

# Celdas solares tipo perovskita y su estabilidad en el medio ambiente

Diana Fabiola García Gutiérrez, Diego González Quijano,  
Domingo Ixcóatl García Gutiérrez,  
Eduardo Sánchez Cervantes  
FCQ, FIME, UANL  
eduardo.sanchezcv@uanl.edu.mx

## **RESUMEN**

Entre de los materiales más destacados para fabricar celdas solares se encuentran las perovskitas formadas por haluros de plomo ( $\text{PbI}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ) combinados con metilamonio (MA). Si bien se pueden destacar las altas movilidades y los bajos índices de recombinación de los portadores de carga fotogenerados que presentan estos materiales, su alta absorción óptica en el espectro visible y su fácil procesamiento a bajas temperaturas ( $\leq 100^\circ\text{C}$ ); éstos materiales también presentan una pobre estabilidad ante la humedad del ambiente. Dado que la aportación debida a la interacción Pb-I se ve reflejada en un alto coeficiente de absorción y una alta movilidad de los portadores de carga, actualmente se trabaja en la síntesis de cationes alternativos de carácter hidrofóbico orgánicos e inorgánicos que favorezcan la estabilidad en condiciones de humedad ambiental de la perovskita, con la finalidad de aprovechar las enormes ventajas que ofrecen estos materiales en aplicaciones fotovoltaicas.

## **PALABRAS CLAVE**

Celdas solares, perovskita, estabilidad.

## **ABSTRACT**

The most common materials used for solar cells are the perovskites formed by lead halides ( $\text{PbI}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ) in combination with methylammonium (MA). These materials have high charge carrier mobilities, low recombination rates, high optical absorption into the visible spectra and are easily processable at low-temperatures ( $\leq 100^\circ\text{C}$ ). However, these materials are also unstable under ambient conditions, mainly due to humidity. Given that the Pb-I interactions are responsible of high absorption coefficients and high carrier mobilities, researchers are working in the synthesis of organic and inorganic hydrophobic alternative cations that promote stability at ambient conditions of the perovskite, in order to take advantage of the superior properties these materials display in photovoltaic applications.

## **KEYWORDS**

Perovskite solar cells, stability.

## INTRODUCCIÓN

El incremento en la demanda energética en el mundo está dando pie a que las fuentes de energía alterna (solar, eólica, geotérmica.) se vean obligadas a ser cada vez más eficientes, y según la EIA (Energy Information Administration) en sus proyecciones hacia el 2040, se presenta a las energías renovables con un crecimiento del 31% en su aplicación como fuentes de energía eléctrica.<sup>1</sup> No está de más mencionar que la energía solar es por naturaleza limpia y la más abundante del planeta. Sin embargo, sólo se aprovecha un porcentaje muy bajo de ésta, por ejemplo, en los Estados Unidos solamente un 0.5% de la energía eléctrica que se consume proviene del sol.<sup>2</sup>

Actualmente, de manera comercial, las celdas solares (CS) basadas en silicio (Si) son las más comunes y se les considera como celdas solares de primera generación, esta tecnología inició su desarrollo hace aproximadamente 40 años; se ofrecen en el mercado CS de confianza porque no son tóxicas para los usuarios y, dependiendo de la calidad en la cristalinidad del Si (la cual va de la mano con el costo de las mismas), se pueden encontrar CS de diferente eficiencia, algunas alcanzan hasta el momento valores cercanos al 30 %. También existen comercialmente CS de segunda generación, o de película delgada, estas son fabricadas con otro tipo de semiconductores como Teluro de Cadmio (CdTe) y Cobre Indio Galio Selenio (CuInGaSe<sub>2</sub> o CIGS) con eficiencias reportadas a nivel laboratorio de 22%.<sup>3</sup>

Los materiales empleados en aplicaciones fotovoltaicas deben poseer las siguientes características:

- Presentar bajos índices de recombinación de sus portadores de carga.
- Estar compuestos de elementos abundantes en la corteza terrestre.
- Presentar una alta absorción de luz.
- Absorber en un rango amplio del espectro de radiación solar y preferentemente en el visible.
- Preferentemente deben poder ser procesados en solución y a bajas temperaturas.

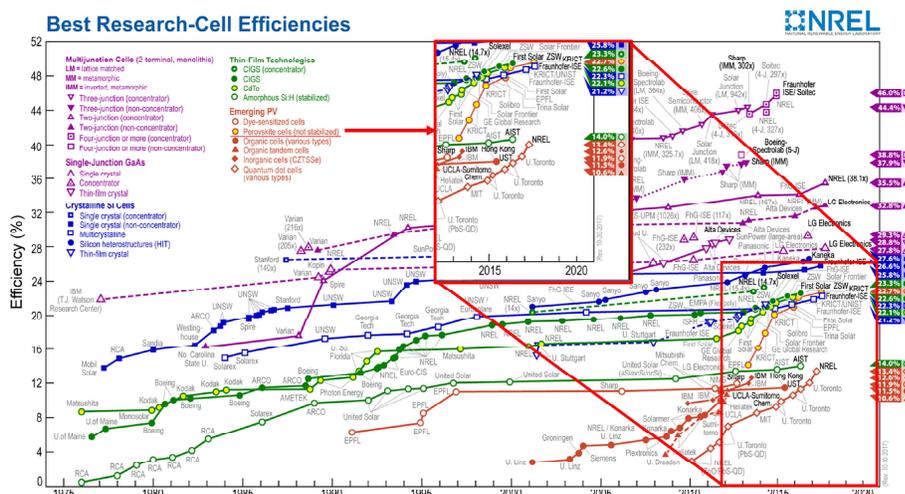


Fig. 1. Eficiencias reportadas para los diferentes tipos de celdas solares al paso del tiempo. “Este gráfico es cortesía del Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL), Golden, CO”.

El Si es uno de los materiales más abundantes en la corteza terrestre, sin embargo, su índice de recombinación de los portadores de carga es muy alto. El uso de Si monocristalino reduce el índice de recombinación, pero se incrementa el precio por celda solar, debido al alto costo de fabricación de monocristales de este material, haciendo para la mayoría de las personas inaccesible abastecerse de la energía que requieren, mediante el uso de celdas solares convencionales.

