

Diseño de nuevos materiales para mejorar la estabilidad de celdas solares de perovskita: Una oportunidad para el aprovechamiento de la radiación solar en México.

Edgar González-Juárez^{a*}, Eduardo Sanchez^a, Arián Espinosa-Roa^b Diana F. Garcia-Gutierrez^c, Domingo I. Garcia-Gutierrez^c, Jesús Guzmán Torres^a.

^aUniversidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ciencias Químicas, FCQ, Av. Universidad s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66450, México.

^bCONACyT-Centro de Investigación en Química Aplicada, Unidad Monterrey, Alianza Sur, No. 204, Parque de Innovación e Investigación Tecnológica (PIIT), C.P. 66628, Apodaca, Nuevo León, México.

^cUniversidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, FIME, Av. Universidad s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66450, México.

*email: edgar.gonzalezjr@uanl.edu.mx

Recibido 23 mayo 2022, Aceptado 14 junio 2022

Resumen

La estabilidad y el rendimiento fotovoltaico de celdas de perovskita MAPbI₃ mejoró mediante la incorporación de dos nuevos aditivos.

Palabras clave: Radiación solar, Celdas solares, Ingeniería de aditivos, Ioduro de Imidazolio, Ioduro de tetrabutilfosfonio

1. Introducción

El consumo global de energía ha incrementado rápidamente durante el último medio siglo, pero además el agotamiento de los recursos fósiles como el petróleo ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de energía a partir de fuentes renovables como el sol, el viento, la biomasa, la hidráulica y la geotérmica [1]. La luz solar tiene un enorme potencial como fuente de energía con una irradiación de 1.8×10^{14} kW sobre la superficie de la tierra [2], que puede transformarse en electricidad y calor con un impacto ambiental mínimo [3]. Recientemente el Banco Mundial y otras organizaciones internacionales como The Global Solar Atlas han proporcionado una herramienta en línea que describe de manera general el potencial de energía solar para un sitio o región, brindando una visión agregada y armonizada sobre los recursos solares y el potencial para el desarrollo de plantas de energía fotovoltaica (FV) a gran escala desde la perspectiva de diferentes países y regiones [4].

En particular, México se encuentra ubicado en una posición geográfica privilegiada, más del 85% de nuestro país cuenta con condiciones óptimas para aprovechar la energía solar como fuente de generación de energía limpia para satisfacer la demanda energética y minimizar los problemas ambientales que se generan por el uso de combustibles fósiles como el gas y el petróleo (figura 1).

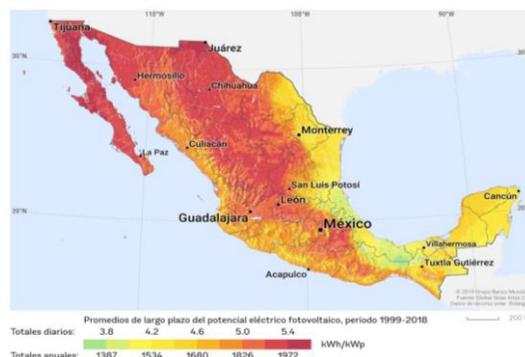


Figura 1. Potencial Eléctrico fotovoltaico en México. Fuente: Grupo Global Atlas.

En particular la radiación solar en Nuevo León oscila en promedio de 5 kilowatts hora por metro cuadrado por día, un nivel de insolación mayor a países como Francia o España. En este sentido es importante desarrollar líneas de investigación que permitan la fabricación de dispositivos fotovoltaicos para crear una infraestructura energética que permita intensificar su transición al uso de energía limpia proveniente de la radiación solar. Las celdas solares, son una de las tecnologías más prometedoras para producir electricidad a partir de la luz solar. Actualmente los paneles fotovoltaicos, basados en silicio muestran eficiencias del 15-20 % [5, 6] con una eficiencia récord del 24,4 % [7]. Sin embargo, la fabricación de estos dispositivos utiliza productos químicos nocivos y un proceso de purificación complejo, además altos costos de producción.

