

**Construcción de celdas solares híbridas de tercera generación mediante el  
crecimiento in-situ de perovskita utilizando nanofibras de Dióxido de  
Titanio dopadas con Plomo**



**Omar Betanzos Sánchez**

Departamento de Ciencias Químico-Biológicas

Universidad de las Américas Puebla

Tesis que, para completar los requisitos del Programa de Honores. Presenta:

Omar Betanzos Sánchez

UDLAP

Mayo 2018

Me gustaría dedicar este trabajo a toda mi familia empezando con mis padres por apoyarme durante estos largos 22 años de vida, por apoyar mis ideas por más dementes que sean, por brindarme todo el apoyo, confianza y valores para formarme como el ser humano que soy hoy en día. A mi hermano por ser la persona más tolerante, comprensiva, amorosa y responsable conmigo, por ayudarme con cualquier tipo de tarea o proyecto, por nunca rendirse conmigo y creer en mí. A mis amigos Grecia, Fernando, Juan y Arturo por todas las risas, tareas y sueños compartidos, por su apoyo y confianza. A mis profesores por todos los conocimientos adquiridos y formarme como un buen nanotecnólogo.

## **Declaración**

Por este medio declaro que a excepción de referencias hechas en este trabajo por otros, los contenidos de esta tesis son originales y no han sido presentados parcial o totalmente para la obtención de un título en esta o en otra universidad. Este escrito es mi propio trabajo y únicamente contiene el resultado de la colaboración que he hecho con compañeros y mentores, así como asesores mencionados en la sección de agradecimientos. Este trabajo contiene 14,269 palabras, incluyendo portada, índices, y apéndices, así como las referencias, tablas y ecuaciones.

Omar Betanzos Sánchez  
Mayo 2018

## **Agradecimientos**

Me gustaría agradecer a mi entrañable amigo y colega nanotecnólogo Fernando Edsel Guerra Vega, por su participación, apoyo y compromiso como colaborador en la elaboración de este proyecto.

De igual manera me gustaría agradecer a todos los Doctores de la Escuela de Ciencias de la UDLAP junto con el Departamento de Ciencias Químico Biológicas de la UDLAP, debido al apoyo en material y por facilitarnos el uso de todos los equipos utilizados para la elaboración de este proyecto.

## Resumen

Actualmente se siguen buscando nuevas tecnologías que hagan más accesible el uso de energías alternativas. Las perovskitas de halógeno muestran un mejor rendimiento en la construcción de celdas solares de tercera generación, ya que en los últimos años se ha mostrado un alto voltaje de circuito abierto, una alta eficiencia de conversión de energía y una gran estabilidad a lo largo de todo el proceso de la celda, dado por un gran espacio de banda, amplia absorción de luz y su gran rango de longitud de difusión. En el presente trabajo se pretende mejorar el rendimiento fotovoltaico del  $\text{TiO}_2$  mediante el crecimiento *in-situ* de perovskita en nanofibras de  $\text{TiO}_2$  para obtener una mejor interacción y por ende un mejor rendimiento.

## Abstract

In this project, multiple titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) nanofibers were synthesized by the electrospinning technique; they were also doped with metallic elements like lead, to make an *in-situ* growth of perovskite in the nanofiber creating a sensitized photoanode to be used in perovskite solar cells. The photoanode based on the *in-situ* perovskite shows a better separation and transmission of the electron-hole

paie. Finally, the use of graphene as a hole-conductor-free shows a really promising future in the construction of future low-cost photovoltaic devices.

**Key Words:** nanofibers, electrospinning, spin coating; dip coating, perovskite, peroskite solar cells, graphene,

## **Tabla de Contenido**

<b>Lista de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tablas</b>	<b>xii</b>
<b>1 Antecedentes</b>	<b>1</b>

1.1 Energía.....	1
1.2 Energías Renovables.....	2
1.3 Contaminación.....	4
1.4 Efecto Invernadero.....	4
1.5 Sistema Fotovoltaico.....	6
1.6 Nanotecnología.....	7
<b>2 Objetivos</b>	<b>7</b>
2.1 Generales.....	7
2.2 Específicos.....	8
<b>3 Introducción</b>	<b>8</b>
3.1 Dióxido de Titanio.....	8
3.2 Nanofibras.....	9
3.3 Estructura tipo perovskita.....	10
3.4 Perovskita Híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ .....	11
3.5 Energía Solar Fotovoltaica.....	11
3.6 El efecto fotovoltaico.....	12
3.7 Celda solar a base de perovskita híbridas.....	14
3.8 Uso de carbón como conductor de huecos.....	15
3.9 Grafeno.....	16
<b>4 Métodos</b>	<b>16</b>
4.1 Electrospinning.....	16
4.2 Spin Coating.....	18
4.3 Dip Coating.....	19
4.4 Spray Pirolisis.....	20
4.5 Rotavapor.....	22

4.6 Método de Hummers.....	23
<b>5 Materiales y Método Experimental</b>	<b>24</b>
5.1 Fabricación de vidrios conductores.....	24
5.2 Síntesis de Nanofibras de TiO <sub>2</sub> dopadas con Plomo.....	25
5.3 Síntesis de Perovskitas Híbridas.....	26
5.4 Síntesis de Perovskitas Híbridas con diferentes proporciones de Halogenuro de Plomo.....	31
5.5 Síntesis de Grafeno.....	32
5.6 Técnicas de Deposición de Nanofibras de TiO <sub>2</sub> -Pb.....	34
5.7 Construcción de Celdas Solares con Perovskitas Híbridas.....	36
5.8 Caracterización de Celdas Solares con Perovskitas Híbridas.....	38
5.9 Caracterización de Materiales.....	38
5.9.1 Caracterización por Microcopia Electrónica de Barrido.....	38
5.9.2 Caracterización por Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	39
<b>6 Resultados y Discusión</b>	<b>39</b>
6.1 Caracterización de Nanofibras de TiO <sub>2</sub> -Pb.....	39
6.2 Caracterización de Pervoskita Híbrida de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbCl <sub>3</sub> .....	44
6.3 Caracterización de Pervoskita Híbrida de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbBr <sub>3</sub> .....	46
6.4 Caracterización de Perovskitas Híbridas con diferentes proporciones de Halogenuros de Plomo.....	50
6.5 Caracterización de Crecimiento In-situ.....	53
6.6 Caracterización de Grafeno.....	58
6.7 Análisis de Celdas de Perovskita.....	61
<b>7 Conclusiones</b>	<b>64</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>68</b>



## **Lista de Figuras**

Figura 1 Evolución de las fuentes de energía primaria a nivel mundial 1850-2000

Figura 2 Tasas de crecimiento promedio anual de la capacidad de energías renovable y producción de biocombustibles.

