructural y esta característica limita su desarrollo a nivel industrial. En este sentido este trabajo propone el adicionar un

líquido iónico en perovskita, para evaluar la resistencia a la humedad y estabilidad ante el oxígeno desde un enfoque químico alargando el periodo de vida de la celda solar de perovskita.

## 2.1 Estructura tipo Perovskita

La perovskita tiene un mismo arreglo cristalino que el mineral óxido de titanio y calcio  $\text{CaTiO}_3$  (figura 2b), fue descubierto en 1839 por Gustav Rose en los montes Urales de Rusia, fue nombrado así en honor al mineralógico Lev Perovski, de ahí partió que fue nombrado perovskita a todo aquel compuesto que tenga la misma estructura que el óxido de titanato de calcio, conocida como estructura perovskita. Las perovskitas utilizadas en dispositivos fotovoltaicos tienen un formula  $\text{ABX}_3$  (figura 2a), en donde A es un catión orgánico o inorgánico ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ) y B son cationes metálicos ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ), siempre y cuando satisfagan las condiciones del equilibrio de carga. En el sitio X, se encuentra algún anión halogenuro ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ). El primer catión aparece en el centro del cubo, el segundo elemento que es el anión forma los octaedros, los cuales van modificando la orientación de los ejes verticales en este caso dependiendo del catión que se encuentra en el centro de la estructura cubica.<sup>13</sup>



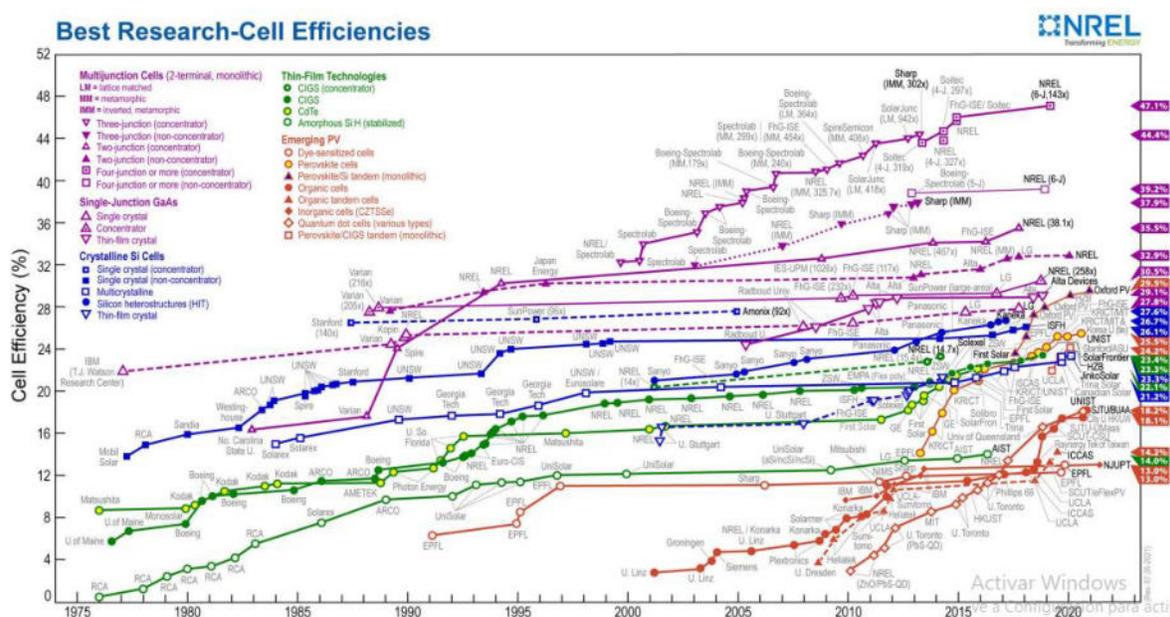
**Figura 2.** A) Estructura de perovskita, B) estructura  $\text{CaTiO}_3$

## 2.2 Celda solar de perovskita haluro organometálico

Las celdas solares de perovskita basadas en haluro organometálico, como capa absorbente de luz en dispositivos fotovoltaicos, se han considerado prometedoras en la tecnología fotovoltaica debido a su excelente potencial de eficiencia de

conversión (PCE), junto a materiales de muy bajo costo.<sup>14</sup> El material clave que ha presentado estas eficiencias es el haluro organometálico  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$  ( $\text{M} = \text{Pb}$  o  $\text{Sn}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  o  $\text{I}$ ), cuya estructura y propiedades fueron reportadas por primera vez por *Weber* en 1978.<sup>15</sup> En el 2009, se intentó utilizar por primera vez la celda solar de perovskita de haluro organometálico de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Br}$  o  $\text{I}$ ), como semiconductor sensibilizador, reportando una eficiencia de conversión de energía (PCE) del 3 % -4 %<sup>16,17</sup>

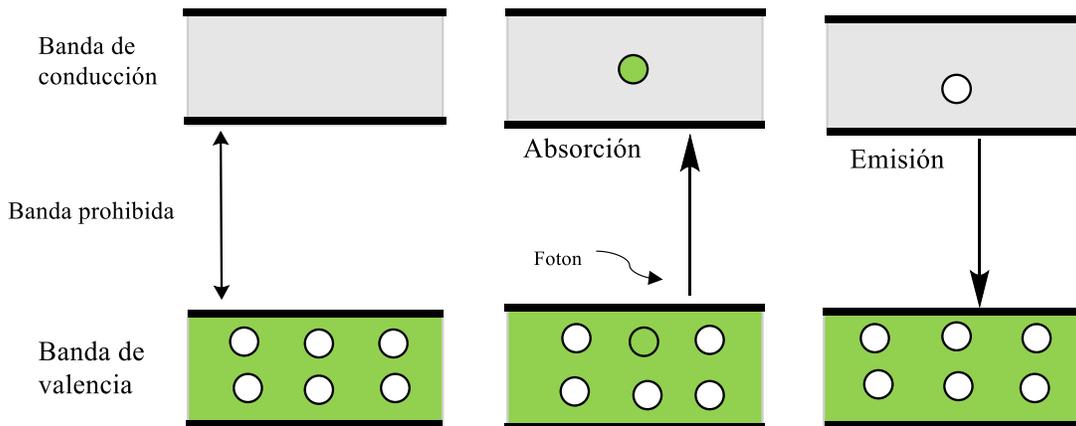
El primer informe de celdas solares de perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  en estado sólido empleada en un sustrato FTO, una capa delgada de  $\text{TiO}_2$  como capa conductora de electrones, Spiro-MeOTAD como capa conductora de huecos y oro (Au) como contraelectrodo esta celda mostro una durabilidad a largo plazo, reportaron una eficiencia del 9.7 % en el 2012. Se reportó un aumento, del 14 % en el 2014.<sup>16</sup> Este rendimiento fotovoltaico se les atribuye a sus características de absorción y transporte de carga, sin embargo, el principio del funcionamiento de las celdas solares de perovskita aún no está bien establecido. En la figura 3, se resume la escala de tiempo en el que fueron reportadas las eficiencias de dichas celdas solares.



**Figura 3.** Eficiencias por año de las celdas solares de perovskita de haluro organometálicos. (Tomada de *The National Renewable Energy Laboratory (NREL)*, 2021).<sup>18</sup>

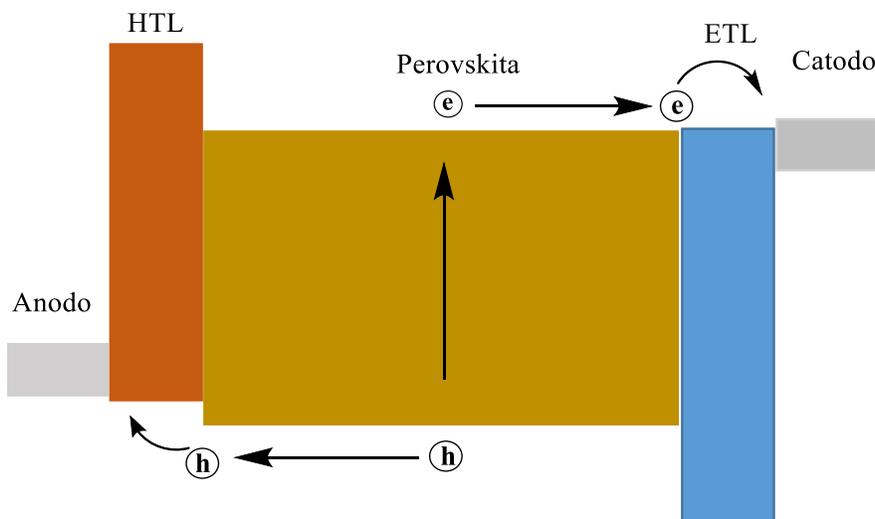
## 2.2 Efecto fotovoltaico en las Celdas Solares

El funcionamiento de las celdas solares convencionales se basa en la unión de dos semiconductores, uno tipo p y otro tipo n, los cuales son formados por un cristal semiconductor (generalmente silicio), tanto el material P como el material N, son neutros (tienen el mismo número de electrones que de protones). Al unir un semiconductor tipo N con uno tipo P se origina un flujo de electrones a través de la unión P-N. Los electrones libres (del semiconductor N) se unen a los huecos (del cristal P) formándose un ion positivo en N y uno negativo en P. Es así como el semiconductor tipo N tiene muchos electrones libres y el tipo P tiene muchos huecos libres, los portadores libres, electrones libres y huecos, se unen en el espacio de unión, los iones positivos en la parte del semiconductor tipo N y negativos en el tipo P, incidiendo un campo eléctrico.<sup>19</sup> En la figura 4, se esquematiza el mecanismo donde los electrones excitados por un fotón pasan de la banda de valencia a la banda de conducción.



**Figura 4.** Esquema de efecto fotovoltaico en celdas solares.

El efecto fotovoltaico en el campo que ocurre en las celdas solares de perovskita (figura 5), puede explicarse por la formación de estructuras tipo p-i-n, que son inducidas por los iones en la capa de perovskita. Dicho efecto fotovoltaico en celdas solares de perovskita puede ser cambiado y el dopaje manipulado en el campo eléctrico se debe, a los diversos diseños innovadores de materiales incorporados en las celdas solares híbridas de perovskita.<sup>20</sup>

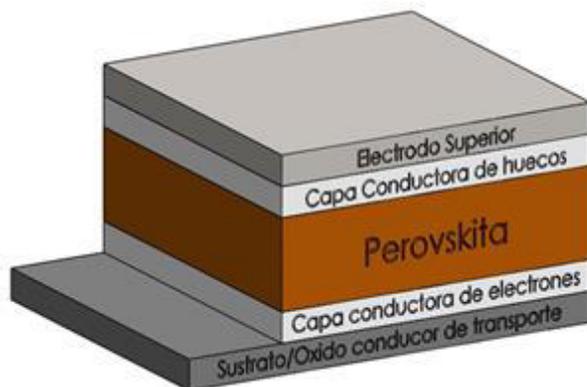


**Figura 5.** Unión p-i-n de una celda solar de perovskita, donde HTL (capa conductora de huecos Spiro-OMeTAD), perovskita (capa activa), ETL (capa conductora de electrones,  $TiO_2$ ), ánodo (FTO) y cátodo (Ag).

### 2.3 Arquitectura de la celda solar de perovskita

La arquitectura de las celdas solares de perovskita puede mostrar diferentes arreglos, uno de los principales es la arquitectura planar, mostrado en la figura 6. Su arreglo está formado por una secuencia de capas, las capas que la componen y sus espesores típicos son:

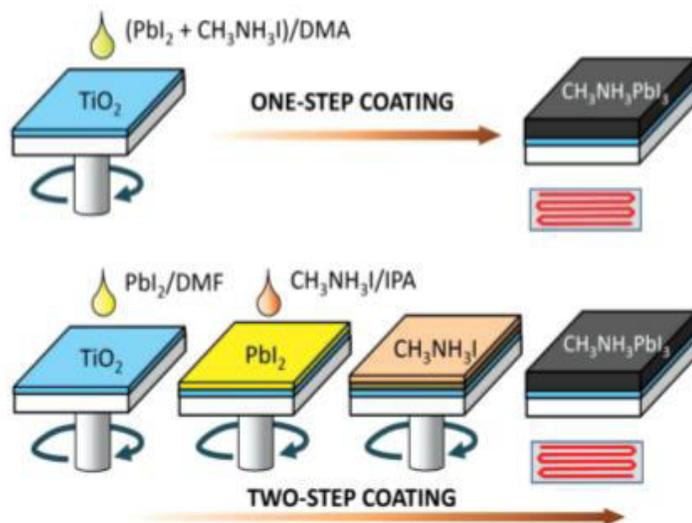
- I) Un sustrato transparente de vidrio dopado con óxido de estaño (FTO), que permite el paso de los fotones provenientes de la luz.
- II) Capa compacta de dióxido de titanio ( $TiO_2$ ), que es la capa conductora de electrones, de igual forma permite el paso de los fotones. (~50-100 nm) <sup>21,22,23</sup>
- III) Capa mesoporosa de  $TiO_2$  que permite mayor contacto entre la capa conductora de electrones y la capa activa de la celda. (~200-300 nm) <sup>21</sup>
- IV) Capa de perovskita, es el material absorbente de la luz, que se encarga de la excitación del par electrón-hueco. (~300-400) <sup>22,23</sup>
- V) La capa conductora de huecos que es el Spiro-MeOTAD. (~250 nm) <sup>23</sup>
- VI) Un cátodo de plata (Ag), donde se da la recombinación del par electrón-hueco. (~80 nm) <sup>24</sup>



**Figura 6.** Estructura de celda solar perovskita planar, primera capa FTO, segunda capa  $TiO_2$  compacta, tercera capa  $TiO_2$  mesoporosa, seguida perovskita, Spiro-OMeTAD y finalmente Ag.

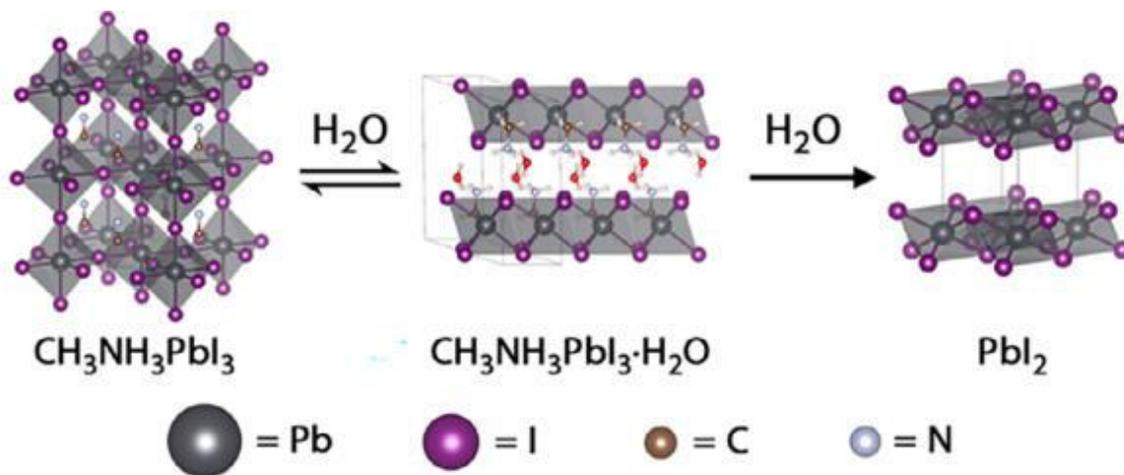
## 2.6 Proceso de solución para $CH_3NH_3PbI_3$ : recubrimientos de un paso y recubrimientos de dos pasos

Para depositar la película de perovskita  $CH_3NH_3PbI_3$  en un sustrato, hay dos, métodos de recubrimiento de uno y dos pasos. La perovskita se forma al recubrir por rotación una solución mixta de  $CH_3NH_3I$  y  $PbI_2$  (recubrimiento en un solo paso) o al recubrir con  $CH_3NH_3I$  después de recubrir con  $PbI_2$  (recubrimiento en dos pasos). Para el método de recubrimiento de un paso,  $CH_3NH_3I$  y  $PbI_2$  se disuelven en un solvente apropiado como N, N-dimetilformamida (DMF), gammabutirolactona (GBL) o dimetilsulfóxido (DMSO), y esto se usa como una solución de recubrimiento. Después del recubrimiento se hace un secado y recocido, para el método de dos pasos la solución de  $PbI_2$  se deposita primero sobre el sustrato para la formación de una película de  $PbI_2$ , seguida de una solución de 2-propanol con  $CH_3NH_3I$  esta solución es depositada sobre la película de  $PbI_2$ .<sup>25,26</sup>



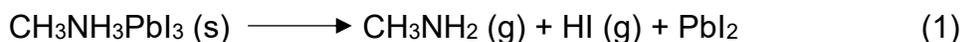
**Figura 7.** Procedimientos de recubrimiento de uno y dos pasos para depositar películas de perovskita CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. (Figura tomada de *Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices*, Hyun Suk Jung, 2015).

## 2.9 Inestabilidad

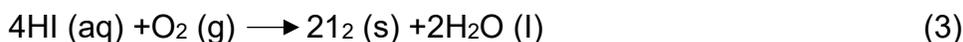
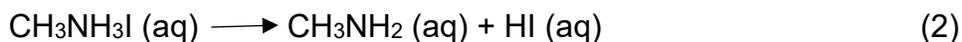


**Figura 8.** Ruta de degradación general. (Figura tomada de *In-situ studies of the degradation mechanisms of perovskite solar cells*, Kundu, 2020).

La perovskita al ser utilizada como capa activa en celdas solares son inestables a factores como agua, aire y humedad.<sup>27,28,29</sup> Creando efectos altamente perjudiciales sobre la red de la perovskita, como se aprecia en la figura 11. Cuando esto sucede los dispositivos se degradan dando como resultado una disminución significativa en sus eficiencias.<sup>30</sup> La reacción general para la degradación de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> se muestra en la reacción 1.



En esta reacción el  $\text{H}_2\text{O}$  desprotona  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , lo que da como resultado de productos de degradación.<sup>31,32,33</sup> Una sola molécula de agua basta para degradar el material, se requiere un exceso de agua para disolver los subproductos como HI y  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . Por lo cual a mayor exposición al agua da como resultado a la descomposición parcial de la perovskita. En una descripción más detallada por *Wang et al, 2015*. Lo que sucede primero es que debido a la sensibilidad de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  al agua, se hidroliza en presencia de la humedad lo que la degradación de la perovskita ocurre de la siguiente forma:



El equilibrio de reacción ocurre en la película mostrado en ecuación 2, entre  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  y HI. Existen dos formas de que HI se degrade puede descomponerse en  $\text{H}_2$  o  $\text{I}_2$  como se muestra en la ruta 3. La degradación de HI como se presenta en 3 y 4 acelera todo el proceso de degradación.<sup>33</sup> Por lo cual se necesita un manejo adecuado de la fabricación de las perovskitas de haluro, como lo es la manipulación de sus componentes en un ambiente totalmente seco.

## 2.10 Perovskita de haluro estructura 2D-3D

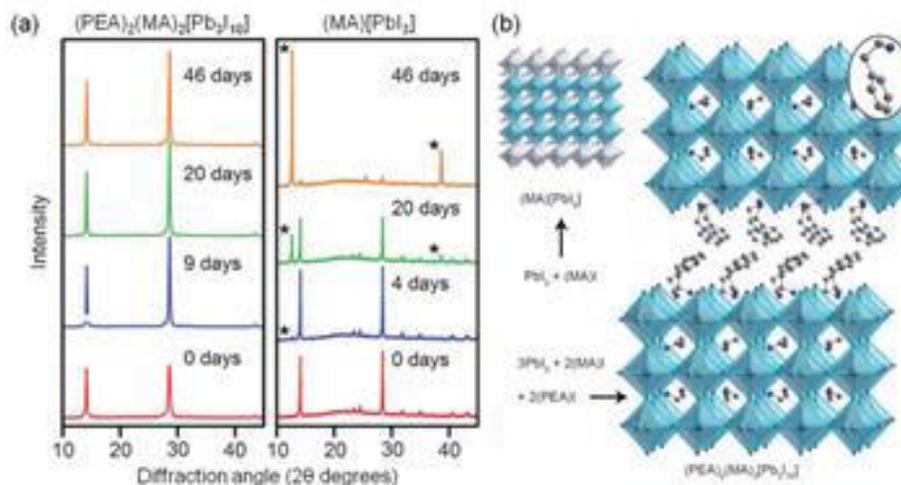
Las perovskitas 2D han traído relevancia para mejorar la estabilidad a la humedad y una mejor estabilidad de fase en comparación a las perovskitas 3D. Esta estabilidad se les atribuye a los cationes orgánicos hidrófobos que forman estructuras en capas 2D. Sin embargo, los cationes orgánicos (líquidos iónicos, moléculas orgánicas) forman una barrera que obstaculiza el transporte de carga.<sup>34,</sup>

<sup>35</sup> La primera investigación de perovskitas 2D, en el área fotovoltaica fue informado



en el 2014 por *Smith* et al, empleando  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$  con una eficiencia de conversión del 4 %.<sup>36</sup>

En otra investigación por *Yang* et al. 2016, presentan cationes hidrófobos de alquilamonio en perovskitas 2D, estos bloquean eficazmente la humedad.<sup>37</sup> Las perovskitas 3D ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), desempeñan un papel predominante de eficiencia fotovoltaica, en cambio tienen problemas asociados con la estabilidad a largo plazo. Por lo cual se han presentado diferentes esfuerzos para disminuir estos defectos recientemente las perovskitas multidimensionales 3D/2D para mantener la estabilidad a largo plazo y un alto rendimiento.<sup>36</sup> Se podría decir que los cationes de la cadena de alquilo en la perovskita 2D funcionan como protectores de la humedad, mientras que la estructura 3D podría facilitar el transporte de carga.<sup>34</sup> La perovskita 2D/3D se representa por  $\text{M}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ , donde M es un catión como: feniletilamonio (PEA), butilamonio (BA), polietilenimina (PEI); A podría ser metilamonio (MA), formamidinio (FA) o cesio (Cs); B es un catión metálico como plomo (Pb) o estaño (Sn); X es un anión halogenuro como cloro (Cl), yodo (I), bromo (Br) y n es un número de capas de láminas de halogenuros metálicos. Los valores de n se calculan a partir de las soluciones precursoras.<sup>38</sup> En 2017 por *Zhang* et al para celdas solares de perovskita 2D-3D  $(\text{BA})_2(\text{MA})_3(\text{Pb}_4\text{I}_{13})$  dopadas con catión de cesio ( $\text{Cs}^+$ ), donde las películas se degradaron solo un 10 % por 1400 horas expuestas a un 30 % de humedad relativa, con una eficiencia récord del 13.7 % de las eficiencias más elevadas reportadas en la literatura para perovskitas 2D.<sup>39</sup> También en 2017, una investigación por *Bai* y colaboradores, de una estructura 2D-3D  $\text{MAPbI}_3\text{-PEA}_2\text{-Pb}_2\text{I}_4$ , con una eficiencia de 19.89 %.<sup>40</sup>



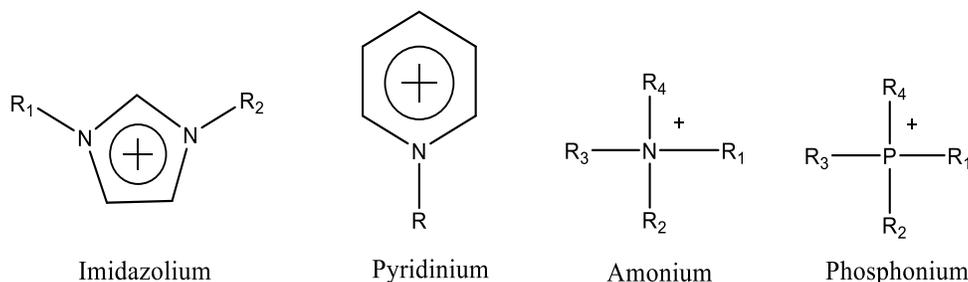
**Figura 9.** A) XRD de películas  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$  y  $\text{MAPbI}_3$  expuestas a una humedad relativa 53% por determinado tiempo. B) Estructura cristalina de perovskita 3D ( $\text{MAPbI}_3$ ) y perovskita 2D  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$  se deriva de la perovskita 3D, la parte de en medio de las capas es el catión orgánico PEA. (Tomada de *A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability*, *Angewandte Chemie International Edition*, Smith, 2014).<sup>36</sup>

### 2.3 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (LI), son compuestos que están formados exclusivamente por iones y son líquidos a temperaturas moderadas. La composición química y sus propiedades físicas y químicas varían mucho, la mayoría están compuestos por un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico, algunos de ellos son líquidos a temperatura ambiente.<sup>5,41</sup> Debido que hay muchos cationes y aniones conocidos, las combinaciones de LI posibles son demasiadas, se caracterizan principalmente por su baja presión de vapor, gran estabilidad térmica y relativamente buena conductividad eléctrica. La primera publicación sobre líquidos iónicos tuvo lugar en 1914 por *Paul Walden*,<sup>42</sup> quien sintetizó el nitrato de etilamonio con un punto de fusión de 12° C. Posteriormente en 1948 *Hurley* y *Weir* descubren que mezclando cloruro de alquilpiridino con cloruro de aluminio se produce una reacción que trae como resultado un LI incoloro. No obstante, hubo otros experimentos en los años 60 que descubrieron que sales como los cloruro de alquilamonio y el cloruro de cobre eran líquidos a temperaturas por debajo de los 100° C. Existe una gran diversidad entre la estructura de los líquidos iónicos. Algunos cationes pueden ser derivados de aminas o fosfinas y algunos otros tienen naturaleza aromática con

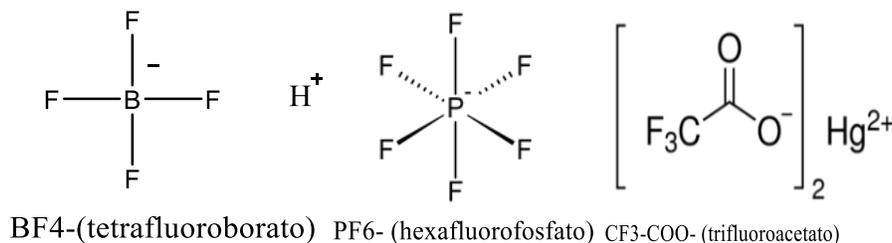
átomos de nitrógeno heterocíclicos nitrogenados, y los aniones están constituidos por diferentes elementos químicos. Existe un gran número de líquidos iónicos y esto se debe a todas las combinaciones posibles de cationes y aniones y por ello una gran variedad de propiedades tanto físicas como químicas.<sup>42,43</sup>

En la figura 9, principales cationes utilizados en la formación de líquidos iónicos:



**Figura 10.** Principales cationes para la formación de líquidos iónicos.

Mientras en la figura 10, los aniones más usuales son:<sup>44</sup>

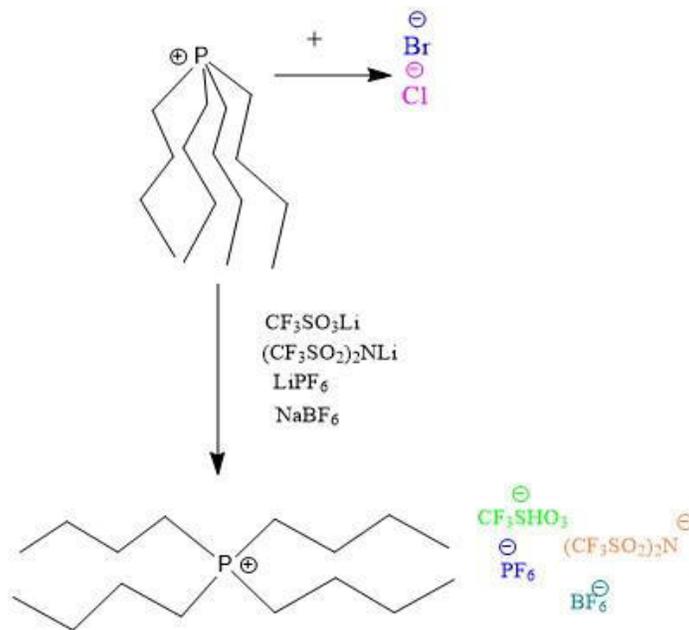


**Figura 11.** Principales aniones para la formación de líquidos iónicos.

#### 2.4 Sales de alquilfosfonio

Los haluros de fosfonio poseen características electrónicas similares a los haluros de amonio, que pocas veces han sido utilizados en la pasificación de CSP.<sup>45,46</sup> En general la formación de los LI es el emparejamiento de un catión no reactivo y de baja simetría con un anión que controla sus propiedades físicas y químicas.<sup>46, 47</sup> Un catión eficaz es el tetra alquilfosfonio  $[PR_1-R_2-R_3-R_4]^+$ , las sales de haluro de fosfonio se utilizan como materiales de partida para la formación de los LI. La ruta general para la formación de LI a base de fosfonio se expresa en la figura 9. La producción de estos LI a base de fosfonio es menos costosos, eficientes y reciclables.<sup>48,49</sup> En comparación con los LI a base de nitrógeno los LI a base de fosfonio presentan otras ventajas como lo son: menos tóxicos, termoestables.<sup>49,50</sup>

La combinación de cationes y aniones, el tipo de grupos funcionales y la longitud de cadena de alquilo tiene gran influencia sobre las propiedades químicas y físicas de los LI.<sup>51,52</sup>



**Figura 12.** General síntesis de LI base fosfonio.<sup>51,52,53</sup>

## 2.5 Hidrofobicidad de los líquidos iónicos

Los LI pueden ser hidrófobos estos se obtienen cuando el catión o anión tienen una larga cadena de alquilo o el anión fluorado como  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_6$ ,  $\text{OTf}$ ,  $\text{NTf}_2$ .<sup>51,52</sup> Los LI hidrofóbicos son relativamente fáciles para preparar utilizando metodologías de reacciones acuosas simples.<sup>14</sup>

## CAPITULO II: ANTECEDENTES ADITIVOS EN CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA

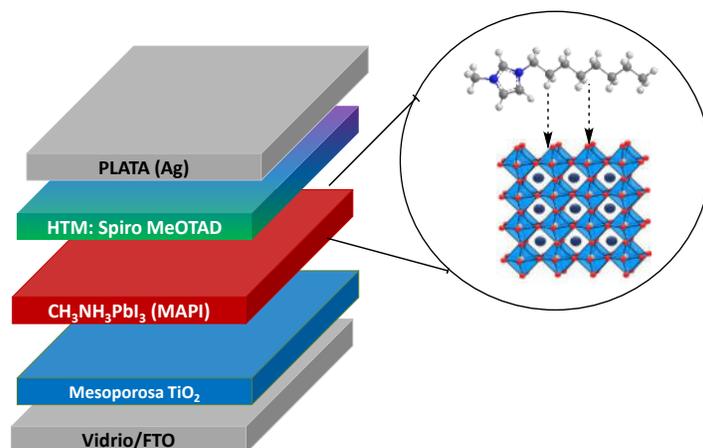
### 2.11 Aditivos en solución en las celdas solares de perovskita

La presencia de defectos en CSP disminuyen su eficiencia y estabilidad, controlar aún más la morfología son necesarios para mejorar su rendimiento y estabilidad fotovoltaica. Las investigaciones de ingeniería de aditivos en CSP. Presentan una variedad de aditivos orgánicos e inorgánicos para abordar estas dificultades, dichos aditivos pueden ser polímeros, fullerenos, sales de haluro, nanopartículas, líquidos



iónicos, disolventes.<sup>54</sup> Se trata de una técnica de pasivación en la capa activa de la perovskita, sus efectos sobre el rendimiento y estabilidad fotovoltaica (figura 13). Existen diversos avances en la ingeniería de aditiva para mejorar las películas de perovskita su morfología, transporte carga, propiedades ópticas y estabilidad térmica. Existen dos métodos principales, para el depósito de las películas de perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  sobre un sustrato. El recubrimiento de un paso y el recubrimiento de dos pasos. El método de un paso consiste en la formación de la película de la perovskita se forma por medio de una mezcla de la solución  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  y  $\text{PbI}_2$  (recubrimiento de un paso) o por medio del recubrimiento de rotación de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  después se recubre con  $\text{PbI}_2$  (recubrimiento de dos pasos).<sup>55</sup> Por ejemplo en una publicación por *Chen et al*, en 2018 utilizan un 1-butil-3-metilimidazol BMII (LI) directamente a la solución de  $\text{PbI}_2$ , crea una interacción entre el  $\text{PbI}_2$  y BMII antes de que el MAI y el  $\text{PbI}_2$  reaccionen. Como resultado obtienen películas con bajo residuo de  $\text{PbI}_2$  y aumentaron las eficiencias de un 12 % de la celda de control a un 15 % con aditivo BMII.<sup>56</sup> En 2019 por *Zhou et al*, utilizan un LI hidrofóbico con un grupo amino 1-etilamina, hidrobromuro-3-metilimidazolio hexafluorofosfato (LI-PF<sub>6</sub>), fue utilizado por el método de rotación de un solo paso. La solución se preparó mezclando el LI y MAI con una relación molar igual al  $\text{PbI}_2$ , la celda de control fue de 10 % de PCE, mediante el dopaje de LI se obtuvieron PCE de 13 %. Mientras el anión hidrofóbico mejoro la estabilidad de los dispositivos, en una humedad relativa del 20 % a una temperatura de 25 °C, después de 840 horas, manteniendo un 94 % de su eficiencia.<sup>57,58</sup> En otro reciente estudio *Wang et al, 2019* utilizaron tres grupos de hidrosolubles LI con un grupo amino (-NH<sub>2</sub>) con una cadena lateral de alquilo que contiene un catión 1-alkyl-4-amino-1,2,4-triazolio (denominado RATZ; R = ethyl, butyl, octyl y ATZ representa 4-amino-1,2,4-triazolio se utilizaron como aditivo en la solución precursora de la perovskita. Obteniendo como resultados una estabilidad a la humedad de los dispositivos por 3500 h.<sup>53,59</sup> Entre la variedad de los aditivos que se utilizan en la incorporación de la perovskita se encuentran los ácidos inorgánicos por ejemplo el ácido yodhídrico (HI), ácido bromhídrico (HBr) y ácido clorhídrico (HCl). Estos aditivos se caracterizan por aumentar la solubilidad de los precursores de las perovskitas, lo que promueve a una mayor nucleación. Estos

ácidos también evitan la descomposición de la perovskita al reducir la  $I_2$  oxidando de nuevo a  $I^-$ , mejorando la estabilidad a largo plazo. *Im et al*, reportaron por primera vez el aditivo HI en la solución precursora de la perovskita para mejorar su solubilidad con respecto al disolvente DMF puro, lo que da como resultado películas sin poros.<sup>53,60</sup>



**Figura 13.** Esquema de ejemplo del funcionamiento de aditivos en solución en la capa activa de la celda solar de perovskita.