Una alternativa para la reducción de costos y mínima

generación de residuos son las celdas solares basadas en compuestos orgánicos e inorgánicos tipo perovskita. Estas celdas llamadas de tercera generación son consideradas como una excelente opción tecnológica desde el punto de vista ambiental y económico para afrontar los desafíos globales en generación de energía [8, 9]. "Perovskita" se refiere al material absorbente de los dispositivos fotovoltaicos que adopta la estructura cristalina de ABX_3 [10]. La familia de perovskita típicamente utilizada se basa en perovskitas de plomo orgánico-inorgánico con la estructura policristalina $CH_3NH_3PbX_3$ abreviada como $MAPbI_3$ (Ioduro de metil amonio y plomo).

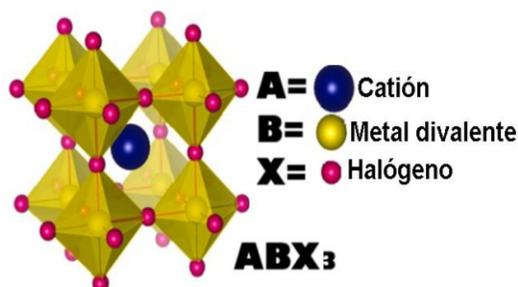


Figura 2. Estructura cristalina de $MAPbI_3$ [11].

Este tipo de materiales muestra propiedades para ser utilizado como material absorbente en la celda solar, por ejemplo: 1) presenta alta movilidad de electrones-huecos y longitudes de difusión. 2) tolerancia a daño estructural y defectos de punto superficial. 3) baja tasa de recombinación superficial. 4) límites de grano favorables ya que no promueven la recombinación del electrón-hueco [12]. Mientras que la eficiencia de conversión fotovoltaica se acerca rápidamente a la requerida para su comercialización, los tiempos de vida operativa están muy por debajo de los de las tecnologías establecidas, y aún falta tiempo para que se consideren aceptables para su implementación práctica [13]. La mayor problemática para la posible comercialización de las celdas solares tipo perovskita es que este material tiende a degradarse cuando es expuesta a humedad y a estrés térmico, principalmente. La ruta de la degradación de $MAPbI_3$ es bien conocida y causa la descomposición de $MAPbI_3$ en Ioduro de Plomo II, ácido iodhídrico y cationes de metil amonio liberados en estado gaseoso o disueltos en agua (figura 3) [14].

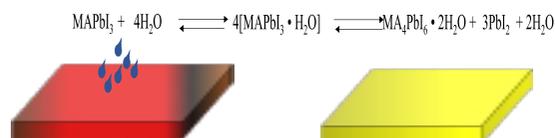


Figura 3. Mecanismo de degradación de la Perovskita $MAPbI_3$

Diferentes estrategias se han implementado para mejorar la estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos a base de $MAPbI_3$, por ejemplo, el uso de diferentes

disolventes o mezcla de ellos; métodos de deposición de uno y dos pasos; uso de co-disolventes para mejorar la cristalización; tratamientos térmicos y el uso de diferentes cationes orgánicos como Formamidium, guanidinium, etilamonio [15-17], entre otros. Afortunadamente, la química orgánica ofrece una enorme versatilidad en cuanto a la posibilidad de diseñar y sintetizar nuevos materiales con propiedades específicas y óptimas para una determinada aplicación. En este sentido, la aplicación de nuevos materiales en celdas de perovskita representa un área de oportunidad para sintetizar y aplicar nuevos materiales que ayuden a mejorar la estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos a base $MAPbI_3$. Recientemente, se han realizado diferentes estudios sobre la incorporación de diferentes aditivos, como por ejemplo materiales poliméricos, líquidos iónicos, derivados halogenados, ácidos orgánicos, etc. (Figura 4).



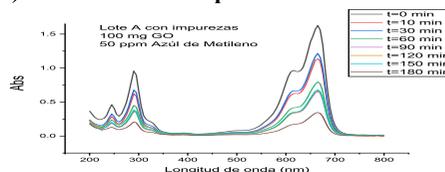
Figura 4. Estrategias de ingeniería para la incorporación de diferentes aditivos en la solución de $MAPbI_3$.