Existe una gran variedad de tecnologías PV (fotovoltaicas), de las cuales algunas han mostrado un avance más acelerado, en comparación con otras en años recientes. En la figura 1 se muestran los avances relacionados a la eficiencia de cada tipo de dispositivo PV con relación al tiempo.

En la figura 1, se puede observar que existen dispositivos con hasta 40 años de estudio e investigación, con el propósito de mejorar su eficiencia. Sin embargo, algunas de estas tecnologías no se comercializan para uso doméstico por factores tales como: que se emplean materiales tóxicos, como el Cd y elementos raros como Te, Se, In, entre otros; son inestables o el costo de producirlas es muy alto; para este caso, algunos dispositivos de alto costo, pero alta eficiencia son empleados en aplicaciones específicas, como por ejemplo aplicaciones espaciales.

Dentro de la categoría de CS emergentes, las de tipo perovskita en años recientes han llamado la atención de la comunidad científica, debido a que en aproximadamente 7 años han alcanzado eficiencias que a otras tecnologías les tomó hasta 30 años alcanzar. Este tipo de CS son la evolución de las CS sensibilizadas por colorantes (DSSC por sus siglas en inglés), y el material más común para esta aplicación es el yoduro de plomo y metil amonio ( $\text{MAPbI}_3$ ).

Fue en 2009 cuando Kojima *et al.* reportaron por primera vez el uso de metil amonio (MA) como catión orgánico para DSSC. Depositaron nanocristales de  $\text{MAPbI}_3$  y  $\text{MAPbBr}_3$  como material sensibilizador sobre una capa mesoporosa de dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en celdas fotoelectroquímicas para la conversión de luz, y obtuvieron una eficiencia de 3.81% y 3.13%, respectivamente; en su comunicado, los autores mencionaban el problema de la inestabilidad de las celdas cuando se encontraban expuestas al aire.<sup>4</sup> Dos años más tarde, Im *et al.* reportaron una eficiencia de 6.5% utilizando nanopartículas (NPs) de  $\text{MAPbI}_3$  como material sensibilizante y, a diferencia de Kojima *et al.*, quienes utilizaron una capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  de entre 8 y 12  $\mu\text{m}$ , que en la celda más eficiente de Im *et al.* era de 3.6  $\mu\text{m}$  de espesor; además, para lograr esta eficiencia; también utilizaron una alta concentración de NPs de perovskita y un electrolito basado en  $\text{LiI/I}_2$ /tert-butilpiridina/úrea en acetato de etilo, sin embargo los autores mencionaron una estabilidad de tan sólo 10 min bajo iluminación directa, dado que las nanopartículas de perovskita eran disueltas por el electrolito.<sup>5</sup> Gracias al trabajo de Im y colaboradores, en donde se daba evidencia del alto coeficiente de absorción del  $\text{MAPbI}_3$  por encima del colorante N719, este material se volvió aún más atractivo para su estudio. En 2012, Grätzel y Park, motivados por las importantes propiedades del  $\text{MAPbI}_3$  y por mejorar la estabilidad del mismo, desarrollaron un dispositivo completamente en estado sólido con nanocristales de  $\text{MAPbI}_3$ ,<sup>6</sup> para estos dispositivos se reportaron 500 horas de estabilidad en condiciones ambientales normales y sin encapsulado, contrario a las DSSC en las que el electrolito disolvía rápidamente a los nanocristales de  $\text{MAPbI}_3$ .<sup>7</sup> Estos reportes dieron lugar a un rápido crecimiento en el estudio y desarrollo de nuevos materiales y técnicas de fabricación que están contribuyendo a resolver el problema de la

inestabilidad ante la humedad del ambiente de los dispositivos fabricados, y a la vez dieron paso al desarrollo de dispositivos con eficiencias mayores.

### Estructura de tipo perovskita

Las celdas solares tipo perovskita deben su nombre a que la capa absorbente de fotones adopta el arreglo cristalino tipo perovskita, la misma estructura cristalina que adopta el  $\text{CaTiO}_3$ , mineral descubierto en 1839 por Gustav Rose, quien le dio el nombre de perovskita en honor al mineralogista ruso Lev Perovski.<sup>8</sup> Aunque existen de manera natural diversos materiales que poseen este tipo de arreglo cristalino, no en todos los casos se cumple con un arreglo cúbico perfecto, es decir, se pueden presentar pequeñas distorsiones en la red provocando una amplia gama de perovskitas con diferentes propiedades como antiferromagnéticas, aislantes, conductoras, semiconductoras, superconductoras, piezoeléctricas, etc.;<sup>7</sup> éstas dependiendo del grado de distorsión que la estructura presente.

En términos generales, la estructura tipo perovskita cumple con la fórmula  $\text{ABX}_3$ ; donde A es un catión monovalente que puede ser orgánico o inorgánico ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ), B es un catión metálico divalente ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ) y X es un anión, típicamente un halógeno (I, Cl, Br).<sup>8,9</sup> El factor de tolerancia de Goldschmidt “ $t$ ” (ecuación 1) sirve para predecir si es factible o no formar el arreglo tipo perovskita, y este se encuentra dado en función de los radios iónicos; si  $t = 1$  se obtendrá un arreglo cúbico ideal; si  $0.9 \leq t \leq 1$  se formará un arreglo cúbico tridimensional, si  $0.8 \leq t \leq 0.9$  se formará un arreglo de menor simetría, como tetragonal o rombohedral, pero si  $t < 0.7$  o  $t > 1$  no se formará la estructura tipo perovskita. En la bibliografía se pueden encontrar pequeñas variaciones para este factor de tolerancia.<sup>8,10,11</sup>

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

En esta ecuación  $r_A$  representa el radio del catión  $A^+$ ,  $r_B$  representa el radio del catión  $B^{2+}$  y  $r_X$  representa el radio del anión  $X^-$ .