## 2.12 Aditivos hidrófobos

En la literatura se presentan algunos polímeros orgánicos que son parte de un grupo hidrófobo como el el poli(tereftalato de etileno) (PET), teflón, poliestireno (PS), copolímero de polivinilideno-trifluoroetileno (PVDF-TrFE), poli(4-vinilpiridina) (PVP) y algunos líquidos iónicos que pueden difundirse en la densidad de los límites de grano, cubriendo la superficie de las películas delgadas. Estos polímeros actúan como una delgada capa fina que encapsula y protege a las películas de la degradación causada por la humedad. Por ejemplo, en una investigación por *Hwang et al*, en 2015, incorporan el politetrafluoroetileno depositado en la parte superior de la celda solar de perovskita por recubrimiento de rotación. Con la ayuda de la pasificación hidrófoba los dispositivos presentan mínimas degradaciones a las 700 h.<sup>61</sup> *Miyasaka et al*, en 2017 en su investigación incorporan poli (4-vinilpiridina) (PVP) en solución para pasivar los átomos de Pb subcoordinados de la superficie de la película, esto a través de las cadenas laterales de base piridina. Por tanto, elimina la recombinación no radiactiva, aumentado su eficiencia a 15 %,



encontrando que la cadena polimérica protege la perovskita de la humedad, retuvieron su rendimiento fotovoltaico por 30 días en una exposición a la humedad.<sup>62</sup> En otra investigación *Wu et al*, en 2019 utilizaron el aditivo de alquilamina para pasivar las películas delgadas alcanzando eficiencias del 21 %, mejorando la eficiencia de la perovskita al incorporar la cadena de alquilo hidrófoba de enlace.<sup>63</sup>

## 1.5 Hipótesis

El líquido iónico derivado de tetrafluoroborato de butilfosfonio mejore la estabilidad estructural contra la humedad del material perovskita a base de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , al ser utilizados como capa fotoabsorbente, en una celda solar de perovskita aumenta el tiempo de vida útil de los dispositivos.

## Aportación científica

En términos de investigación de aditivos en solución, los líquidos iónicos son un tema relativamente nuevo que ha mostrado potencial en la mejora de estabilidad y/o desempeño de las celdas solares de perovskita. Dentro de la gran variedad de líquidos iónicos existentes, actualmente hay resultados reportados principalmente para derivados de imidazolio (como BMIM: PF6 y EMIM: PF6). El presente trabajo aportaría información con respecto a un nuevo líquido iónico (tetrafluoroboratos de fosfonio).

## 1.2 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar tetrafluoroborato de fosfonio simétrico y usarlos como solución para estabilizar celdas solares de perovskita contra la humedad.

## 1.3 Objetivos Específicos

1.3.1 Preparar y caracterizar (FTIR, RMN, XRD, UV-Vis y PL) el líquido iónico derivado de tetrafluoroborato de butilfosfonio  $\text{B}_4\text{PBF}_4$ , (B=Butyl).

1.3.2 Realizar un estudio sistemático del efecto de la incorporación del tetrafluoroborato fosfonio preparado, utilizándolo como aditivo en solución incorporado en la mezcla precursora de  $\text{PbI}_2/\text{MAI}$  usando varias concentraciones (del 0 % a 2 % en pequeños intervalos) en la preparación de películas delgadas (SEM, XRD, UV-Vis, PL).



1.3.3 Incorporar aditivo líquido iónico ( $B_4PBF_4$ ) en varias soluciones, en entre la capa activa (MAPI)

1.3.4 Determinar su efecto en ambos campos tanto en características fotovoltaicas ( $\eta$ , Voc, Isc, FF, PCE y EIS), como el efecto estabilizador esperado por el aditivo propuesto.

## **CAPITULO III: PARTE EXPERIMENTAL**

### **3.1 Procedimiento para la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos estándar**

Los dispositivos fotovoltaicos estándar para este trabajo se fabricaron en un área de  $0.065 \text{ cm}^2$  siguiendo una arquitectura: FTO/ $TiO_2$ /Perovskita/Spiro-OMeTAD/Ag.

#### **3.1.1 Preparación y limpieza de los sustratos**

Los sustratos FTO se cortaron en una medida de  $4.8 \times 4.8 \text{ cm}$  y posteriormente se decapa una línea de 12 mm de ancho. Se utilizó HCl y Zinc metálico para decapar. Para la limpieza de los sustratos se utilizaron dos soluciones, una solución de Hellmanex al 2 % y otra de Alcohol Isopropílico (AIP). Los sustratos se zonificaron por 10 min en cada solución respectivamente y se enjuagaron con agua destilada y se secan con aire seco. Para finalizar los sustratos fueron sometidos a un tratamiento con plasma para eliminar cualquier material orgánico.

#### **3.1.2 Preparación y deposición de $TiO_2$ (capa conductora de electrones)**

1.- Inicialmente se depositó una capa compacta de  $TiO_2$ . Se preparó una solución de diisopropóxido de bis (acetilacetato de Titanio) en isopropanol (6.25 % v/v), 120  $\mu\text{L}$  de diisopropóxido de bis (acetilacetato de Titanio) disueltos en 2.4 mL de isopropanol y se dejó en agitación por 2 h.

2.- Para su deposición se miden 185  $\mu\text{L}$  y se depositaron sobre el sustrato por medio de la técnica de centrifugación spin-coating a 3000 rpm durante 60 s y se les dio un tratamiento térmico de  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  por 5 min. Después los sustratos se transfirieron nuevamente a la plancha de alta temperatura para sintetizar a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 30 min.



### **3.1.3 Preparación y deposición de a capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> (m-TiO<sub>2</sub>)**

1.- Esta capa proporciona un mayor contacto entre el material absorbente y el semiconductor, para evitar la recombinación par electrón-hueco. La película de TiO<sub>2</sub> (Dyesol) en etanol. Las películas se sintetizaron a temperaturas 450 °C y 500 °C, durante 30 min. Las películas se depositaron mediante la misma técnica de spin-coating a 5000 rpm durante 30 s.

### **3.1.4 Película de Perovskita (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>)**

Las películas de perovskita se prepararon a partir de una solución precursora 1.25 M de yoduro de plomo (PbI<sub>2</sub>) y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I en una proporción molar 1:1 utilizando como disolvente DMF: DMSO en una proporción de 4:1, la solución precursora se calentó a 60 °C durante 30 min.

Se depositó sobre la capa de m-TiO<sub>2</sub> por medio de spin-coating a 5000 rpm durante 30 s, se depositaron 185 µL de la solución precursora en cada sustrato. Se utilizó clorobenceno como antisolvente, para mejorar la cristalización de la perovskita, se adiciona después de 6 s de iniciar el spin-coating. Posteriormente se les da un tratamiento térmico de 100 °C por 10 min.

### **3.1.5 Preparación y deposición de la capa conductora de huecos Spiro-MeOTAD**

Se utilizó 2,2',7,7'-tetrakis (N, N-di-p-metaxifenilamina)-9,9' spirobifluoreno (Spiro-MeOTAD) 79.2 mg en 960 µL de clorobenceno. Posterior se agregaron 21.6 µL de 4-terbutilpiridina y 15 µL de sal de Litio bis (trifluorometano) sulfonimida (500 mg/mL en acetonitrilo) como dopantes. De esta solución precursora se depositaron 85 µL se depositaron en spin-coating a 3000 rpm por 30 s.

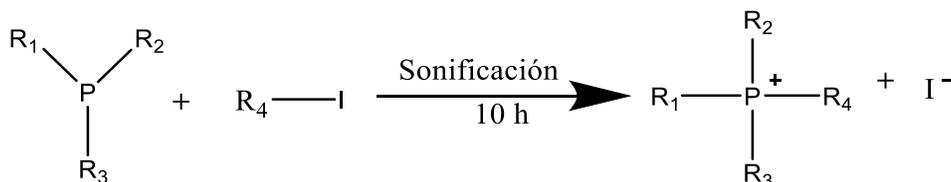
### **3.1.6 Contraelectrodo de plata (Ag)**

Finalmente, el contraelectrodo fue depositados 80 nm de plata por medio de evaporación. La película se sintetizó por 10 min a 100 °C inmediatamente después del depósito.

## 3.2 Síntesis de Líquido iónico derivado de tetrafluoroborato de butilfosfonio

### 3.2.1 Síntesis de yoduro de tetrabutil fosfonio (B<sub>4</sub>PI)

La síntesis se llevó a cabo dentro de la caja de guantes debido a que el tributilfosfonio es muy reactivo. Se comenzó pesando en una botella ámbar 2.667 g de yoduro de butilo y 3.018 g de tributilfosfonio en una relación estequiométrica de 1:1. La mezcla se zonificó durante 6 horas, fuera de la cámara seca. Pasado dicho tiempo se obtuvo un sólido blanco, el cual se le dieron un periodo de 10 lavados con éter de petróleo por 10 min. Cada lavado en vortex para su purificación.



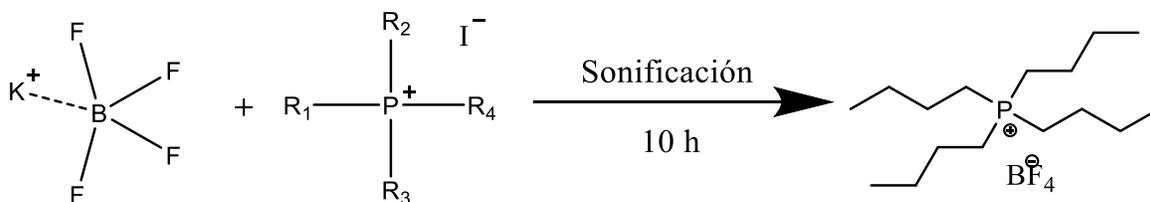
**Figura 14.** Esquema de reacción de yoduro de tetrabutil fosfonio, DOI: 10.1039/d0ra04630b.

### 3.2.2 Pruebas de solubilidad

Se le realizaron pruebas de solubilidad a los reactivos de partida, para buscar un disolvente adecuado para la reacción y eliminación del yoduro de potasio sobrante en la unión del catión tetrabutil fosfonio (B<sub>4</sub>PI) y el anión tetrafluoroborato (BF<sub>4</sub>). Los materiales de partida resultaron ser poco solubles en acetona. En agua y acetonitrilo resultaron ser solubles.

### 3.2.3 Síntesis del líquido iónico utilizando como disolvente agua

Se comenzó pesando en un frasco ámbar 485 mg de KBF<sub>4</sub> se disolvió en agua y posterior se añadió 500 mg de B<sub>4</sub>PI en, en una relación de 1:2 se disolvieron en 10 mL de agua. La reacción se precipito por medio de sonificación durante 10 h. El precipitado formado se filtró y se lavó con agua para descartar algún residuo de KI. El precipitado final se pasó al horno por unos min. Para evaporar el agua.



**Figura 15.** Esquema de reacción de líquido iónico.

### 3.2.4 Deposición de residuos

**Tabla 1.** Disposición de residuos

Residuo generado	Contenedor	Residuo incorporado manejado en este proyecto
Ácidos	Contenedor A	Ácido clorhídrico
Solventes orgánicos no halogenados	Contenedor B	-Alcohol isopropílico y etanol - DMSO, DMF
Solventes sales orgánicos halogenados	Contenedor D	Clorobenceno
Metal	Contenedor E	Zinc
Vidrio contaminado	Contenedor I	FTO

### 3.2.5 Técnicas de caracterización

#### 3.2.5.1 Resonancia magnética nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear de líquidos es un método extremadamente útil en la caracterización de materiales tanto orgánicos como inorgánicos por la gran variedad de información que ofrece. Basada en las propiedades magnéticas de los núcleos de algunos átomos de manera más común los de hidrógeno ( $^1\text{H}$  RMN). En este trabajo se realizó el análisis de RMN fundamentalmente para la caracterización de los líquidos iónicos que se sintetizaran. Comparada con otras técnicas espectroscópicas esta técnica se caracteriza por su baja sensibilidad, por lo que requiere de grandes cantidades de muestras a analizar. En la RMN de líquidos, funciona con un sistema de espines nucleares en presencia de un campo magnético es capaz de absorber energía de radiofrecuencia (RF), la intensidad, forma y posición de las señales en los espectros, los núcleos de RMN absorbentes están estrechamente relacionados con la estructura molecular del compuesto en estudio. En RMN del líquido por lo general se muestran señales nítidas.<sup>64,65</sup>



### 3.2.5.2 Difracción de rayos X (XRD)

Por medio de esta técnica se determinará la existencia y el tipo de fase cristalina de las películas de perovskita, los RX son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los rx es el angstrom (Å). Los rayos X generados se hacen incidir en un ángulo  $\theta$  sobre el material, son difractados por los átomos, estos rayos difractados por átomos en planos cristalinos. Los haces difractados se registran por un detector que se mueve en un ángulo  $2\theta$ , de esta forma se puede tener una gráfica, mediante la ley de Bragg). Los valores obtenidos se pueden relacionar con ángulos en los que existen máximas difracciones y las distancias entre planos, por medio de estos datos es posible determinar la estructura cristalina del material.<sup>66</sup>

### 3.2.5.3 Absorción UV-Vis

La espectroscopia UV-vis se basa en el principio de transiciones electrónicas que ocurre en átomos o moléculas tras absorber energía de un rayo incidente que permite la excitación de electrones hacia un nivel de energía excitado. La fracción de luz solar que puede ser absorbida es específica para cada material y varía con su estructura química. Debido a que la absorción óptica corresponde a diferencias en estados de energía, puede considerarse una medida indirecta de la estructura electrónica. La energía de banda prohibida ( $E_g$ ), expresada en electronvolts, eV, se relaciona con la longitud de onda del fotón incidente de acuerdo con la relación de Planck:

$$E_g = hc\lambda$$

Donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz. Experimentalmente, la brecha de energías prohibidas entre bandas en semiconductores con carácter directo en sus transiciones puede ser estimada por extrapolaciones lineales a partir del espectro de absorbancia.<sup>67</sup>

### 3.2.5.4 Fotoluminiscencia PL

La fotoluminiscencia es una técnica para analizar la estabilidad y defectos en las celdas solares de perovskita, da información de los principios fundamentales de



dichas celdas, tales como, la recombinación de portadores de carga, transporte de carga.

La señal de fotoluminiscencia detectada en perovskitas proviene de un tipo de recombinación radiactiva en la que se hace incidir un haz de luz sobre la película y tras la recombinación del electrón y el hueco, se puede detectar un pico de luz emitida en el rango de longitud de onda entre 720 nm a 840 nm, aproximadamente. Cuando se logra la inyección de las cargas (electrón y hueco) a contactos selectivos, este tipo de recombinación disminuye y en consecuencia disminuye la intensidad del pico de fotoluminiscencia.<sup>68</sup>

#### 3.2.5.5 Espectroscopía infrarrojo FTIR

La espectroscopía infrarroja es una técnica que se basa en la que las moléculas absorban la luz en la región infrarroja del espectro electromagnético, convirtiéndola en vibración molecular. Dicha absorción es característica de los enlaces químicos que se encuentran en la muestra. Es decir, los enlaces vibran al absorber una energía adecuada dando lugar a un espectro característico. La simetría de cada molécula define las absorciones, por lo que el espectro FTIR se convierte en una propiedad molecular específica del compuesto analizado.<sup>69</sup>

#### 3.2.5.6 Microscopía óptica

Se utilizó un microscopio óptico que funciona con una fuente de luz y un condensador que se encuentran por debajo de la platina, es decir debajo de la muestra. La Luz atraviesa la muestra desde abajo y esta última es visible desde arriba mediante una lente ocular. Las muestras se colocan en un portaobjetos, permitiendo que la muestra sea observada y analizada.

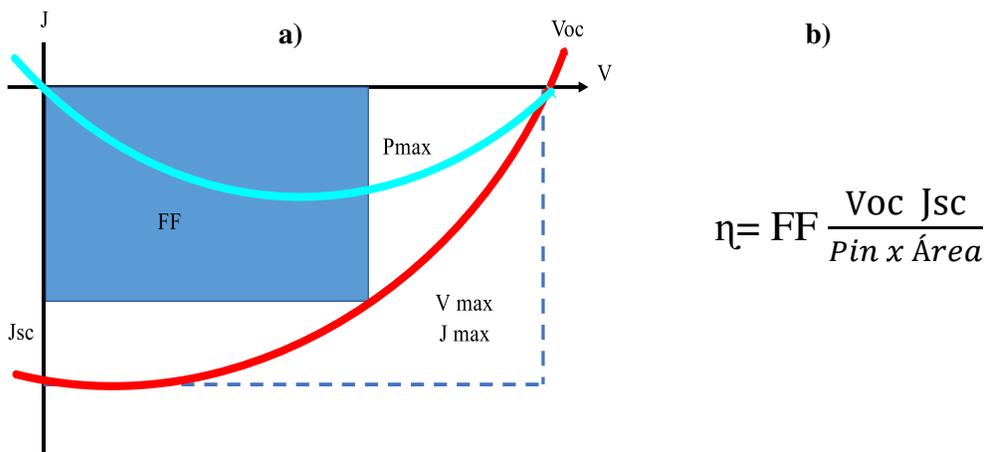
#### 3.2.5.7 Microscopía Espectroscopía de barrido SEM

A diferencia del microscopio óptico este utiliza un haz de electrones en lugar de luz para formar una imagen. El microscopio electrónico de barrido está equipado por diferentes detectores como lo es el detector de electrones secundarios que permite obtener imágenes de alta resolución, electrones retrodispersados permite el análisis de topografía de la superficie y un detector de energía dispersiva que permite

colectar los rayos X generados por la muestra. Esta técnica permite realizar estudios morfológicos de zonas específicas de la superficie de diversas muestras.

### 3.2.5.8 Curva J-V

La caracterización optoelectrónica de una celda solar, se lleva a cabo al medir la conversión de energía ( $\eta$ ) por medio de los fotones de luz que es inciden en la celda solar, convirtiéndose en electricidad, se determina mediante la realización de una medición de voltaje- corriente (J-V), bajo las condiciones de AM 1.5, esto es un estándar de intensidad de iluminación sobre la superficie de la tierra cuando el ángulo cenit del Sol es de  $48^\circ$ , que corresponde entre  $800$  y  $1000 \text{ W/m}^2$ . Para poder llevar acabo lo anterior se tienen que realizar los siguientes parámetros que se muestran en la curva de medición voltaje-corriente (J-V) que son: 1) voltaje del circuito abierto ( $V_{oc}$ ), 2) la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ), 3) el voltaje de máxima potencia ( $V_m$ ), 4) la densidad de corriente de máxima potencia ( $J_m$ ) y por ultimó 5) el factor de llenado (FF).<sup>70</sup> El rendimiento de la celda solar generalmente se caracteriza por estos tres parámetros  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF, para optimizar la eficiencia se deben maximizar estos tres parámetros.



**Figura 16.** Grafica de curva J-V

Los parámetros mencionados anteriormente se ilustran en el grafico J-V a) grafica elaborada basándose en el artículo, Alternative source of renewable energy: Organic solar cells, 2013. El parámetro factor de llenado (FF), está definido por las



ecuaciones del inciso b), donde  $I_0$  representa la intensidad de iluminación incidente.<sup>70</sup>

### 3.2.5.9 Graficas Tauc

A partir del espectro UV-Vis, puede calcular el band gap del material (transiciones directas permitidas, indirectas permitidas, directas prohibidas e indirectas prohibidas), determinadas por la siguiente ecuación:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

Donde:

$\alpha h\nu$ = Energía del fotón ( $h\nu$ ) se puede calcular desde la longitud de onda utilizando:  
( $h\nu = 1240/\text{longitud de onda}$ )

$E_g$ = Brecha energética (band gap)

$n$ = Toma los valores 0.5, 2, 1,5 y 3

$A$ = es el coeficiente de absorción óptica, que puede calcularse a partir de la absorbancia( $A$ ), y el espesor de la muestra( $t$ ) utilizando: ( $a=2.303A/t$ ).

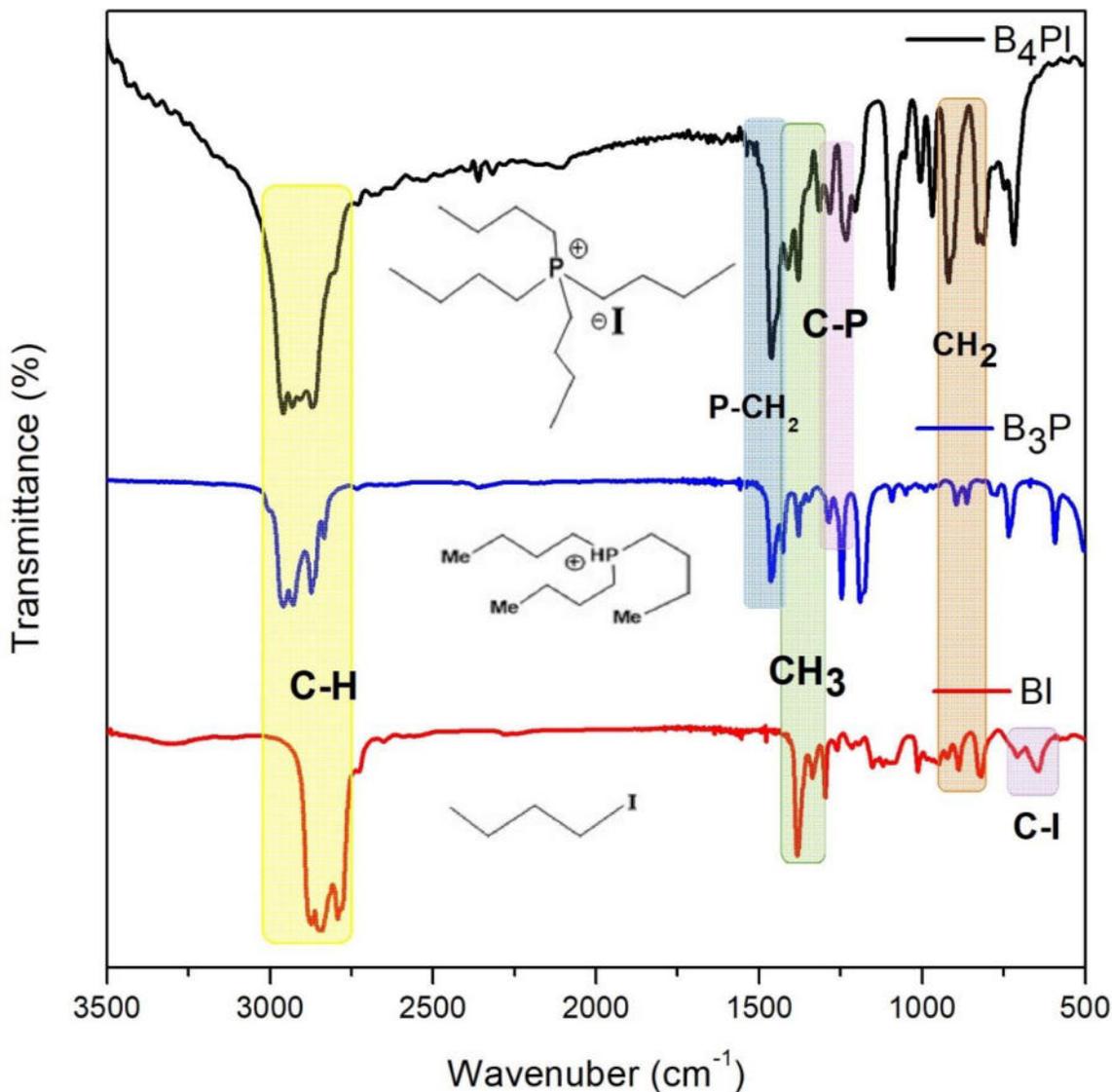
La extrapolación de la porción en línea recta de las curvas al valor del coeficiente de absorción cero da el valor de la brecha de la banda de energía.<sup>71</sup>

**Tabla 2.** Equipo utilizado en este trabajo.

Método de caracterización	Propiedades estudiadas	Parámetros determinados
Espectroscopía infrarroja (FTIR)	Grupos funcionales	Determinación de aditivos
Resonancia magnética nuclear $H^1$ , $P^{31}$ , $B^{11}$	Grupos funcionales específicos	Obtención de aditivos
Microscopía óptica y de barrido SEM	Morfología	Superficie de la película
Difracción de rayos X	Estructurales	Estructura cristalina, identificación de fases secundarias, estabilidad estructural
Absorción Uv-Vis	Ópticas y estructurales	Espectros de absorción
Fotoluminiscencia	Ópticas	Recombinación de cargas
Curva I-V	Eléctricas	Parámetros de desempeño de la celda solar.

## CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Espectroscopía infrarroja (FTIR)



**Figura 17.** FTIR de  $B_4PI$ , espectro rojo (BI), espectro azul tributyl phosphonium (TBP) y espectro negro  $B_4PI$

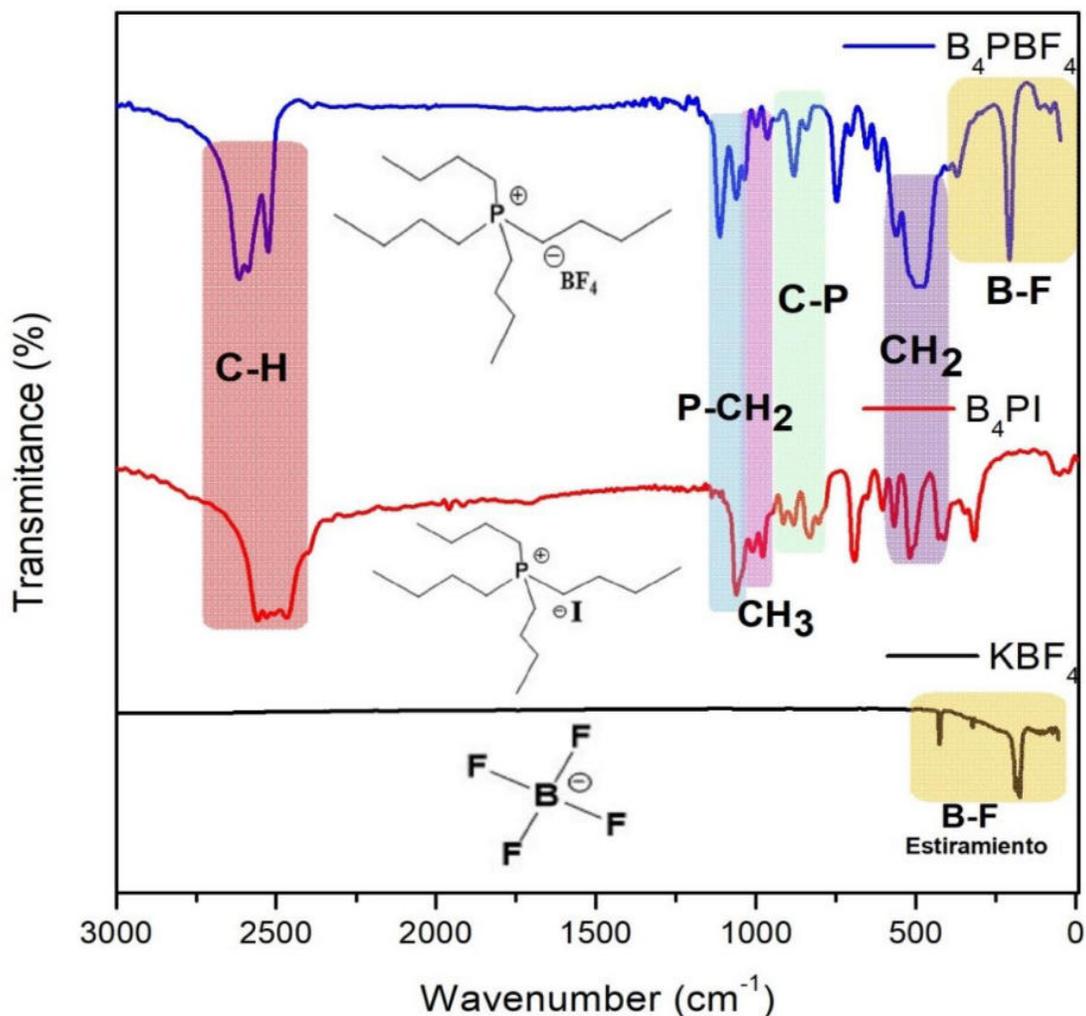
El análisis de espectroscopia infrarroja se llevó a cabo en un espectrómetro FTIR interspec 200-X, los materiales líquidos fueron medidos colocando una gota del compuesto líquido puro entre dos ventanas de NaCl, se hace una presión para que quede una película delgada se coloca en un soporte y se realiza el registro del espectro. Para los materiales solidos se realizó una especie de pastilla en una prensa hidráulica utilizando como blanco KBr. La síntesis del material de partida



B<sub>4</sub>PI se realizó utilizando una metodología publicada para su uso en celdas solares de perovskita por *González y Sánchez et al 2020*;<sup>29</sup> anteriormente esta síntesis fue publicada por primera vez para su uso como líquido iónico por *Varma et al 2001*.<sup>56</sup> Para conocer la obtención de B<sub>4</sub>PI se realizó una comparación de FTIR con sus precursores (figura 17), donde muestran resultados muy similares porque comparten grupos funcionales similares. Se permite apreciar la formación de B<sub>4</sub>PI debido a que cuando se incorpora la cadena de alquilo se muestran con mayor intensidad las señales en 3000, 2850 y 1300 cm<sup>-1</sup>.<sup>47,53,65,72,73</sup> Así como no se ve presencia de la señal de C-I de ioduro de butilo (BI).<sup>72,73</sup> Esto se resume en la siguiente tabla 3.