Figura 3 Diagrama del proceso de efecto Invernadero

Figura 4 Estructura tipo perovskita

Figura 5 Esquematación del efecto fotovoltaico

Figura 6 Diagrama básico del equipo de electrospinning

Figura 7 Representación esquemática del proceso de depósito de películas por el método de spin coating

Figura 8 Pasos fundamentales para el proceso de dip coating

Figura 9 Esquema técnico del proceso Spray Pirolisis

Figura 10 Esquema de partes de un Rotavaporador

Figura 11 Comparación de vidrio común a) y vidrio conductor b)

Figura 12 Solución de Nanofibras de TiO<sub>2</sub>-Pb

Figura 13 Nanofibras de TiO<sub>2</sub>-Pb sin calcinar

Figura 14 a) MAPbBr b) MAPbCl

Figura 15 Precipitación cristalina del PbBr<sub>2</sub>

Figura 16 Formación de perovskita por método cerámico

Figura 17 Proceso de formación de perovskita de Bromo

Figura 18 Formación de perovskitas a) MAPbCl<sub>3</sub> b) MAPbBr<sub>3</sub>

Figura 19 Fluorescencia de perovskitas a) MAPbCl<sub>3</sub> b) MAPbBr<sub>3</sub>

Figura 20 Síntesis de Perovskitas Híbridas modificando las proporciones de Halogenuros de Plomo

Figura 21 a) Óxido de Grafeno b) Grafeno

Figura 22 Solución de nanofibras de TiO<sub>2</sub>-PbO

Figura 23 Deposición de las nanofibras TiO<sub>2</sub> – PbO

Figura 24 Proceso de deposición de NF de TiO<sub>2</sub>-Pb mediante uso de electrospinning

Figura 25 Vidrios conductores depositados con NF de TiO<sub>2</sub>- Pb

Figura 26 Deposición de Pervoskita en Nanofibra de TiO<sub>2</sub>-PbBr<sub>2</sub>

Figura 27 Deposición de Capa de Grafeno

Figura 28 Construcción de celda solar

Figura 29 Micrografías de Nanofibras de TiO<sub>2</sub>

Figura 30 Espectro EDX de NF TiO<sub>2</sub>-PbO

Figura 31 Micrografías de Perovskita Híbrida de Cloro

Figura 32 Espectro UV Perovskita de Cloro

Figura 33 Micrografías de Perovskita Híbrida de Bromo

Figura 34 Espectro EDX omitiendo señales de ruido

Figura 35 Espectro EDX con todas las señales

Figura 36 Espectro UV de Perovskita de Bromo

Figura 37 Espectros UV-Visible de diferentes proporciones de halogenuro de Plomo

Figura 38 Micrografías de crecimiento in-situ de perovskita en las NF de TiO<sub>2</sub>-Pb mediante la primera técnica de deposición

Figura 39 Crecimiento in-situ de Perovskita en Nanofibras TiO<sub>2</sub>-PbBr<sub>2</sub> a partir de la segunda técnica de deposición

Figura 40 Espectro EDX del crecimiento in-situ de Pervoskita de Nanofibras de TiO<sub>2</sub>-PbBr<sub>2</sub>

Figura 41 Micrografías del grafeno

Figura 42 Espectro EDX del grafeno

Figura 43 Espectro UV de grafeno

Figura 44 Esquematización de arreglo para caracterización de celdas

### **Listado de Tablas**

Tabla 1 Contenido de las diferentes proporciones para la formación de perovskitas híbridas

Tabla 2 Porcentaje de elementos en NF de TiO<sub>2</sub>- Pb

Tabla 3 Porcentaje de elementos en Perovskita de Bromo

Tabla 4 Porcentajes de elementos en el crecimiento in-situ en las nanofibras de TiO<sub>2</sub>-PbBr<sub>2</sub>

Tabla 5 Porcentaje en peso con respecto a cada elemento en la composición del Grafeno

Tabla 6 Análisis del tipo de celda con respecto a su voltaje y área.

## **Capítulo 1**

### **Antecedentes**

#### **1.1 Energía**

La energía es un recurso indispensable para la vida, ya que como seres humanos dependemos completamente de ella para la realización de actividades hogareñas como labores industriales [33]. Actualmente, el sector energético es un tema de carácter social, económico y político dado que facilita o condiciona el desarrollo de tecnología de cada país por ende se ve reflejado en la economía y nivel socioeconómico del mismo. Dentro del mercado energético encontramos diversas fuentes, principalmente renovables (biomasa, solar, eólica, etc.) y no renovables (petróleo, gas, carbón, etc.), siendo las fuentes no renovables las más utilizadas a nivel mundial [13]. Actualmente, el acceso a la energía aún es limitado, ya que hoy en día más de 1000 millones de personas viven sin electricidad, mientras que otros 3000 millones utilizan combustibles contaminantes como leña u otra biomasa como fuente energética causando una considerable huella ecológica y de igual manera un daño a su salud. [30]

El panorama mundial energético a partir de 1850 al 2000 (Figura 1) muestra el uso de carbón como la principal fuente de energía hasta la época de la primera guerra mundial. De igual manera podemos observar como a partir de 1910 el petróleo empieza a predominar como fuente principal y el nacimiento de nuevas fuentes de energía como el gas natural. Aproximadamente en 1940 se empieza a observar el fortalecimiento de la hidroelectricidad. Sin embargo, no se puede observar el crecimiento o interés por las energías renovables como la energía solar o eólica, siendo los combustibles fósiles las fuentes primordiales de energías [33].

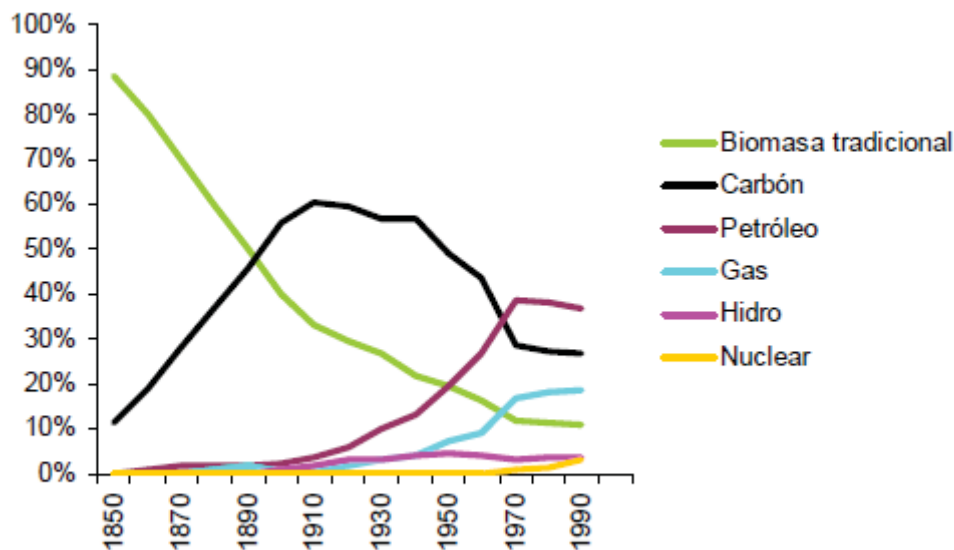


Figura 1. Evolución de las fuentes de energía primaria a nivel mundial 1850-2000 [33].