Bajo estos antecedentes, en este trabajo se presenta el estudio sobre el efecto en la estabilidad de películas delgadas cuando se adicionan el tetra-alkilfosfonio (B_4PI) y el ioduro de imidazolio (ImI) en la solución de la perovskita $MAPbI_3$ para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

Parte experimental

De manera general, los aditivos fueron sintetizados por rutas sintéticas relativamente sencillas. La figura 5 muestra el esquema de reacción para cada uno de los aditivos.

a) Ruta de síntesis para la obtención de B_4PI



b) Ruta de síntesis para la obtención de ImI

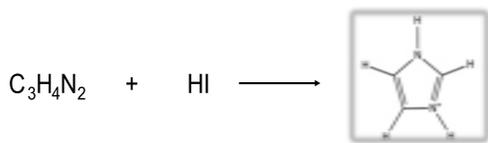


Figura 5. Síntesis de aditivos: a) Ruta de síntesis para la obtención B₄PI; b) Ruta de síntesis para la obtención de ImI.

b) Fabricación de la celda estándar de MAPbI₃

La celda estándar de MAPbI₃ sin B₄PI y ImI se fabricó de acuerdo con el trabajo previo reportado por Sutanto et al., 2017 [18]. Se deposita una capa compacta de TiO₂ sobre FTO por la técnica de centrifugación spin-coating a 3000 rpm durante 60 segundos, seguido de un tratamiento térmico a 180 °C por 5 minutos. Luego se depositó una capa mesoporosa de TiO₂ diluida en etanol por la misma técnica durante 30 s a 5000 rpm. Estas capas fueron sinterizadas a 450 °C durante 30 segundos. Por otro lado, las películas de perovskita se prepararon a partir de una solución precursora de 1.25 M de ambos componentes PbI₂ y CH₃NH₃I en una mezcla de N,N-dimetilformamida (DMF) y dimetil sulfulóxido (DMSO), en una relación molar de 1:4 y se depositó durante 30 s a 3000 rpm. Se utilizó un co-disolvente para la cristalización de la perovskita y este se adicionó a 6 segundos de iniciar el spinner y en seguida se les dio un tratamiento térmico de 100 °C por 10 minutos. Para la capa transportadora de huecos se utilizó el 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoxifenilamina)-9,9'spirobifluoreno (spiro-OMeTAD) y se depositó a 3000 rpm por 30 segundos. Finalmente, se depositó una capa delgada de 80 nm de Ag como electrodo. La figura 6 muestra la configuración de los dispositivos de la celda estándar.

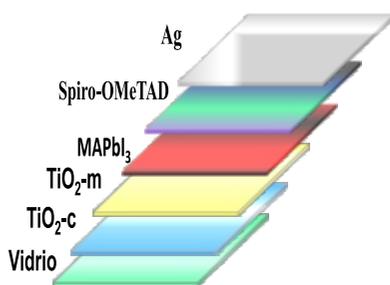


Figura 6. Configuración de la celda Estándar de MAPbI₃.

La incorporación de B₄PI e ImI se realizó en la solución de la de MAPbI₃ en diferentes porcentajes peso-peso %(p/p). La tabla 1, resume los pesos utilizados para B₄PI y ImI.

Tabla 1. Distintas composiciones (% p/p) utilizadas en la síntesis de soluciones de derivados MA(B₄PI)PbI₃ y MA-(ImI) PbI₃

Perovskita	PbI ₂ (mg)	MAI (mg)	Aditivo	
			ImI (mg)	B ₄ PI (mg)
MAPbI ₃	289	100	0	0
MA ₉₉ (ImI) ₁ PbI ₃	289	99	1	-----
MA ₉₇ (ImI) ₃ PbI ₃	289	95	5	-----
MA _{98.5} (B ₄ PI) _{1.5} PbI ₃	289	98.5	-----	1.5
MA ₈₀ (B ₄ PI) ₂₀ PbI ₃	289	80	-----	2.0

Resultados y discusión

Análisis Microscópico

La microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) fue una herramienta de apoyo que permitió observar la morfología de películas delgadas así como la forma y distribución del tamaño de los granos de perovskita que determinan en gran medida las propiedades electro-ópticas de los dispositivos fotovoltaicos.