**Tabla 3.** Bandas de absorción FTIR (cm<sup>-1</sup>) y sus asignaciones para B<sub>4</sub>PI.

<b>Enlace</b>	<b>BI</b>	<b>TBP</b>	<b>B<sub>4</sub>PI</b>	<b>Referencia</b>
C-H	3056 cm <sup>-1</sup>	3056 cm <sup>-1</sup>	3041 cm <sup>-1</sup>	37,38,39,40
C-H	2875 cm <sup>-1</sup>	2870 cm <sup>-1</sup>	2853 cm <sup>-1</sup>	37,38,39,40
CH <sub>3</sub>	1375 cm <sup>-1</sup>	1377 cm <sup>-1</sup>	1375 cm <sup>-1</sup>	37,38,39,40
C-P	-----	1045 cm <sup>-1</sup>	1086 cm <sup>-1</sup>	37,38,39,40
P-CH <sub>2</sub>	-----	1467 cm <sup>-1</sup>	1477 cm <sup>-1</sup>	37,38,39,40
CH <sub>2</sub>	788 cm <sup>-1</sup>	-----	819 cm <sup>-1</sup>	37,38,39,41
C-I	650 cm <sup>-1</sup>	-----	-----	37,41,42



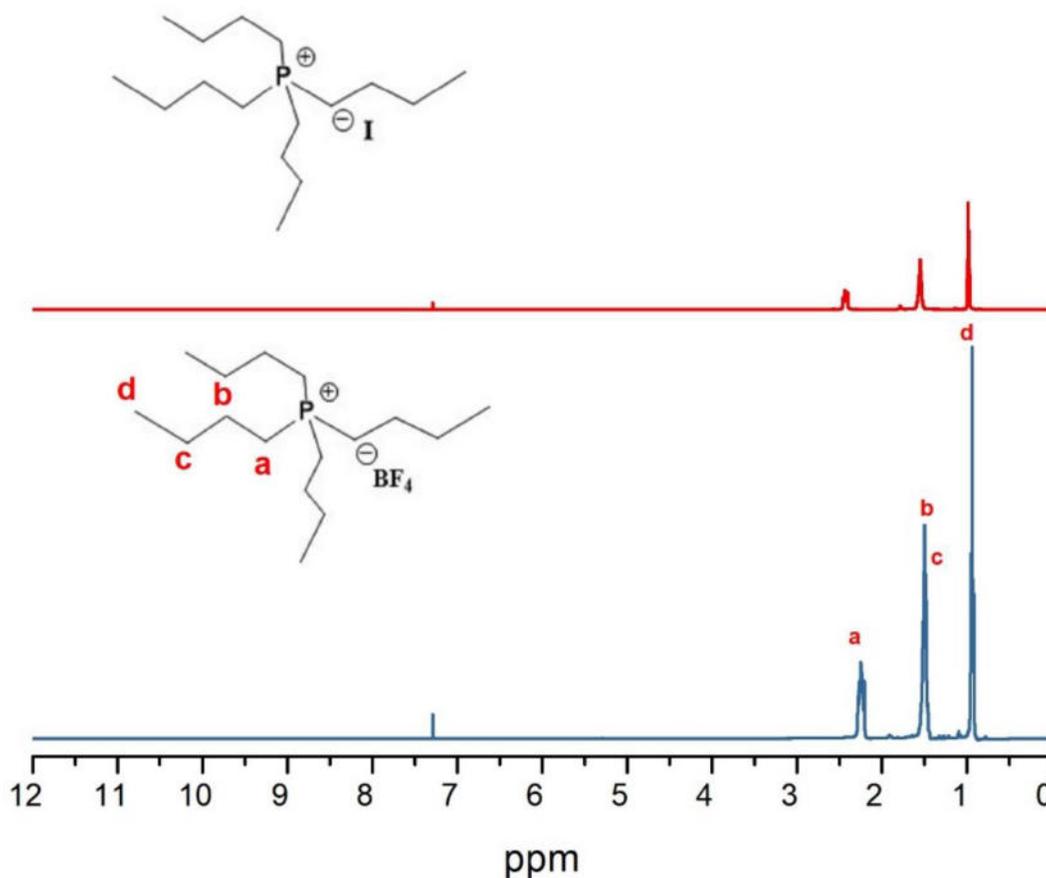
**Figura 18.** FTIR espectro azul  $\text{B}_4\text{PBF}_4$ , espectro rojo  $\text{B}_4\text{PI}$  y espectro negro  $\text{BF}_4$ .

El líquido iónico  $\text{B}_4\text{PBF}_4$ , se registró en un rango de  $480 \text{ cm}^{-1}$ -  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , en la figura 18, presenta los espectros de los precursores de partida, el espectro rojo pertenece a  $\text{B}_4\text{PI}$  donde las bandas de  $3000, 2800$  y  $1000 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a la cadena de alquilo ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); estas bandas también se encuentran en el espectro azul que corresponden al líquido iónico  $\text{B}_4\text{PBF}_4$ , lo mismo ocurre para las bandas P-CH<sub>2</sub> a  $1300 \text{ cm}^{-1}$ . Para el precursor  $\text{KBF}_4$  las bandas  $527, 723$  y  $824 \text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a la flexión B-F, <sup>4,10,47,72,73,74</sup> cuando se incorpora el  $\text{KBF}_4$  en  $\text{B}_4\text{P}$  aparece el pico de la banda  $527 \text{ cm}^{-1}$ , por otro lado, las bandas  $753$  y  $824 \text{ cm}^{-1}$  del  $\text{KBF}_4$ , parecen estar presentes, pero menos intensas en  $\text{B}_4\text{PBF}_4$   $660$  y  $716 \text{ cm}^{-1}$ , también parecen unirse a las bandas correspondientes al  $\text{B}_4\text{P}$ . En la tabla 4 resume las bandas de absorción para cada uno de los compuestos.

**Tabla 4.** Bandas de absorción de FTIR y sus asignaciones para  $B_4PBF_4$ .

Enlace	$B_4PI$	$KBF_4$	$B_4PBF_4$	Referencia
C-H	$3041\text{ cm}^{-1}$	-----	$2993\text{ cm}^{-1}$	37,38
C-H	$2853\text{ cm}^{-1}$	-----	$2870\text{ cm}^{-1}$	37,38
$CH_3$	$1375\text{ cm}^{-1}$	-----	$1377\text{ cm}^{-1}$	37,38
C-P	$1086\text{ cm}^{-1}$	-----	$1087\text{ cm}^{-1}$	37,38
P- $CH_2$	$1477\text{ cm}^{-1}$	-----	$1478\text{ cm}^{-1}$	37,38
$CH_2$	$819\text{ cm}^{-1}$	-----	$827\text{ cm}^{-1}$	37,38
B-F	-----	$575\text{ cm}^{-1}$	$527\text{ cm}^{-1}$	42,43,44,45
B-F	-----	$753\text{ cm}^{-1}$	$660\text{ cm}^{-1}$	42,43,44
B-F	-----	$824\text{ cm}^{-1}$	$716\text{ cm}^{-1}$	42,43,44

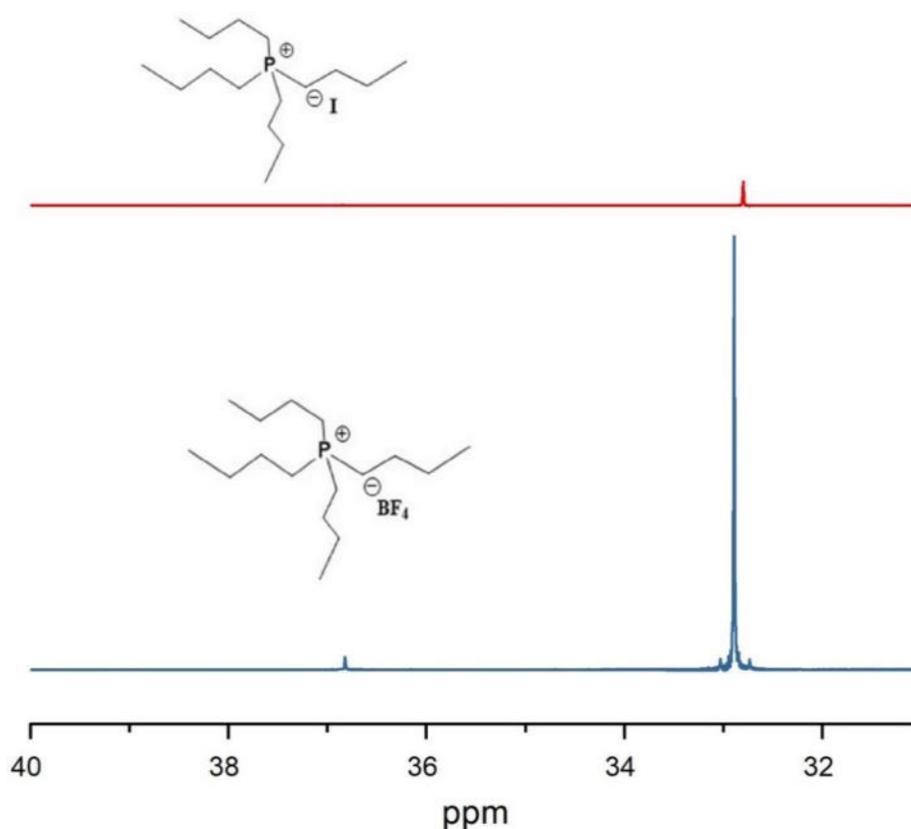
#### 4.2. Resonancia magnética nuclear $H^1$ RMN



**Figura 19.**  $H^1$  RMN, espectro verde es del precursor  $B_4PI$  y espectro rojo es del líquido iónico  $B_4PBF_4$

Los análisis de espectroscopia de RMN fueron obtenidos por medio del equipo Bruker Avance III de 500 MHz, sus cambios químicos se expresan en ppm. Los espectros se obtuvieron a 500 MHz en  $\text{CDCl}_3$ . En  $^1\text{H}$  RMN precursor  $\text{B}_4\text{PI}$  y el líquido iónico  $\text{B}_4\text{PBF}_4$  muestran resultados muy similares debido a la similitud de sus grupos funcionales, sin embargo, algunas diferencias permiten establecer la obtención de  $\text{B}_4\text{PBF}_4$ . El espectro  $\text{B}_4\text{PI}$  muestra espectros característicos de los protones asociados con las cadenas de alquilo  $\delta = 0.96$  a  $2.54$  ppm. En cambio, el espectro rojo cuando se incorpora el anión  $\text{BF}_4^-$ , presenta desplazamientos en cada señal (figura 19).

#### 4.2.1 Resonancia Magnética de $\text{P}^{31}$ RMN

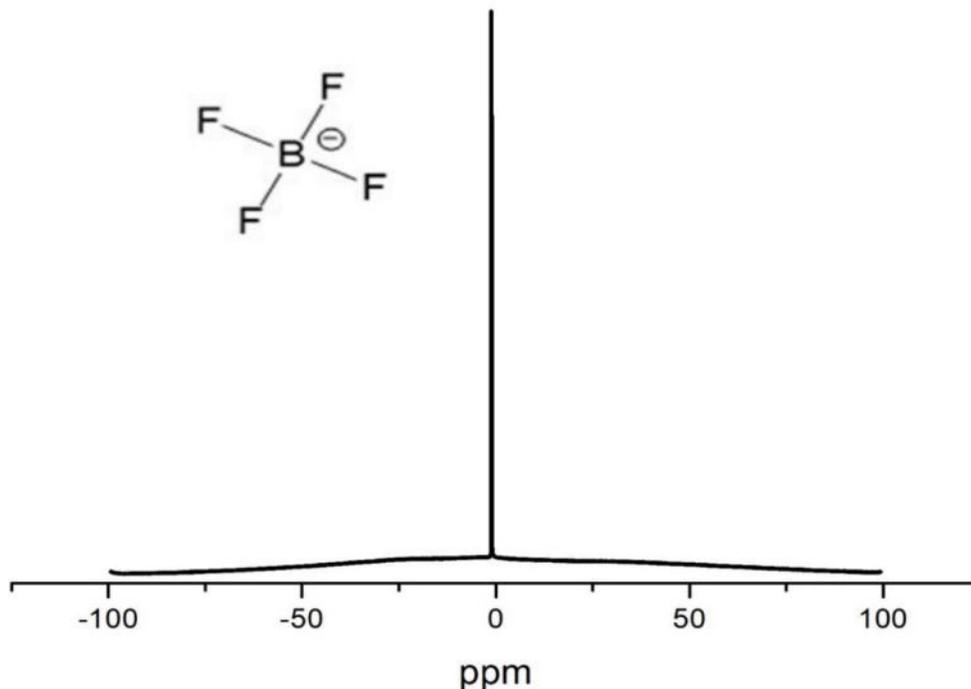


**Figura 20.**  $\text{P}^{31}$  RMN, espectro verde del precursor  $\text{B}_4\text{PI}$  y espectro rojo es del líquido iónico  $\text{B}_4\text{PBF}_4$ .

El espectro  $^{31}\text{P}$  RMN, del precursor  $\text{B}_4\text{PI}$  muestra una sola señal en  $\delta = 32.7$  ppm, este indica una transformación trifenilfosfina. Lo mismo sucede con el líquido iónico

$B_4PBF_4$ , a pesar de ello presenta un desplazamiento de  $\delta = 32.7$  a  $\delta = 33.1$  ppm. Esto se puede atribuir a la presencia del anión  $BF_4$  (figura 20).

#### 4.2.3 Resonancia Magnética de $^{11}B$ RMN



**Figura 21.**  $B^{11}$  RMN del líquido iónico  $B_4PBF_4$  en un desplazamiento químico  $\delta$ -1.0 ppm.

En la resonancia de la figura 21, de  $^{11}B$  RMN del líquido iónico  $B_4PBF_4$ , se pudo comprobar la presencia de boro con hibridación  $sp^3$  presente en  $BF_4$  con una geometría tetraédrica, esto comparado con lo reportado en la literatura que reportan un desplazamiento químico en el rango de  $\delta$  -1.0 ppm.

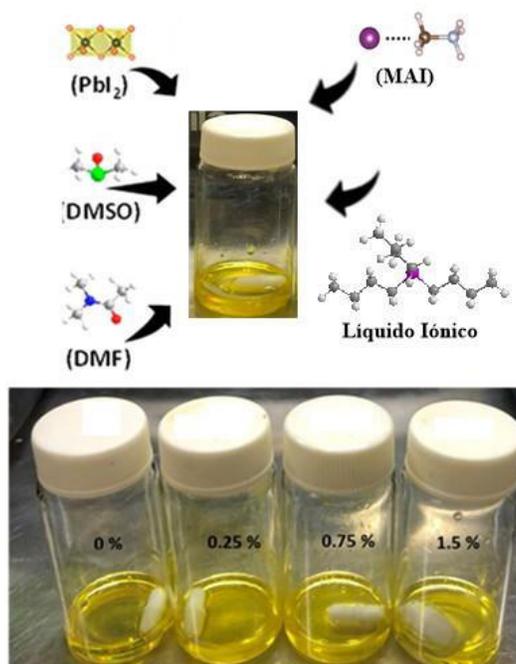
#### 4.3 Estudio de la incorporación $MAPbI_3$ - $B_4BF_4$ .

En el laboratorio de materiales II de la división de estudios de posgrados de la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ), de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), se está llevó a cabo la síntesis y el estudio de un nuevo líquido iónico (LI) para incorporarlo en los precursores ( $PbI_2$  y MAI) de perovskitas híbridas, para un estudio más amplio el aditivo se incorporó en diversos porcentajes en peso (tabla

5) para mejorar su estabilidad. Se sintetizaron en solución y se depositan mediante spin-coating sobre sustratos de FTO, La película delgada de perovskita se depositó también mediante recubrimiento por rotación se preparó la solución 1.25 M de  $\text{PbI}_2$ : MAI con una relación molar 1:1 en una mezcla solvente de DMF: DMSO (figura 22), mediante un proceso de una sola etapa a 5000 rpm durante 30 s. Después de un tiempo de retardo de 6 s del proceso de recubrimiento por centrifugación, 650 mL de clorobenceno anhidro fueron añadido sobre el sustrato. Las películas se sinterizaron a  $100^\circ\text{C}$  durante 10 min. la síntesis se realiza en una caja de guantes con nitrógeno y con una humedad debajo de 50 ppm.

**Tabla 5.** Diferentes composiciones utilizadas en las síntesis de soluciones derivadas de  $\text{MAPbI}_3$ - $\text{B}_4\text{PBF}_4$ .

Solución	$\text{PbI}_2$ (mg)	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (mg)	$\text{B}_4\text{PBF}_4$
$\text{MAPbI}_3$	289 mg	100 mg	0 %
$\text{MA}_{99.75}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{0.25}\text{PbI}_3$	289 mg	99.75	0.25 %
$\text{MA}_{99.25}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{0.75}\text{PbI}_3$	289 mg	99.25	0.75 %
$\text{MA}_{98.5}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{1.5}\text{PbI}_3$	289 mg	98.5	1.5 %

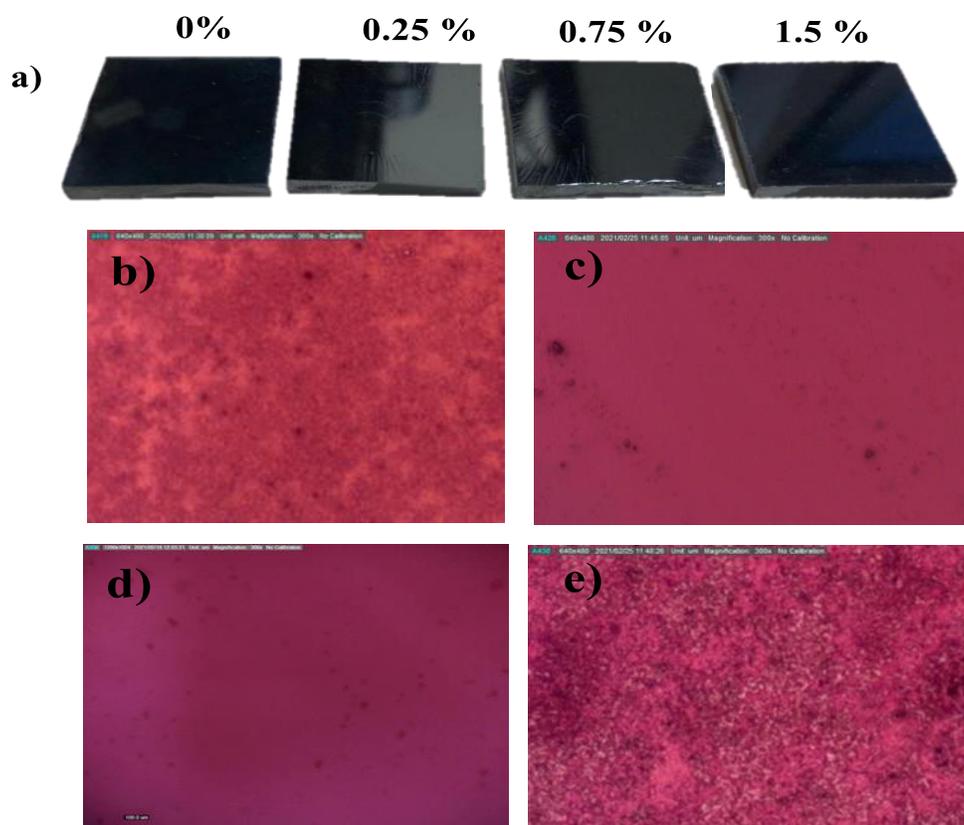


**Figura 22.** Solución precursora  $\text{MAPbI}_3$ - $\text{B}_4\text{PBF}_4$  en concentraciones 0 %, 0.25 %, 0.75 % y 1.5 %.

## 4.4 Propiedades morfológicas de las películas $MA_{(x)}B_4PBF_4(x)PbI_2$

### 4.4.1 Microscopía óptica de las películas $MAPbI_3$ - $B_4PBF_4$

Las caracterizaciones morfológicas de las películas delgadas fueron analizadas utilizando el microscopio óptico Olympus CX31 en una magnificación: 300X. Las películas de  $MAPbI_3$ -  $B_4PBF_4$  fueron depositadas a partir de las soluciones precursoras procesadas en diferentes intervalos; El proceso de ingeniería de aditivo mejoró significativamente la calidad de las películas (figura 23a), el análisis por microscopía óptica muestra la superficie de las películas delgadas. Se puede examinar la formación de diferentes morfologías para los compuestos de películas sintetizadas. Las películas con aditivo 0.25 % y 0.75 % mostraron una mayor uniformidad en la morfología de las películas (figura 23b y 23c), esto podría ayudar al transporte de carga y una menor recombinación.

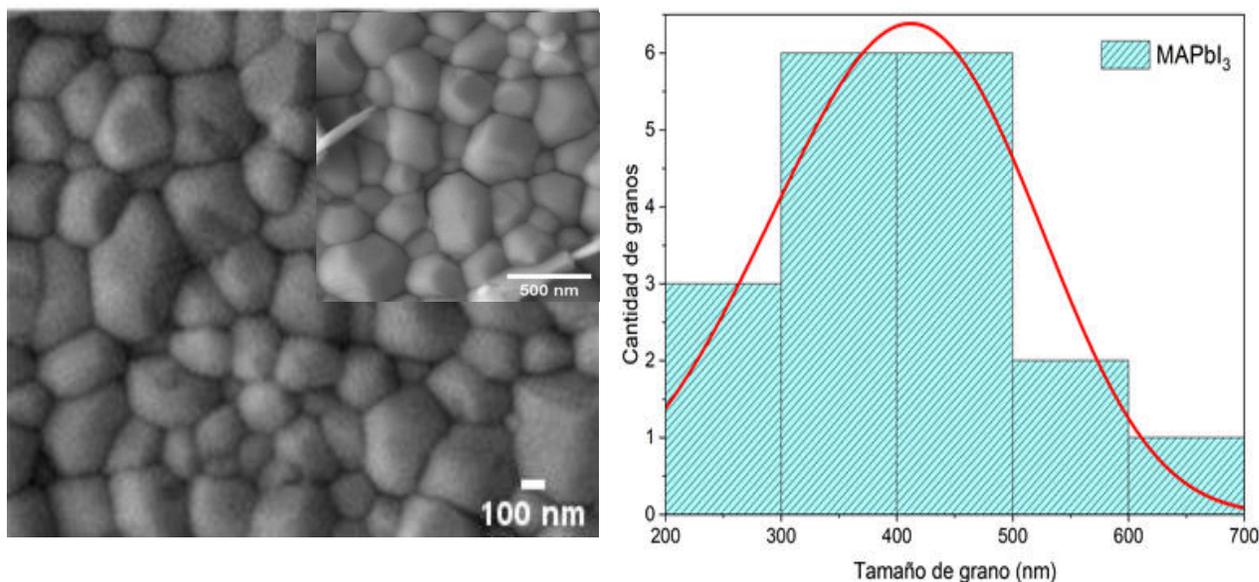


**Figura 23.** a) películas  $B_4PBF_4$ . Micrografías de b)  $MAPbI_3$  prístina, c)  $MA_{99.75}(B_4PBF_4)_{0.25}PbI_3$ , d)  $MA_{99.25}(B_4PBF_4)_{0.75}PbI_3$  y e)  $MA_{98.5}(B_4PBF_4)_{1.5}PbI_3$ .

#### 4.4.2 Microscopía electrónica de barrido SEM de películas MAPbI<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>

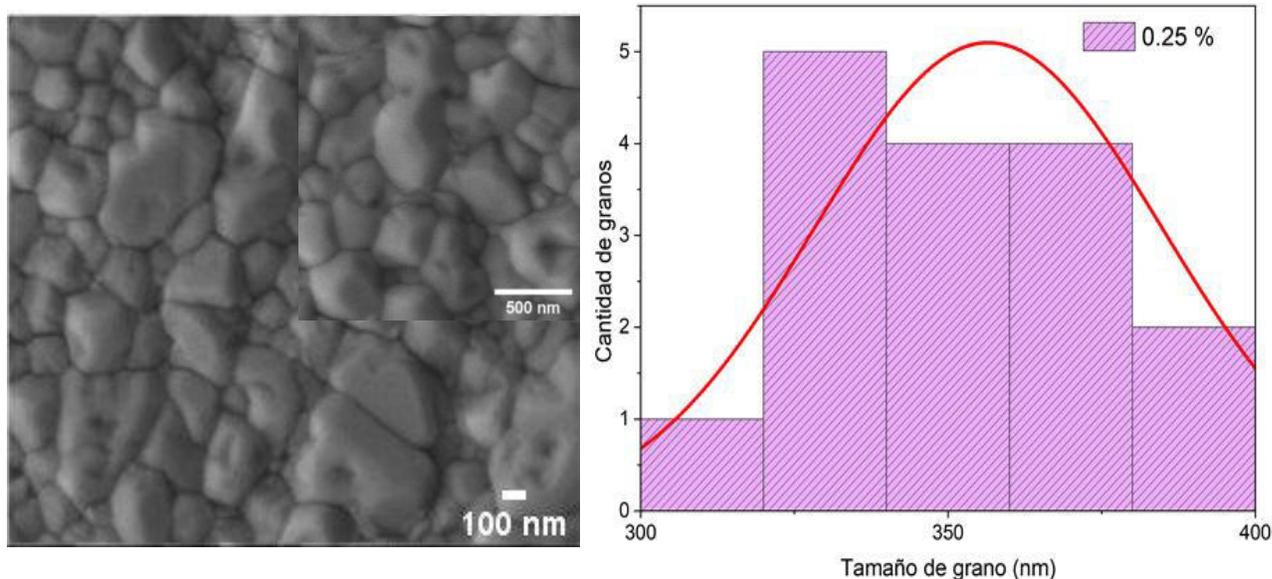
La adición de B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub> en diferentes porcentajes se presentan también por medio de microscopía electrónica de barrido SEM. Con ayuda del software ImageJ, se logró obtener el promedio de tamaño de grano de las diferentes perovskitas MAPbI<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>. Tomando un área determinada de la película, se mide con la línea de la longitud de referencia de la imagen y se suma la cantidad de granos. En la figura 23, de cada muestra se presentan dos magnificaciones de su topografía de 100 nm y 500 nm.

En la figura 24, se muestra la imagen SEM (izquierda) de la topografía MAPbI<sub>3</sub> con, se puede observar una película uniforme y libre de huecos. La película de la perovskita muestra una distribución de tamaño de granos muy variada, por lo cual se realizó un estudio de distribución preferente de grano, graficando la cantidad de granos de un área específica de la película; el tamaño promedio de la película MAPbI<sub>3</sub> sin aditivo es de ~400 nm. La importancia del tamaño de grano en las películas de haluro de plomo, están relacionado con los límites de grano que actúan como centros de recombinación,<sup>75,76</sup> por lo tanto un tamaño grande de grano ayuda en sus PCE.



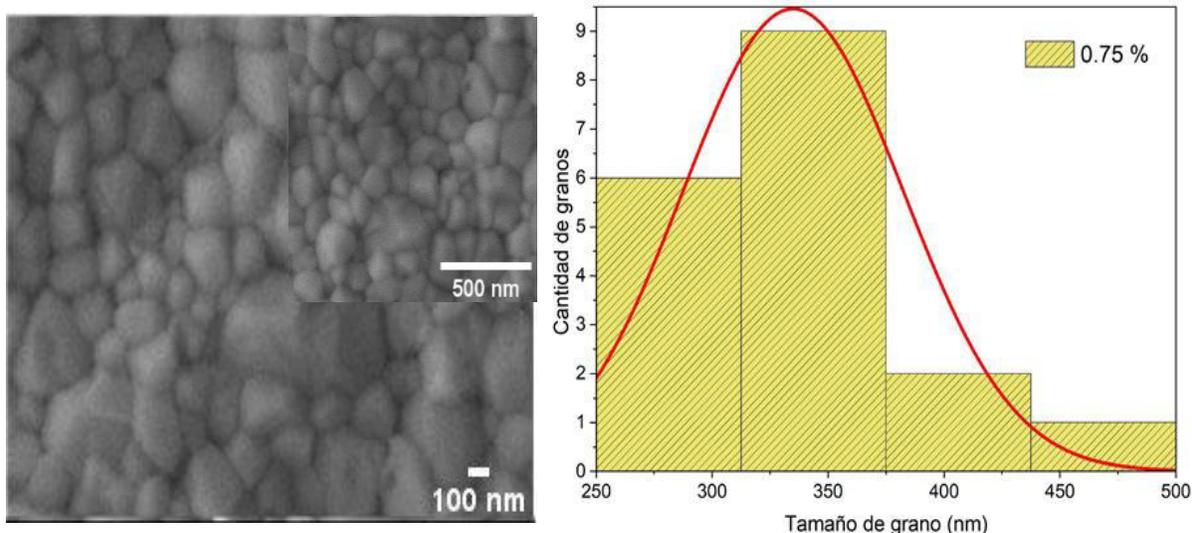
**Figura 24.** Imagen SEM de la película de la perovskita MAPbI<sub>3</sub> Pristina (izquierda) se graficó el tamaño preferente de la distribución de grano (derecha) el tamaño promedio de grano es de 400 nm.

Para la figura 25, que pertenece a la película  $MA_{99.75}(B_4PBF_4)_{0.25}PbI_3$ , se puede distinguir una película aceptablemente homogénea (izquierda). De igual forma presenta una distribución de tamaños de granos variada (derecha) con un tamaño promedio de  $\sim 356$  nm, menor en comparación del tamaño promedio de grano de la película  $MAPbI_3$  sin aditivo.