Actualmente existe un gran número de perovskitas reportadas en la literatura, las hay híbridas y completamente inorgánicas. En la figura 2 se muestra una representación esquemática de la estructura tipo perovskita, tomando como ejemplo un haluro de plomo y metil amonio ( $\text{MAPbX}_3$ ). En esta figura se puede apreciar el acomodo de cada uno de los cationes, en este caso el catión divalente ( $\text{Pb}^{2+}$ ) se encuentra situado en los huecos octaédricos de un arreglo  $[\text{BX}_6]^{4-}$

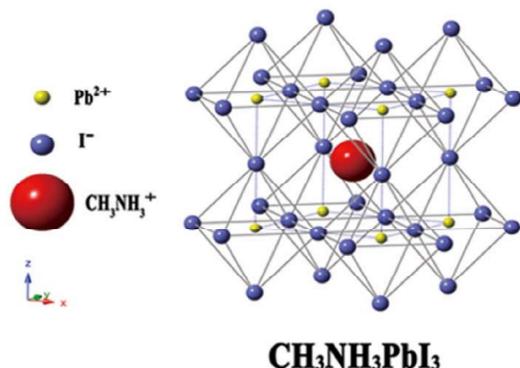


Fig. 2. Representación esquemática de la estructura tipo perovskita para el  $\text{MAPbI}_3$ .<sup>12</sup>

mientras que el catión monovalente se encuentra rodeado por estos octaedros formando un arreglo cúbico.<sup>12</sup>

### Yoduro de plomo y metil amonio (MAPbI<sub>3</sub>)

Uno de los materiales más utilizados y estudiados para aplicaciones fotovoltaicas es el MAPbI<sub>3</sub>, dado que presenta un alto coeficiente de absorción óptica, grandes distancias de difusión de los portadores de carga, tolerancia superior a los defectos estructurales y una baja velocidad de recombinación de los portadores de carga.<sup>12,14</sup> Además, uno de los métodos más utilizados para fabricar películas delgadas con este material son en solución y se llevan a cabo a bajas temperaturas.

En general, los haluros de plomo y metil amonio (MAPbX<sub>3</sub>), presentan una desventaja que no ha permitido hasta la actualidad, la viabilidad de comercializar dispositivos fotovoltaicos basados en estos materiales, y es el hecho de que son inestables en condiciones ambientales. La humedad del ambiente, la presencia de oxígeno e incluso la exposición prolongada a la luz pueden ser motivo para la degradación de la perovskita;<sup>15</sup> el yoduro de metil amonio (MAI), es un compuesto orgánico altamente higroscópico y una vez sintetizadas las perovskitas MAPbX<sub>3</sub>, el MA se combina con moléculas de agua del ambiente, rompiendo la estructura cristalina y generando el deterioro de tan importantes propiedades optoelectrónicas.

En un documento de revisión elaborado por Wang *et al.* en 2015, se hace una descripción detallada del proceso de descomposición de la perovskita mediante reacciones químicas:<sup>16</sup>

1.  $\text{PbI}_2 (\text{s}) + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} (\text{aq}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 (\text{s})$  Formación de la perovskita MAPbI<sub>3</sub>
2.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 (\text{s}) \leftrightarrow \text{PbI}_2 (\text{s}) + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} (\text{aq})$  Hidrolización de la perovskita en presencia de humedad.
3.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} (\text{aq}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 (\text{aq}) + \text{HI} (\text{aq})$  Se da paso a la coexistencia de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> y HI en la película.
4.  $4\text{HI} (\text{aq}) + \text{O}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2\text{I}_2 (\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{l})$  Degradación del HI en presencia de oxígeno.
5.  $2\text{HI} (\text{aq}) \leftrightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{s})$  Degradación del HI por efecto de la radiación UV.

Hasta este momento, se cuenta ya con algunas alternativas para mejorar la estabilidad en el ambiente de los materiales utilizados en las celdas solares de tipo perovskita. Entre estas se pueden mencionar el encapsulado de los dispositivos fotovoltaicos,<sup>15,17,18</sup> y el cambio de materiales en las capas transportadoras de electrones y de huecos.<sup>11,12,19-21</sup> Estas alternativas se pueden considerar indirectas, dado que no involucran la composición ni el procesamiento directo de las perovskitas. Dentro de las rutas que involucran directamente la síntesis de estas se pueden mencionar el reemplazo total o parcial del metil amonio (MA),<sup>8,16,22-24</sup> la síntesis de perovskitas 2D,<sup>25-27</sup> síntesis de estructuras 2D/3D,<sup>9,15,26,28-30</sup> y el dopado de la perovskita híbrida con átomos de elementos como Cs, Rb.<sup>31</sup>

## Encapsulado del dispositivo

El encapsulado del dispositivo es una medida que aparentemente debería resolver el problema de la inestabilidad de las celdas solares de perovskita (CSP), independientemente de si esta es orgánica-inorgánica o completamente inorgánica; lamentablemente, hasta ahora no se ha logrado obtener este resultado. Algunos grupos de investigación encapsulan el dispositivo fotovoltaico con una resina epóxica, con la finalidad de proteger del oxígeno y la humedad de la capa absorbente y realizan el procedimiento dentro de una caja seca con atmósfera inerte, para posteriormente hacer pruebas de estabilidad en condiciones normales de humedad y temperatura, otros tratan de simular las condiciones más extremas para probar su dispositivo (p.e. ~80 % de humedad, ~80°C).<sup>17,18</sup> En la figura 3a, que corresponde al trabajo reportado por Cheng *et al.*<sup>17</sup> se muestra una representación esquemática del acomodo de las capas en una CSP encapsulada con resina epóxica (superior) y encapsulada con vidrio, que cuenta con un espacio para colocar una delgada capa de desecante especialmente diseñado para la fabricación de OLEDs (posterior); como resultado, el dispositivo sin desecante se degradó en menor tiempo, sin embargo, ambos dispositivos mostraron un deterioro en la eficiencia en poco menos de 20 horas. A pesar de que el encapsulado es una medida sencilla de realizar, no se ha logrado evitar por completo el deterioro de la perovskita causado por los efectos ambientales (oxígeno, luz UV, temperatura, humedad). Wang y colaboradores reportaron recientemente una estabilidad de aproximadamente 4000 h con su dispositivo encapsulado, contra un dispositivo sin encapsular con estabilidad de 1000 h.<sup>15</sup>