Hoy en día, el uso de los recursos no renovables, para la producción de energía, es una de las actividades más comunes debido a la alta demanda energética a nivel mundial y la relación costo beneficio que tiene. Sin embargo, la alta producción de ésta provoca grandes emisiones de gases contaminantes, principalmente el CO<sub>2</sub>, los cuales producen otros fenómenos como el efecto invernadero. Existen tres principales sectores a nivel mundial con la mayor emisión de gases contaminantes los cuales son el transporte, la industria y la producción de energía eléctrica [11]. De acuerdo con datos de la UNESCO estos tres sectores son los responsables del 70% del volumen de CO<sub>2</sub> emitido desde la revolución industrial [25].

## 1.2 Energías Renovables

Las energías renovables son aquellas que derivan del uso de recursos de carácter renovable (sol, aire o agua) es decir, este recurso puede ser restaurado por procesos naturales para poder generar energía la cual se puede utilizar como luz, trabajo, combustible, etc. De

acuerdo al panorama previamente descrito, varios países han optado en hacer un cambio en sus políticas energéticas, dándole prioridad al desarrollo de tecnología enfocada en el uso e innovación de energías renovables, en donde destacan la energía solar, eólica e hidráulica.

El uso de estas energías parte como una solución para reducir las altas emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) que son liberados a la atmósfera. Debido a diversos programas de inversión a nivel mundial se puede observar un crecimiento gradual en la producción de energías renovables año tras año. De acuerdo con el reporte global de las energías renovables, muchas de estas tecnologías siguen en desarrollo e innovación, principalmente la energía solar, esto para el periodo de 2006 a 2011 mostrado en la Figura 2. El incremento y desarrollo de estas tecnologías tiene como fin reducir el uso de combustibles fósiles por ende reducir la emisión de GEI al medio ambiente. [1].

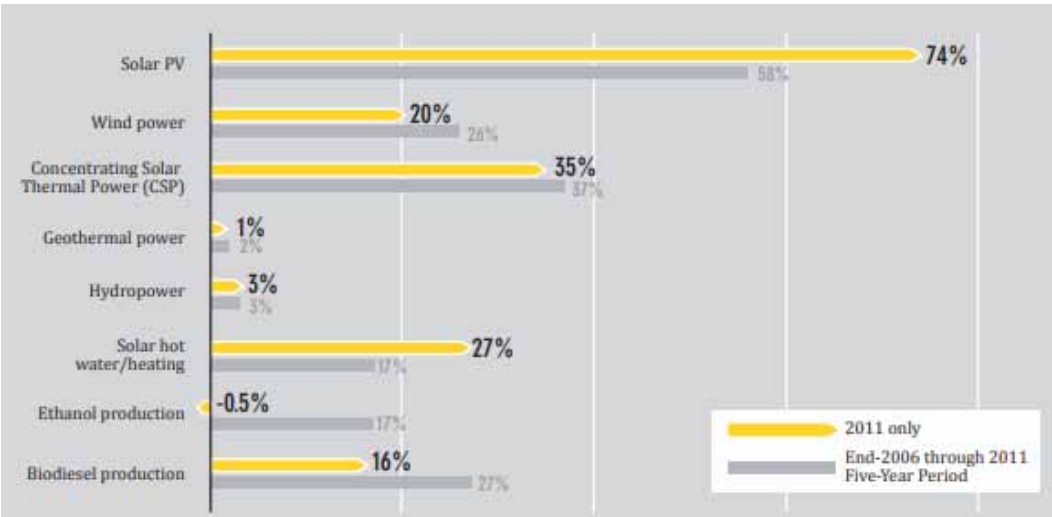


Figura 2 Tasas de crecimiento promedio anual de la capacidad de energía renovable y producción de biocombustibles [1].

### **1.3 Contaminación**

Desde 1850 el uso de combustibles de origen fósil (carbón, petróleo y gas) en todo el mundo ha aumentado hasta convertirse en el suministro de energía predominante, situación que ha dado lugar a un incremento gradual en las emisiones de gases contaminantes como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), generando un fenómeno llamado efecto invernadero. La emisión de estos gases de efecto invernadero (GEI) han aumentado con el paso del tiempo debido al incremento gradual del uso de servicios energéticos, es por esto que para el término del año 2010, las concentraciones de CO<sub>2</sub> eran superiores a 390 ppm, un 39% encima de los niveles preindustriales generando un incremento considerable en el efecto invernadero y por ende un cambio gradual en globo entero [11].

De igual manera, la demanda energética está aumentando rápidamente debido al aumento paulatino de la población y al fenómeno de globalización que se está llevando a cabo. De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía se espera que la demanda mundial de energía aumente hasta un 60% en el 2030 simbolizando un incremento en las emisiones de gases contaminantes [41].

### **1.4 Efecto Invernadero**

Este efecto ha existido desde que la Tierra tiene atmósfera, el cual hace referencia a un mecanismo por el cual la atmósfera de la Tierra se calienta presentando cambios en la misma con el paso del tiempo. Básicamente, la atmósfera terrestre es una delgada capa de gases que rodea al planeta Tierra. Esta capa es de suma importancia ya que en ella residen los gases que son fundamentales para el desarrollo de la mayor parte de la vida en el planeta. La composición química de la atmósfera incluye mayormente dos gases, Nitrógeno



en un 79% y Oxígeno en un 20%. En donde el 1% remanente está formado por diversos gases de los cuales destacan el Argón en 0.9% y el dióxido de carbono en aproximadamente 0.03%. Este último gas es de suma importancia para la generación del fenómeno conocido como el calentamiento de la atmósfera, es por eso que debe mantenerse en concentraciones bajas para evitar este fenómeno [3].

La explicación de este fenómeno recae primordialmente en la distribución de porcentajes recibidos por la luz solar, es decir, del 100% de luz solar que llega al planeta, el 30% es reflejado hacia el espacio (término conocido como albedo), el 20% es retenido en la atmósfera y el 50% restante llega hasta la superficie terrestre para calentar el planeta y activar los ciclos biológicos necesarios. La luz solar, al calentar la superficie terrestre, se transforma, de luz de alta energía, a una radiación de baja energía provocando que la longitud de onda sea más grande por ende al ser reflejada de nuevo hacia la atmósfera, esta energía se ve absorbida de manera muy eficiente por algunos gases atmosféricos, de manera particular el  $\text{CO}_2$ , siendo esta la principal fuente de calor para la atmósfera, mostrándose un esquema de este fenómeno en la Figura 3 [6].



Figura 3 Diagrama del proceso de efecto Invernadero [6].