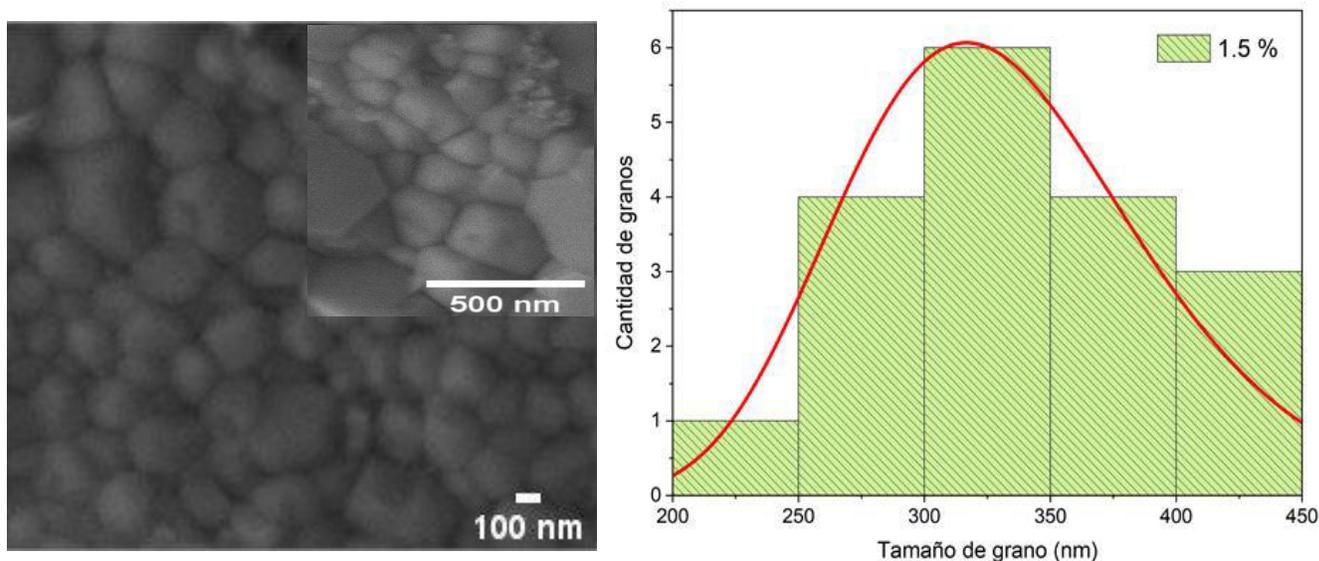
**Figura 25.** Imagen SEM de la película de perovskita  $MA_{99.75}(B_4PBF_4)_{0.25}PbI_3$  (izquierda), se graficó el tamaño preferente de la distribución de grano (derecha) el tamaño promedio de grano es de 356 nm.

Para la figura 26, de la película  $MA_{99.25}(B_4PBF_4)_{0.75}PbI_3$ , para esta película la distribución es más uniforme en cuestión de tamaño y forma, los granos se ven mejor formados y acomodados (izquierda) tiene un tamaño promedio de grano de  $\sim 335$  nm. Se deduce que al añadir  $B_4PBF_4$  a la perovskita su morfología mejora, a pesar de ser el tamaño de grano menor.



**Figura 26.** Imagen SEM de la película de perovskita  $MA_{99.25}(B_4PBF_4)_{0.75}PbI_3$  (izquierda), se graficó el tamaño preferente de la distribución de grano (derecha) el tamaño promedio de grano es de 335 nm.

Para la película  $MA_{98.5}(B_4PBF_4)_{1.5}PbI_3$  (figura 27) con tamaño promedio de grano ~300 nm (derecha), el grano se muestra una morfología con grano menor (izquierda) en comparación de la película  $MAPbI_3$  sin aditivo. A pesar de la disminución del grano al incorporar el aditivo, se observa una película uniforme, libre de granos.



**Figura 27.** Imagen SEM de la película de perovskita  $MA_{98.5}(B_4PBF_4)_{1.5}PbI_3$  (izquierda), se graficó el tamaño preferente de la distribución de grano (derecha) el tamaño promedio de grano es de 332 nm.

De este estudio se puede resumir lo siguiente:

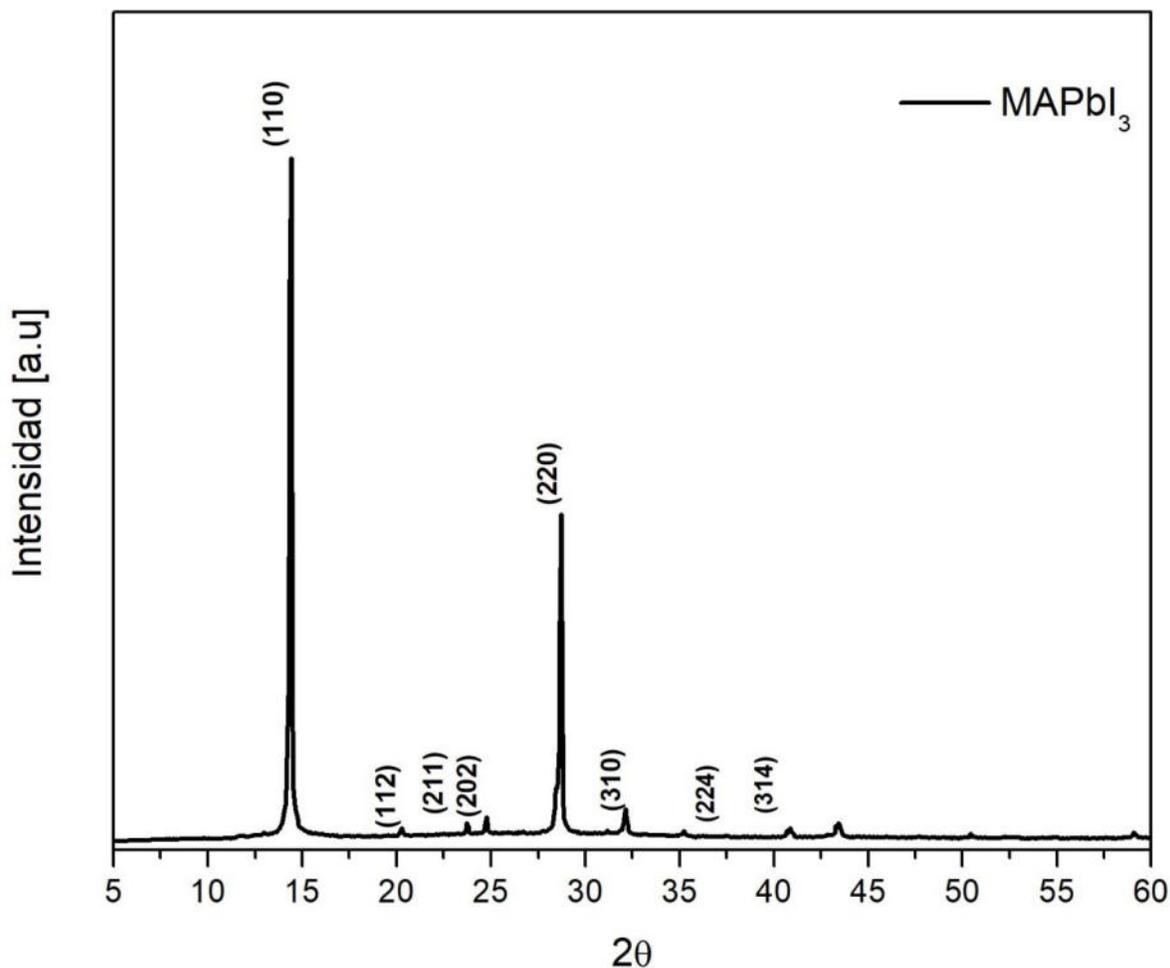
- 1) En general todas las muestras analizadas presentan una estructura compacta formadas por granos en tamaño nanométrico, que disminuyen su tamaño al aumentar el aditivo ( $B_4PBF_4$ ).
- 2) Cabe mencionar que el tamaño de grano no es uniforme, ya que dentro de un área pequeña existen granos, pequeños, medianos y grandes. A pesar de ello no se observan partes porosas en la película delgada, lo que se deduce que el depósito está bien hecho.
- 3) Al añadir más aditivo disminuye el tamaño de grano de la perovskita su morfología mejora.

#### 4.6 Difracción de Rayos X (XRD) de películas $MAPbI_3$ - $B_4PBF_4$

La difracción de rayos X (XRD) se llevó a cabo usando un difractómetro Phaser XRD Bruker D2, para caracterizar la cristalinidad de las películas, utilizando una longitud de onda de 0.154 nm. En el difractograma presentado en la figura 28 y sus parámetros se resumen en la tabla 6, se asume que estos picos corresponden a (110), (112), (211), (202), (220), (310), (224) y (314) son de una estructura de perovskita  $MAPbI_3$ . Según la ley de Bragg  $2d \sin \theta = n\lambda$ , donde  $d$  es el espacio interplanares,  $\theta$  es el ángulo de dispersión y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X.  $CH_3NH_3PbI_3$ , correspondiente a una estructura cristalina tetragonal de  $MAPbI_3$  (ICSD 238610)  $I4/mcm$  de haluro.<sup>77,78,79,80,81</sup> Estos resultados reportados por diversos autores.<sup>82,83</sup>

**Tabla 6.** Parámetros de estructura cristalina  $MAPbI_3$ .

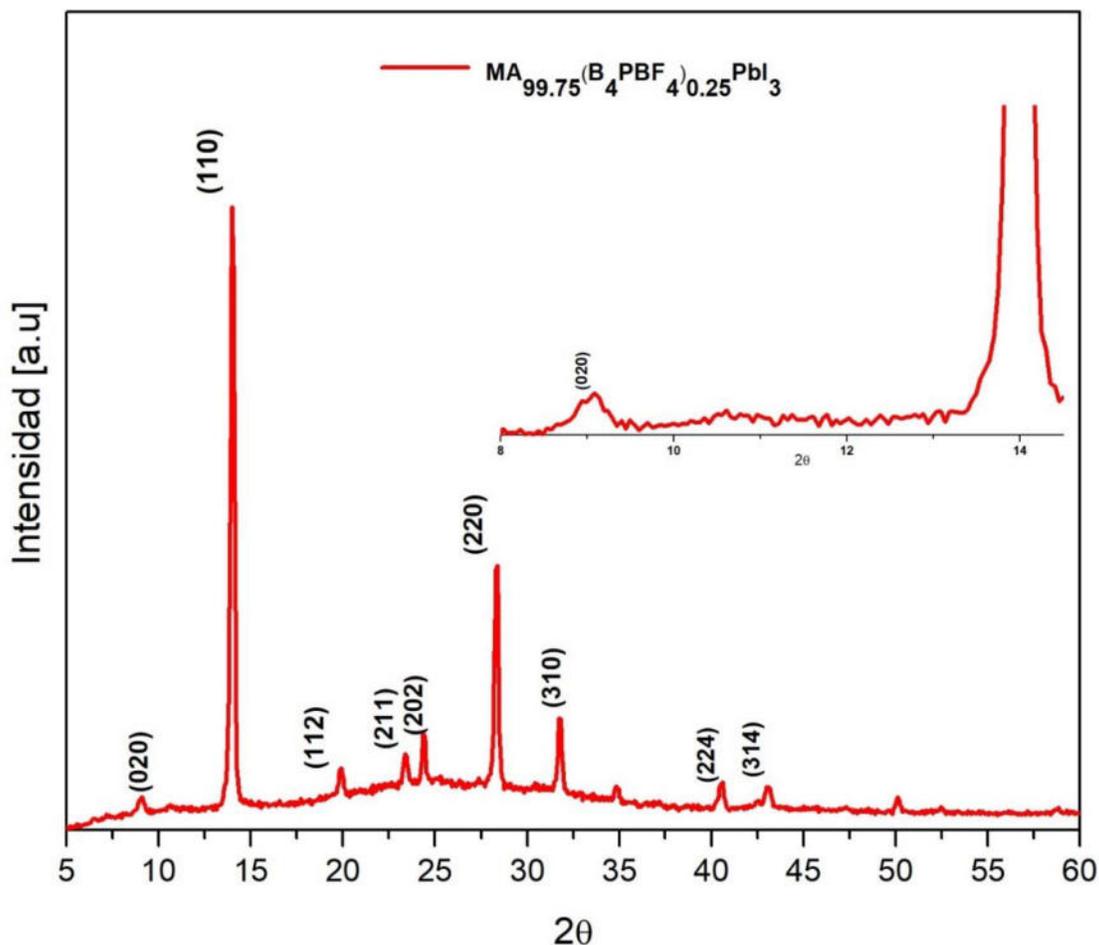
	<i>hkl</i>	Distancias Interplanares	Angulo ( $2\theta$ )
MAPbI <sub>3</sub>	(110)	6.640 Å	14.1
	(112)	4.572 Å	20
	(211)	3.643 Å	23.5
	(202)	3.643 Å	24.5
	(220)	3.396 Å	28.5
	(310)	2.954 Å	31.9
	(224)	2.890 Å	40.6
	(314)	2.921 Å	43.2



**Figura 28.** patrón XRD prístino  $\text{MAPbI}_3$  de una estructura tetragonal ICSD238610  $I4/mcm$  de haluro.

**Tabla 7.** Parámetros de estructura cristalina de  $\text{MA}_{99.75}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{0.25}\text{PbI}_3$

$hkl$	Distancias Interplanares	Angulo ( $2\theta$ )
(020)	4.185 Å	7.8°
(110)	6.341 Å	14.1°
(112)	4.627 Å	20°
(211)	3.643 Å	23.5°
(202)	1.338 Å	24.5°
(220)	3.231 Å	28.5°
(310)	2.451 Å	31.9°
(224)	3.082 Å	40.6°
(314)	2.958 Å	43.2°



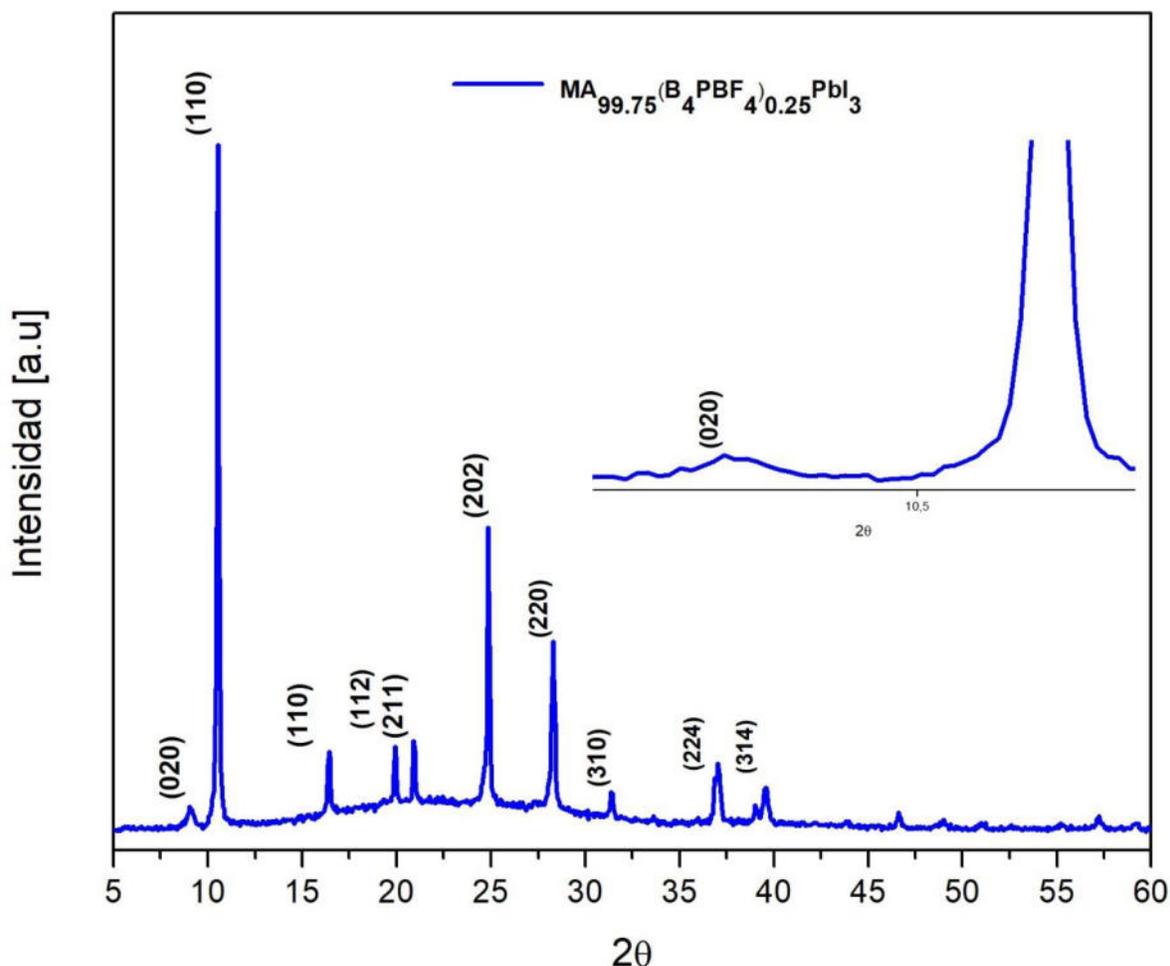
**Figura 29.** Patrón XRD  $MA_{99.75}(B_4PBF_4)_{0.25}PbI_3$  (parte inferior) con una estructura tetragonal ICSD238610  $I4/mcm$  de haluro, en la parte superior se muestra el acercamiento del plano (020).

Las películas con  $LI-B_4PBF_4$ , asimismo presentan una estructura cristalina tetragonal. EL  $LI-B_4PBF_4$ , parece incorporarse al sistema cristalino  $MAPbI_3$ , esto se confirma por lo siguiente: el espaciado de la película en el plano (110) disminuye de 6.640 Å a 6.341 Å. También se podría estar formando una capa de estructura 2D debido a una señal que aparece en 7.1° en donde su espacio interplanares (020) puede ser calculado en 4.185 Å (Tabla 7). Esto es corroborado en la literatura.<sup>83,84,85</sup>

**Tabla 8.** Parámetros de estructura cristalina de  $MA_{99.25}(B_4PBF_4)_{0.75}PbI_3$

	<i>hkl</i>	Distancias Interplanares	Angulo (2θ)
MA <sub>99.25</sub> (B <sub>4</sub> PBF <sub>4</sub> ) <sub>0.75</sub> PbI <sub>3</sub>	(020)	4.613 Å	7.8°
	(110)	6.708 Å	14.1°
	(112)	4.332 Å	20°
	(211)	4.784 Å	23.5°
	(202)	3.059 Å	24.5
	(220)	3.193 Å	28.5

(310)	1.469 Å	31.9
(224)	3.326 Å	40.6
(314)	2.937 Å	43.2

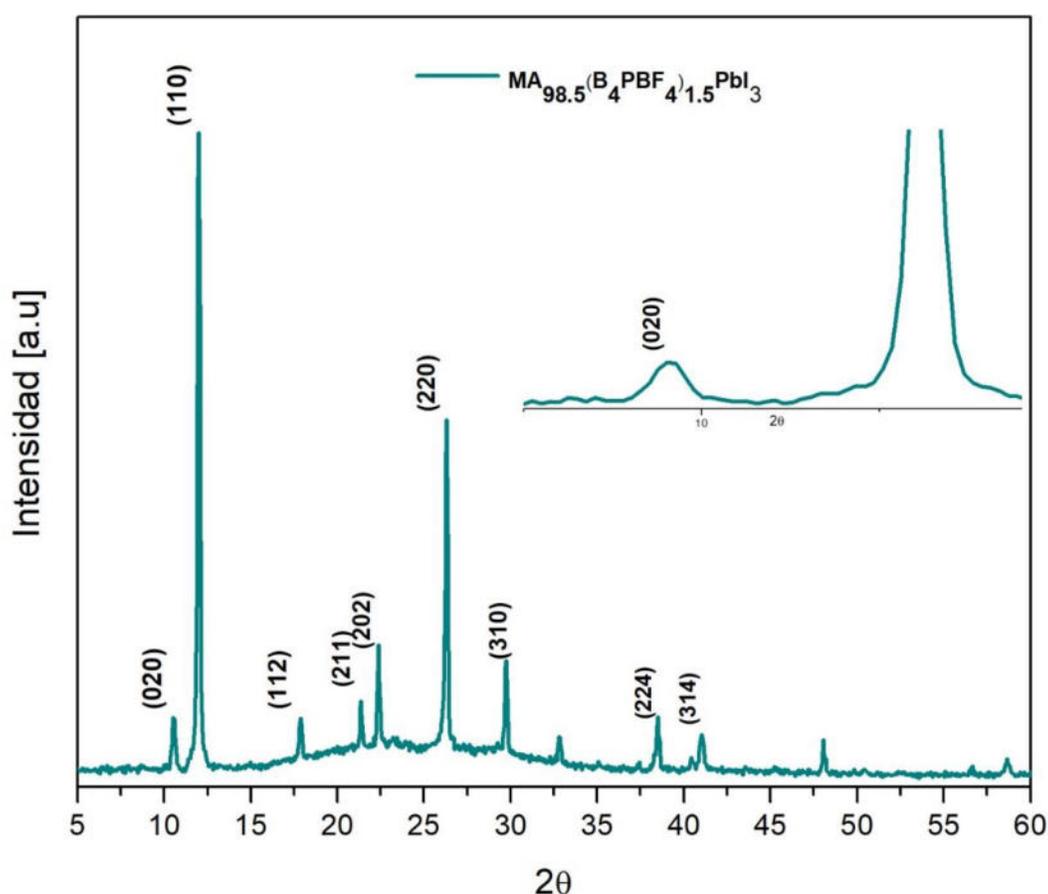


**Figura 30.** Patrón XRD  $MA_{99.25}(B_4PBF_4)_{0.75}PbI_3$  (en la parte inferior) con una estructura tetragonal ICSD238610  $I4/mcm$  de haluro. en la parte superior se muestra el acercamiento del plano (020).

Para la película  $MA_{99.25}(B_4PBF_4)_{0.75}PbI_3$  el espaciado de la película del plano 110 aumenta de 6.640 Å a 6.708 Å (figura 30 y tabla 8). A medida que se adiciona  $B_4PBF_4$ , aumenta la relación de los cationes MAI y  $B_4PBF_4$ . Lo que indica un aumento de la red por la incorporación del LI-  $B_4PBF_4$ , que es mayor de tamaño que el catión MA. Esto podría confirmar que la disolución  $MA_{(x)}B_4PBF_{4(x)}PbI_3$  de los dos sistemas están presentes en la red de perovskita.<sup>85</sup> De igual manera aparece un pico en un ángulo menor a 10 °.

**Tabla 9.** Parámetros de estructura cristalina de  $MA_{98.5}(B_4PBF_4)_{1.5}PbI_3$ .

	<i>hkl</i>	Distancias Interplanares	Angulo ( $2\theta$ )
MA <sub>98.5</sub> (B <sub>4</sub> PBF <sub>4</sub> ) <sub>1.5</sub> PbI <sub>3</sub>	(020)	4.920 Å	7.8°
	(110)	6.964 Å	14.1°
	(112)	4.526 Å	20°
	(211)	3.973 Å	23.5°
	(202)	1.338 Å	24.5
	(220)	3.528 Å	28.5
	(310)	2.023 Å	31.9
	(224)	3.834 Å	40.6
	(314)	2.893 Å	43.2



**Figura 31.** Patrón XRD  $MA_{98.5}(B_4PBF_4)_{1.5}PbI_3$  (en la parte inferior) con una estructura tetragonal ICSD238610  $I4/mcm$  de haluro en la parte superior se muestra el acercamiento del plano (020).

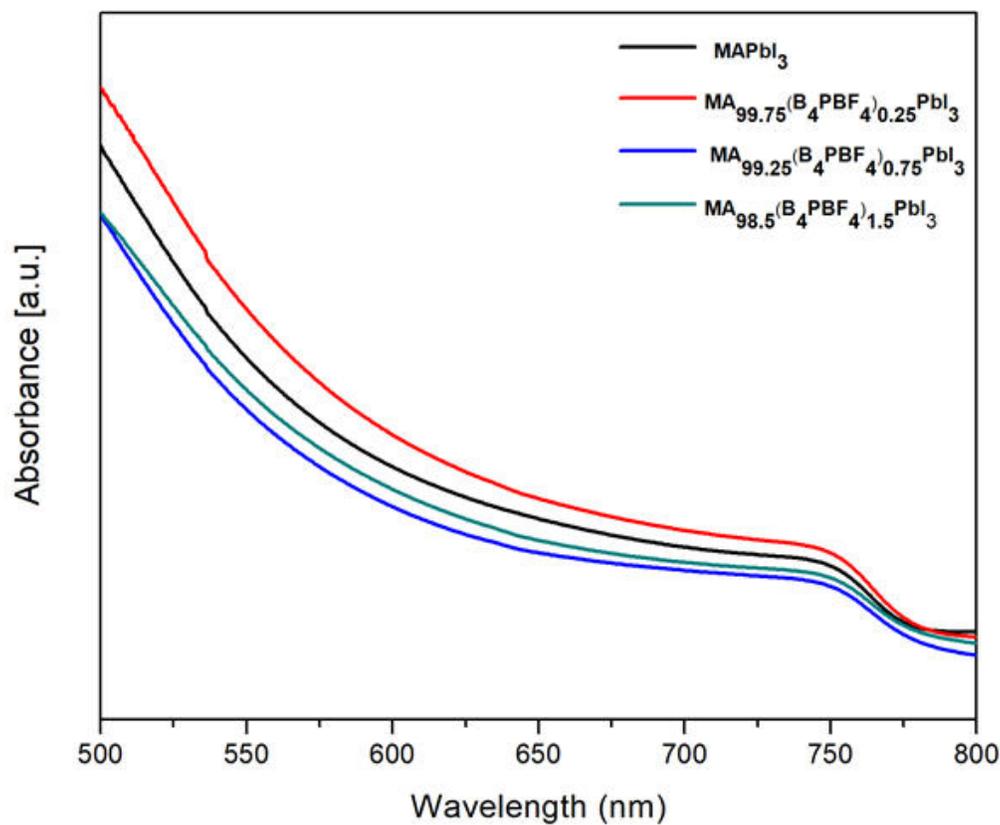
De igual forma para las películas  $MA_{98.5}(B_4PBF_4)_{1.5}PbI_3$  (figura 31), el espaciado del plano (110) aumenta de 6.640 Å a 6964 Å (tabla 9). Esto demuestra que al variar las concentraciones del  $LI-B_4BF_4$ , varía el parámetro de red. En esta película el pico

menor a  $10^\circ$ , se ve con mayor intensidad (figura 27). Lo que se debe a la presencia de una estructura 2D/3D, por lo cual están presentes dos cationes orgánicos, los que se encargan de separar las láminas inorgánicas.<sup>11,31,37,76,78,79</sup>

## 4.5 Propiedades ópticas

### 4.5.1 Espectroscopia UV-Vis de películas MAPbI<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>

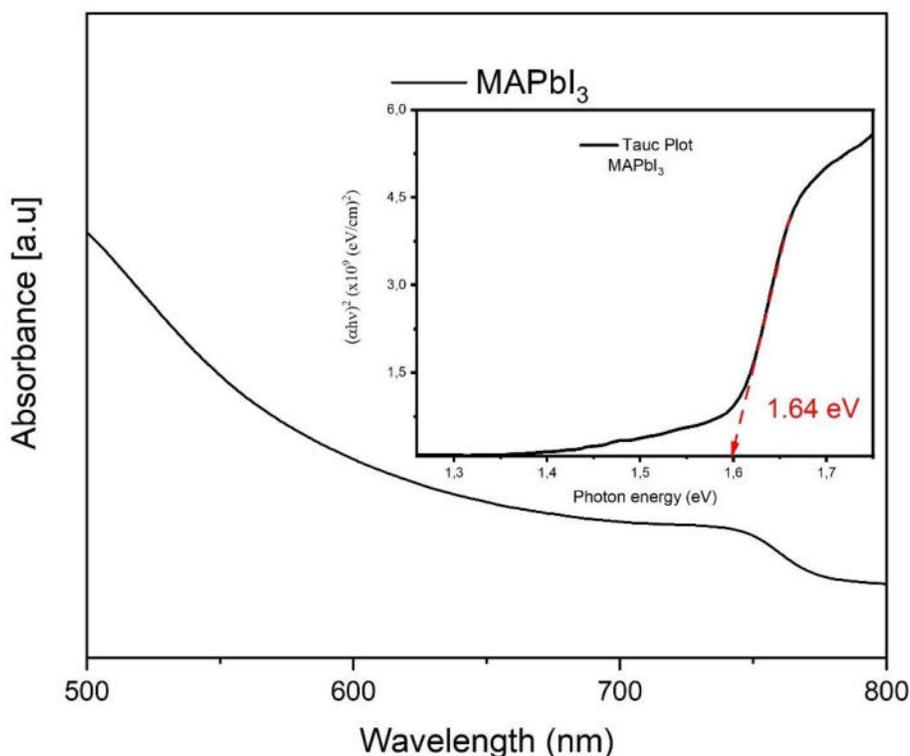
Los espectros de absorción de las películas con la incorporación de B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>, fueron empleadas utilizando un espectrómetro ultravioleta-visible termo scientific evolution 300. En la figura 32, muestran los espectros de la película MAPbI<sub>3</sub> sin aditivo y las películas con aditivo presenta el mismo borde de absorción en  $\sim 750$  nm. Las películas con B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub> muestran un ligero desplazamiento en comparación del espectro de la película sin aditivo, según estudios previos de diversos autores como Zhang et al, Liao et al. Este ligero desplazamiento indica la presencia de una estructura 2D-3D en la película.<sup>86,87,87</sup> Esto también se confirmó con el análisis de la técnica de difracción de rayos X (XRD).



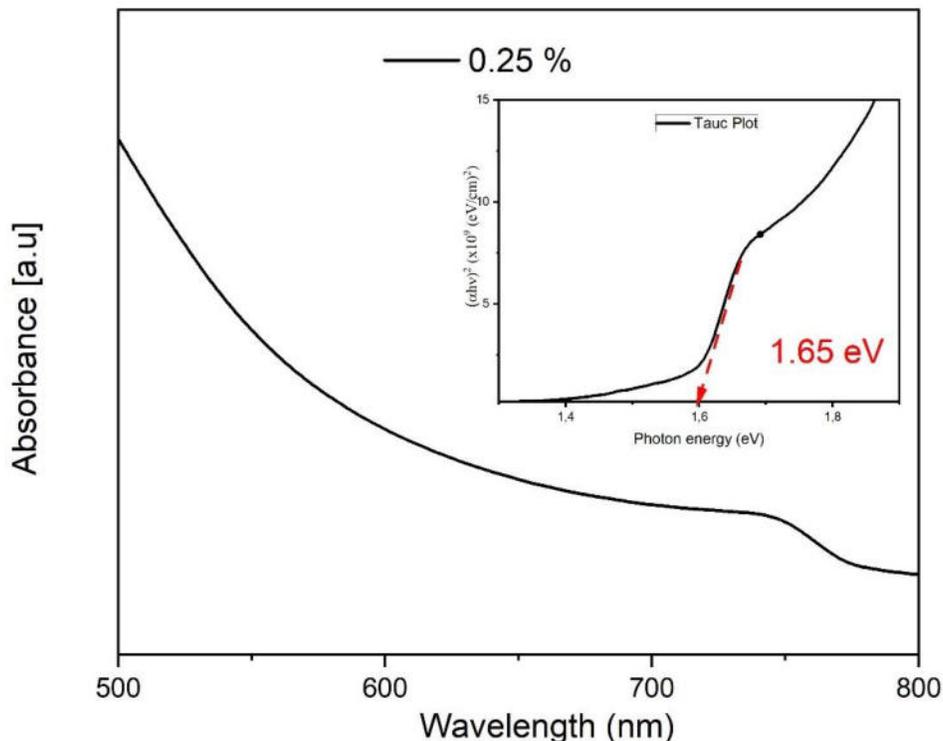
**Figura 32.** UV-Vis de películas MAPbI<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub> con un espectro de absorción  $\sim 750$  nm.