## Capas transportadoras de electrones y de huecos (ETL y HTL)

Las capas transportadoras de electrones (ETL, por sus siglas en inglés) y de huecos (HTL, por sus siglas en inglés) juegan un rol muy importante en el dispositivo fotovoltaico. Las CSPs son una evolución de las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC, por sus siglas en inglés) o celdas de Grätzel, y que en un periodo de tiempo reducido han logrado valores de eficiencias de conversión de energía (PCE, por sus siglas en inglés) muy altos, incluso superando ampliamente las PCE obtenidas por las celdas de tipo Grätzel. En la figura 3b se presentan las arquitecturas más comunes para las CSPs, del lado izquierdo las que involucran una capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y del lado derecho las de hetero-unión plana, en donde se omite el uso de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ , dadas las altas longitudes de difusión que presenta el material absorbente. Ambas arquitecturas han mostrado un alto PCE en comparación con las DSSCs. En la misma figura se puede observar cómo la capa transportadora de huecos se ha modificado para mejorar la eficiencia y estabilidad del dispositivo. Los materiales usados como transportador de huecos son el Spiro-OMeTAD y la politriarilamina (PTAA), los cuales permiten obtener altas eficiencias, pero aún no se ha logrado mejorar la estabilidad, al grado de poder comercializar esta tecnología. Otros HTL que se han utilizado son el Poli (3, 4 etilendioxitiofeno): Poliestirensulfonato (PEDOT:PSS) en una estructura invertida de CSP utilizando fullerenos en su ETL. A pesar de que los materiales y las estructuras previamente mencionadas permiten la fabricación de dispositivos con altas eficiencias (~20% PCE), no se ha logrado solucionar el problema de la inestabilidad del dispositivo, al grado de que Mei

*et al.* lanzan la propuesta de un dispositivo sin la capa transportadora de huecos con una estabilidad superior a las 1000 h y una eficiencia del 12.8 %.<sup>12,19-21</sup>

### Otras alternativas para mejorar la estabilidad de las celdas solares tipo perovskita

Para mejorar la estabilidad del dispositivo fotovoltaico se mencionaba principalmente el reemplazo total o parcial del MA, existen muchos reportes a la fecha del uso de otros cationes monovalentes como el formamidinio (FA), Cs, Rb. Una estructura con FA/MA dopada con Cs/Rb ha sido recientemente reportada por Grätzel, con eficiencia del 22% y estabilidad de 500 h ante condiciones extremas de operación.<sup>24</sup> Otra alternativa ha sido el sintetizar perovskitas 2D, esta alternativa mejora sustancialmente la estabilidad, sin embargo, la eficiencia de los dispositivos fabricados, se reduce a poco más de la mitad de la eficiencia obtenida con estructuras 3D. La baja eficiencia de los dispositivos fabricados con perovskitas 2D, se atribuye al frenado del transporte de cargas, por el efecto aislante de las capas de catión orgánico, entre los bloques del conductor inorgánico.<sup>25</sup>

“Las perovskitas 2D cumplen con la fórmula  $(RNH_3)_2(CH_3NH_3)_{m-1}A_mX_{3m+1}$ , donde R corresponde a un grupo alquilo o aromático, A corresponde al catión metálico y X es un halógeno (Cl, Br, I). La letra m en la fórmula, representa las capas de cationes A en medio de dos capas de cadenas orgánicas. En el caso de las perovskitas 3D,  $m = \infty$ ; en este caso el cristal se asemeja a la estructura tipo  $ABX_3$  como el mineral  $CaTiO_3$ , pero cuando  $m = 1$ , la estructura se vuelve un pozo cuántico ideal, compuesto de una sola capa de  $AX_3^{2-}$  separada por cadenas orgánicas, en las cuales las cadenas adyacentes se mantienen unidas mediante fuerzas de van der Waals”.<sup>26</sup> Otra ventaja de las perovskitas 2D, es el hecho de que el band gap del material puede ser sintonizado, controlando el valor de m.<sup>25-27</sup>

En 2014, el grupo de investigación dirigido por Karunadasa desarrolló un dispositivo con la perovskita bidimensional  $(PEA)_2(MA)_2[Pb_3I_{10}]$ , ( $PEA = C_6H_5(CH_2)_2NH_3^+$ ,  $MA = CH_3NH_3^+$ ) con el cual, obtuvieron un PCE de 4.73%,<sup>27</sup> sin embargo, en su trabajo, los autores reportan un estudio de estabilidad mediante DRX de una película fabricada con la perovskita 2D, de 46 días, comparándola contra una fabricada con la perovskita 3D  $MAPbI_3$ . En esta prueba de estabilidad se muestra con difractogramas, que para la perovskita 2D no hay cambio en las reflexiones del material cristalino, después de ser expuesto a un ambiente con 52% de humedad, contrario a lo que ocurrió a la perovskita 3D, en la que a los cuatro días de haber sido sintetizada, ya se observaban cambios en las reflexiones de los difractogramas. Más tarde, en 2016, Tsai *et al.* fabricaron dispositivos con estructuras laminares (2D), utilizando como catión espaciador n-butilamonio (BA) y  $MAPbI_3$  utilizando  $m = 3$  y  $m = 4$ . La fórmula general de la perovskita con mejores resultados fue  $(BA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$ , obteniendo eficiencias desde un 4 % hasta un 12.4 %. Realizaron estudios de estabilidad con un dispositivo encapsulado y uno sin encapsular, para dispositivos fabricados con perovskitas 2D y 3D, respectivamente, en una atmósfera de humedad de 65% e iluminación constante. Los resultados fueron muy favorables, y como se esperaba, los dispositivos fabricados con perovskitas 2D, mostraron una estabilidad mucho mayor de hasta 2,250 h para el dispositivo encapsulado, mientras que el dispositivo con la estructura 3D encapsulado, se degradó en 40 h aproximadamente.<sup>25</sup> La eficiencia más alta registrada en cuanto a perovskitas 2D es del 13.7%, y esto fue reportado