### 1.5 Sistema Fotovoltaico

Un sistema fotovoltaico es el conjunto de componentes mecánicos, químicos, eléctricos y electrónicos que tiene la función de captar la energía solar disponible en el medio y transformarla en energía eléctrica utilizable. Para la elaboración de este sistema existen diferentes opciones, sin embargo, todos estos sistemas deben de tener los siguientes componentes principales [12]:

- Generador fotovoltaico: encargado de captar y convertir la radiación solar en corriente eléctrica.
- Baterías o acumuladores: encargados de almacenar la energía eléctrica producida para su posterior uso sin dejar que esta se desperdicie.
- Regulador de carga: utilizada para proteger y garantizar el correcto mantenimiento de la carga de la batería y evitar sobretensiones que pueda causar un problema.

- Inversor de energía eléctrica: teniendo como objetivo la transformación de la corriente continua, producida por el panel, a corriente alterna.

## **1.6 Nanotecnología**

El concepto de nanotecnología engloba aquellos materiales, sustancias o dispositivos manipulables a escala nanométrica, dentro de las dimensiones entre 1 y 100 nm. Actualmente, la Nanotecnología ha pasado a ser unas de las ramas científico-tecnológica más prometedoras de la última década, debido a que estos materiales poseen nuevas características debido a su tamaño tan pequeño, algunas de ellas son : morfologías, estructuras diferentes, menos peso, mayor superficie de área, etc. Este nuevos materiales han presentado un mejor desempeño que los materiales diseñados a la macroescala, tal es el ejemplo de catalizadores nanoestructurados, biosensores, recubrimientos, etc [31].

Es importante mencionar que este concepto nació gracias a un ganador del premio Nobel de Física en 1965, Richard Feynmann. Científico que con la plática titulada “There is plenty of room at the bottom” menciona un mundo con grandes avances tecnológicos y potenciales aplicaciones gracias a los materiales nanométricos.

## **Capítulo 2**

### **Objetivos**

#### **2.1 Generales**

Demostrar que el crecimiento in-situ de perovskita en nanofibras de  $\text{TiO}_2$  dopadas con Plomo provoca un mejor efecto fotovoltaico en la construcción de celdas solares de tercera generación.

## **2.2 Específicos**

- Encontrar las condiciones adecuadas de síntesis para las nanofibras tomando en cuenta voltaje, distancia y flujo.
- Desarrollar métodos eficaces de deposición de nanofibras en sustratos conductores
- Realizar el crecimiento in-situ de perovskita en nanofibras.
- Obtener una mejor respuesta en voltaje con el crecimiento in-situ en comparación con el depósito de un filme de perovskita.
- Observar la eficiencia de respuesta en voltaje con el uso de grafeno como conductor libre de huecos

## **Capítulo 3**

### **Introducción**

#### **3.1 Dióxido de Titanio**

El dióxido de titanio o titania, es un material que ha sido explotado desde principios del siglo XX, sin embargo, desde la década pasada ha tomado un increíble auge debido a que es considerado uno de los materiales más enriquecidos a nivel científico. Este material presenta varias ventajas como el ser altamente biocompatible, térmicamente estable, inerte a muchos ácidos, álcalis y solventes. Cabe resaltar, que cuenta con tres fases cristalinas naturales las cuales son rutilo, anatasa y broquita. Siendo la anatasa la fase deseada a estudiar en esta investigación [5, 18].

Este material funciona como un excelente fotocatalizador debido a que es capaz de absorber la radiación electromagnética cerca de la zona ultravioleta, debido a esta importante característica, el  $\text{TiO}_2$  es un material usado para la construcción de paneles solares. Debido a su color característico blanco y sus grandes ventajas, descritas anteriormente, este material tiene aplicaciones en pintura, pigmentos, protectores solares y cosméticos. El uso de este material a la nanoescala genera un aumento considerable en su porosidad, área superficial y de pares de electrón-hueco (con la incidencia de la longitud de onda adecuada), lo cual genera un mejoramiento en el comportamiento de semiconductor de este material para su uso en celdas solares [5, 16].

### **3.2 Nanofibras**

Actualmente el diseño y síntesis de materiales unidimensionales 1D con dimensiones nanométricas están siendo objeto de una intensa investigación científica. Estos innovadores materiales pueden presentar nuevas propiedades ópticas, magnéticas o químicas como resultado de su pequeña dimensión. Debido al conocimiento de estas nuevas propiedades y comportamientos adscritos hacia estos, se busca aplicarlos a un nivel industrial masivo. Dentro de estos materiales 1D destacan las nanofibras, sintetizadas principalmente por el método de electrospinning, las cuales pueden tener diferentes aplicaciones como la ingeniería de tejidos, fabricación de textiles, medios de filtración, membranas especiales y fabricación de celdas solares [28].

El uso de nanofibras con óxidos metálicos en las celdas solares permite el continuo y rápido transporte de electrones, aumentando la eficiencia en las celdas. Estas fibras usualmente debe de poseer diámetros que van de las sub micras a los nanómetros. Debido

al tamaño nanométrico estos materiales presentan características únicas como una gran flexibilidad en la superficie, alta porosidad, poros interconectados y un mejor rendimiento mecánico [8].

### 3.3 Estructura tipo perovskita

La estructura de la perovskita parte de un mineral con una estructura común, este mineral fue descubierto por Gustav Rose en 1839 en las montañas de Ural, Rusia, nombrando este material bajo el nombre del mineralogista Lev Alesksevich von Pervoski. La perovskita derivada del óxido de titanio y calcio, representado por la siguiente fórmula  $\text{CaTiO}_3$ . En donde la perovskita ideal esta descrita por una fórmula  $\text{AMX}_3$ , en donde M es un es típicamente un catión metálico coordinado hacia el anión X, el cual tiende a ser oxígenos o halógenos, formando la estructura octaédrica  $\text{BX}_6$  para así forma una red tridimensional (3D) extendida. El catión A es ubicado dentro del sistema octaédrico y tiene la función de equilibrar la carga de toda la red. La Figura 4 muestra un esquema de esta estructura [9].

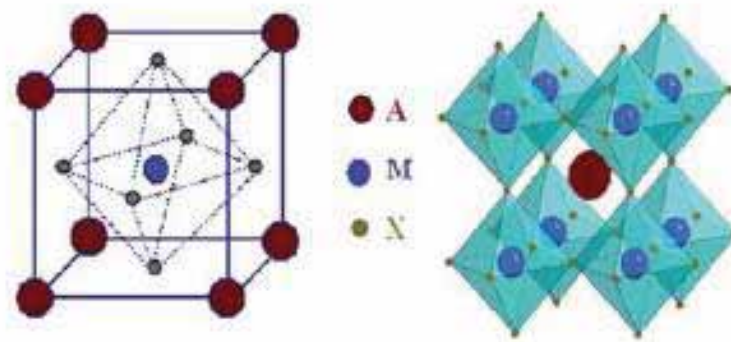


Figura 4 Estructura tipo perovskita [9].

Los compuestos con este tipo de estructura han sido muy estudiados en la química y física del estado sólido debido a sus múltiples propiedades eléctricas, dieléctricas, ópticas, magnéticas, catalíticas, ferromagnéticas, etc [9].