#### 4.5.2 Ban Gap óptico de películas MAPbI<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>

En las figuras 29-32 muestra la absorción de la película MAPbI<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub> (parte superior izquierda) y la gráfica Tauc (parte superior derecha; de los dispositivos mostrados anteriormente en la figura 33. En la gráfica de absorción contra la longitud de onda, se observa que la película MAPbI<sub>3</sub> sin aditivo tiene su mayor absorción dentro del rango de luz visible 752 nm. La grafica de  $\alpha hv$  contra energía, se obtiene a partir de los parámetros de absorción contra la longitud de onda, se utiliza la siguiente ecuación para calcular la energía:  $E = \frac{hc}{\lambda}$  donde  $\lambda$ , es la longitud de onda del espectro de absorción y  $\alpha hv$  se calcula  $\alpha hv = 2.303 * \text{absorción} * E)^{-2}$ . Se grafican estos datos obteniendo la curva más pronunciada en donde se traza una línea en el eje X, en donde el punto de cruce es el band gap (Eg). El Eg para MAPbI<sub>3</sub> sin aditivo es de 1.64 eV, este varia en las películas con aditivo debido a un pequeño desplazamiento en su espectro de absorción.

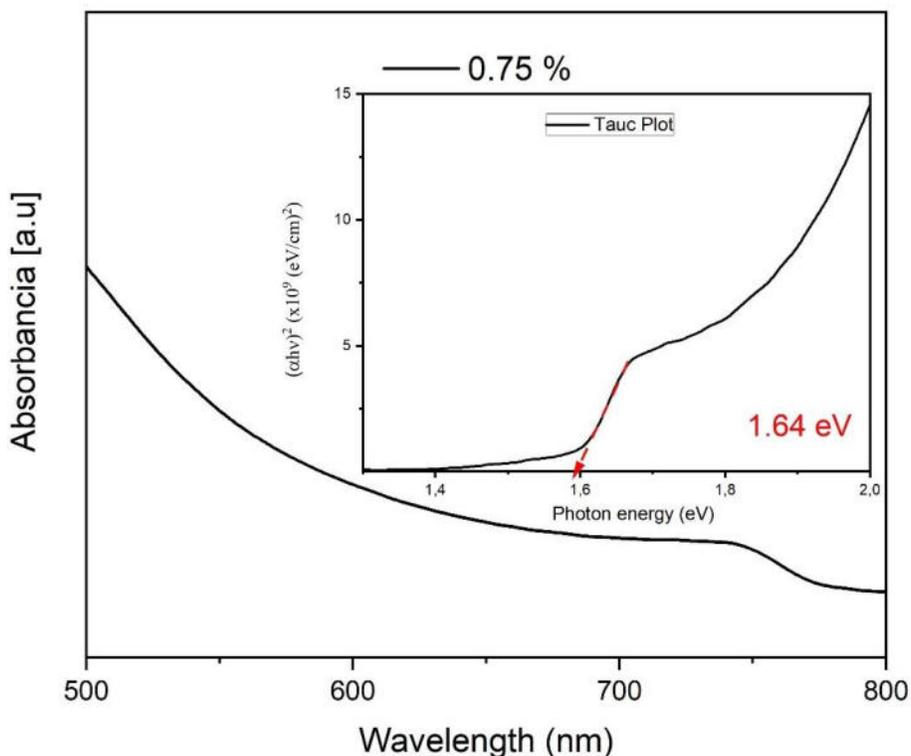


**Figura 33.** Absorción UV-Vis y graficas Tauc de la película MAPbI<sub>3</sub>, en la parte inferior de la gráfica espectro de absorción ~752 nm, en la parte superior band gap 1.64 eV.



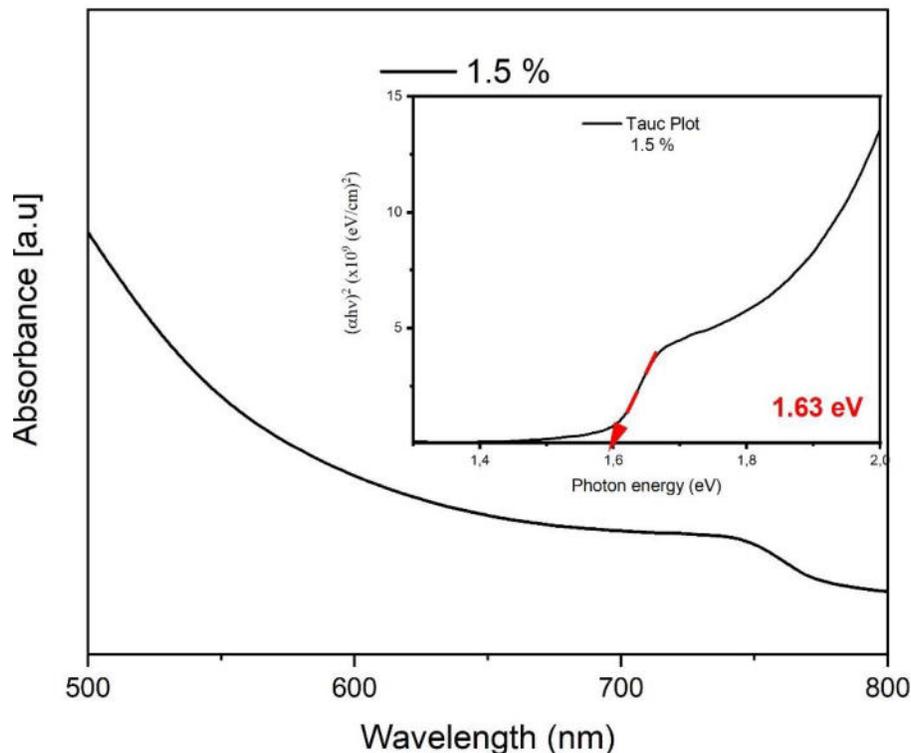
**Figura 34.** Absorción UV-Vis y grafica Tauc de la película  $MA_{(0.9975)}B_4PBF_4_{(0.0025)}PbI_3$ , en la parte inferior de la gráfica espectro de absorción  $\sim 753$  nm, en la parte superior band gap 1.65 eV.

En la figura 34, se presenta la absorción de la película con menor aditivo ( $MA_{0.9975}(B_4PBF_4)_{0.0025}PbI_3$ ), donde presenta una menor absorción ( $\sim 753$  nm) con un band gap a 1.65 eV en comparación a la película  $MAPbI_3$  sin aditivo, esta propiedad se puede deber a la reducción dimensional de la red de perovskita 3D.<sup>88</sup> Como se muestra anterior en la difracción de rayos X, donde la distancia interplanar del ángulo (110) disminuye de 6.640 Å a 6.341 Å.



**Figura 35.** Absorción UV-Vis y gráfica Tauc de la película MA<sub>99.25</sub>(B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>)<sub>0.75</sub>PbI<sub>3</sub>, en la parte inferior de la gráfica espectro de absorción ~750 nm, en la parte superior band gap 1.64 eV.

De la gráfica de la figura 35, se observa que e  $E_g$  para MAPbI<sub>3</sub> y MA<sub>99.25</sub>(B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>)<sub>0.75</sub>PbI<sub>3</sub> son iguales (1.64 eV). La similitud de las brechas energéticas se debe a que el material 2D/3D está muy cercano a la perovskita 3D, como se mostró anteriormente en XRD, en donde las distancias interplanares de la película MAPbI<sub>3</sub> y la película MA<sub>99.25</sub>(B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>)<sub>0.75</sub>PbI<sub>3</sub> varían muy poco. Por lo que se deduce que al incorporar menos aditivo disminuye la red dimensional al aumentar el aditivo se acerca más a una estructura 3D.



**Figura 36.** Absorción UV-Vis y grafica Tauc de la  $MA_{98.5}(B_4PBF_4)_{1.5}PbI_3$ , en la parte inferior de la gráfica espectro de absorción  $\sim 758$  nm, en la parte superior band gap 1.63 eV.

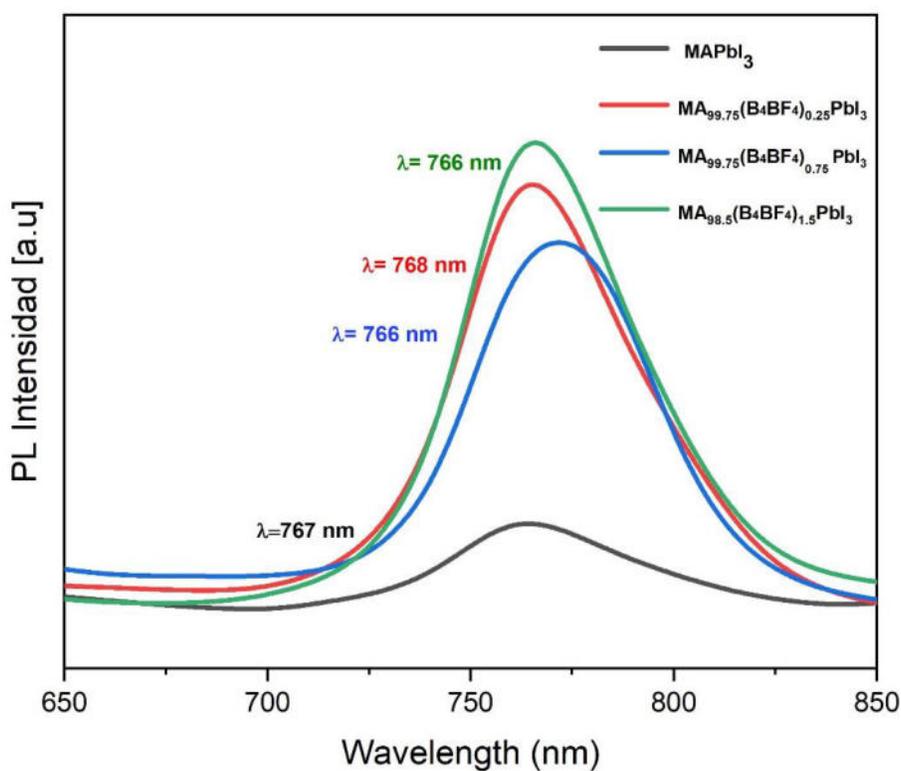
Para la película con mayor aditivo  $MA_{98.5}(B_4PBF_4)_{1.5}PbI_3$  tiene una mayor absorción en comparación de  $MAPbI_3$ , esto también puede estar asociado por el tamaño de su red dimensional que varía incrementando el aditivo (figura 36). En la tabla 10, se resumen los parámetros de las películas  $MAPbI_3-B_4BF_4$ , donde el pequeño desplazamiento de los espectros de absorción UV-Vis, afectan muy poco manteniéndose en los espectros de absorción que se encuentran dentro del rango de los materiales de perovskita fotovoltaicos (1.2-2.4 eV).<sup>89</sup> Este rango es óptimo en la absorción de un amplio rango de longitudes de onda del espectro solar.

**Tabla 10.** Parámetros de absorción para las películas  $MAPbI_3-B_4BF_4$ .

Película	Absorción (nm)	Band Gap (eV)
<b>MAPbI<sub>3</sub></b>	752	1.64
<b>MA<sub>(99.75)</sub>B<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>(0.25)PbI<sub>3</sub></b>	750	1.65
<b>MA<sub>99.25</sub>(B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>)<sub>0.75</sub>PbI<sub>3</sub></b>	753	1.64
<b>MA<sub>98.5</sub>(B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>)<sub>1.5</sub>PbI<sub>3</sub></b>	758	1.63

#### 4.6 Fotoluminiscencia PL de películas MAPbI<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>

Los picos de fotoluminiscencia obtenidos (figura 37) de películas de MAPbI<sub>3</sub> depositadas por TiO<sub>2</sub> en diferente porcentaje de B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>. Utilizando un espectrómetro Stellar Nert, con una corriente de 0.009 A y un voltaje de 0.045 V para el láser. La señal de fotoluminiscencia detectada en perovskitas proviene de un tipo de recombinación radiactiva en la que se hace incidir un haz de luz sobre la película y tras la recombinación del electrón y el hueco, se puede detectar un pico de luz emitida en el rango de longitud de onda entre 720 nm a 840 nm, aproximadamente. La energía de los fotones corresponde a una banda prohibida de aproximadamente 1.6 eV.<sup>87,90</sup> Los picos PL cambian de longitud a medida que aumenta el porcentaje de aditivo. En comparación con las películas sin aditivo, la intensidad PL disminuye significativamente.

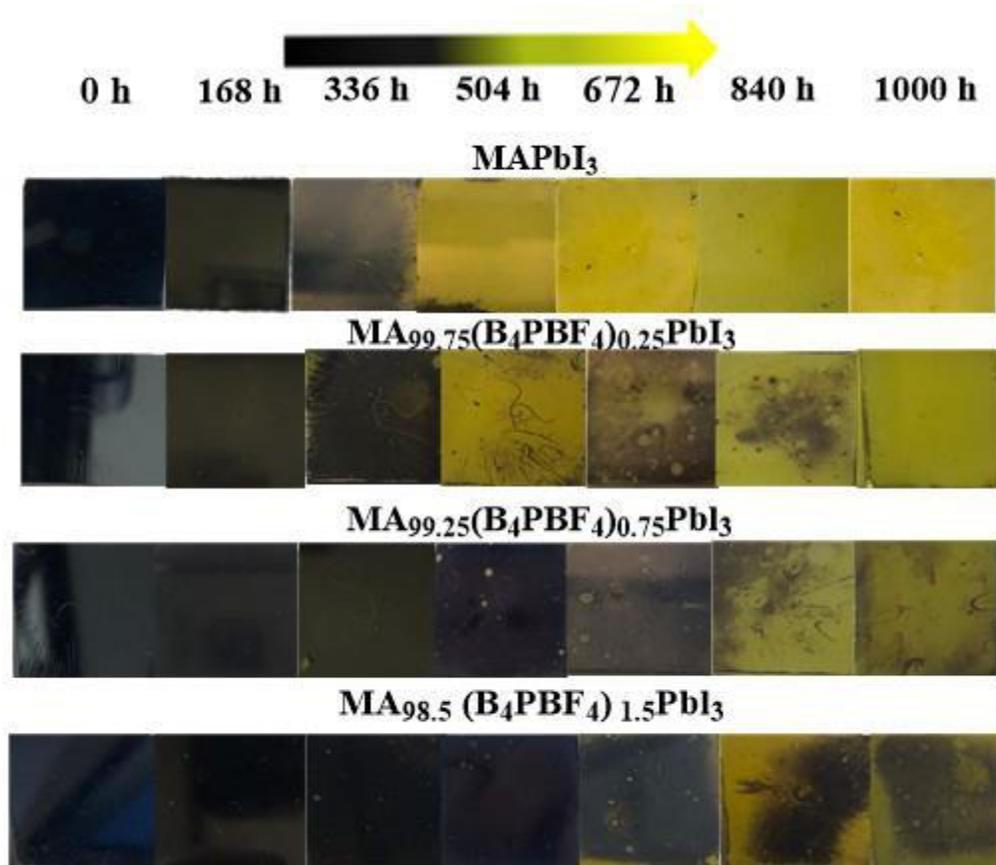


**Figura 37.** PL de películas MAPbI<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>, la película MA<sub>98.5</sub>(B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>)<sub>1.5</sub>PbI<sub>3</sub> muestra mayor intensidad.

## 5.1 Estudio de estabilidad de las películas MAPbI<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>.

### 5.1.2 Estudio de la degradación de sus propiedades morfológicas.

En esta sección se presenta un estudio periódico de diversas técnicas de caracterización para estudiar y documentar la degradación de las películas MAPbI<sub>3</sub> prístina y MAPbI<sub>3</sub> con aditivo (B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>).

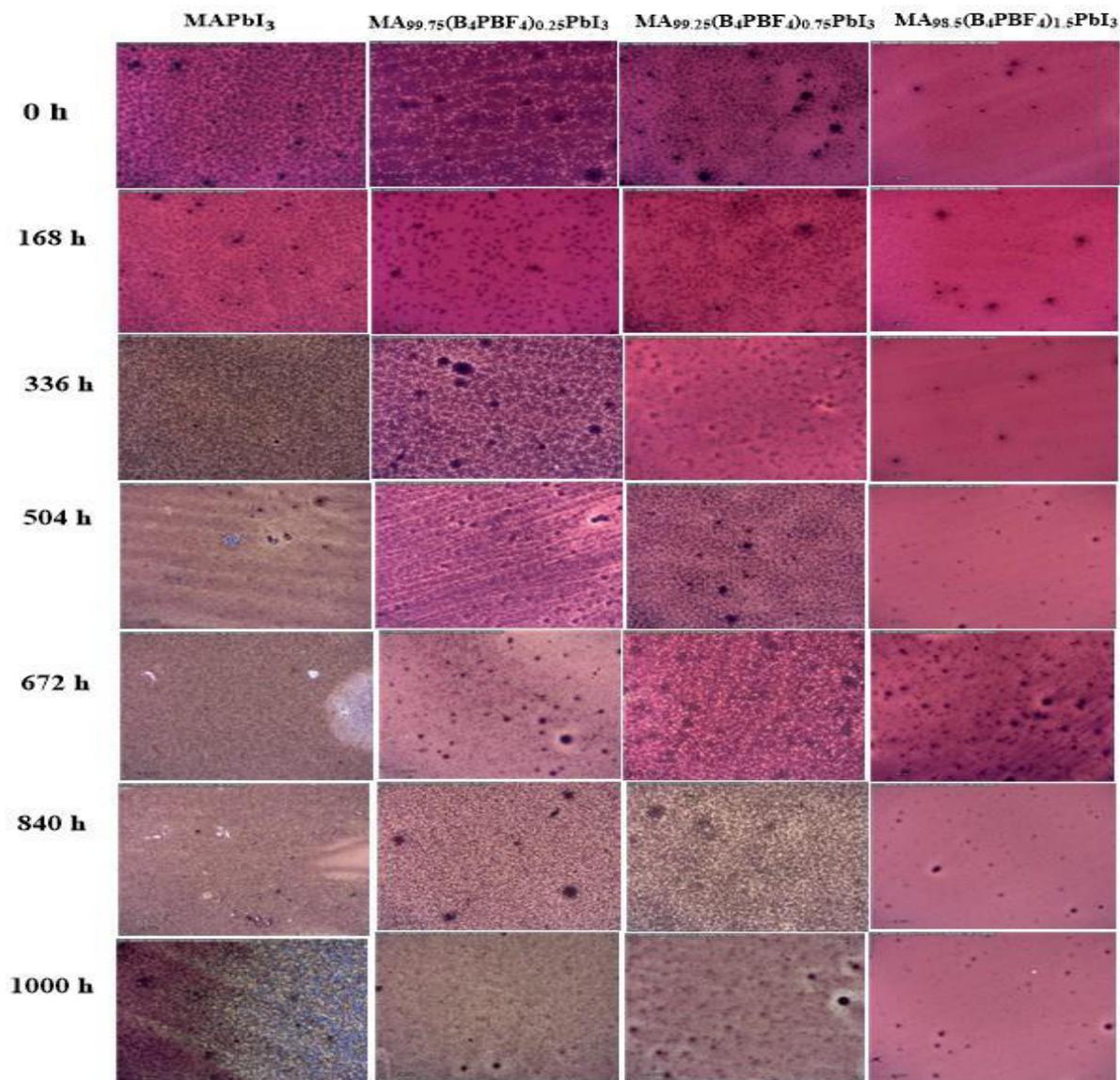


**Figura 38.** Cronología de la degradación de películas B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub> en una humedad relativa de 30%- 40 %, para la película MAPbI<sub>3</sub> sin aditivo comienza su degradación a las 300 h.

Se realizó una recopilación de fotografías en la figura 30, del monitoreo de la degradación de las películas MAPbI<sub>3</sub>- B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>, expuestas a una humedad relativa (HR) controlada (35 %-40 %). En la figura 38, se documentó la degradación de las películas expuestas a una humedad relativa (HR) controlada del 35 %-40%. La degradación es evidente, las películas pasan de color marrón oscuro a un amarillo que pertenece completamente al PbI<sub>2</sub>. Los resultados en cuanto a estabilidad al

ambiente son para las películas con aditivo muestran una menor degradación hasta las 500 horas principalmente para  $MA_{98.5}(B_4PBF_4)_{1.5}PbI_3$ , sin demostrar algún tipo de deterioro. Se podría decir que debido a la cadena del alquil y del anión hidrófobo, ha logrado mantener por periodos más largos la estabilidad, comparando con las películas de control.

## 5.2 Análisis periódico de microscopía óptica de las películas $MAPbI_3$ - $B_4PBF_4$ .



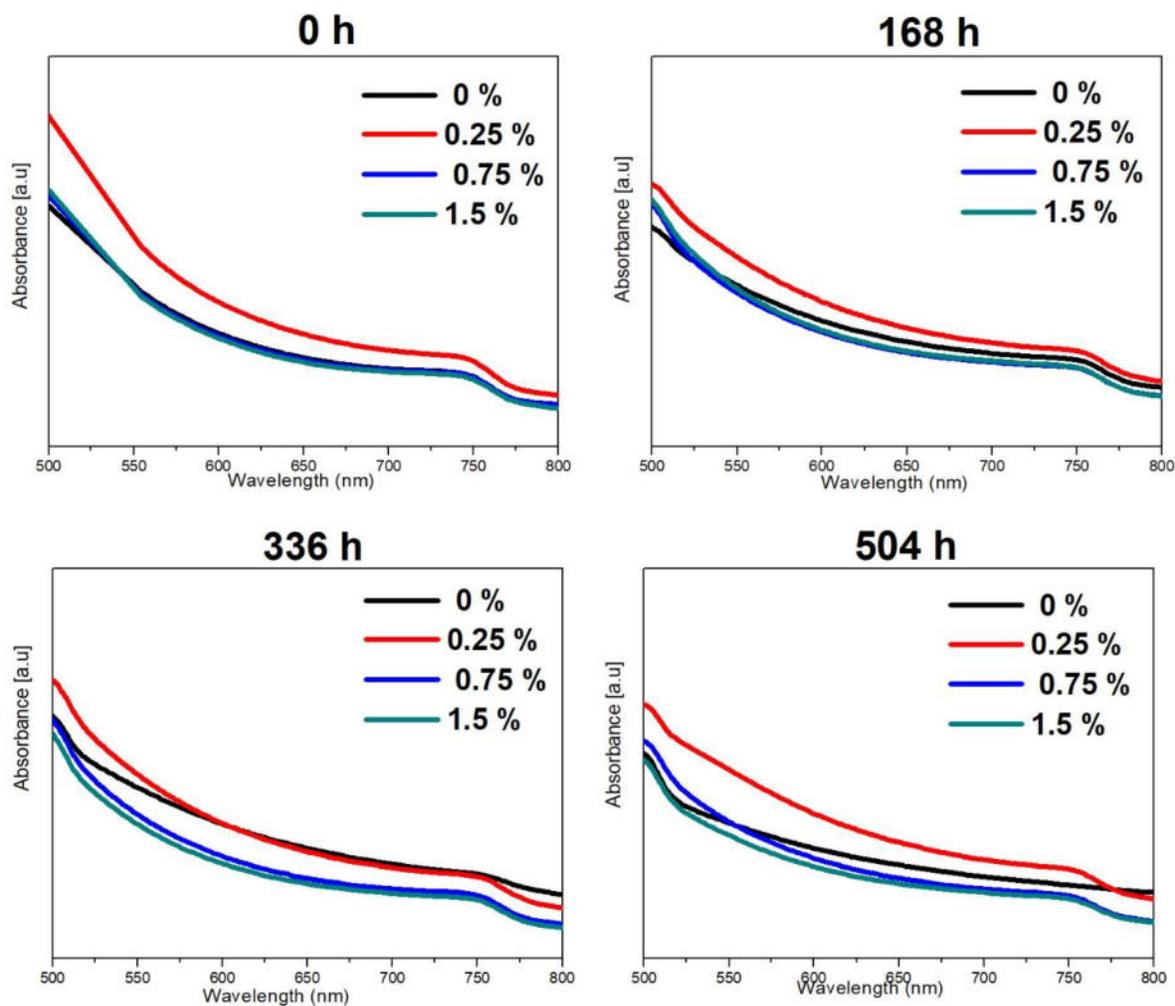
**Figura 39.** Micrografías de películas  $MAPbI_3$ - $B_4PBF_4$ , para la película  $MAPbI_3$  sin aditivo comienza su degradación a las 300 h, para las películas con aditivo su degradación comienza a tiempos más largos.



Como se mencionó anteriormente cuando ocurre la degradación en  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , el  $\text{H}_2\text{O}$  degrada a  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  dejando así productos de degradación subsecuente <sup>28,29</sup>, dando como resultado cambios en su banda prohibida y cambios en la morfología de su superficie (mostrados figura 39 y 40). Por lo cual se monitoreo por medio de microscopia óptica la degradación de las películas delgadas  $\text{MAPbI}_3$  prístina y con aditivo. Para las películas sin aditivo comienza a exhibir signos de degradación a las 300 h, a las 500 y 600 h se comienza a observar partes pertenecientes solo al sustrato, a las siguientes horas parece perderse por completo la superficie de la película. Para las películas con aditivo los signos de degradación comienzan a apreciarse después de las 500 h; para las películas con mayor porcentaje de aditivo los signos de degradación son mínimos casi a las 800 h.

### 5.3.1 Estudio de la degradación de las propiedades ópticas

#### 5.3.1.2 Análisis periódico de espectroscopia UV-Vis

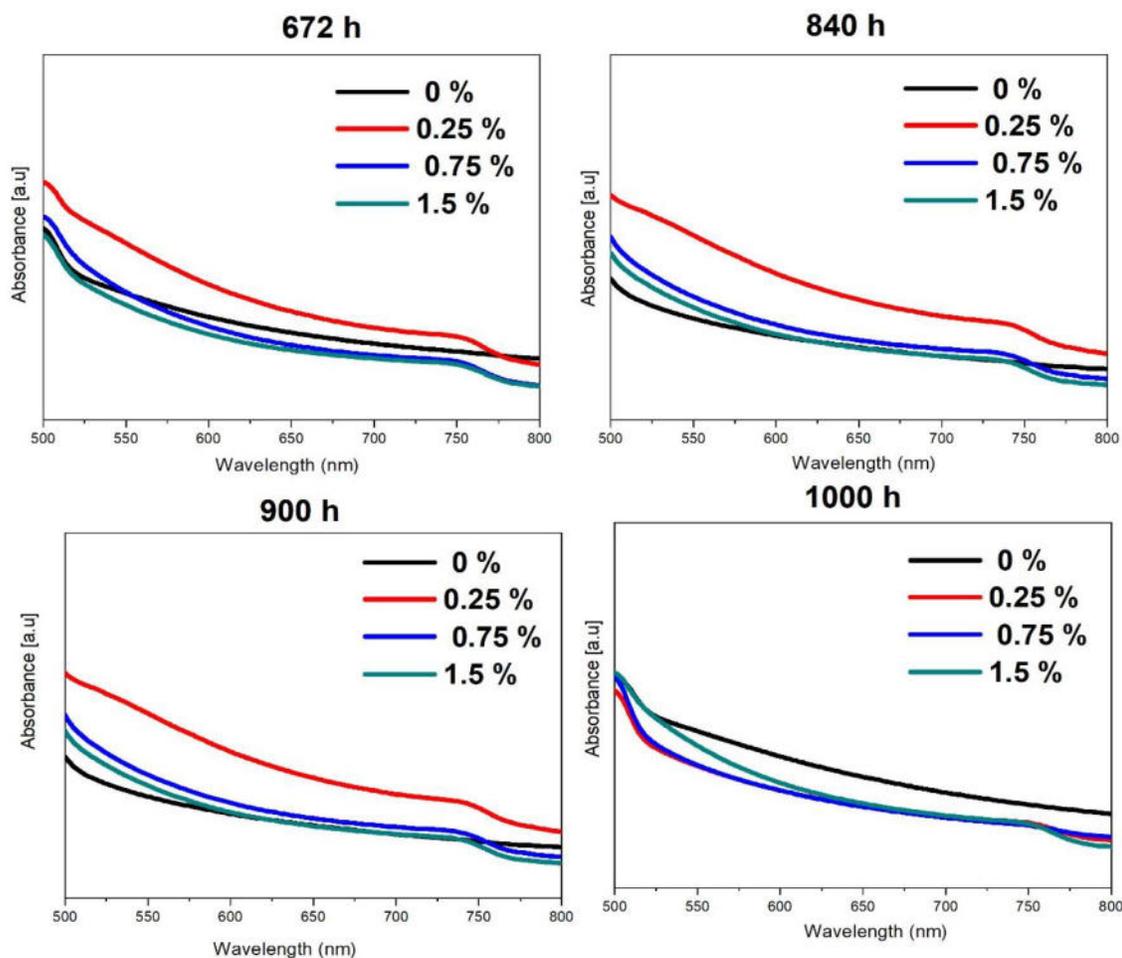


**Figura 40.** Análisis periódico de UV-Vis de películas  $\text{MAPbI}_3\text{-B}_4\text{PBF}_4$ , película  $\text{MAPbI}_3$  sin aditivo pierde su propiedad de semiconductor a las 300 h (curva negra), para las películas con mayor aditivo (curva verde) parece mantener dicha propiedad a tiempos mayores.

La estructura cristalina de  $\text{MAPbI}_3$  expuesta a la humedad del ambiente forma hidratos complejos en  $\text{H}_2\text{O}$  deforma la estructura de la perovskita, deshaciendo las propiedades optoelectrónicas, lo que resulta de la pérdida de rendimiento fotovoltaico<sup>24,28</sup>. Lo que se vuelve aceptable el estudio de análisis periódico de sus propiedades optoelectrónicas.