Los autores mencionan que para mantener la estabilidad de éstos, se mantuvieron en condiciones ambientales controladas utilizando un flujo continuo de Argón para evitar los efectos negativos de la humedad sobre los mismos.<sup>30</sup> Unos meses más tarde, Wong *et al.* reportaron un dispositivo estable en condiciones ambientales por 1000 h sin perfeccionar, y cerca de 4000 h de estabilidad para un dispositivo encapsulado. Su dispositivo fue basado en una heteroestructura de perovskita 2D/3D, misma que fueron perfeccionando utilizando diferentes combinaciones de BA/FA/Cs (n-butilamonio/Formamidinio/Cesio) como sustituto del MA.<sup>15</sup>

### SÍNTESIS DE NUEVAS PEROVSKITAS HÍBRIDAS BASADAS EN ALQUILFOSFONIOS-TRIYODURO DE BISMUTO (BiI<sub>3</sub>)

Actualmente, en el laboratorio de Materiales II de la división de estudios de posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), se lleva a cabo el estudio del reemplazo del MA por tetra-alkilfosfonios (R<sub>4</sub>P), también conocidos como líquidos iónicos (IL por sus siglas en inglés), con cadenas de diferente tamaño como alternativa para mejorar la estabilidad en el ambiente de estos sistemas. Además, dado que el Pb es un elemento tóxico para el ser humano, en este estudio se trabaja con Bi. Las perovskitas híbridas nuevas se sintetizan en solución y se depositan mediante spin-coating sobre sustratos de vidrio, la síntesis se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno y a niveles por debajo de las 50 ppm de humedad. Posteriormente, dado que uno de los principales indicadores de la pérdida de estabilidad en estos sistemas es el desordenamiento de la estructura cristalina, se utiliza la técnica de difracción de Rayos-X (DRX) para evaluar la estabilidad de los materiales sintetizados. Se obtienen los difractogramas de los materiales nuevos, para después dejarlos expuestos a condiciones ambientales normales (25°C y 40% de humedad). Los nuevos híbridos se analizan periódicamente mediante DRX, para evaluar su estabilidad al paso del tiempo, bajo las condiciones mencionadas previamente.

Este trabajo tiene como antecedentes una variedad de compuestos Orgánico-Bil reportados por Mitzi *et al.*,<sup>33,34</sup> además el BiI<sub>3</sub> se ha propuesto como un material no tóxico, estable en condiciones ambientales, y con propiedades optoelectrónicas aceptables para ser utilizado en aplicaciones fotovoltaicas.<sup>34</sup> En el grupo de trabajo del profesor Eduardo Sánchez, se cuenta con una amplia experiencia en la síntesis y uso de los yoduros de tetra-alkilfosfonios, pertenecientes a la familia de los denominados IL,<sup>36-38</sup> y que ahora se proponen como catión orgánico alternativo. Además, como se mencionó anteriormente se utiliza BiI<sub>3</sub> en lugar del PbI<sub>2</sub>, como una alternativa para resolver el problema de estabilidad de las perovskitas base MAPbI<sub>2</sub> utilizando materiales amigables con el medio ambiente.

Se considera factible el uso de los alquilfosfonios mencionados dadas sus cualidades generales; se puede mencionar que presentan una baja presión de vapor, alta estabilidad térmica, capacidad de disolver una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos,<sup>36</sup> fácil funcionalización, amplios rangos en estado líquido, concentraciones efectivas altas comparadas con soluciones, habilidad de fluir, y alta conductividad iónica,<sup>36,39</sup> usualmente presentan ventanas electroquímicas amplias. Se ha reportado que el número de combinaciones potenciales de anión-catión es de un trillón (10<sup>12</sup>) de ILs posibles.<sup>39</sup> Entre los ILs reportados en la literatura, podemos encontrar los de catión base-N, como

las sales de N-metilimidazolium y pirrolidinium, así como amonios, piridinius y picolinios, y las sales de fosfonio.<sup>36-38,40,41</sup> Los ILs de fosfonios se pueden utilizar como solventes, electrolitos, fluidos térmicos, catalizadores de transferencia de fase y recientemente se estudian para posibles aplicaciones en celdas solares.<sup>36-42</sup> Entre los pocos estudios acerca del uso de los yoduros de fosfonio en celdas solares de perovskita (CSPk); se encuentran los de Mostafa y colaboradores<sup>43,44</sup> quienes reportaron la obtención de estructuras de ese tipo utilizando metil trifenilfosfonios y haluros de Mn, Cu y Hg.

Dentro de los resultados más notables obtenidos hasta el momento en nuestros estudios, se puede destacar que se ha logrado la síntesis de perovskitas híbridas nuevas  $(R_4P)_xBi_yI_z$ , (donde R=Etil-, Butil-, Hexil- y Octil) y se han observado resultados prometedores en cuanto a la estabilidad en el ambiente de estos sistemas, de hasta 2600 horas para el caso del  $(Etil_4P)_xBi_yI_z$ <sup>45</sup>, sin presentar ningún tipo de deterioro en su estructura cristalina.

En la figura 4 se muestran algunos de los resultados de las pruebas de estabilidad mediante DRX. El inciso a, corresponde al compuesto híbrido sintetizado con R = Etil y  $BiI_3$  tratado térmicamente a 100°C y que su estabilidad se ha mantenido hasta por casi 3000 h; el inciso b, corresponde al compuesto sintetizado con R = Butil y  $BiI_3$  tratado térmicamente a 100°C, y para el cual su estabilidad se ha logrado medir hasta alrededor de 2600 h; finalmente, los compuestos sintetizados con R = Hexil y Octil y  $BiI_3$ , tratados térmicamente a 80°C y 120°C, incisos c y d, respectivamente. Debido a lo largo de la cadena de los grupos alquil- su estabilidad no se ha logrado mantener por periodos de más de 300 h, aunque el compuesto con R = Hexil se muestra prometedor cuando la película sintetizada es tratada térmicamente a 80°C, como se muestra en el inciso c. El compuesto sintetizado con R = Octil sí muestra un cambio, tanto en intensidad, como en la posición de su reflexión más intensa con el paso del tiempo.