### **3.4 Perovskita Híbridas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$**

Actualmente las perovskitas híbridas orgánicas inorgánicas han sido un material de alto estudio debido a sus estructuras e interacciones orgánicas inorgánicas que tienen. Este tipo de perovskita sigue la misma fórmula  $\text{ABX}_3$ , en donde el catión A es sustituido por un catión de naturaleza orgánica, siendo típicamente metilamina (MA), mientras que B es un catión metálico coordinándose a X siendo este usualmente un halógeno. En este arreglo se genera una distorsión de la forma octaédrica debido al gran tamaño de los cationes orgánicos y a la forma de acoplamiento inclinada que tienen, generando una superred y modificando las distancias de los enlaces B-X [35].

### **3.5 Energía Solar Fotovoltaica**

La energía solar es actualmente una de las energías renovables que más ha crecido con el paso de los años, como fue explicado anteriormente, un sistema fotovoltaico tiene como fin captar la energía solar del medio para transformarla en energía eléctrica utilizable. Es importante señalar que esta tecnología ha avanzado con el paso de los años es por esto que actualmente tenemos sistemas fotovoltaicos de primera, segunda y tercera generación con el fin de hacerlos más efectivos y de igual manera reducir el costo de elaboración de los mismos [12].

Es importante señalar que para obtener el mejor funcionamiento de cualquier sistema fotovoltaico es necesaria una adecuada captación de radiación solar. La radiación

solar no es únicamente importante en el ámbito tecnológico sino que también es importante en el ámbito biológico ya que es el motor que mueve nuestro medio ambiente por medio de ésta se generan los ciclos biológicos más importantes [27].

A la tierra llega aproximadamente un tercio de la energía total interceptada por la atmosfera, y de ella 70% cae al mar. Esta radiación solar no tiene color, la cual es denominada “luz blanca”. Sin embargo, de acuerdo a la óptica, esta luz blanca está formada por diferentes colores los cuales pueden ser observados con ayuda de prismas o lentes generando un espectro arco iris. Es bien sabido que estos diferentes colores tienen una diferente longitud de onda y por ello una diferente función, es por esta diferencia en longitud de onda o energía que la ración solar es dividida en rangos ultravioleta, visible e infrarrojo [19, 27].

El rango ultravioleta supone un 5% de la radiación y comprende las longitudes de onda entre 300 a 400 nm. Mientras que el rango visible supone un 43% de la radiación, la cual comprende longitudes entre 400 a 700 nm abarcando la mayoría de los colores como rojo, anaranjado, amarillo, verde, azul y violeta. Finalmente, el rango infrarrojo supone el restante 52% de la radiación, la cual comprende las longitudes de onda entre 700 a 2500 nm. Siendo la radiación ultravioleta y la visible las más comúnmente absorbidas por los dispositivos fotovoltaicos [19].

### **3.6 El efecto fotovoltaico**

El efecto fotovoltaico (FV) es la base del proceso mediante el cual una celda solar o un sistema fotovoltaico (SF) convierten la energía solar en electricidad. Básicamente consiste



en la interacción de fotones con electrones generando un par electrón-hueco, dando lugar a una corriente eléctrica [2, 14].

Este fenómeno puede ser explicado con la teoría de bandas para el estado sólido, en breve, es necesario la luz solar para el inicio de este fenómeno, es compuesta por fotones, o partículas energéticas. Estos fotones son de diferentes energías, correspondientes a las diferentes longitudes de onda del espectro solar, explicado con más detalle en la sección 3.4. Cuando los fotones interactúan con el sistema fotovoltaico estos pueden ser reflejados o adsorbidos, siendo los absorbidos los cuales generan este fenómeno. Al ser absorbido el fotón su energía se transfiere a un electrón de un átomo del SF, éste al obtener un incremento de energía es capaz de escapar de su posición basal (capa de valencia) a un estado de mayor energía (capa de conducción) para así generar el fenómeno par electrón-hueco y de esta manera formar una corriente dentro de un circuito eléctrico [2, 14].

Las partes más importantes para el adecuado funcionamiento de un SF son las capas semiconductoras del equipo, ya que es donde se crea la corriente de electrones. Los semiconductores son aquellos materiales que se encuentran entre los materiales aislantes y conductores ya que estos poseen un ancho de banda prohibida o band gap lo que significa que requiere cierta cantidad de energía para que se lleve a cabo la conducción de electrones. Fenómeno esquematizado en la figura 5 [2].

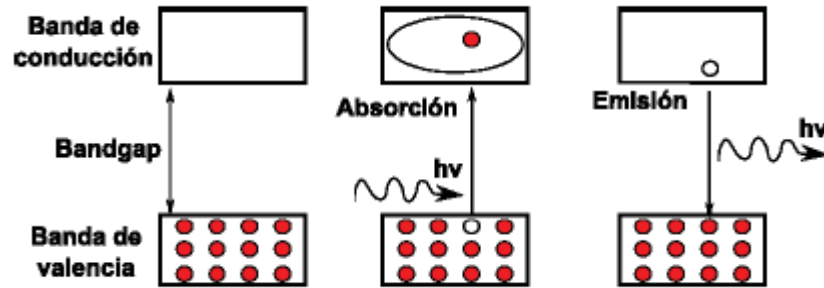


Figura 5 Esquematización del efecto fotovoltaico [7].

Finalmente, dentro de los semiconductores existen dos tipos muy importantes siendo los tipo p o tipo n. Siendo el tipo n aquel semiconductor dopado con un electrón de más en su capa de valencia, de esta manera este semiconductor es el responsable de la conducción de electrones. Mientras que el tipo p es aquel semiconductor que contiene un electrón menos en su capa de valencia, de esta manera este semiconductor es el responsable de la conducción de huecos. En donde la unión p-n genera el fenómeno par electrón-hueco, haciendo que los electrones fluyan por la zona n y los huecos fluyan en la zona p generando espontáneamente un flujo de electrones y por ende una corriente eléctrica [7].

### 3.7 Celda solar a base de perovskitas híbridas

Actualmente, se han desarrollado diferentes arquitecturas de celdas solares debido a la innovación de esta tecnología. Las primeras dos generación de celdas solares son aquellas formadas con sílice, aquellas actualmente comerciales, uno de los principales inconvenientes de estas celdas son el alto costo que tienen. Mientras que el inconveniente de las celdas solares sensibilizadas por colorantes es el uso necesario y constante de un colorante. Por ende, se ha buscado el uso de nuevos materiales absorbentes de luz con coeficientes de extinción elevados y que actúen de forma efectiva [7].