Las películas fueron analizadas periódicamente por medio de UV-Vis para estudiar la degradación de sus propiedades ópticas, en esta primera parte mostrada en la

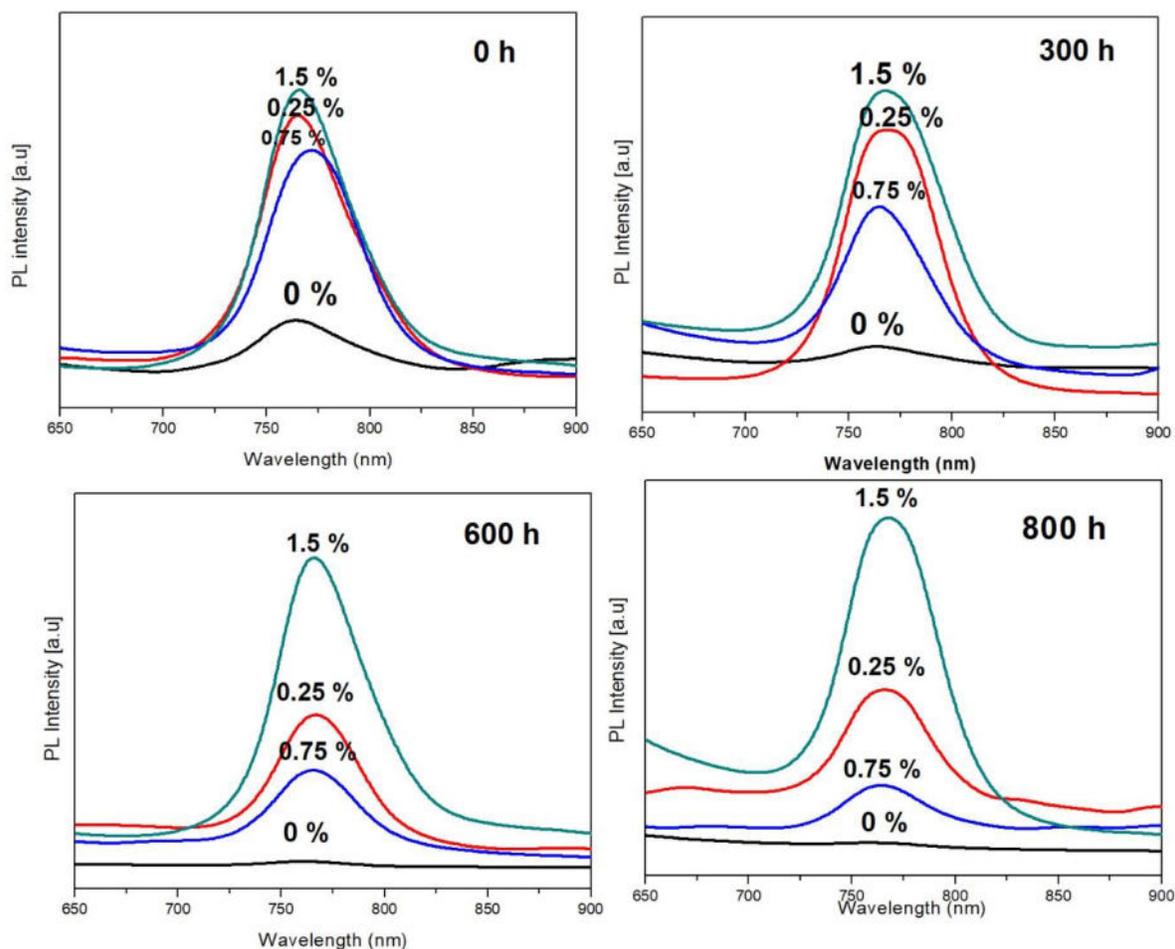
figura 40, la película de control en el espectro negro parece perder su pico de absorción a la 300 h.



**Figura 41.** Análisis periódico de UV-Vis de películas  $\text{MAPbI}_3\text{-B}_4\text{PBF}_4$ , película  $\text{MAPbI}_3$  sin aditivo pierde su propiedad de semiconductor a las 300 h (curva negra), para las películas con mayor aditivo (curva verde) parece mantener dicha propiedad a tiempos mayores 1000 h.

En comparación con las películas con aditivo parecen mantener su pico de absorción casi a las 600 h para la película con 0.25 % de aditivo, para las películas con mayor aditivo parece mantenerse a tiempos mayores. El aditivo alarga la propiedad de semiconductor en las películas  $\text{MAPbI}_3$  (figura 41).

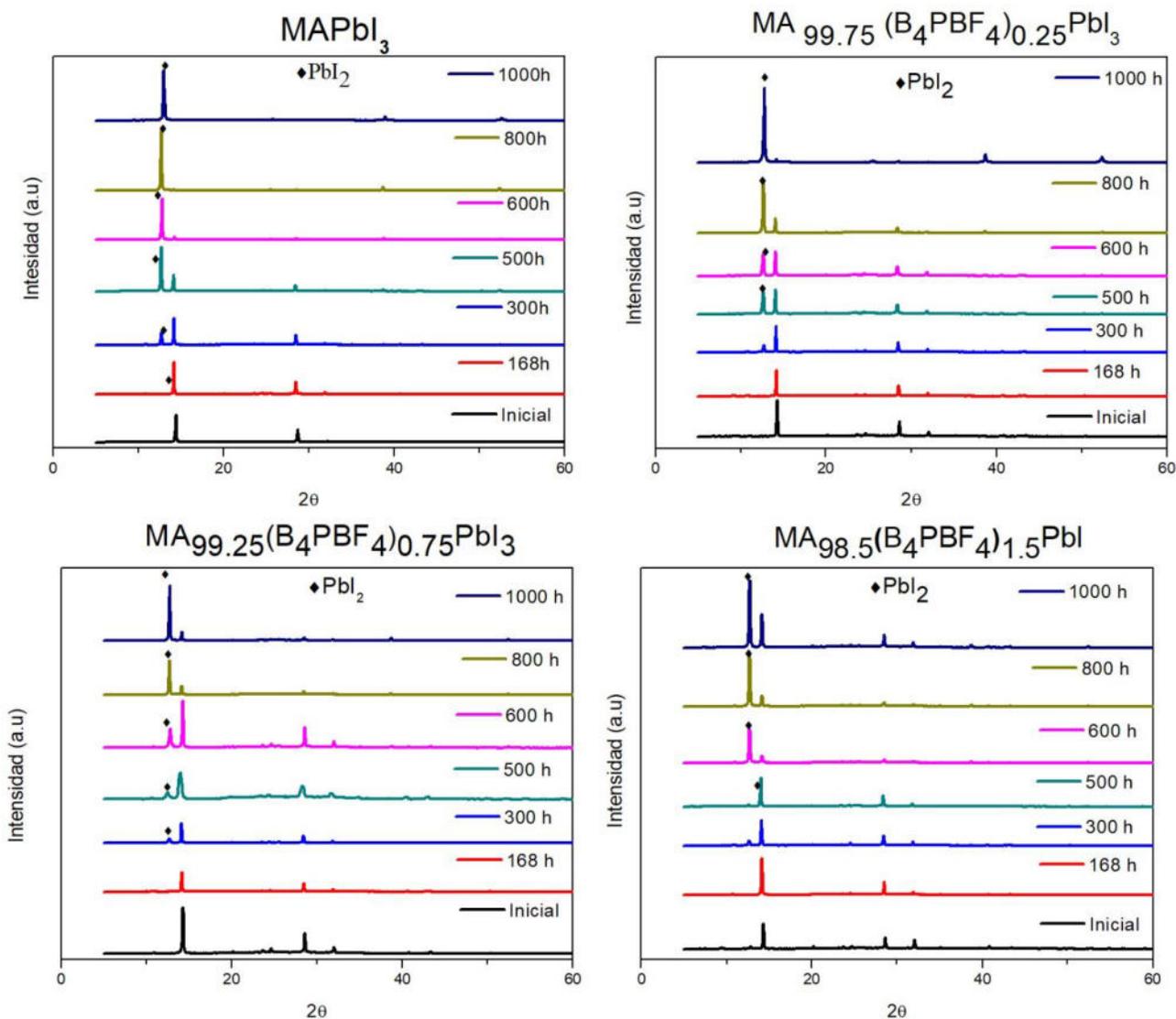
### 5.3.1.3 Análisis periódico Fotoluminiscencia PL



**Figura 42.** Análisis periódicamente de fotoluminiscencia obtenidos de las películas de perovskita depositadas sobre TiO<sub>2</sub> con diferente porcentaje de MAPbI<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>.

La señal de fotoluminiscencia fue analizada (figura 42) cada dos semanas, debido a la potencia del láser, que puede actuar drásticamente en las películas. Las películas MAPbI<sub>3</sub> prístina pierde la intensidad a las 300 h, en comparación con las películas con aditivo que presentan aun picos de intensidad a las 800 h.

#### 5.4 Análisis periódico de Difracción de Rayos X (XRD).



**Figura 43.** Difractogramas XRD de la evolución de la degradación de películas  $\text{MAPbI}_3$ - $\text{B}_4\text{PBF}_4$ . La degradación se detecta por medio de la presencia de  $\text{PbI}_2$ , al inicio de los difractogramas no aparece este pico, para la película sin aditivo comienza a aparecer a las 168 h.

Las nuevas perovskitas híbridas también se analizaron periódicamente mediante XRD (figura 43), para examinar como afecta el deterioro en sus estructuras cristalinas. Como características de la degradación del material se presenta picos asociados al  $\text{PbI}_2$  y cationes de  $\text{MA}^+$ . Los difractómetros exhiben la evolución de la degradación de cada película (figura 25). Al principio del análisis la presencia del pico característico del  $\text{PbI}_2$  ( $12.5^\circ$ ), no se observa. Con el paso del tiempo de



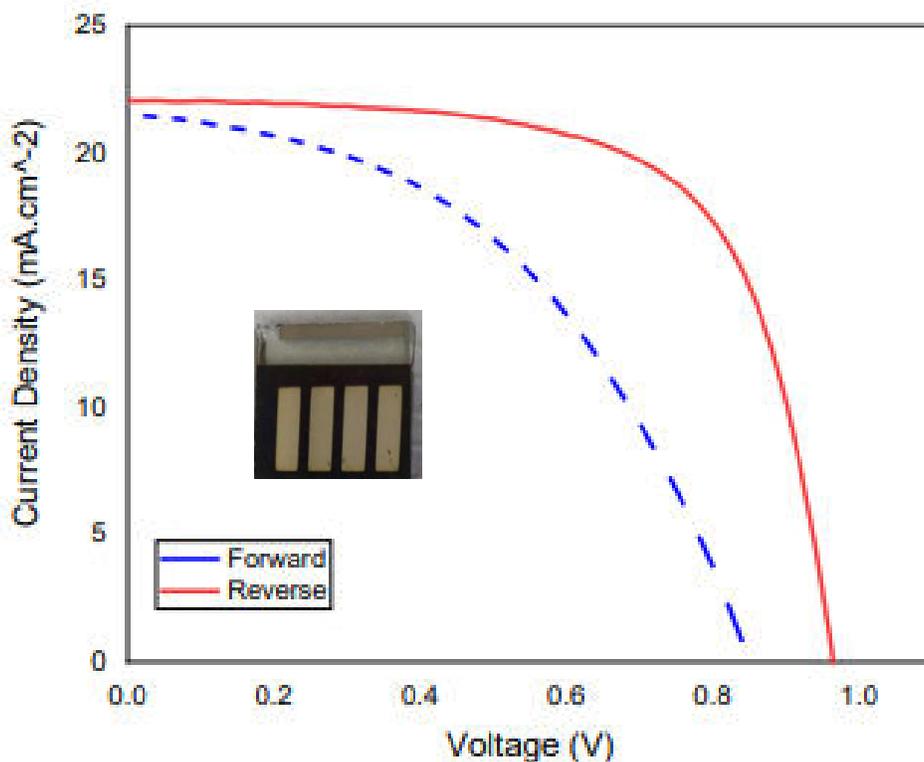
exposición, el pico comienza a aparecer, en la película de MAPbI<sub>3</sub> sin aditivo comienza a aparecer a las 162 horas, mientras que con el LI-B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>, comienza a degradarse a tiempos más largos. La incorporación del LI-B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub> parece tener un efecto significativo en la estabilidad de MAPbI<sub>3</sub>. Los resultados muestran que con la incorporación de 1.5% de LI, se obtienen los mejores resultados en cuanto a estabilidad. El mejoramiento de la estabilidad se podría deber a la interacción de los iones de fósforo, PbI<sub>2</sub> y el anión hidrofóbico BF<sub>4</sub>. En conjunto con la cadena de alquilo en las capas de MAPbI<sub>3</sub> promueve la formación de una estructura en la superficie más homogénea (figura 23).<sup>43,83</sup> Debido a la presencia de una estructura 2D-3D confirmado por medio de las técnicas de XRD y UV-Vis; se podría decir que el LI- B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub> se encuentra entre capas de MAPbI<sub>3</sub> y actúa como una barrera para bloquear la degradación causada por la humedad en las películas.<sup>84,85</sup> También se observa una disminución de los picos característicos en la película sin dopar, en comparación con las películas dopadas que sus picos aumentan de intensidad con el paso del tiempo.

## 5.5 Caracterización de las Celdas Solares

El yoduro de plomo metilamonio ( $\text{MAPbI}_3$ ), ha sido uno de los materiales más investigados para ser utilizados como absorbentes en perovskitas. Debido a su bajo costo y simplicidad en la fabricación. A pesar de la aparente simplicidad del proceso, la solubilidad del precursor MAI y los detalles de la formación de la película son bastantes complejos. *Borchet et al, 2019* encontraron que las impurezas de MAI juegan un papel importante en su deposición, ellos sugieren que no se requiere de precursores de alta pureza para obtener una razonable conversión de energía en las celdas solares de perovskita.<sup>90,91</sup> *Levchuk et al, 2016* mencionan que la pureza química de los precursores de perovskita pueden afectar la morfología de las capas delgadas de perovskita.<sup>92</sup> En el laboratorio de materiales II, se cuenta con lotes del reactivo MAI de la marca *luminescence Technology* con una alta pureza del 99.999%; el primer lote adquirido de este mismo se disolvió con  $\text{PbI}_2$  y los disolventes DMF:DMSO de forma exitosa, se obtuvieron eficiencias de hasta un 14.12 % sus parámetros fotovoltaicos se resumen en la tabla 11 y su curva J-V se muestra en la figura 44. Terminado el primer lote, se adquirió un segundo lote, el cual ha sido muy difícil de disolver con DMF: DMSO. Se cree que la alta pureza de MAI lo vuelve poco soluble, las primeras pruebas de deposición con este reactivo formaron películas rugosas y opacas en consecuencia condujo a dispositivos no funcionales. Por el momento MAI, se encuentra fuera del mercado para su compra. En este apartado se presenta los incansables intentos que se han realizado para la disolución de MAI, al obtener una solución precursora soluble, el rendimiento de los dispositivos podría mejorarse considerablemente.

**Tabla 11.** Parámetros curva J-V de  $\text{MAPbI}_3$  estándar

PCE (%)	Voc (V)	Jsc ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^2$ )	FF (%)
14.12	0.96	-22.1	66



**Figura 44.** Curva J-V de dispositivos fotovoltaicos de MAPbI<sub>3</sub> estándar con primer lote de reactivo MAI.

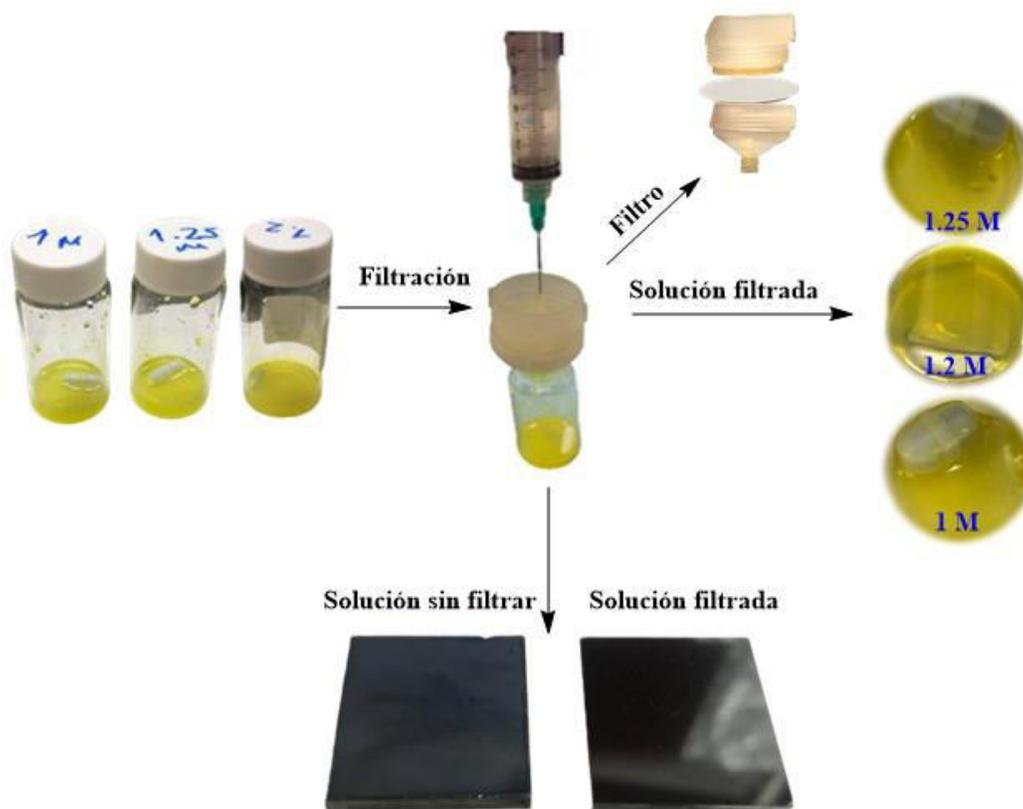
#### 5.5.1 Concentraciones mol de las reacciones precursoras

Una relación estequiométrica precisa de MAI y PbI<sub>2</sub> juega un papel importante en la formación final de la película de perovskita, estabilidad térmica, morfología y su rendimiento fotovoltaico.<sup>92</sup> Inicialmente en este trabajo la síntesis para una película MAPbI<sub>3</sub> prístina, la concentración molar de su solución precursora es de 1.25 M para MAI:PbI<sub>3</sub>, en una estequiometría de 1:1. Debido a los problemas de solubilidad de MAI en la solución precursora, se elaboró un pequeño estudio reduciendo la concentración molar de 1.25 M a 1.2 y 1 M; las cantidades utilizadas se presentan en la tabla 12. Dado que no hubo un cambio notable de solubilidad en las soluciones de 1.25 M, 1.2 M y 1 M. Las soluciones fueron filtradas para eliminar partículas coloidales en la solución. Con ayuda de un soporte de filtración, que utiliza en la parte de en medio un filtro de membrana de 0.45 μm y 2.5 de diámetro; con ayuda de una jeringa la solución fue filtrada. Esto se resume en el esquema de la figura

45, las soluciones filtradas se muestran un poco más solubles. Con la ayuda de la filtración se obtuvieron películas lisas y brillosas en cambio con la solución turbia sin filtrar se muestran películas opacas.

**Tabla 12.** Concentraciones molares  $\text{PbI}_2$ -MAI

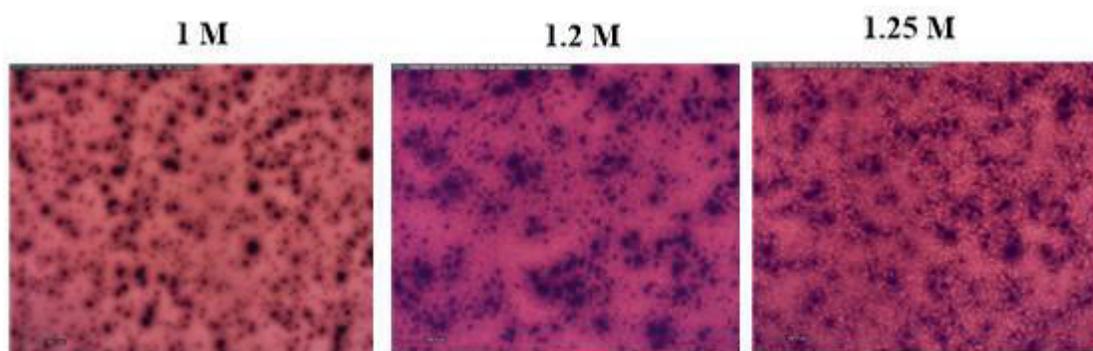
Solución	$\text{PbI}_2$ (mg)	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (mg)
$\text{MAPbI}_3$ -1 M	230 mg	80 mg
$\text{MAPbI}_3$ -1.2 M	276 mg	97 mg
$\text{MAPbI}_3$ - 1.25 M	289 mg	100 mg



**Figura 45.** Esquema de filtración de las soluciones precursoras de  $\text{MAPbI}_3$ , con solución filtrada no se obtuvo un pequeño cambio, sin embargo, con la filtración se pierde solución.

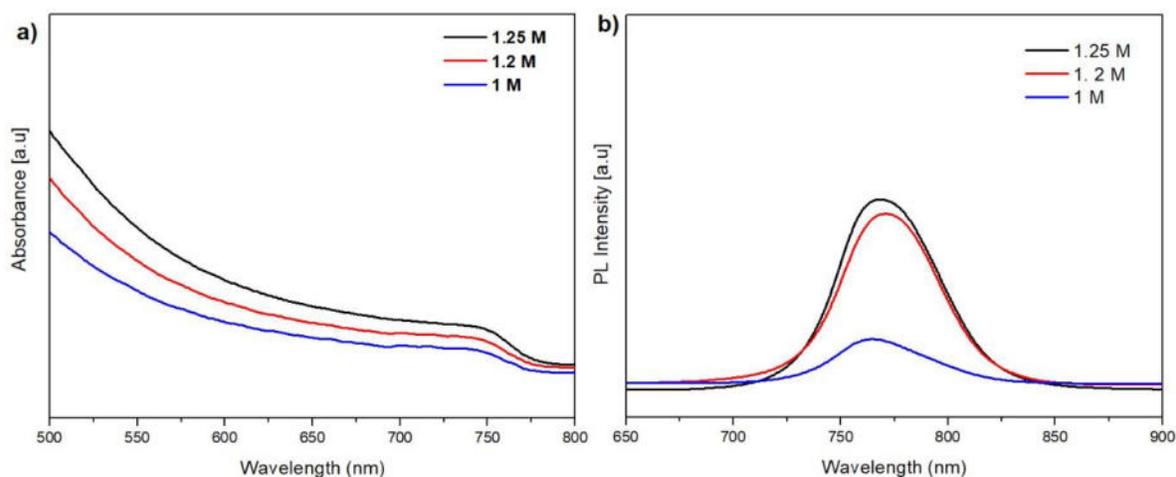
### 5.5.1.2 Micrografías de variabilidad de concentraciones molar $\text{MAPbI}_3$

Para tener un mayor enfoque de la mejor concentración, las películas fueron analizadas por microscopía óptica (figura 46), donde las películas con menor concentración molar se muestran muy delgadas. Mientras que con mayor concentración se ven mayormente uniforme. Cabe mencionar que para el recubrimiento de estas películas se utilizó el mismo tiempo de rotación por spin coating de un paso. El objetivo de utilizar esta técnica es quitar el exceso de la solución del sustrato para así obtener el espesor deseado. El grosor del recubrimiento depende de la concentración de la solución, así como sus disolventes.<sup>93,94</sup>



**Figura 46.** Micrografías concentraciones molar de precursores  $\text{MAI-PbI}_3$  1 M, 1.2 M y 1.25 M. A menor concentración la película se muestra muy delgada.

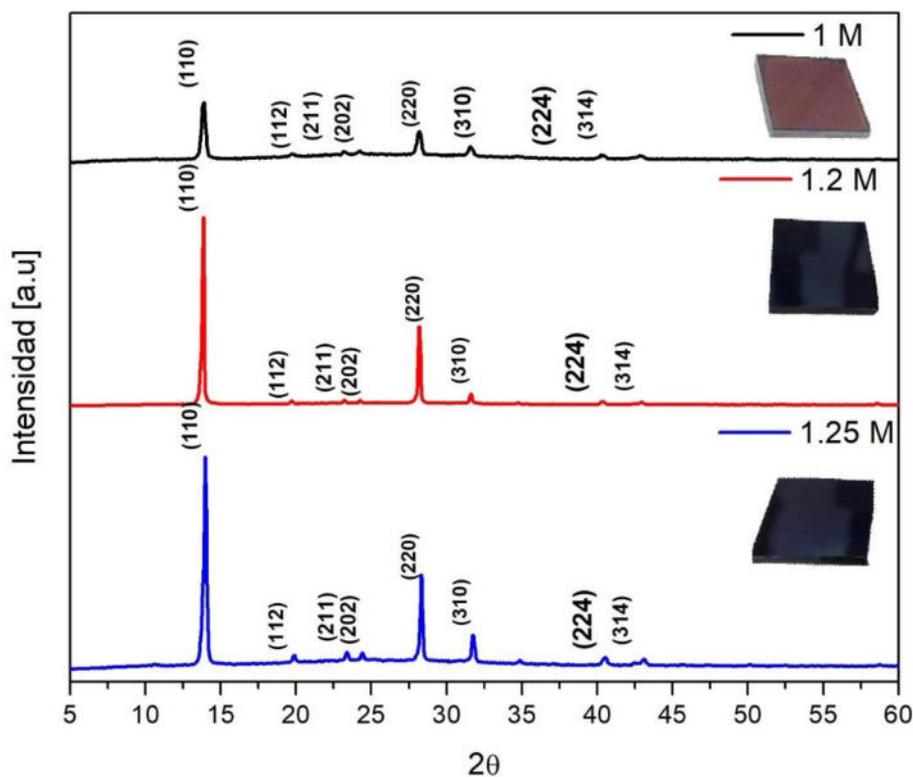
### 5.5.1.3 Propiedades ópticas de variabilidad de concentraciones molar $\text{MAPbI}_3$ .



**Figura 47.** Caracterización de propiedades ópticas a) UV-Vis de concentración 1.25 M, 1.2 M y 1 M, b) PL de 1.25 M, 1.2 M y 1 M.

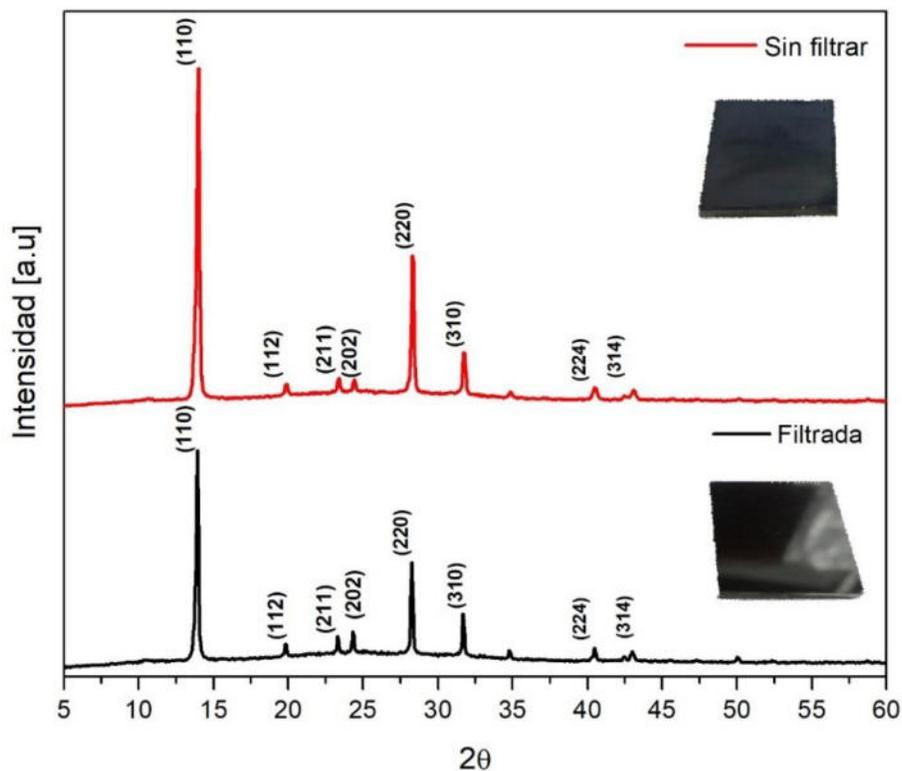
En la figura 47, se muestra el espectro de absorción de las películas delgadas, donde se aprecia su longitud de onda a 775 nm, la señal es la misma para las 3 concentraciones. Otra caracterización óptica que se muestra en este apartado es la de fotoluminiscencia, se presenta una menor intensidad de MAPbI<sub>3</sub> a 1 M. A medida que aumenta la concentración de la solución precursora de MAPbI<sub>3</sub> en las películas, dicha intensidad de fotoluminiscencia aumenta.

#### 5.5.1.4 Difracción de rayos X de variabilidad de concentraciones molar MAPbI<sub>3</sub>.



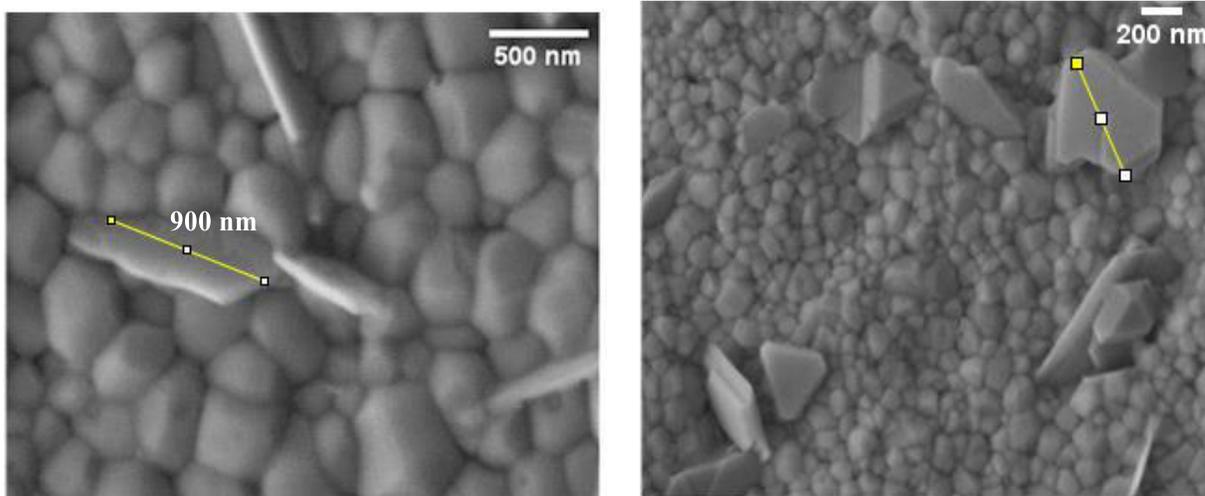
**Figura 48.** XRD concentraciones molar 1 M, 1.2 M y 1.25 M de MAPbI<sub>3</sub>, a menor concentración las intensidades se muestran menores (negro).

Las películas 1.25 M, 1.2 M y 1 M, fueron analizadas por rayos X; para estudiar su estructura cristalina (figura 48). Las tres concentraciones presentan las señales correspondientes MAPbI<sub>3</sub>. La película de menor concentración se muestra menos cristalinas.



**Figura 49.** Espectro XRD de  $\text{MAPbI}_3$ -1.25 M, películas delgadas depositadas utilizando filtro (negro) y sin filtro (rojo).

En el difractograma de la figura 49, se realiza una comparación de los espectros XRD de  $\text{MAPbI}_3$ , en una concentración de 1.25 M depositadas mediante filtro y  $\text{MAPbI}_3$  sin filtrar. Los patrones XRD representan que  $\text{MAPbI}_3$  sin filtrar, mostro picos más fuertes y nítidos (110) y (220). Se podría decir que  $\text{MAPbI}_3$  sin filtrar tiene un cristal más grande con orientación más fuerte a (110)  $\text{MAPbI}_3$ .<sup>95,96</sup> A pesar de ello, los resultados actuales no son suficientes para determinar completamente la diferencia entre  $\text{MAPbI}_3$  filtrada y  $\text{MAPbI}_3$  sin filtrar. En la figura 50, se presentan micrografías SEM de películas depositadas sobre  $\text{TiO}_2$ -m utilizando  $\text{MAPbI}_3$  filtrada, donde la superficie de la película parece no mantenerse homogénea debido a la presencia de partículas coloidales.<sup>94,97</sup> Se podría decir que no se disolvió por completo la solución.