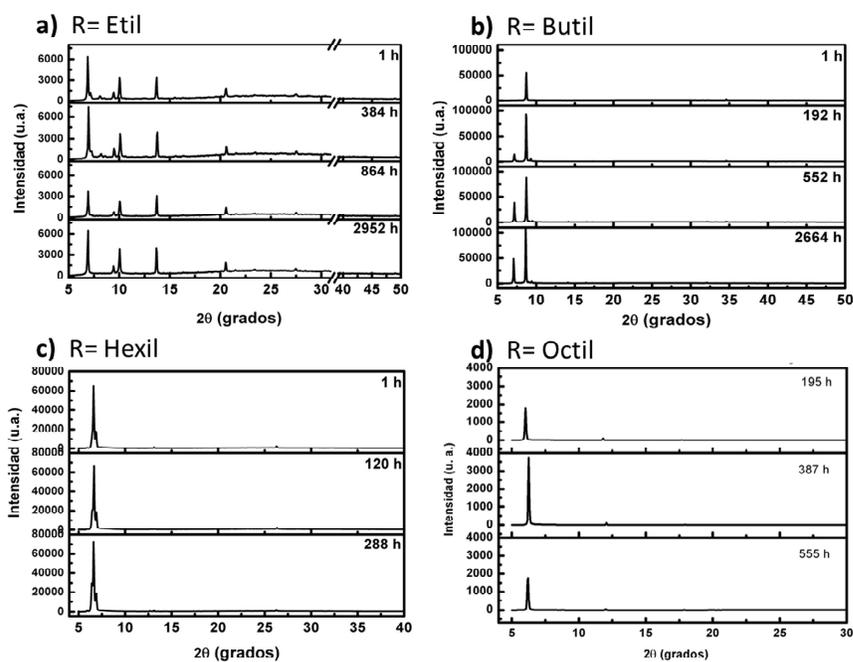


Fig. 4. Resultados de la prueba de estabilidad mediante DRX para los compuestos sintetizados  $(R_4P)_xBi_yI_z$ , a) R=Etil-, b) R=Butil-, c) R=Hexil- y d) R=Octil-.

Finalmente, en la figura 5, se muestran imágenes de SEM de la superficie de las películas delgadas, sintetizadas con los compuestos híbridos cuyos resultados de prueba de estabilidad se mostraron en la figura anterior. Se puede observar la formación de diferentes morfologías para los compuestos híbridos sintetizados, dependiendo del largo de la cadena del alquilo. Este cambio en la morfología, está relacionado con la estructura cristalina adoptada por cada uno de los compuestos.<sup>46</sup>

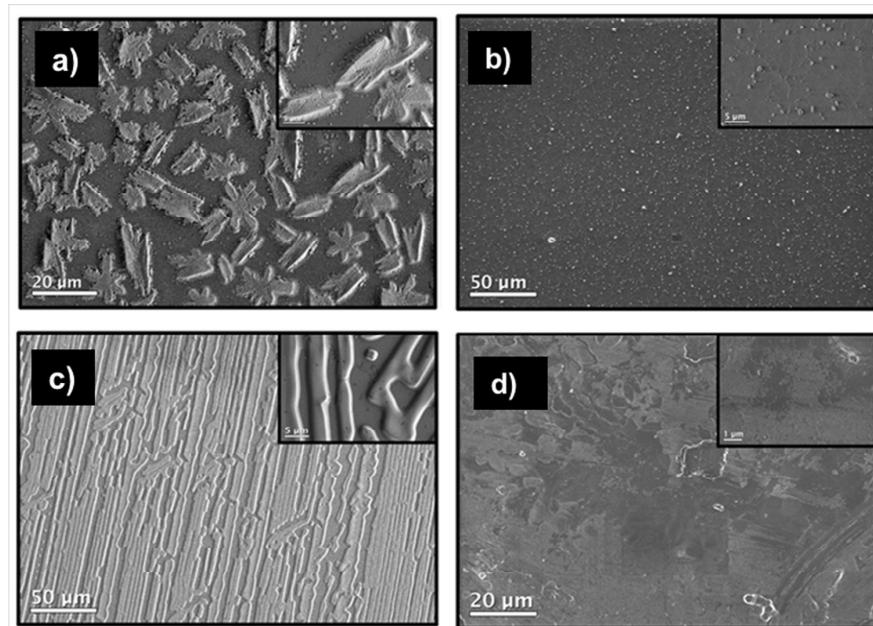


Fig. 5. Imágenes de SEM de los compuestos híbridos sintetizados  $(R_4P)_xBiI_3$ , a) Etil-, b) R=Hexil-, c) R=Butil- y d) R=Octil-.

## COMENTARIOS FINALES

Una vez que se han descrito brevemente las metodologías más reportadas para mejorar la estabilidad de las CSPs hasta el día de hoy, mencionando de manera objetiva ventajas y desventajas mostradas por cada una de ellas, resalta una tendencia enfocada a encontrar o desarrollar un catión alternativo para reemplazar el MA, entre los materiales más destacados en la literatura para resolver el problema de la inestabilidad se encuentran el FA y Cs; sin embargo, se siguen explorando otros materiales como los IL. Cabe mencionar que se han desarrollado perovskitas libres de Pb, que aún presentando propiedades para la conversión de energía solar, su eficiencia es menor, en comparación con las que presentan la forma  $(M)_xPbI_x$  (donde M= MA, FA, FA-Cs), por lo que no parece ser conveniente reemplazar el par Pb-I de la estructura de la perovskita sintetizada.