En este sentido, la figura 7 muestra las micrografías de las películas fabricadas por la técnica de centrifugación spin-coating. En general, se observan cambios significativos cuando los aditivos se incorporan en la solución con diferentes porcentajes en peso. MAPbI₃ mostró una distribución de tamaño de grano aleatoria (figura 7a). La película MA_{98.5}(B₄PI)_{1.5}PbI₃ mostró un tamaño de grano mayor y sin defectos en su morfología (figura 7b). Por otro lado, la película MA₈₀(B₄PI)₂₀PbI₃ presentó defectos en su morfología conocidos comúnmente como pin-hole (figura 7c). Con respecto a las películas que contienen ImI, presentaron también cambios significativos en su morfología. En este sentido, la película MA₉₉(ImI)₁PbI₃ mostró una morfología homogénea y sin la formación de defectos (figura 7d), mientras que el incremento en peso de ImI en la película de MA₉₇(ImI)₃PbI₃ provocó un cambio total en la morfología de MAPbI₃ (Figura 7e).

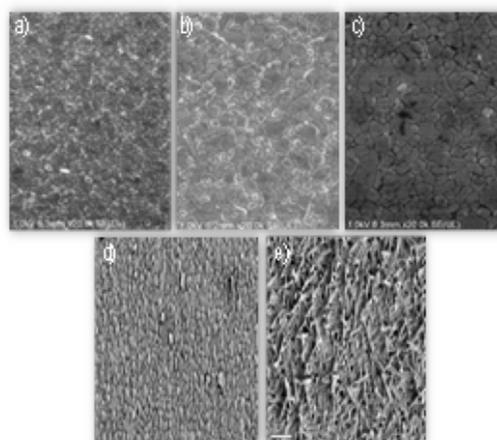


Figura 7. Micrografías en SEM; a)MAPbI₃; b) MA_{98.5}(B₄PI)_{1.5}PbI₃, c) MA₈₀(B₄PI)₂₀PbI₃, d) MA₉₉(ImI)₁PbI₃, e) MA₉₇(ImI)₃PbI₃.

Es bien conocido que la morfología y el tamaño de grano de los cristales de perovskita son dos parámetros importantes que influyen directamente en la estabilidad y el rendimiento de celdas solares. La presencia de defectos en las películas permite el ingreso de la humedad y la recombinación de los excitones en la capa activa de la celda [19].

Por otro lado, la difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más específicas para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material. En este sentido, la película delgada de MAPbI₃, y las películas con diferente porcentaje de B₄PI e ImI fueron analizadas por DRX. La figura 8 muestra el difractogramas de cada una de las películas delgadas y se puede observar el patrón característico de MAPbI₃ en el eje correspondiente al ángulo 2θ de 14.1°, 20°, 23.5°, 24.5°, 28.5°, 31.9°, 40.6° y 43.2° que corresponden a los planos (1 1 0), (1 1 2), (2 1 1), (2 0 2), (2 2 0), (3 1 0), (2 2 4), (3 1 4). En particular no se observó la formación de otras fases cristalinas, pero si se observó un aumento en la intensidad de los picos cuando se agrega B₄PI e ImI; esto indica una mejor cristalinidad de los granos de perovskita que pueden ser comprobado por SEM .

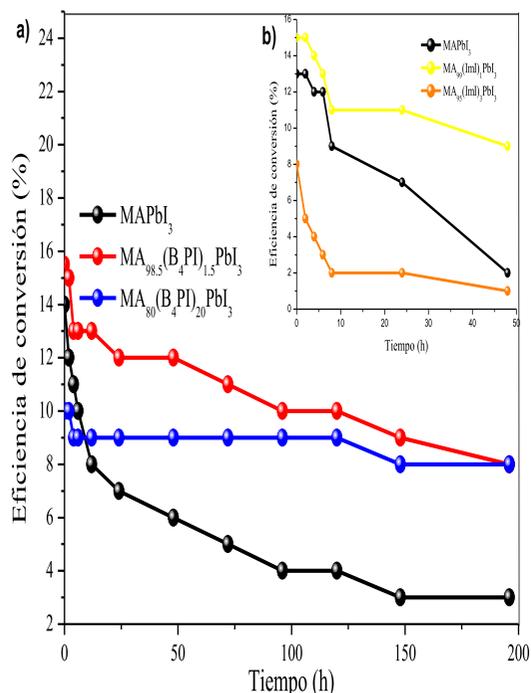


Figura 8. DRX película delgada de MAPbI₃ y los aditivos B₄PI y ImI

Estudio de estabilidad en capa delgada

Las pruebas de estabilidad se realizaron en un cuarto en atmósfera controlada con una humedad relativa (HR) del 30%. El análisis de estabilidad se realizó en película

delgada y fue monitoreado por difracción de rayos X (DRX). MAPbI₃ es poco estable e inicia su degradación rápidamente cambiando físicamente de color café oscuro a un color amarillo. Este color amarillo es debido a la formación de PbI₂ y es fácilmente monitoreado por la formación de un pico que aparece en un ángulo 2θ=12.5°. El difractograma de MAPbI₃ muestra la formación de PbI₂ en las primeras 48 h (figura 9a).