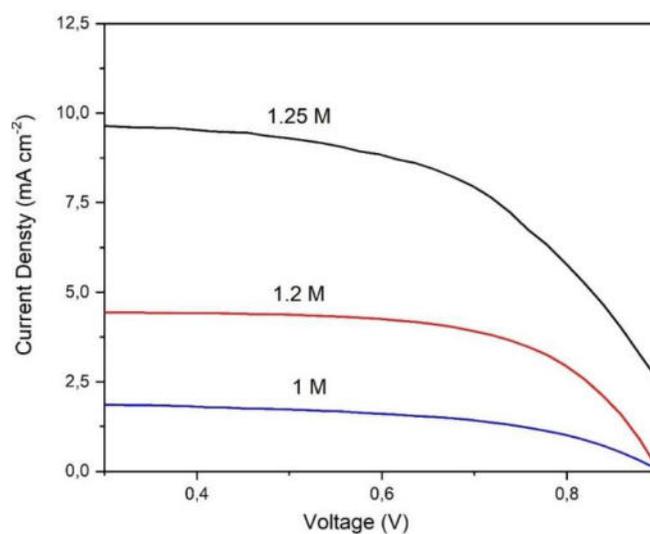


**Figura 50.** Micrografías SEM de películas  $\text{MAPbI}_3$  depositadas en  $\text{TiO}_2$ -m solución filtrada de 1.25 M, se puede apreciar partículas coloidales, no pertenecen al  $\text{PbI}_3$  ya que no se detecta presentes en XRD.

#### 5.5.1.4 Curva J-V de variabilidad de concentraciones molar $\text{MAPbI}_3$ .

**Tabla 13.** Eficiencias de conversión solución diferentes concentraciones molares.

Dispositivo fotovoltaico	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	FF (%)	PCE (%)
$\text{MAPbI}_3$ -1 M	0.90	4.94	14.2	2.0
$\text{MAPbI}_3$ -1.2 M	0.89	8.90	62.2	5.0
$\text{MAPbI}_3$ - 1.25 M	0.93	6.93	68.3	5.4



**Figura 51.** Curva J-V de dispositivos fotovoltaicos con diferentes concentraciones molar de la solución precursora.

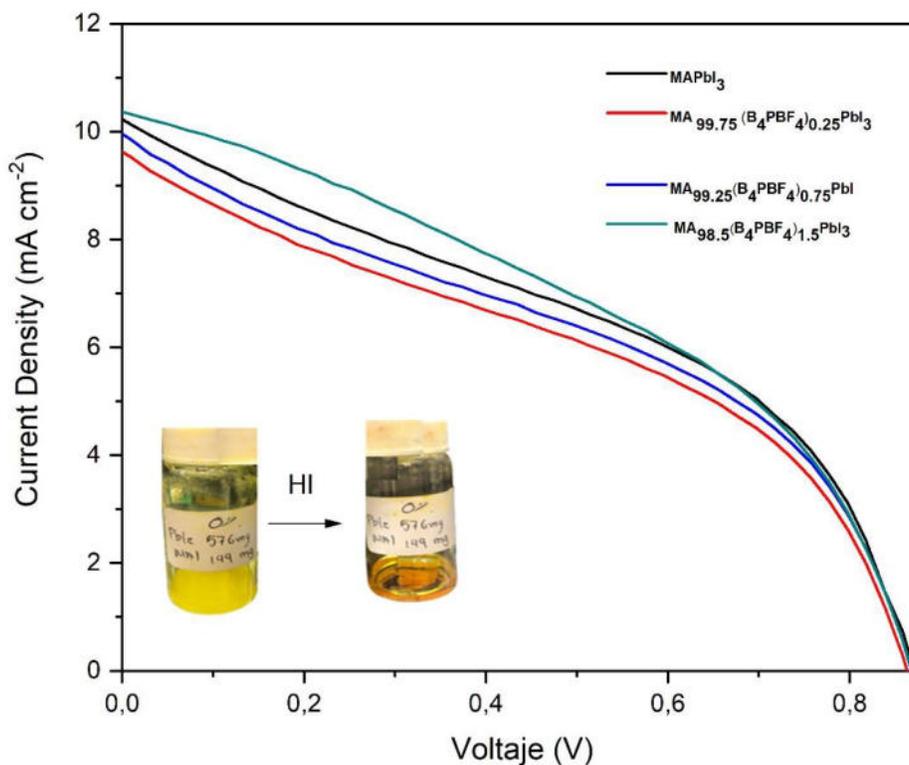
Previo al estudio de sus propiedades morfológicas, ópticas y estructurales. Se fabricaron los dispositivos fotovoltaicos con una arquitectura FTO/TiO<sub>2</sub>-m/Perovskita/ Spiro-OMeTAD/Ag. Se evaluó su desempeño a través de características J-V (figura 51). Es posible encontrar los parámetros de los desempeños de los dispositivos (corriente de corto circuito J<sub>sc</sub>, voltaje de corto circuito Voc, factor de llenado, y eficiencia de conversión PCE) resumidos en tabla 13. Con este método de filtración se obtuvieron dispositivos funcionales, no obstante las eficiencias son muy bajas. El estudio de diferentes concentraciones no ayudo con la solubilidad de MAI. La variación del espesor a diferentes valores de concentración de la solución MAPbI<sub>3</sub>; fue evidente que si se aumenta la concentración de las sustancias precursoras que participan en la reacción (MAI y PbI<sub>2</sub>), aumenta el espesor de la capa MAPbI<sub>3</sub>. Con esto se comprobó que la concentración inicial de este trabajo es la adecuada para su aplicación. En cambio, con la ayuda de la filtración de la solución, mejoró la calidad de las películas MAPbI<sub>3</sub> prístina

## 5.2 Disolución de MAI con ácido yodhídrico (HI).

Se sabe que MAI y HI son materias primas para la síntesis de MAI, por lo cual en este apartado se añadió un 2 µl de HI, a la solución precursora MAPbI<sub>3</sub> el cual disolvió completamente el MAI cambiándolo de un color amarillo a un color naranja marrón. La calidad de las películas fue notablemente mejorada, se mostraron oscuras y brillosas, sin embargo, la PCE de los dispositivos fue muy baja (tabla 14), se presenta la curva J-V en la figura 52, de los dispositivos fotovoltaicos con y sin aditivo.

**Tabla 14.** Eficiencias de conversión de energía solución con HI.

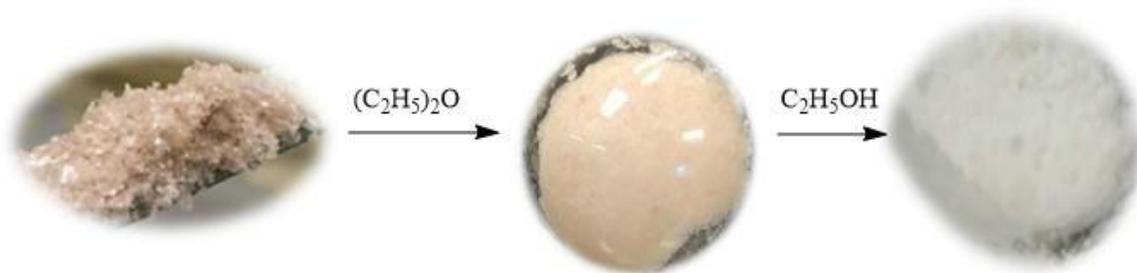
Dispositivo fotovoltaico	Voc (V)	Jsc (mA-cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
MAPbI <sub>3</sub>	0.78	10.12	19.75	3.91
MA <sub>99.75</sub> (B <sub>4</sub> PBF <sub>4</sub> ) <sub>0.25</sub> PbI <sub>3</sub>	0.89	10.48	19.45	3.85
MA <sub>99.25</sub> (B <sub>4</sub> PBF <sub>4</sub> ) <sub>0.75</sub> PbI <sub>3</sub>	0.80	10.92	19.68	3.45
MA <sub>98.5</sub> (B <sub>4</sub> PBF <sub>4</sub> ) <sub>1.5</sub> PbI <sub>3</sub>	0.78	10.12	21.98	3.95



**Figura 52.** Curva J-V de dispositivos fotovoltaicos utilizando HI para disolver solución precursora.

### 5.3 Yoduro de metilamonio (MAI) purificado

Para fabricar dispositivos fotovoltaicos, se deben manejar una serie de precauciones del reactivo durante la manipulación o procesamiento. Lo ideal para manipular materiales sensibles al aire son dentro de una atmósfera controlada. Al utilizar directamente el reactivo de la botella stock, se tiene que sellar de manera inmediata. Se sabe que cualquier contaminación restará valor al producto final. El reactivo MAI con un (99.99%) de pureza por un manejo inadecuado fue contaminado como se muestra en la figura siguiente, paso de un sólido blanco a un sólido café. La ruta estándar para sintetizar MAI es mezclando una solución de etanol o metanol con ácido yodhídrico (HI). Para una mayor purificación y recristalización, se utiliza una cantidad considerable de disolventes como el éter etílico.<sup>90</sup> Por cual en este apartado se purifico el MAI contaminado con éter etílico en sonicación, seguido etanol absoluto y finalmente se recristalizo con éter anhidro; como se muestra en la figura 53.

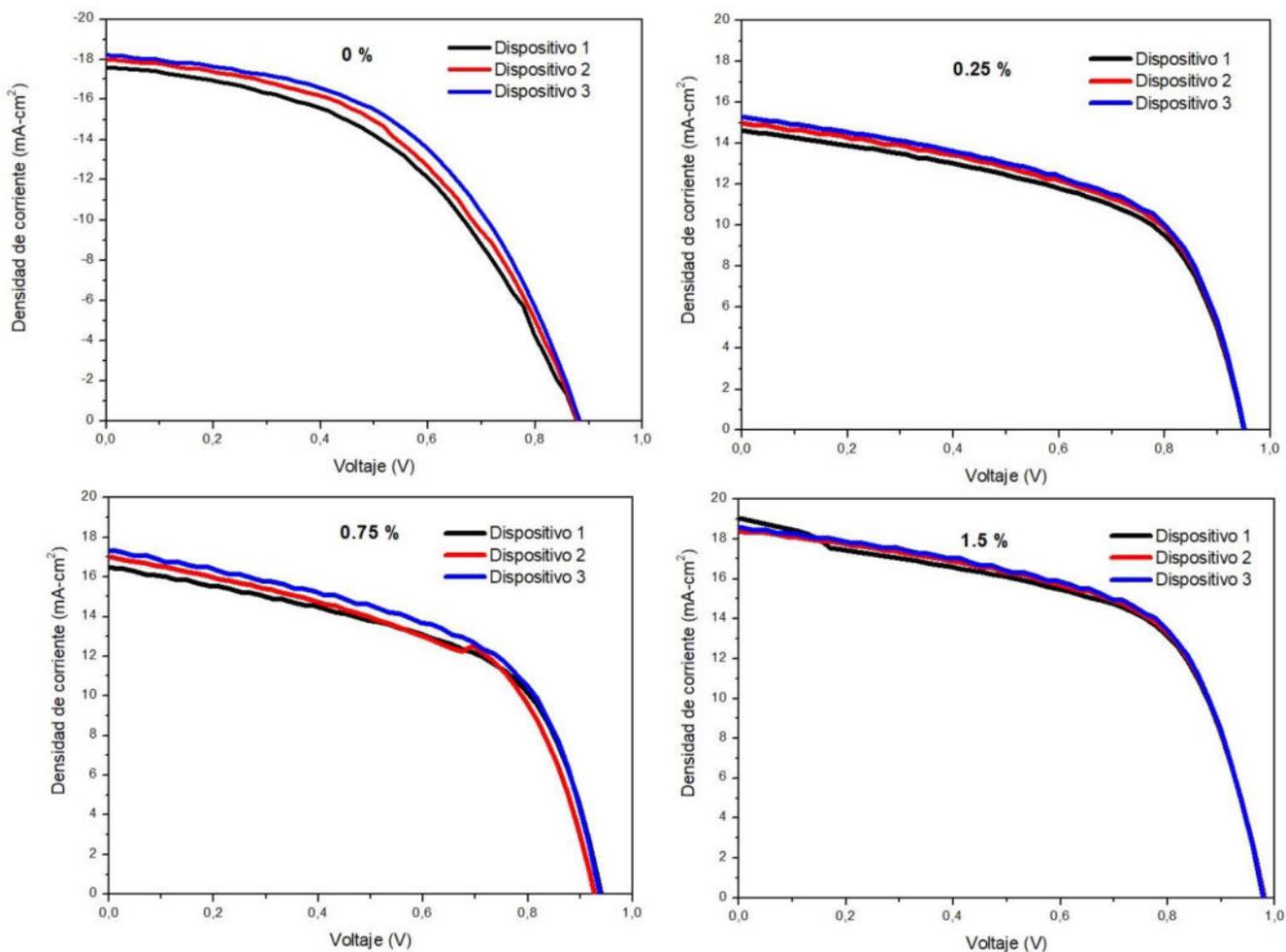


**Figura 53.** Ruta de purificación de MAI, el primer lote de reactivo MAI, después de un tiempo se contamina, por lo cual se purifico.

Debido a la alta pureza de MAI (99.99 %), su solubilidad se reduce, esta solubilidad reducida se debe a la eliminación de trazas de ácido yodhídrico (HI) utilizado durante la síntesis y purificación del material. Como lo menciona *Ossila*, esta solubilidad tiene un impacto en la eficiencia como se está presentado en esta sección.<sup>87,98,99,100</sup> Se cree que contaminación seguida de su purificación redujo su pureza ya que la solubilidad de MAI fue inmediata en la solución precursora de la perovskita. Este MAI utilizado para la deposición en las películas MAPbI<sub>3</sub> prístina y MAPbI<sub>3</sub> con B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>.

**Tabla 15.** Eficiencias de conversión con MAI purificado.

MAPbI <sub>3</sub>	Voc (V)	Jsc (MA-cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
Dispositivo 1	0.67	22.45	31.38	4.77
Dispositivo 2	0.68	18.20	34.54	4.27
Dispositivo 3	0.68	16.97	35.97	4.15
MA <sub>99.75</sub> (B <sub>4</sub> PBF <sub>4</sub> ) <sub>0.25</sub> PbI <sub>3</sub>	Voc (V)	Jsc (MA-cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
Dispositivo 1	0.80	18.20	15.03	4.62
Dispositivo 2	0.73	21.96	29.84	4.79
Dispositivo 3	0.70	18.67	32.23	4.23
MA <sub>99.25</sub> (B <sub>4</sub> PBF <sub>4</sub> ) <sub>0.75</sub> PbI <sub>3</sub>	Voc (V)	Jsc (MA-cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
Dispositivo 1	0.78	13.05	41.76	4.27
Dispositivo 2	0.78	12.32	41.99	4.18
Dispositivo 3	0.80	11.57	44.56	4.15
MA <sub>98.5</sub> (B <sub>4</sub> PBF <sub>4</sub> ) <sub>1.5</sub> PbI <sub>3</sub>	Voc (V)	Jsc (MA-cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
Dispositivo 1	0.70	20.17	31.48	6.73
Dispositivo 2	0.76	18.41	30.63	6.68
Dispositivo 3	0.77	18.54	29.39	6.54



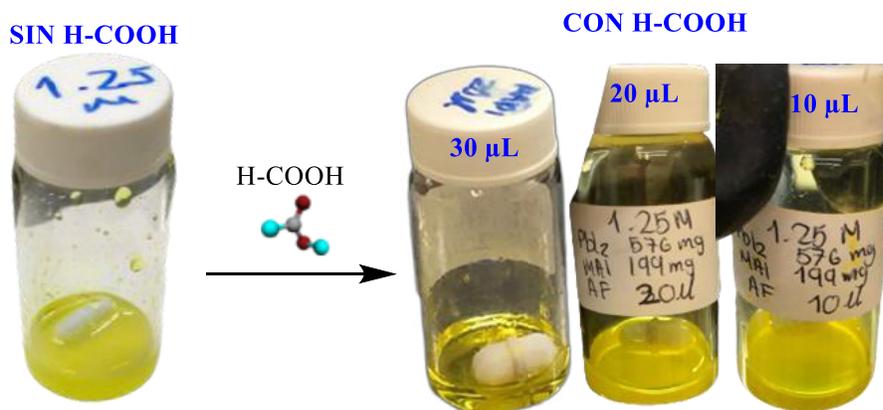
**Figura 54.** Curva J-V de dispositivos fotovoltaicos con MAPbI<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub> (fabricados con primer lote de reactivo MAI).

En general, las eficiencias obtenidas no fueron las mejores, aunque la corriente de corto circuito (J<sub>sc</sub>) aumento, en comparación a los métodos mostrados anteriormente, la eficiencia no aumenta, sino que queda en un valor constante de alrededor del 4 % la curva J-V se presenta en la figura 54, los dispositivos MAPbI<sub>3</sub> prístina y con aditivo. Esto se resume en la tabla 15. Es rescatable que los valores de eficiencia no varían mucho tomando en cuenta la aplicación del aditivo B<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>.

#### 5.4 Adición de ácido fórmico (H-COOH)

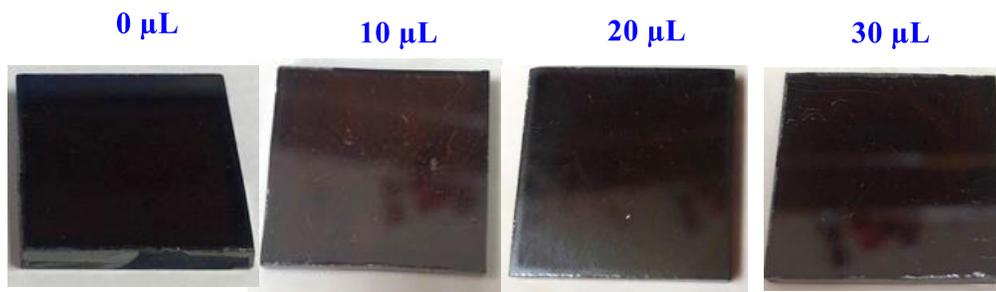
Recientemente un grupo de investigación *Snaith et al*, descubrieron que el ácido fórmico (H-COOH) era formado por un subproducto entre la descomposición de los disolventes DMF y GB; dichos solventes son utilizados ampliamente en la solución precursora de la perovskita. Esta descomposición ocurre durante el proceso de recristalización de MAPbI<sub>3</sub>. Mencionan que H-COOH puede llegar a reducir el tamaño coloidal de la solución precursora lo que se reduce a un cristal de alta calidad.<sup>101</sup> Esto es confirmado por *Meng et al*, logro reducir el tamaño coloidal en la solución precursora. Lo que llevo a una deposición más uniforme de la película de la perovskita, mejorando su eficiencia.<sup>102</sup>

Las investigaciones anteriores sobre la solubilidad de MAI, no se consideraron confiables, debido a que no se obtuvieron las eficiencias deseables. Por lo cual en este apartado se adiciono H-COOH a la solución precursora de MAPbI<sub>3</sub> estándar, el H-COOH se adiciono en 10  $\mu$ L, 20  $\mu$ L y 30  $\mu$ L (figura 55). En la figura se muestra la solución sin H-COOH y con H-COOH a los 10  $\mu$ L y 20  $\mu$ L no hubo un cambio aparente en la turbidez de la solución. En cambio, al adicionar 30  $\mu$ L de H-COOH se obtuvo la solución deseable con el mismo aspecto que se estuvo obteniendo al inicio de este proyecto.



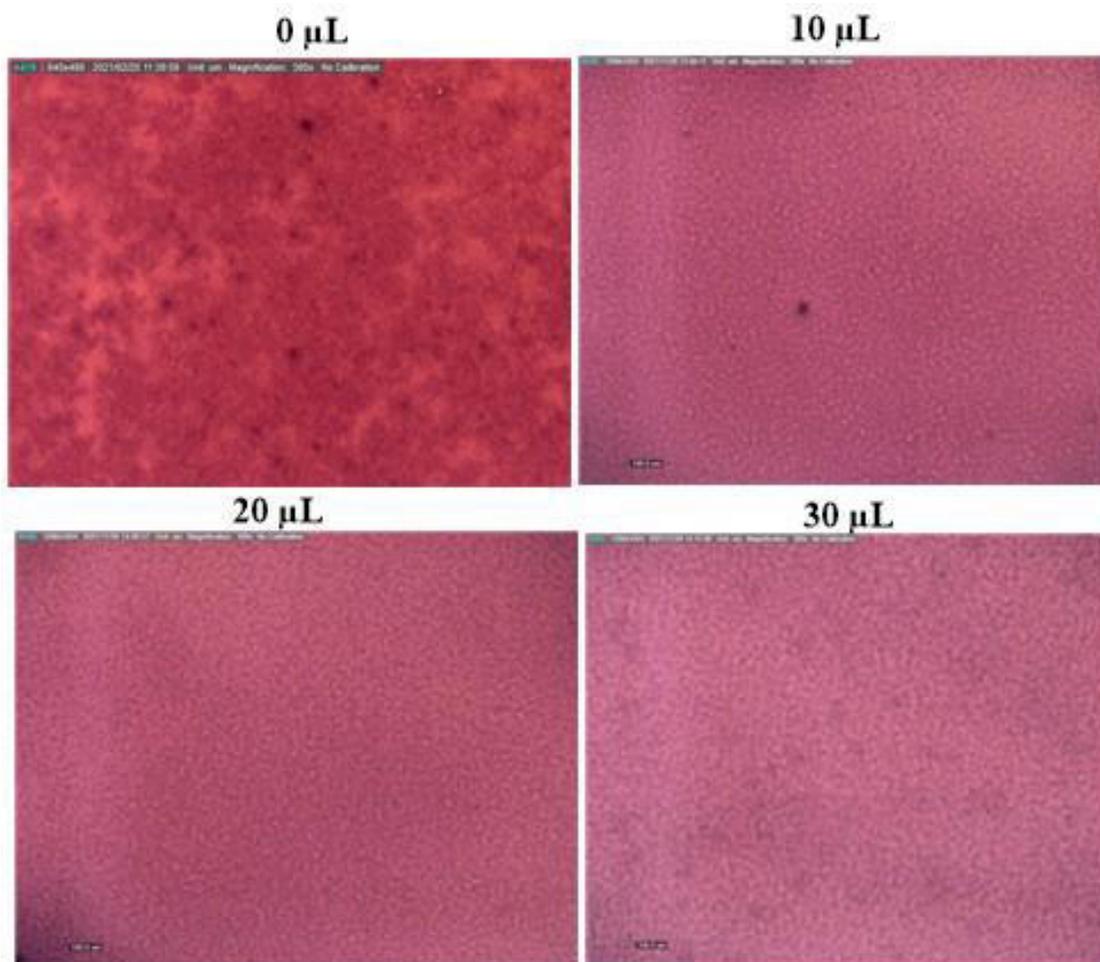
**Figura 55.** Solución precursora MAPbI<sub>3</sub>-H-COOH, la solución MAPbI<sub>3</sub> sin H-COOH se muestra con aspecto turbio y amarillento. Al adicionar H-COOH en 10  $\mu$ L, 20  $\mu$ L no parece haber un cambio significativo, al contrario, la solución precursora a los 30  $\mu$ L de H-COOH cambia drásticamente.

El aspecto de las películas con solución turbia tiene aspecto oscuro, opacas y rugosas; en cambio las películas con menos ácido fórmico se ven delgadas y menos oscuras. Para las películas con 30  $\mu\text{L}$ , las películas presentan mejor aspecto oscuras, brillosas y no rugosas.



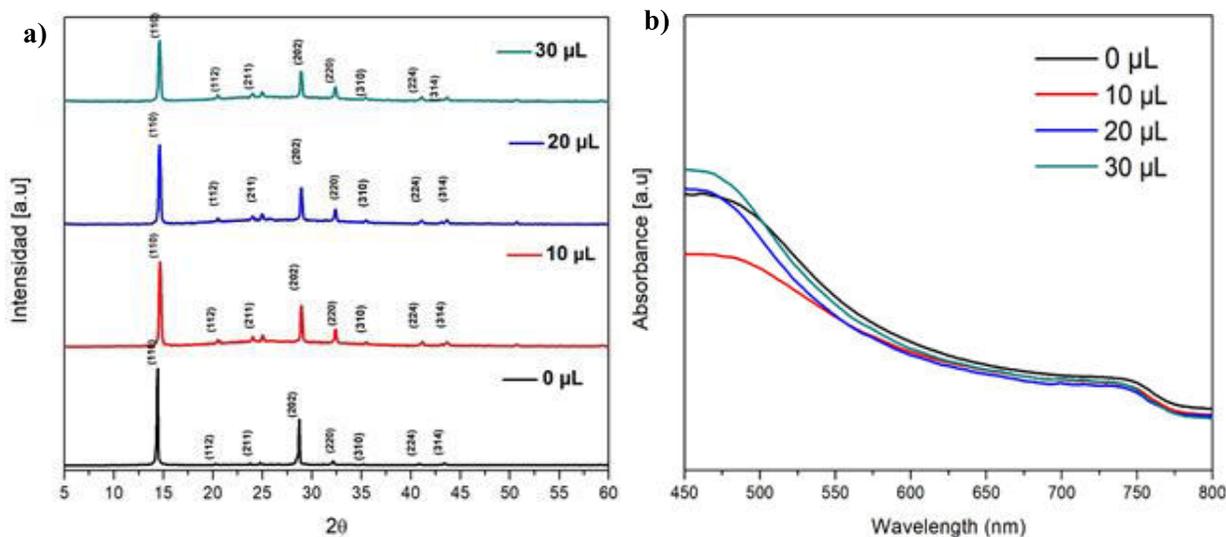
**Figura 56.** Películas  $\text{MAPbI}_3$  sin  $\text{H-COOH}$  y con  $\text{H-COOH}$  a 10  $\mu\text{L}$  y 20  $\mu\text{L}$  las películas muestra aspecto más claro, para 30  $\mu\text{L}$  película con aspectos oscuro, brillosas y sin rugosidad.

Las películas fueron analizadas por microscopía óptica en una magnificación de 300x (figura 56). Inicialmente las micrográficas para la película fabricada por el precursor de perovskita sin  $\text{H-COOH}$  se muestran sitios de nucleación (sitios formados en la superficie del sustrato) con aspecto más grande. En cambio, con las películas con 10  $\mu\text{L}$  y 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H-COOH}$ ; se forman núcleos más pequeños. Para la concentración de 30  $\mu\text{L}$  de  $\text{H-COOH}$  estos sitios de nucleación también son pequeños y cubren todo el sustrato de la película, en comparación con la película sin  $\text{H-COOH}$ . Estos resultados demuestran que el precursor de perovskita con tamaño coloidal más pequeño da como resultado sitios de nucleación más densos, lo que lleva a una mayor tasa de crecimiento para formar una película integrada para cubrir todo el sustrato.<sup>102</sup> A diferencia de la solución precursora con tamaño coloidal mayor se observa sitios de nucleación dispersos (las partes más claras de la micrografía no son sitios de nucleación). Por lo que se deduce que el tamaño coloidal en la solución precursora juega un papel importante en el proceso de cristalización que a su vez determina la tasa de crecimiento y la calidad de las películas de las perovskita.<sup>102</sup>



**Figura 57.** Micrografías magnificación 300x de las películas MAPbI<sub>3</sub> depositadas a partir de las soluciones precursoras con ácido fórmico 10 μL, 20 μL, 30 μL.

Además de analizar su morfología se ha investigado la cristalinidad y la absorción de la luz de las películas obtenidas (figura 57). A pesar de la reducción aparente del tamaño coloidal mediante la adición de H-COOH, en los difractómetros de la figura muestran un efecto insignificante sobre la cristalinidad, como lo mencionan *Meng et al*, en su investigación dicho efecto sobre su cristalinidad puede deberse a que existe un equilibrio entre su cristalinidad y la calidad de la cristalización. La adición de H-COOH no ha modificado ningún cambio en el pico XRD característico de MAPbI<sub>3</sub> (figura 58a) y en su espectro de absorción en ~752 nm (figura 58b).



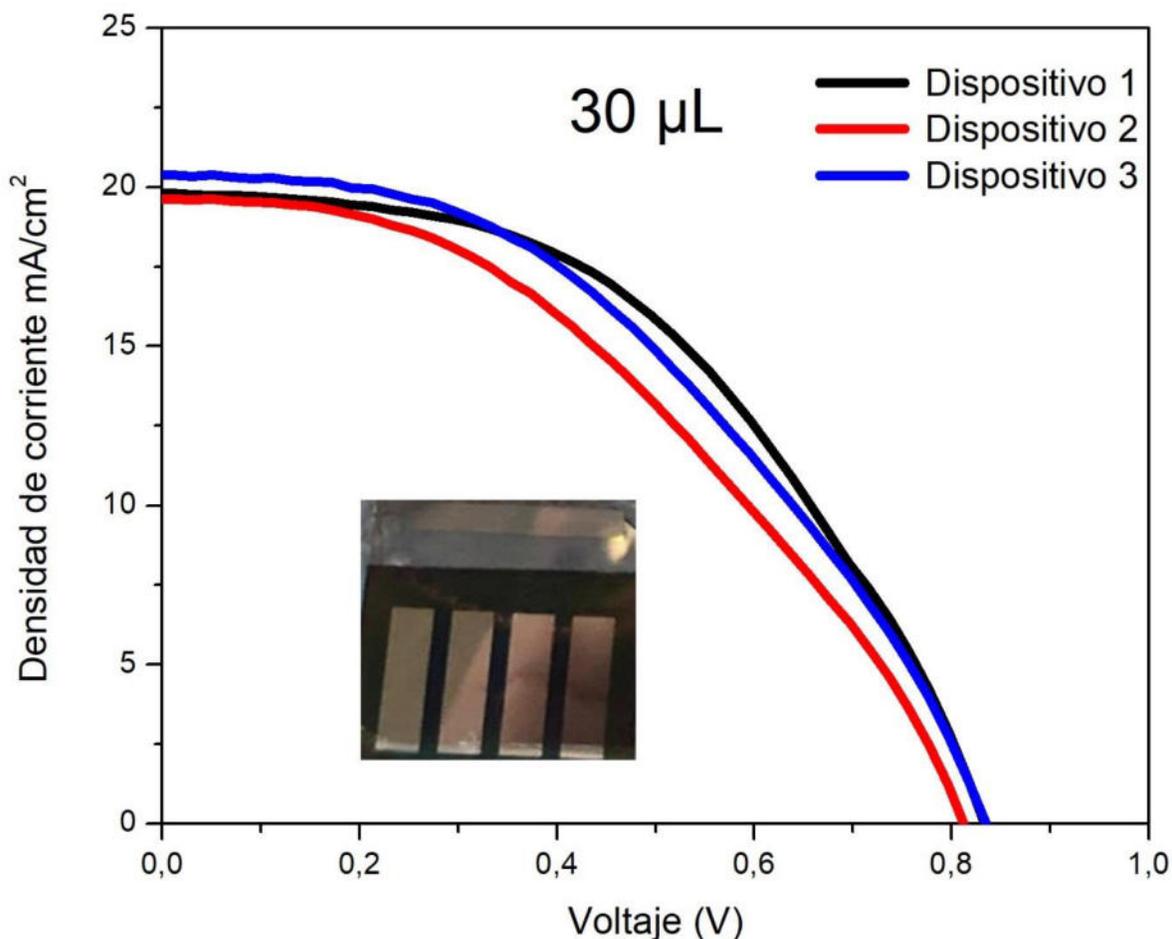
**Figura 58.** A) Difractograma de películas MAPbI<sub>3</sub> depositadas a partir de las diferentes cantidades de ácido fórmico en la solución precursora. B) Espectro UV-Vis películas MAPbI<sub>3</sub>-HCOOH.