En el caso particular del trabajo realizado en el Laboratorio de Materiales II de la FCQ, donde se han logrado desarrollar compuestos híbridos nuevos, sintetizados a partir de  $R_4P$  y  $BiI_3$ , se ha encontrado que en cuanto a estabilidad se refiere, las perovskitas sintetizadas con las cadenas de tetra-alkilfosfonio más cortas, han sido las que han mostrado mayores tiempos de cristalinidad (sin cambios en sus difractogramas de XRD), por lo tanto de estabilidad ante condiciones ambientales normales; y que las cadenas más largas no contribuyen

en gran medida a la estabilidad por tiempos mayores a 300 h. Por otra parte, se está trabajando también en la síntesis de los monocristales de los compuestos híbridos nuevos, para la identificación de sus estructuras cristalinas. Cabe destacar lo prometedor que son los resultados en la mejora de la estabilidad de los compuestos híbridos, sintetizados con las cadenas de tetra-alkilfosfonio más cortas, lo que vuelve a estos materiales serios candidatos para reemplazar al MA como catión orgánico dentro de las perovskitas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen de manera respetuosa el apoyo financiero recibido mediante los proyectos CONACYT-SENER 256766 y CONACYT-FC-2015-21252.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. U.S. Energy, International Energy Outlook 2017 Overview, 2017. [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2017\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2017).pdf).
2. IER Institute for Energy Research, <http://instituteforenergyresearch.org/topics/encyclopedia/solar/>.
3. Efficiency chart NREL, <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>.
4. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic, (2009) 6050–6051.
5. J. Im, C. Lee, J. Lee, S. Park, N. Park, 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell, *Nanoscale*. 3 (2011) 4088–4093. doi:10.1039/c1nr10867k.
6. H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%, *Sci. Rep.* 2 (2012) 591. <http://dx.doi.org/10.1038/srep00591>.
7. H.J. Snaith, Perovskites : The Emergence of a New Era for Low-Cost , High-Efficiency Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 3623–3630. doi:10.1021/jz4020162.
8. P. Gao, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications, 7 (2014) 2448–2463. doi:10.1039/c4ee00942h.
9. S. Chen, G. Shi, Two-Dimensional Materials for Halide Perovskite-Based Optoelectronic Devices, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1–31. doi:10.1002/adma.201605448.
10. Z. Li, M. Yang, J. Park, S. Wei, J.J. Berry, K. Zhu, Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys, *Chem. Mater.* 28 (2016) 284–292. doi:10.1021/acs.chemmater.5b04107.

11. T. Leijtens, G.E. Eperon, N.K. Noel, S.N. Habisreutinger, A. Petrozza, H.J. Snaith, Stability of Metal Halide Perovskite Solar Cells, (2015) 1–23. doi:10.1002/aenm.201500963.
12. T. Song, Q. Chen, H.H.-P. Zhou, C. Jiang, H.-H. Wang, Y. (Michael) Yang, Y. Liu, J. You, Y. Yang, Y. Liu, J. You, Y. (Michael) Yang, Y. Liu, J. You, Y. Yang, Perovskite solar cells: film formation and properties, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 9032–9050. doi:10.1039/C4TA05246C.
13. G. Hodes, Perovskite-Based Solar Cells, *Science* (80-. ). 342 (2013) 317–318. doi:10.1126/science.1245473.
14. Z. Wang, Q. Lin, F.P. Chmiel, N. Sakai, L.M. Herz, H.J. Snaith, Efficient ambient-air-stable solar cells with 2D–3D heterostructured butylammonium-caesium-formamidinium lead halide perovskites, *Nat. Energy*. 6 (2017) 17135. doi:10.1038/nenergy.2017.135.
15. G. Niu, X. Guo, L. Wang, Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.* 3 (2015) 8970–8980. doi:10.1039/C4TA04994B.
16. T. Leijtens, G.E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M.M. Lee, H.J. Snaith, Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO<sub>2</sub> with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1–8. doi:10.1038/ncomms3885.
17. Y. Han, S. Meyer, Y. Dkhissi, K. Weber, J.M. Pringle, U. Bach, L. Spiccia, Y. Cheng, Degradation observations of encapsulated planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells at high temperatures and humidity, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 8139–8147. doi:10.1039/C5TA00358J.
18. A. Mei, X. Li, L. Liu, Z. Ku, T. Liu, Y. Rong, M.M. Xu, M. Hu, J. Chen, Y. Yang, M. Grätzel, H. Han, M. Grätzel, H. Han, A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability, *Science* (80-. ). 345 (2014) 295–298. doi:10.1126/science.1254763.
19. M. Wright, A. Uddin, Organic — inorganic hybrid solar cells : A comparative review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 107 (2012) 87–111. doi:10.1016/j.solmat.2012.07.006.
20. H.S. Jung, N.G. Park, Perovskite solar cells: From materials to devices, *Small*. 11 (2015) 10–25. doi:10.1002/smll.201402767.
21. J.Y. Woo, Y. Kim, J. Bae, T.G. Kim, J.W. Kim, D.C. Lee, S. Jeong, Highly Stable Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals through in Situ Lead Halide Inorganic Passivation, *Chem. Mater.* 29 (2017) 7088–7092. doi:10.1021/acs.chemmater.7b02669.
22. E.J. Juárez-pérez, Z. Wu, S.R. Raga, E.J. Juárez-pérez, X. Yao, Y. Jiang, L.K. Ono, Improved Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells Induced by C<sub>60</sub> Functionalized Hydrophobic ... Improved Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells Induced by C<sub>60</sub> Functionalized Hydrophobic Ammonium-Based Additives, (2017). doi:10.1002/adma.201703670.
23. M. Grätzel, The rise of highly efficient and stable perovskite solar cells, *Acc. Chem. Res.* 50 (2017) 487–491. doi:10.1021/acs.accounts.6b00492.