Por otro lado, la figura 9b muestra el difractograma representativo de la estabilidad de las películas de MA_{98.5}(B₄PI)_{1.5}PbI₃ y comienza a degradarse a tiempos de exposición más prolongados. En la tabla 2 se resume el tiempo en horas en la que inicia la degradación de las películas fabricadas.

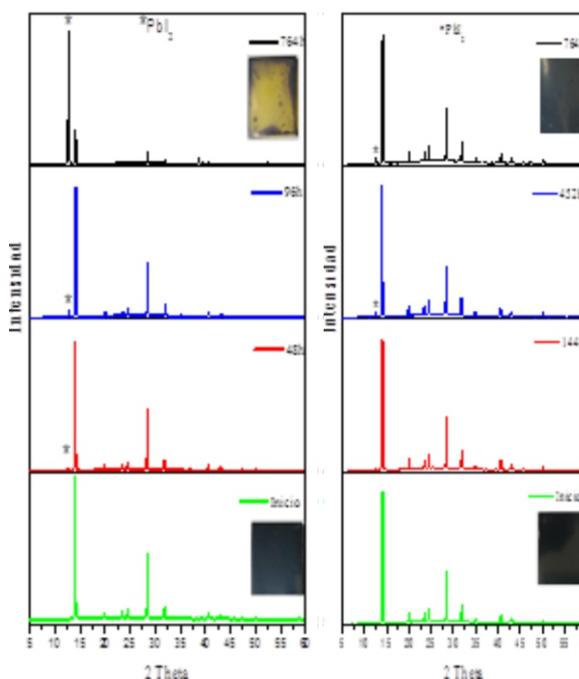


Figura 9. Análisis DRX: a) Degradación de MAPbI₃; b) Degradación de (MA)_{98.5}(B₄PI)_{1.5}PbI₃

Tabla 2. Tiempos de degradación de las películas de MAPbI₃ con y sin aditivos.

Película delgada	Inicio de la degradación (h)
MAPbI ₃	48
MA ₉₉ (ImI) ₁ PbI ₃	250
MA ₉₇ (ImI) ₃ PbI ₃	96
MA _{98.5} (B ₄ PI) _{0.5} PbI ₃	452
MA ₈₀ (B ₄ PI) ₂₀ PbI ₃	192

Eficiencia fotovoltaica

La eficiencia de la celda estándar de MAPbI₃ fue del 13.1% con un voltaje de circuito abierto (V_{OC}) de 950 mV, una densidad de corriente de cortocircuito (J_{SC}) de 21.77 mA cm⁻² y un factor de llenado (FF) del 65.1%. Mientras tanto con la incorporación de los aditivos la celda que presentó la mejor eficiencia fue MA_{98.5}(B₄PI)_{1.5}PbI₃, con un rendimiento fotovoltaico del 15.5%, con un V_{OC} de 957.4 mV, J_{sc} de 23.6 mA cm⁻², FF de 68.4%. Sin embargo, al aumentar el porcentaje de B₄PI, el efecto no fue tan significativo, la eficiencia de MA₈₀(B₄PI)₂₀PbI₃ fue del 10% con un Voc = 895.1 mV, una disminución en J_{sc}=21.56 mA cm⁻² y un FF = 52%. Por otro lado, la incorporación de ImI también tuvo un efecto positivo en el rendimiento fotovoltaico, el dispositivo fabricado con MA₉₉(ImI)₁PbI₃ alcanzó una eficiencia de 15%. Sin embargo, la eficiencia de MA₉₇(ImI)₃PbI₃ fue del 7%. La figura 10 muestra la curva J-V de los dispositivos fotovoltaicos.