Las perovskitas híbridas (orgánicas-inorgánicas) son ese nuevo material deseado para la construcción de celdas solares de tercera generación. Este tipo de celdas solares emplean materiales semiconductores como capas absorbentes de luz y tiene grandes características atractivas. Estos materiales poseen elevados coeficientes de extinción lo cual hace que el material sea un eficiente absorbente de luz, esta propiedad va de la mano con que la perovskita posee un amplio espectro de absorbancia ya que absorbe en la mayor parte del espectro visible y cerca del infrarrojo. De igual manera posee una elevada movilidad intrínseca de cargas, es decir, al incidir la luz sobre este material, la carga eléctrica podrá moverse por la banda de conducción o por los huecos dejados en la banda de valencia. Finalmente, este nuevo material posee una alta estabilidad termodinámica en comparación con los colorantes orgánicos o diferentes complejos de coordinación [7, 23, 44].

La principal ventaja de las perovskitas híbridas (orgánico-inorgánico) es que puede ser depositada a través de métodos sencillos y comunes obteniendo capas de alta eficiencia, por ende, nos muestra que mediante el uso de este nuevo material es posible la fabricación de celdas solares de menor costo con una posible mayor eficiencia [23].

### **3.8 Uso de carbón como conductor de huecos**

Las nuevas arquitecturas de celdas solares de tercera generación buscan el uso de las perovskitas como absorbente de la luz y como material transportador de huecos. Actualmente, se ha registrado que utilizando un contraelectrodo de oro se puede obtener una eficiencia de conversión de energía de un 8%. Sin embargo, la deposición de este contra electrodo se llevaba a cabo por un método de evaporación a alto vacío lo cual

simboliza un gran consumo de energía viéndose reflejado en un elevado costo de comercialización. [23].

Por lo tanto se han buscado soluciones para sustituir el contra electrodo metálico por un material que posea una mejor conducción y de igual manera sea más barato, siendo el carbón una buena opción debido a su alta abundancia, bajo costo y el nivel apropiado de energía. Es bien sabido que el carbón posee diferentes alótropos entre los cuales destacan el grafito, los nanotubos, el fullereno y el grafeno. Estos se han aplicado con éxito en diferentes dispositivos fotovoltaicos obteniendo importantes resultados [48].

### **3.9 Grafeno**

El grafeno es un material formado por una fina lámina plana de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  en dos dimensiones (2D). Este nanomaterial ha llamado la atención de toda la comunidad científica debido a sus únicas características como su increíble dureza, excelente conductividad eléctrica, amplia superficie y gran conductividad térmica [42]. Actualmente es un material prometedor en varios sectores como la biomedicina, ingeniería e investigación.

## **Capítulo 4**

### **Métodos**

#### **4.1 Electrospinning**

El electrohilado o mejor conocido como electrospinnig, es una técnica para la producción de fibras a escala micrométrica y nanométrica. Esta técnica ha sido de gran importancia a nivel tecnológico como industrial debido a su gran versatilidad, costo beneficio y la

oportunidad de escalar nanomateriales de alto impacto. Este proceso está basado en tres componentes principales como una fuente de poder de alto voltaje, una solución polimérica contenida en una jeringa con una aguja de un diámetro muy pequeño y un recolector metálico [17].

Básicamente en este proceso la solución polimérica es retenida por un tubo capilar, el cual está sujeto a un campo eléctrico generado por la fuente de poder de alto voltaje, debido a su tensión. A medida que la intensidad del campo eléctrico incrementa la superficie de la solución comienza a estirarse hasta formar una geometría cónica, conocida como el cono de Taylor. Cuando el campo eléctrico alcanza su punto máximo, se crea un punto crítico donde la fuerza de repulsión eléctrica es mayor que la fuerza de la tensión superficial y por lo tanto se inyecta un hilado fino de la solución desde la punta del cono de Taylor. Mientras la solución viaja la distancia entre el capilar y el recolector el solvente se evapora, dejando únicamente una fibra de un polímero cargado la cual se sitúa en la superficie del colector y al pasar del tiempo se puede observar una red de hilados en el colector. Finalmente, estas fibras son recolectadas en crisol para su calcinación y remoción del polímero [20]. El diagrama básico del equipo es representado en la Figura 6.

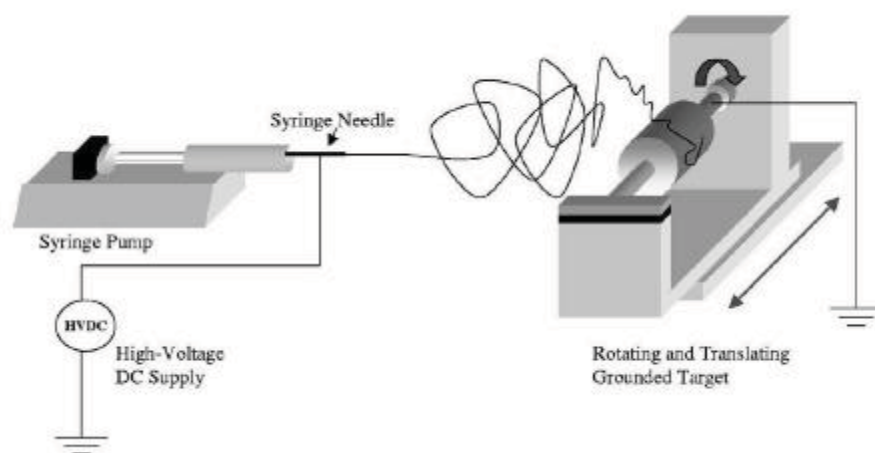


Figura 6 Diagrama básico del equipo de electrospinning [17].

Existen ciertos parámetros para la adecuada fabricación de las fibras, como lo son la viscosidad de la solución, tensión superficial, velocidad de flujo, conductividad, potencial eléctrico y la distancia entre el recolector y la aguja. De igual manera hay factores ambientales que influyen en el proceso como lo son la temperatura, humedad, presión y velocidad del aire [17].

#### **4.2 Spin Coating**

La técnica de spin coating se emplea ampliamente para el depósito de películas delgadas de varios materiales. El funcionamiento básico se describe de la siguiente manera, se deposita un exceso de la solución en un sustrato plano. A continuación, el sustrato es colocado en medio del equipo para así activar el vacío y prensar el sustrato al equipo. Posteriormente, el sustrato gira de una manera uniformemente acelerada hasta alcanzar la velocidad deseada. En esta fase del proceso es cuando se forma la película del material deseado, cabe resaltar que la velocidad de rotación propicia que el exceso de material se desplace a las orillas del sustrato; dicho exceso será posteriormente eliminado por la fuerza centrífuga [26].

Una vez alcanzada la velocidad de rotación deseada el equipo se deja girando por un tiempo determinado, a medida que el tiempo avanza la capa del material se va haciendo más delgada. El tiempo de rotación puede variar dependiendo de la densidad del material empleado y del espesor deseado de la película. Finalmente, el proceso de evaporación ocurre durante todo el proceso de formación de la película, debido a que las altas velocidades se propicia una evaporación parcial del disolvente y un tratamiento térmico

permita la evaporación del solvente residual.. A continuación se muestra una representación esquemática del proceso descrito anteriormente [26].