A continuación, se presentan los parámetros fotovoltaicos de las celdas solares de perovskita añadiendo a la solución precursora 30 μL de H-COOH que fue la concentración en donde se obtuvo una mejor solubilidad. Los dispositivos fueron fabricados con la siguiente estructura FTO/TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD/Ag.

**Tabla 16.** Parámetros de desempeño fotovoltaico de los dispositivos con H-COOH/30 μl

Dispositivo fotovoltaico 30 μl	Voc (V)	Jsc (mA- cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
Dispositivo 1	0.85	-19.49	46.83	7.76
Dispositivo 2	0.83	-19.77	48.25	7.95
Dispositivo 3	0.83	-20.35	43.83	7.45

En la figura 59, se muestran las curvas J-V donde aumenta la eficiencia significativamente de un 4 % a un 7 %, por lo que se deduce que la turbidez de la solución precursora juega un papel muy importante en la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos. El dispositivo con mejor desempeño fue de PCE= 7.95 %, Voc= 0.83 V, Jsc= -19.77 mA-cm<sup>2</sup>, FF= 48.25 % (tabla 16). Comparado con las eficiencias reportadas al inicio de este proyecto (PCE=14 %, Voc= 0.96 V, Jsc= -22.1 mA-cm<sup>2</sup>, FF= 66 %) y lo reportado en la literatura las eficiencias de este tipo de celdas con la misma arquitectura son de ~18 %.<sup>103</sup>



**Figura 59.** Curva J-V de dispositivo fotovoltaico  $\text{MAPbI}_3\text{-H-COOH}$  con eficiencias promedio de 7 %.

Los dispositivos adicionando H-COOH mostraron mejoras significativas en comparación con los dispositivos fabricados sin H-COOH, sin embargo, las eficiencias obtenidas aun no son las deseables. Dichas eficiencias se ven fuertemente afectadas por el FF, pues se observan valores muy por lo debajo de los primeros dispositivos fabricados en este proyecto, ya que lo mayor fue de 48.25 % mientras que los resultados previos fueron de 66 %. En cuanto a su  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$ , se aprecian cambios considerables en los rangos. Sin embargo, no es posible realizar conclusiones detalladas con la información obtenida, pues presentan valores no tan alejados a lo reportado al inicio de este proyecto. Se cree que una de las principales causas de las bajas eficiencias es el contacto entre capas, también al incorporar H-



COOH se tienen que ajustar parámetros en la fabricación de los dispositivos como tiempo de agitación, temperatura, recocido, velocidad y tiempo de rotación.

## CAPITULO V: CONCLUSIONES

En este proyecto se presentó un nuevo líquido iónico formado por el catión tetrabutil fosfonio y un anión hidrófobo el tetrafluoroborato que fue utilizado para estabilizar las películas delgadas de  $\text{MAPbI}_3$ , fue sintetizado y caracterizado de forma exitosa. Las películas de perovskita  $\text{MAPbI}_3\text{-B}_4\text{PBF}_4$  presentaron propiedades ópticas de un espectro de absorción  $\sim 750$  nm, obteniendo un band gap óptico  $\sim 1.6$  eV que se encuentra dentro del rango de los dispositivos de perovskita. Así mismo el estudio de sus propiedades estructurales revelan la formación de una estructura cristalina tetragonal. Para las películas con aditivo exhiben una fase 2D/3D esto se debe a la incorporación de una molécula voluminosa dentro de perovskitas 3D. En sus propiedades morfológicas se observa que el aditivo promovió superficies más homogéneas en las películas delgadas  $\text{MAPbI}_3$ . En resumen, sus propiedades ópticas, estructurales y morfológicas muestran propiedades deseadas para ser utilizadas como materiales fotoabsorbentes en celdas solares de perovskita. Esto de acuerdo con lo observado y reportado por diversos autores como *Miyasaka et al*, *Mitzi et al* entre otros.

Se logró documentar periódicamente la estabilidad a largo plazo de las películas delgadas con aditivo. Se encontró que las películas dopadas en condiciones ambientales con HR presentan una estabilidad por tiempos mayores a 162 h, que es donde se comenzó a degradar las películas no dopadas. Cabe destacar que el mejor porcentaje (1.5 %) de dopaje presentó resultados prometedores ante la inestabilidad a las 800 h, después de las cuales no se presentó ningún tipo de degradación. El proceso de ingeniería de aditivo mejoro significativamente la calidad de las películas presentando resultados prometedores de estabilidad frente a la humedad.

Los dispositivos fotovoltaicos  $\text{MAPbI}_3$  estándar fueron fabricados de forma exitosa obteniendo eficiencia de  $\text{PCE}=14$  %,  $\text{Voc}= 0.96$  V,  $\text{Jsc}= -22.1$  mA-cm<sup>2</sup>, es importante



mencionar que dicha eficiencia se vio afectada por la insolubilidad de MAI en la solución precursora  $\text{PbI}_2$ -MAI. Las eficiencias de  $\text{MAPbI}_3$  obtenidas a partir de este punto fueron de un promedio del 4 % ( $\text{PCE} = 4.77$ ,  $\text{Voc} = 0.80$  V  $\text{Jsc} = 22.45$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^2$  y  $\text{FF} = 31.38$  %). Es rescatable que al incorporar el aditivo en concentraciones de 0.25 % y 0.75 %  $\text{Voc}$  y  $\text{FF}$  aumento ( $\text{Voc} = 0.80$  V y  $\text{FF} = 41.76$  %). Al incrementar la concentración del aditivo a 1.5 % aumento su eficiencia  $\text{PCE} = 6.73$  %,  $\text{Voc} =$ ,  $\text{Jsc} =$  y  $\text{FF} = 32.48$  %. Considerando que la eficiencia de  $\text{MAPbI}_3$  estándar es muy baja, por lo cual, al adicionar el aditivo en la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos, se piensa que los resultados preliminares que se reportan son bastante promisorios.

Por lo anterior se realizó a la par un estudio previo de solubilidad del MAI, la investigación más prometedor hasta ahora para obtener una solución precursora óptima de  $\text{MAPbI}_3$ , fue la adición de  $\text{H-COOH}$  disminuyendo partículas coloidales en la solución precursora, lo cual ayudo en la mejora de la eficiencia del dispositivo estándar ( $\text{PCE} = 7.95$  %,  $\text{Voc} = 0.83$  V,  $\text{Jsc} = -19.77$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^2$ ,  $\text{FF} = 48.25$  %).

Por lo anterior, se propone como trabajo a futuro realizar un estudio más amplio de la incorporación de  $\text{H-COOH}$  en la solución precursora de la perovskita, se propone investigar a detalle las condiciones de los parámetros de la síntesis de la película delgada de perovskita.



## CAPITULO VI: REFERENCIAS

1. Shi T, Yin WJ, Hong F, Zhu K, Yan Y. Unipolar self-doping behavior in perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ . *Appl Phys Lett*. 2015;106(10). doi:10.1063/1.4914544
2. Olaleru SA, Kirui JK, Wamwangi D, Roro KT, Mwakikunga B. Perovskite solar cells : The new epoch in photovoltaics. *Sol Energy*. 2020;196(July 2019):295-309. doi:10.1016/j.solener.2019.12.025
3. Ishaque K, Salam Z, Taheri H. Simple, fast and accurate two-diode model for photovoltaic modules. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2011;95(2):586-594. doi:10.1016/j.solmat.2010.09.023
4. Greaves TL, Drummond CJ. ChemInform Abstract: Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *ChemInform*. 2008;39(18):206-237. doi:10.1002/chin.200818249
5. Bonhôte P, Dias A-P, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K, Grätzel M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts <sup>†</sup>. *Inorg Chem*. 1996;35(5):1168-1178. doi:10.1021/ic951325x
6. Zakeeruddin SM, Grätzel M. Solvent-free ionic liquid electrolytes for mesoscopic dye-sensitized solar cells. *Adv Funct Mater*. 2009;19(14):2187-2202. doi:10.1002/adfm.200900390
7. Shahiduzzaman M, Yamamoto K, Furumoto Y, Kuwabara T, Takahashi K, Taima T. Ionic liquid-assisted growth of methylammonium lead iodide spherical nanoparticles by a simple spin-coating method and photovoltaic properties of perovskite solar cells. *RSC Adv*. 2015;5(95):77495-77500. doi:10.1039/c5ra08102e
8. Sun C, Xue Q, Hu Z, et al. Phosphonium Halides as Both Processing Additives and Interfacial Modifiers for High Performance Planar-Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Small*. 2015;11(27):3344-3350. doi:10.1002/smll.201403344
9. Hu Z, Zheng N, Dong S, et al. Phosphonium conjugated polyelectrolytes as interface materials for efficient polymer solar cells. *Org Electron*. 2018;57:151-157. doi:10.1016/j.orgel.2018.03.006
10. Li M, Zhao C, Wang ZK, et al. Interface Modification by Ionic Liquid: A Promising Candidate for Indoor Light Harvesting and Stability Improvement of Planar Perovskite Solar Cells. *Adv Energy Mater*. 2018;8(24):1-8. doi:10.1002/aenm.201801509
11. Grancini G, Roldán-Carmona C, Zimmermann I, et al. One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering. *Nat Commun*. 2017;8:15684. doi:10.1038/ncomms15684
12. Stockmann TJ, Guterman R, Ragona PJ, Ding Z. Trends in Hydrophilicity/Lipophilicity of Phosphonium Ionic Liquids As Determined by Ion-Transfer Electrochemistry. *Langmuir*. 2016;32(49):12966-12974. doi:10.1021/acs.langmuir.6b03031



13. Li W, Wang Z, Deschler F, Gao S, Friend RH, Cheetham AK. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic-inorganic perovskites. *Nat Rev Mater.* 2017;2(3). doi:10.1038/natrevmats.2016.99
14. Jung HS, Park N. Perovskite Solar Cells : From Materials to Devices. *Rev Mater views.* 2015;(1):10-25. doi:10.1002/sml.201402767
15. Dieter W. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur /CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> a Pb (II) (-System with Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforsch B.* 1978;33(12):1443-1445. <https://www.degruyter.com/view/journals/znb/33/12/article-p1443.xml>
16. Kim H, Lee C, Im J, et al. Lead iodide perovskite sensitized All-solid-State submicron Thin Film Mesoscopic Solar cell with Efficiency Exceeding 9 %. *Sci Rep.* Published online 2012:1-7. doi:10.1038/srep00591
17. Seok S II, Grätzel M, Park NG. Methodologies toward Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Small.* 2018;14(20):1-17. doi:10.1002/sml.201704177
18. Saparov B, Mitzi DB. Organic – Inorganic Perovskites : Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem Rev.* Published online 2016:4558-4596. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00715
19. Singh V V., Nigam AK, Batra A, Boopathi M, Singh B, Vijayaraghavan R. Applications of Ionic Liquids in Electrochemical Sensors and Biosensors. *Int J Electrochem.* 2012;2012(Figure 1):1-19. doi:10.1155/2012/165683
20. Castner EW, Wishart JF. Spotlight on ionic liquids. *J Chem Phys.* 2010;132(12). doi:10.1063/1.3373178
21. Masahito Zushi, Atsushi Suzuki, Tsuyoshi Akiyama and TO. Fabrication and Characterization of TiO<sub>2</sub> / CH<sub>3</sub> NH<sub>3</sub> Pbl<sub>3</sub> -based Photovoltaic Devices. *Dep Mater Univ Shiga Prefect.* Published online 2014:5-7. doi:10.1246/cl.140127
22. Miyasaka T, Graduate School of Engineering, ToinUniversity of Yokohama, Yokohama K. Perovskite Photovoltaics : Rare Functions of Organo Lead Halide in Solar Cells and Optoelectronic Devices. *Highlight Rev.* Published online 2015:720-729. doi:10.1246/cl.150175
23. Eze VO, Lei B, Mori T. Air-assisted flow and two-step spin-coating for highly efficient CH<sub>3</sub> NH<sub>3</sub> Pbl<sub>3</sub> perovskite solar cells. *Jpn J Appl Phys.* Published online 2016.
24. Yao Z, Wang W, Shen H, Zhang Y, Luo Q, Yin X. properties in meso-structured perovskite solar cells fabricated by two-step deposition CH<sub>3</sub> NH<sub>3</sub> Pbl<sub>3</sub> grain growth and interfacial properties in meso-structured perovskite solar cells fabricated by two-step deposition. *Sci Technol Adv Mater.* 2017;6996(March):0-1. doi:10.1080/14686996.2017.1298974
25. Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic. *J Am Chem Soc.* Published online 2009:6050-6051.
26. Rodrigues F, do Nascimento GM, Santos PS. Studies of ionic liquid solutions by soft X-ray absorption spectroscopy. *J Electron Spectros Relat Phenomena.* 2007;155(1-3):148-154. doi:10.1016/j.elspec.2006.12.010



27. Romero Salvador A. Líquidos Iónicos a Temperatura Ambiente : Un Nuevo. *Real Acad Ciencias Exactas, Físicas y Nat.* 2008;102:79-90.
28. He Q, Worku M, Xu L, et al. Surface passivation of perovskite thin films by phosphonium halides for efficient and stable solar cells. *J Mater Chem A.* 2020;8(4):2039-2046. doi:10.1039/c9ta12597c
29. Gonzalez-Juarez E, Valadez-Villalobos K, Garcia-Gutierrez DF, Garcia-Gutierrez DI, Roa AE, Sanchez E. Study on photovoltaic stability and performance by incorporating tetrabutyl phosphonium iodide into the active layer of a perovskite type photovoltaic cell. *RSC Adv.* 2020;10(52):31575-31585. doi:10.1039/d0ra04630b
30. Del Sesto RE, Corley C, Robertson A, Wilkes JS. Tetraalkylphosphonium-based ionic liquids. *J Organomet Chem.* 2005;690(10):2536-2542. doi:10.1016/j.jorganchem.2004.09.060
31. Sowmiah S, Srinivasadesikan V, Tseng MC, Chu YH. *On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids.* Vol 14.; 2009. doi:10.3390/molecules14093780
32. Ullah Z, Azmi Bustam M, Man Z, Khan AS. Phosphonium-based ionic liquids and their application in separation of dye from aqueous solution. *ARPN J Eng Appl Sci.* 2016;11(3):1653-1659.
33. Almeida HFD, Lopes-Da-Silva JA, Freire MG, Coutinho JAP. Surface tension and refractive index of pure and water-saturated tetradecyltrihexylphosphonium-based ionic liquids. *J Chem Thermodyn.* 2013;57:372-379. doi:10.1016/j.jct.2012.09.004
34. Ziyada AK, Bustam MA, Murugesan T, Wilfred CD. Effect of sulfonate-based anions on the physicochemical properties of 1-alkyl-3-propanenitrile imidazolium ionic liquids. *New J Chem.* 2011;35(5):1111-1116. doi:10.1039/c0nj00950d
35. Fei Z, Zhao D, Pieraccini D, et al. Development of nitrile-functionalized ionic liquids for C-C coupling reactions: Implication of carbene and nanoparticle catalysts. *Organometallics.* 2007;26(7):1588-1598. doi:10.1021/om060950e
36. Fukumoto K, Ohno H. Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids. *Chem Commun.* 2006;(29):3081-3083. doi:10.1039/b606613e
37. Fuller J, Breda AC, Carlin RT. Ionic liquid-polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids. *J Electroanal Chem.* 1998;459(1):29-34. doi:10.1016/S0022-0728(98)00285-X
38. Im J, Kim H, Park N. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells : One-step versus two-step deposition of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells : One-step versus two-step deposition. *ALP Mater.* 2014;081510. doi:10.1063/1.4891275
39. Leguy AMA, Hu Y, Campoy-Quiles M, et al. Reversible hydration of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> in films, single crystals, and solar cells. *Chem Mater.* 2015;27(9):3397-3407. doi:10.1021/acs.chemmater.5b00660
40. Wang C, Zhang C, Huang Y, et al. Degradation behavior of planar heterojunction CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells. *Synth Met.* 2017;227:43-51.



doi:10.1016/j.synthmet.2017.02.022

41. Abdelmageed G, Jewell L, Hellier K, et al. Mechanisms for light induced degradation in MAPbI<sub>3</sub> perovskite thin films and solar cells. *Appl Phys Lett*. 2016;109(23). doi:10.1063/1.4967840
42. Bryant D, Aristidou N, Pont S, et al. Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*. 2016;9(5):1655-1660. doi:10.1039/c6ee00409a
43. Manser JS, Saidaminov MI, Christians JA, Bakr OM, Kamat P V. Making and Breaking of Lead Halide Perovskites. *Acc Chem Res*. 2016;49(2):330-338. doi:10.1021/acs.accounts.5b00455
44. Frost JM, Butler KT, Brivio F, Hendon CH, Van Schilfgaarde M, Walsh A. Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells. *Nano Lett*. 2014;14(5):2584-2590. doi:10.1021/nl500390f
45. Niu G, Guo X, Wang L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *J Mater Chem A*. 2015;3(17):8970-8980. doi:10.1039/c4ta04994b
46. Zhang F, Kim DH, Zhu K. 3D/2D multidimensional perovskites: Balance of high performance and stability for perovskite solar cells. *Curr Opin Electrochem*. 2018;11:105-113. doi:10.1016/j.coelec.2018.10.001
47. Zhang F, Zhu K. Additive Engineering for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Adv Energy Mater*. 2020;10(13):1-26. doi:10.1002/aenm.201902579
48. Smith IC, Hoke ET, Solis-Ibarra D, McGehee MD, Karunadasa HI. A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability. *Angew Chemie - Int Ed*. 2014;53(42):11232-11235. doi:10.1002/anie.201406466
49. Yang S, Wang Y, Liu P, Cheng YB, Zhao HJ, Yang HG. Functionalization of perovskite thin films with moisture-tolerant molecules. *Nat Energy*. 2016;1(2):1-7. doi:10.1038/NENERGY.2015.16
50. Yuan M, Quan LN, Comin R, et al. Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes. *Nat Nanotechnol*. 2016;11(10):872-877. doi:10.1038/nnano.2016.110
51. Zhang X, Ren X, Liu B, et al. Stable high efficiency two-dimensional perovskite solar cells via cesium doping. *Energy Environ Sci*. 2017;10(10):2095-2102. doi:10.1039/c7ee01145h
52. Bai Y, Xiao S, Hu C, et al. Dimensional Engineering of a Graded 3D–2D Halide Perovskite Interface Enables Ultrahigh Voc Enhanced Stability in the p-i-n Photovoltaics. *Adv Energy Mater*. 2017;7(20):1-8. doi:10.1002/aenm.201701038
53. Li T, Pan Y, Wang Z, Xia Y, Chen Y, Huang W. Additive engineering for highly efficient organic-inorganic halide perovskite solar cells: Recent advances and perspectives. *J Mater Chem A*. 2017;5(25):12602-12652. doi:10.1039/c7ta01798g
54. Chen P, Zhang Y, Du J, Wang Y, Zhang X, Liu Y. Global Control of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Formation with Multifunctional Ionic Liquid for Perovskite Hybrid Photovoltaics. *J Phys Chem C*. 2018;122(20):10699-10705. doi:10.1021/acs.jpcc.8b01026
55. Zhou X, Wang Y, Li C, Wu T. Doping amino-functionalized ionic liquid in perovskite crystal



- for enhancing performances of hole-conductor free solar cells with carbon electrode. *Chem Eng J.* 2019;372:46-52. doi:10.1016/j.cej.2019.04.099
56. Varma RS, Namboodiri V V. An expeditious solvent-free route to ionic liquids using microwaves. *Chem Commun.* 2001;(7):643-644. doi:10.1039/b101375k
  57. Yarie M, Zolfigol MA, Saeidi-Rad M. Tributyl(3-sulfopropyl)phosphonium hydrogen sulfate (TBSPHS) as a novel task-specific phosphonium ionic liquid: A robust catalyst for the synthesis of 1,5-dihydro-2H-pyrrol-2-ones. *J Mol Liq.* 2018;249:144-152. doi:10.1016/j.molliq.2017.11.017
  58. Shen X, Feng S. Supramolecular assembly of ionic liquid induced by UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>: A strategy for selective extraction-precipitation. *Radiochim Acta.* 2020;108(10):757-767. doi:10.1515/ract-2020-0038
  59. Wang S, Li Z, Zhang Y, et al. Water-Soluble Triazolium Ionic-Liquid-Induced Surface Self-Assembly to Enhance the Stability and Efficiency of Perovskite Solar Cells. 2019;1900417:1-11. doi:10.1002/adfm.201900417
  60. Kim J, Yun JS, Wen X, et al. Nucleation and Growth Control of HC ( NH<sub>2</sub> )<sub>2</sub> PbI<sub>3</sub> for Planar Perovskite Solar Cell. Published online 2016. doi:10.1021/acs.jpcc.6b02443
  61. Hwang I, Jeong I, Lee J, Ko MJ, Yong K. Enhancing Stability of Perovskite Solar Cells to Moisture by the Facile Hydrophobic Passivation. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2015;7(31):17330-17336. doi:10.1021/acsami.5b04490
  62. Chaudhary B, Kulkarni A, Jena AK, et al. Poly(4-Vinylpyridine)-Based Interfacial Passivation to Enhance Voltage and Moisture Stability of Lead Halide Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem.* 2017;10(11):2473-2479. doi:10.1002/cssc.201700271
  63. Wu WQ, Yang Z, Rudd PN, et al. Bilateral alkylamine for suppressing charge recombination and improving stability in blade-coated perovskite solar cells. *Sci Adv.* 2019;5(3):1-10. doi:10.1126/sciadv.aav8925
  64. Nikoofar K, Peyrovebaghi SS. 1-Butyl-2-methylpyridinium iodide ([BMPPY]I): novel ionic liquid for the synthesis of 6-hydroxy-6-(1H-indol-3-yl)indolo[2,1-b]quinazolin-12(6H)-ones under green solvent-free conditions. *Res Chem Intermed.* 2019;45(9):4287-4298. doi:10.1007/s11164-019-03831-2
  65. Zhao H, Yu Y, Li Z, et al. Linear polymeric ionic liquids as phase-transporters for both cationic and anionic dyes with synergic effects. *Polym Chem.* 2015;6(39):7060-7068. doi:10.1039/c5py01123j
  66. Thuy T, Phung N. Defect Chemistry in Halide Perovskites. Published online 2020.
  67. The Basics of UV-Vis Spectrophotometry.
  68. Goetz KP, Taylor AD, Paulus F, Vaynzof Y. Shining Light on the Photoluminescence Properties of Metal Halide Perovskites. Published online 2020. doi:10.1002/adfm.201910004
  69. Infrared Spectroscopy The.
  70. Pérez-Gutiérrez E, Maldonado-Rivera J-L. Fuente alterna de energía renovable: Celdas



solares orgánicas. *Entreciencias Diálogos en la Soc del Conoc.* 2016;1(1):19-29.  
doi:10.21933/j.edsc.2013.001.006

71. Tauc T, Kubelka P, Munk F, Information S, Tauc T. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV – Vis Spectra. Published online 2018:8-11. doi:10.1021/acs.jpcllett.8b02892
72. Govardhana Rao S, Madhu Mohan T, Vijaya Krishna T, Narendra K, Subba Rao B. Thermophysical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and N-methyl-2-pyrrolidinone as a function of temperature. *J Mol Liq.* 2015;211:1009-1017. doi:10.1016/j.molliq.2015.08.019
73. Li Z, Liu N, Yao Y, Chen S, Wang H, Wang H. Thermal behavior of cellulose diacetate melt using ionic liquids as plasticizers. *RSC Adv.* 2015;5(2):901-907. doi:10.1039/c4ra10618k
74. Saihara K, Yoshimura Y, Fujimoto H, Shimizu A. Detrimental effect of glass sample tubes on investigations of BF<sub>4</sub>--based room temperature ionic liquid-water mixtures. *J Mol Liq.* 2016;219:493-496. doi:10.1016/j.molliq.2016.03.036
75. Kleekajai S, Jiang F, Stavola M, et al. Concentration and penetration depth of H introduced into crystalline Si by hydrogenation methods used to fabricate solar cells Concentration and penetration depth of H introduced into crystalline Si by hydrogenation methods used to fabricate solar cells. *J Appl Phys.* 2015;093517(2006). doi:10.1063/1.2363684
76. Methawee Nukunudompanich, a Gekko Budiutamaa, Kazuma Suzukia KH and MI. Dominant effect of grain size of MAPbI<sub>3</sub> perovskite controlled by surface roughness of TiO<sub>2</sub> on performance of perovskite solar cells dReceived. *CrystEngComm.* Published online 2020. doi:10.1039/D0CE00169D
77. Wei Y, Chu H, Tian Y, et al. Reverse-Graded 2D Ruddlesden–Popper Perovskites for Efficient Air-Stable Solar Cells. *Adv Energy Mater.* 2019;9(21):1-9. doi:10.1002/aenm.201900612
78. Mao L, Ke W, Pedesseau L, et al. Hybrid Dion-Jacobson 2D Lead Iodide Perovskites. *J Am Chem Soc.* 2018;140(10):3775-3783. doi:10.1021/jacs.8b00542
79. Jeng JY, Chiang YF, Lee MH, et al. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells. *Adv Mater.* 2013;25(27):3727-3732. doi:10.1002/adma.201301327
80. Yan J, Qiu W, Wu G, Heremans P, Chen H. Recent progress in 2D/quasi-2D layered metal halide perovskites for solar cells. *J Mater Chem A.* Published online 2018:11063-11077. doi:10.1039/c8ta02288g
81. Cao Duyen H., Kanatzidis, Mercuri G, Hupp, Joseph T., Farha Omar K., stoumpos C. CDH. 2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications. *J Am Chem Soc.* 2015;2. doi:10.1021/jacs.5b03796
82. Zhang W, Lei X, Liu J, et al. Efficient Charge Collection Promoted by Interface Passivation Using Amino Acid Toward High Performance Perovskite Solar Cells. *Phys Status Solidi - Rapid Res Lett.* 2019;13(2):1-6. doi:10.1002/pssr.201800505
83. Liao Y, Liu H, Zhou W, et al. Highly Oriented Low-Dimensional Tin Halide Perovskites with Enhanced Stability and Photovoltaic Performance. *J Am Chem Soc.* 2017;139(19):6693-6699. doi:10.1021/jacs.7b01815



84. Ko HS, Lee JW, Park NG. 15.76% efficiency perovskite solar cells prepared under high relative humidity: Importance of Pbl<sub>2</sub> morphology in two-step deposition of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *J Mater Chem A*. 2015;3(16):8808-8815. doi:10.1039/c5ta00658a
85. Jin S, Wei Y, Rong B, et al. Improving perovskite solar cells photovoltaic performance using tetrabutylammonium salt as additive. *J Power Sources*. 2020;450(December 2019):227623. doi:10.1016/j.jpowsour.2019.227623
86. Tyona MD. A theoretical study on spin coating technique. *Adv Mater Res*. 2013;2(4):195-208. doi:10.12989/amr.2013.2.4.195
87. Cohen B El, Gamliel S, Etgar L. Parameters influencing the deposition of methylammonium lead halide iodide in hole conductor free perovskite-based solar cells. *APL Mater*. 2014;2(8):1-9. doi:10.1063/1.4885548
88. Stoumpos CC, Cao DH, Clark DJ, et al. Ruddlesden – Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors. *Chem Mater*. Published online 2016. doi:10.1021/acs.chemmater.6b00847
89. Galkowski K, Surrente A, Baranowski M, et al. Excitonic Properties of Low Bandgap Lead-Tin Halide Perovskites. *ACS Energy Lett*. Published online 2019. doi:10.1021/acseenergylett.8b02243
90. Mortan C, Hellmann T, Buchhorn M, et al. Preparation of methylammonium lead iodide (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) thin film perovskite solar cells by chemical vapor deposition using methylamine gas (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>) and hydrogen iodide gas. *Energy Sci Eng*. 2020;8(9):3165-3173. doi:10.1002/ese3.734
91. Wu CG, Chiang CH, Tseng ZL, Nazeeruddin MK, Hagfeldt A, Grätzel M. High efficiency stable inverted perovskite solar cells without current hysteresis. *Energy Environ Sci*. 2015;8(9):2725-2733. doi:10.1039/c5ee00645g
92. Levchuk I, Hou Y, Gruber M, et al. Deciphering the Role of Impurities in Methylammonium Iodide and Their Impact on the Performance of Perovskite Solar Cells. *Adv Mater Interfaces*. 2016;3(22):1-10. doi:10.1002/admi.201600593
93. Deposition S. A Critical Review on Crystal Growth Techniques for. :6-9.
94. Park N. Research Direction toward Scalable , Stable , and High Efficiency Perovskite Solar Cells. 2019;1903106:1-14. doi:10.1002/aenm.201903106
95. Liu S, Zhang D, Sheng Y, et al. Highly oriented MAPbI<sub>3</sub> crystals for efficient hole-conductor-free printable mesoscopic perovskite solar cells. *Fundam Res*. 2021;(September). doi:10.1016/j.fmre.2021.09.008
96. Ambient processed (110) preferred MAPbI<sub>3</sub> thin films for highly efficient perovskite solar cells\_ Enhanced Reader.pdf.
97. Noori L, Hoseinpour V, Shariatinia Z. Optimization of TiO<sub>2</sub> paste concentration employed as electron transport layers in fully ambient air processed perovskite solar cells with a low-cost architecture. *Ceram Int*. 2021;(September). doi:10.1016/j.ceramint.2021.09.107
98. Pérez-del-rey D, Forgács D, Hutter EM, et al. Strontium Insertion in Methylammonium Lead Iodide : Long Charge Carrier Lifetime and High Fill-Factor Solar Cells. Published online 2016.



doi:10.1002/adma.201603016

99. Jin Hyuck Heo<sup>1</sup>, Hye Ji Han<sup>1</sup>, Dasom Kim<sup>2</sup>, Tae Kyu Ahn<sup>2</sup> SHI, Received. 18.1 % hysteresis-less inverted CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> planar perovskite hybrid solar cells. *Energy Environ Energy Environ Sci Sci*. Published online 2015. doi:10.1039/C5EE00120J
100. Zhang W, Pathak S, Sakai N, et al. Enhanced optoelectronic quality of perovskite thin films with hypophosphorous acid for planar heterojunction solar cells. *Nat Commun*. 2015;6(May):1-9. doi:10.1038/ncomms10030
101. Mcmeekin DP, Wang Z, Rehman W, et al. Crystallization Kinetics and Morphology Control of Formamidinium – Cesium Mixed-Cation Lead Mixed-Halide Perovskite via Tunability of the Colloidal Precursor Solution. *Adv Mater*. Published online 2017. doi:10.1002/adma.201607039
102. Meng L, Wei Q, Yang Z, et al. Improved perovskite solar cell efficiency by tuning the colloidal size and free ion concentration in precursor solution using formic acid additive. *J Energy Chem*. 2020;41:43-51. doi:10.1016/j.jechem.2019.04.019
103. Elattar AM. Optimization of key parameters towards high performance perovskite solar cells. Published online 2020:20-23.