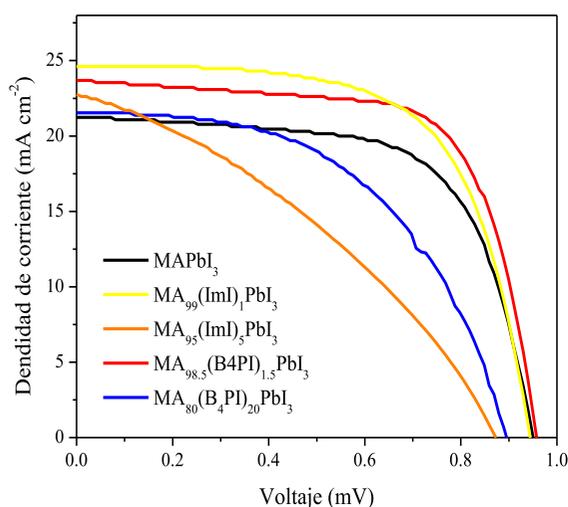


Figura 10. Curva J-V de las eficiencias obtenidas en este estudio.

La tabla 3 resume los parámetros fotovoltaicos de cada uno de los dispositivos.

Tabla 3. Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos fabricados.

Dispositivo Fotovoltaico	J _{sc} [mA cm ⁻²]	V _{oc} [V]	Ff [%]	η [%]
MAPbI ₃	21.77	950	65.1	13.1
MA ₉₉ (ImI) ₁ PbI ₃	24.61	943	64.6	15.01
MA ₉₇ (ImI) ₃ PbI ₃	22.78	872	35.5	7.0
MA _{98.5} (B ₄ PI) _{1.5} PbI ₃	23.7	957	68.4	15.5
MA ₈₀ (B ₄ PI) ₂₀ PbI ₃	21.56	895	52	10

Los dispositivos fotovoltaicos fueron sometidos a pruebas de estabilidad bajo las mismas condiciones de humedad relativa que se les aplicó a las películas delgadas. Como se esperaba, MAPbI₃ pierde rápidamente el 50% del rendimiento fotovoltaico en las primeras 24 h. Sin embargo, cuando se incorporaron los aditivos se mejora la estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos. Por ejemplo, el dispositivo fotovoltaico de MA_{98.5}(B₄PI)_{1.5}PbI₃ pierde la mitad de su rendimiento después de 200 h de exposición. Por otro lado, MA₈₀(B₄PI)₂₀PbI₃ alcanzó una eficiencia de 10% pero en las pruebas de estabilidad solo perdió el 80% de su rendimiento en el mismo lapso (figura 11a). Esto se atribuye a que las cadenas de alquilo juegan un papel importante debido a que pueden actuar como agentes protectores contra la humedad. Por otro lado, los dispositivos fotovoltaicos fabricados con ImI también mostraron ser más estables aunque el estudio de estabilidad se hizo durante las primeras 50 h. El dispositivo MA₉₉(ImI)₁PbI₃ mostró mayor estabilidad reteniendo el 59 % de su eficiencia inicial, atribuido a una mejor cristalinidad, ya que los límites de grano de la película retardan la difusión de humedad y oxígeno. MA₉₅(ImI)₅PbI₃ fue menos estable y solo pudo retener el 12.5% de su eficiencia inicial (figura 11b).

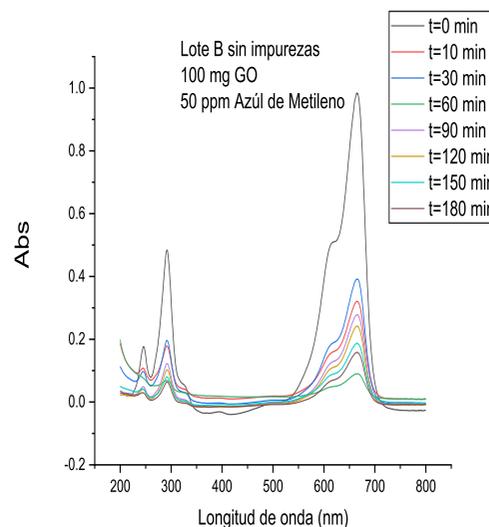


Figura 11. Estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos con los aditivos; a) B₄PI, b) ImI.

a) Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis de dos nuevos materiales: ioduro de tetrabutyl fosfonio (B_4PI) y el ioduro de imidazolio (ImI), que se utilizaron como aditivos en la solución de $MAPbI_3$. La adición en diferentes porcentajes en peso generó un efecto positivo en la estabilidad y en el rendimiento fotovoltaico.