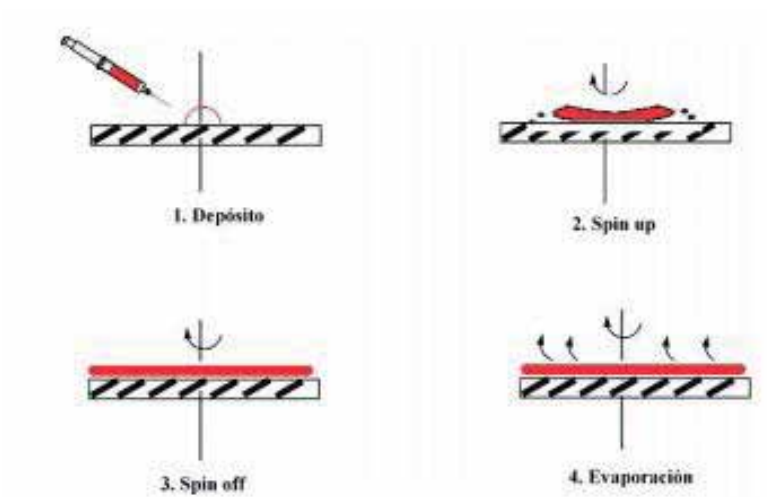


Figura 7. Representación esquemática del proceso de depósito de películas por el método de spin coating [26].

### 4.3 Dip Coating

La técnica de Dip coating es altamente usada a nivel industrial, así como a nivel académico. Actualmente, dentro de todos los métodos químicos de deposición de filmes el dip coating representa una las técnicas más antiguas y eficaces. Este método consta de tres pasos importantes los cuales son descritos a continuación acompañados de una representación esquemática del proceso [36].

1. **Tiempo de Inmersión:** En este primer paso el sustrato es sumergido en una solución precursora a una cierta velocidad seguido de un tiempo de inmersión, para obtener una adecuada interacción entre el sustrato y la solución dejando un adecuado recubrimiento sobre la superficie adecuada.

2. Deposición: Una vez terminado el tiempo de inmersión, el sustrato es retirado de la solución en donde se forma una capa delgada de la solución precursora. El exceso de líquido es retirado de la superficie del sustrato.
3. Evaporación: El solvente procede a ser evaporado para adherir una capa delgada de la solución precursora. Finalmente, se puede dar un tratamiento térmico adicional para remover residuos de la solución, agentes orgánicos o algún agente externo [36].

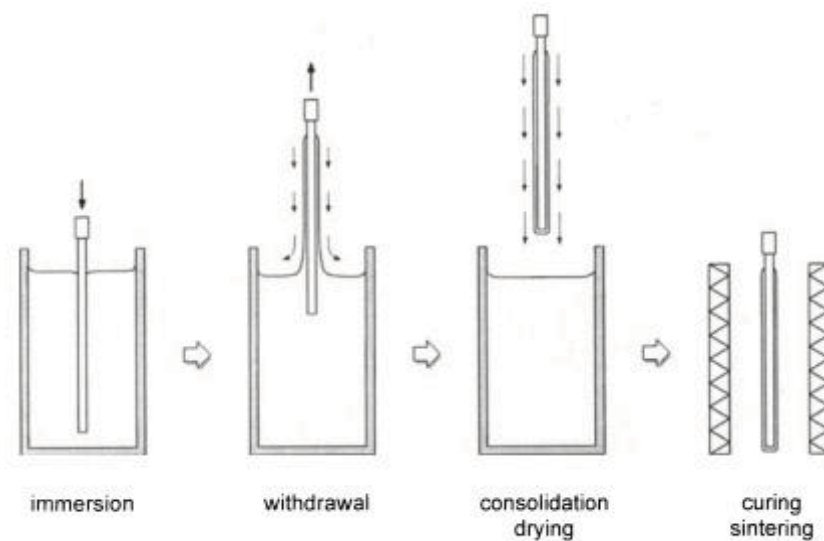


Figura 8 Pasos fundamentales para el proceso de dip coating [34].

#### 4.4 Spray Pirolisis

Es una de las técnicas más desarrolladas y utilizadas a nivel industrial para la deposición de filmes delgados sobre cualquier tipo de sustrato utilizado principalmente en la producción de celdas solares y en la industria de vidrio. Esta técnica es muy usada debido a sus grandes ventajas sobre las tecnologías actuales de deposición ya que brinda una mayor flexibilidad al material y tiene una adecuada relación costo-beneficio [15].



Esta técnica utiliza una solución como material precursor del depósito. Mientras se llevaba a cabo la evaporación de la solución en la superficie del sustrato se empieza a formar la deposición de la película delgada. A continuación se muestra un esquema de la técnica de Spray Pirolisis (Figura 9) en donde se observan los tres procesos más importantes [15].

### 1. Atomización de la solución precursora

Este primer paso consta de utilizar la solución en un atomizador o algún equipo similar con el fin de generar pequeñas gotas que serán enviadas a la superficie del sustrato a una cierta velocidad inicial. En este caso el tamaño de la gota está relacionado a la viscosidad de la solución más no al tamaño del atomizador [15].

### 2. Transporte de gotas en Aerosol

Una vez que las gotas son generadas por el atomizador, estas viajan a través de un medio a una velocidad dada por el atomizador. Sin embargo, cabe recalcar que estas, al buscar su camino hacia la superficie del sustrato, presentan cambios físicos y químicos debido a cuatro distintas fuerzas presentes durante el trayecto como lo son la fuerza gravitacional, eléctrica, térmica y Stokes [22].

### 3. Descomposición del precursor para la formación del filme.

Una vez comprendidas las fuerzas que afectan la deposición del filme, se pretende analizar la relación de la temperatura con el tamaño de la gota para la obtención de un filme adecuado. En donde se entiende, según los reportes encontrados en la literatura, que al tener un temperatura lo suficientemente alta junto con un tamaño de gota

pequeño, se puede obtener una reacción heterogénea en donde, las moléculas llegan a una velocidad adecuada a la superficie del sustrato, sin ser evaporadas antes por el medio, se genere una adsorción de algunas en la superficie y el excedente sea evaporado por el sistema, de esta manera se obtienen películas de alta durabilidad y efectivas [38].

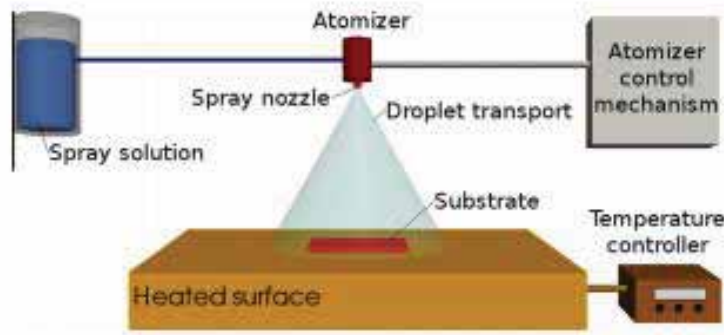


Figura 9. Esquema técnico del proceso Spray Pirolisis [15].