- 24.H. Tsai, W. Nie, J.-C. Blancon, C.C. Stoumpos, R. Asadpour, B. Harutyunyan, A.J. Neukirch, R. Verduzco, J.J. Crochet, S. Tretiak, L. Pedesseau, J. Even, M.A. Alam, G. Gupta, J. Lou, P.M. Ajayan, M.J. Bedzyk, M.G. Kanatzidis, A.D. Mohite, High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells, *Nature*. 536 (2016) 312–316. doi:10.1038/nature18306.
- 25.L. Dou, A.B. Wong, Y. Yu, M. Lai, N. Kornienko, S.W. Eaton, A. Fu, C.G. Bischak, J. Ma, T. Ding, N.S. Ginsberg, L.-W. Wang, A.P. Alivisatos, P. Yang, Atomically thin two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites, *Science* (80-. ). 349 (2015) 1518–1521. doi:10.1126/science.aac7660.
- 26.I.C. Smith, E.T. Hoke, D. Solis-ibarra, M.D. McGehee, H.I. Karunadasa, A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 126 (2014) 11414–11417. doi:10.1002/ange.201406466.
- 27.X. Zhang, X. Ren, B. Liu, R. Munir, X. Zhu, D. Yang, J. Li, Y. Liu, D. Smilgies, R. Li, Z. Yang, T. Niu, X. Wang, A. Amassian, K. Zhao, S.F. Liu, Stable High Efficiency Two-Dimensional Perovskite Solar Cells via Cesium Doping, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 2095–2102. doi:10.1039/C7EE01145H.
- 28.I.C. Smith, E.T. Hoke, D. Solis-Ibarra, M.D. McGehee, H.I. Karunadasa, A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 53 (2014) 11232–11235. doi:10.1002/anie.201406466.
- 29.G. Gracini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, G. Grancini, C. Rolda, One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering, *Nat. Commun.* (2017) 1–8. doi:10.1038/ncomms15684.
- 30.Y. Hu, E.M. Hutter, P. Rieder, I. Grill, J. Hanisch, M.F. Aygüler, A.G. Hufnagel, M. Handloser, T. Bein, A. Hartschuh, K. Tvingstedt, V. Dyakonov, A. Baumann, T.J. Savenije, M.L. Petrus, P. Docampo, Understanding the Role of Cesium and Rubidium Additives in Perovskite Solar Cells : Trap States , Charge Transport , and Recombination, 1703057 (2018) 1–11. doi:10.1002/aenm.201703057.
- 31.S. Aharon, L. Etgar, Two Dimensional Organometal Halide Perovskite Nanorods with Tunable Optical Properties, *Nano Lett.* 16 (2016) 3230–3235. doi:10.1021/acs.nanolett.6b00665.
- 32.D.B. Mitzi, Organic - Inorganic Perovskites Containing Trivalent Metal Halide Layers : The Templating Influence of the Organic Cation Layer, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 6107–6113.

33. D.B. Mitzi, P. Brock, Structure and Optical Properties of Several Organic - Inorganic Hybrids Containing Corner-Sharing Chains of Bismuth Iodide Octahedra, 40 (2001) 2096–2104.
34. U.H. Hamdeh, R.D. Nelson, B.J. Ryan, U. Bhattacharjee, J.W. Petrich, M.G. Panthani, Solution-processed BiI<sub>3</sub> thin films for photovoltaic applications: Improved carrier collection via solvent annealing, *Chem. Mater.* 28 (2016) 6567–6574. doi:10.1021/acs.chemmater.6b02347.
35. R.E. Ramírez, L.C. Torres-González, E.M. Sánchez, Electrochemical Aspects of Asymmetric Phosphonium Ionic Liquids, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B229. doi:10.1149/1.2404789.
36. R.E. Ramírez, E.M. Sánchez, Molten phosphonium iodides as electrolytes in dye-sensitized nanocrystalline solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 2384–2390. doi:10.1016/j.solmat.2006.03.011.
37. R.E. Ramírez, L.C. Torres-González, A. Hernández, A. García, E.M. Sánchez, Conductivity and viscosity behavior of asymmetric phosphonium iodides, *J. Phys. Chem. B.* 114 (2010) 4271–4275. doi:10.1021/jp910706m.
38. R.E. Del Sesto, C. Corley, A. Robertson, J.S. Wilkes, Tetraalkylphosphonium-based ionic liquids, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 2536–2542. doi:10.1016/j.jorganchem.2004.09.060.
39. K.J.F. A, D.R.M. A, Phosphonium-Based Ionic Liquids : An Overview, (2009) 309–321.
40. R.E. S.C.E.M. Ramírez G., Desarrollo de nuevos electrolitos con potencial uso en celdas solares nanocristalinas, *Cienc. UANL.* X (2007) 400–412.
41. A. Banerjee, R. Theron, R.W.J. Scott, Highly stable noble-metal nanoparticles in tetraalkylphosphonium ionic liquids for in situ catalysis, *ChemSusChem.* 5 (2012) 109–116. doi:10.1002/cssc.201100413.
2. M.F. Mostafa, A.S. Atallah, M. Elessawi, Preparation and characterization of a new series of perovskite-like structures showing evidence of structural transitions: (Methyltriphenylphosphonium)  $2 \text{ BX}_4$ , B = Mn, Co, Cu, and Hg, and  $\times = \text{Cl/I}$ , *Phase Transitions.* 64 (1998) 215–227. doi:10.1080/01411599808208000.
43. M.F. Mostafa, A.S. Atallah, Permittivity and ac conductivity study of the layered perovskite  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{P}^+\text{MnCl}_3^-$  showing evidence of phase transition, *Phys. Lett. A.* (1999) 242–248.
44. D.F. Garcia-Gutierrez, D.I. Garcia-Gutierrez, D. González-Quijano, I.A. Abarca-Villarreal, S.F. Galindo-Garza, Improving ambient stability of BiI<sub>3</sub>-based perovskites using different phosphoniums as the organic cation, *mrs Commun.* (2018) 1–7. doi:10.1557/mrc.2018.86.
45. D. Winn, M.F. Doherty, Modeling Crystal Shapes of Organic Materials Grown from Solution, 46 (2000).