Las pruebas de estabilidad en capa delgada mostraron que $MAPbI_3$ se degrada fácilmente durante las primeras 48 h. Las películas que presentaron mayor estabilidad fueron $MA_{98.5}(B_4PI)_{1.5}PbI_3$ y $MA_{99}(ImI)_5PbI_3$ con tiempos de inicio de degradación de 452 y 250 h, respectivamente.

La eficiencia de las celdas fabricadas con la incorporación de B_4PI (1.5% p/p) y ImI (1%) fueron del 15.5 y 15% respectivamente y se atribuye a una mejor calidad de las películas que minimiza los defectos permitiendo una mejor difusión de los portadores de carga.

Las pruebas de estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos muestran que el exceso de B_4PI en un 20% tiene un efecto protector contra la humedad, $MA_{80}(B_4PI)_{20}PbI_3$ fue más estable a la humedad, perdiendo solo un 20% de eficiencia durante 200 h.

Referencias

[1] B.P Statistical Review of World Energy 2017. <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energyeconomics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>. accesado 20 de abril de 2022).

[2] Panwar N. L, Kaushik S. C, Kothari S. Renew Sustain Energy Rev. 2011, 15(3):1513-24.

[3] Kannan N, Vakeesan D. Renew Sustain Energy Rev 2016, 62:1092–105.

[4] Global Solar Atlas: <https://globalsolaratlas.info/map/> (accesado 21 de abril 2022)

[5] SunPower. <http://www.us.sunpower.com>. (accesado 23 de abril de 2022).

[6] Fraunhofer – photovoltaics report. <https://www.ise.fraunhoferde/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>.

[7] M. A Green, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi Hohl-Ebinger, Progress Photovolt: Res Appl 2017, 25(7), 668–676.

[8] M. Istafaul H. Ansari, A. Qurashi M.

K.Nazeeruddin, J Photochem Photobiol, C 2018, 35, 1-24.

[9] W. Nie, H. Tsai, R. Asadpour, J.C. Blancon, A.J. Neukirch, G. Gupta, J.J. Crochet, M. Chhowalla, S. Tretiak, M.A. Alam, Science 2015, 347, 522-525.

[10] M.I. Asghar, J. Zhang, H. Wang, P.D. Lunda, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2017, 77, 131–146.

[11] Q. Wali, Y. Iqbal, B. Pal, A. Lowe, R. Jose, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2018, 179, 102–117.

[12] M. I. Saidaminov, A. L. Abdelhady, B. Murali, E. Alarousu, V.M. Burlakov, W. Peng, I. Dursun, L. Wang, Y. He, G. Maculan, A. Goriely, T. Wu, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, Nat. Commun. 2015, 6, 7586.

[13] S. Yang, W. Fu, Z. Zhang, H. Chen, C.-Z. Li, J. Mater. Chem. 2017, 5, 11462–11482.

[14] A. M. Leguy, Y. Hu, M. Campoy-Quiles, M. I. Alonso, O. J. Weber, P. Azarhoosh, M. Van Schilfgaarde, M. T. Weller, T. Bein, J. Nelson, P. Docampo, P. R. F. Barner, Chemistry of materials 2015, 27, 3397-3407.

[15] S. Pan, H. Hu, J. Zhan, S. Lv, Y. Yu, F. Wei, T. Qin, H. Xu, Z. Li, G. Cui, Chem. Mater 2014, 26, 1485-1491.

[16] G. Giorgi, J. I Fujisawa, H. Segawa, K. Yamashita, J. Phys. Chem C. 2015, 119, 4694-4701.

[17] J. H. Im, J. Chung, S. J. Kim, N. G. Park, Nanoescale Research Letters 2012, 7:353

[18] Sutanto A. A., Lan S., Cheng, C-F., Mane S.B., Wu, H-P., Leonardus, M., Xie, M., Yeh, S-C., Tseng, C-W., Chen, C.T, Dia E. W-G., Hung, C-H, (2017), 172, 270-276

[19] Christians J. A, Herrera P.A. M, Kamat P. V, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 1530–1538.