#### 4.5 Rotavapor

Es una técnica de evaporación en donde se utiliza una fuente de vacío, la cual provoca que los puntos de ebullición de los solventes a evaporar sean menores, provocando una efectiva, rápida y menos costosa manera de evaporarlos. El equipo cuenta con diversas partes como el motor para rotar la muestra, un ductor de vapor, un sistema de vacío, un baño maría, un condensador y un matraz colector [37, 46].

En principio, se coloca un matraz con la muestra deseada a evaporar. A continuación, se fija la temperatura a la que se va a calentar, así como la velocidad a la que se deja agitar el matraz. Antes de prender la bomba de vacío se cierra el conductor superior del equipo para dejar el sistema en vacío. Finalmente, se prende el condensador, el cual tiene como función pasar agua fría por el sistema para así recuperar, en nuestro matraz

colector, el solvente deseado. A continuación se muestra un esquema de las partes del equipo [37, 46].

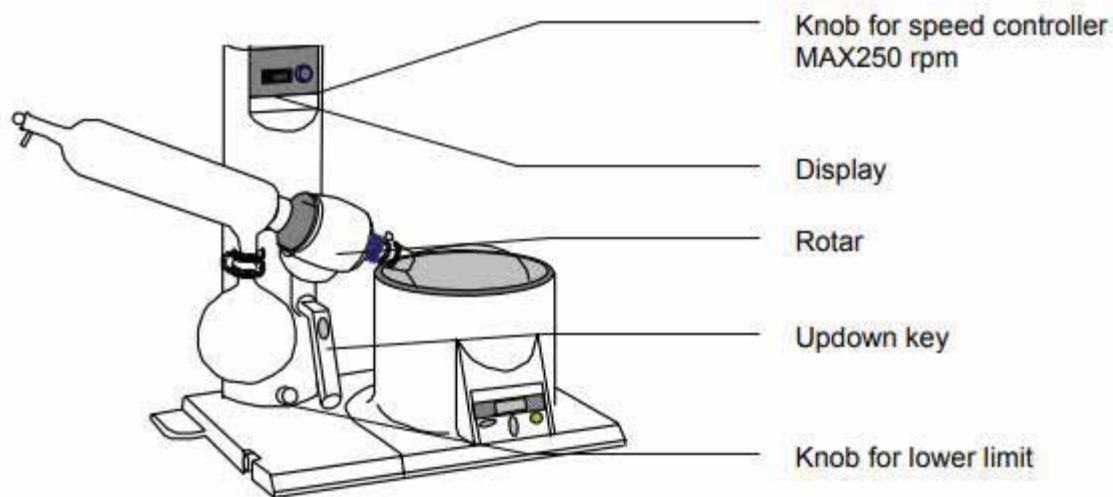


Figura 10 Esquema de partes de un Rotavaporador [46].

#### 4.6 Método de Hummers

Actualmente existen diferentes métodos para la síntesis del grafeno, en donde dependiendo el método será el rendimiento obtenido. Básicamente esta síntesis se basa en dos pasos primordiales la oxidación y reducción. Cada una de estas etapas conlleva al uso de diferentes reactivos y procedimientos para la elaboración del grafeno [39].

En esencia, la síntesis del grafeno está basada en productos conocidos como óxido de grafeno y grafeno reducido, en donde el método de Hummers juega un papel de suma importancia dado que permite tener un mayor rendimiento. A grosso modo, el método de Hummers resulta en la oxidación del grafito, alótropo del carbono, para romper las fuerzas intermoleculares (Fuerzas de Van der Waals) por medio de la unión de grupos funcionales (hidroxilos, éteres y epóxidos) en los dominios aromáticos para la producción de óxido de

grafeno [39]. La importancia de este método recae en la producción de un eficiente óxido de grafeno para después ser reducido con ácido ascórbico o borohidruro de sodio y obtener finalmente, grafeno.

## **Capítulo 5**

### **Materiales y Método Experimental**

#### **5.1 Fabricación de vidrios conductores**

Los vidrios conductores fueron realizados mediante la técnica de spray pirolisis en donde se utilizó un vaso de precipitados de 50 ml se vertieron 40 ml de agua destilada y 5 ml de metanol dejándose agitar por 5 minutos para obtener una adecuada homogeneidad. A continuación se agregó 5 g de cloruro de estaño y 3.5 ml de ácido clorhídrico dejándose agitar por 1 hora. Una vez concluido el tiempo se agregó 500 mg de fluoruro de amoníaco y 25 mg de trióxido de antimonio dejándose agitar por otra hora. Finalmente, la solución obtenida es filtrada para obtener una solución transparente de estaño y antimonio [24].

A continuación, se utilizó la solución para la fabricación de los vidrios conductores, mediante el uso de un compresor y atomizador. En primer lugar la solución se trasladó a un nuevo recipiente del compresor, el cual tenía como fin rociar los vidrios con la solución. Este proceso se llevó a cabo en una mufla, en la cual se pusieron los vidrios a una temperatura de 450° C, una vez alcanzada la temperatura se procedió a hacer el primer rociado de la solución durante un tiempo aproximado de 10 segundos. Este proceso se llevó a cabo 7 veces para asegurar una capa lo suficientemente conductora [24].

a)



b)



Figura 11 Comparación de vidrio común (a) y vidrio conductor (b)

## 5.2 Síntesis de Nanofibras de $\text{TiO}_2$ dopadas con Plomo

En el caso de la síntesis de las Nanofibras de  $\text{TiO}_2$  dopadas con plomo se realizaron diversas síntesis. Sin embargo, se encontró que utilizando una metodología, publicada en el Journal of Dispersion Science and Technology, se podían fabricar estas fibras únicamente cambiando el nitrato metálico [43]. En este caso se utilizó 0.133 g de PVP en 3.5 ml de etanol absoluto dejándose en agitación por 24 horas para obtener una adecuada homogenización de solución. Una vez transcurrido el tiempo, se agregaron 0.047 g de Nitrato de Plomo (correspondiente al 1.20% con respecto al Dióxido de Titanio), esta reacción se llevó a cabo en obscuridad y con agitación continua durante 1 hora. Posteriormente, la solución se pone a calentar durante 15 min a  $75^\circ\text{C}$ . Finalmente, una vez que la solución regresa a una temperatura ambiente se le agregan 3 gotas de ácido acético glacial e inmediatamente se agregan 2.5 ml de Isopropóxido de Titanio gota a gota dejándose agitar por 5 horas.



Figura 12 Solución de Nanofibra de  $\text{TiO}_2$  -Pb

Una vez finalizado el tiempo, la solución se transfiere a una jeringa de 10 ml la cual es colocada en el equipo de electrospinning. Este procedimiento se realizó teniendo una distancia de 2 cm entre la aguja y el recolector de aluminio, de igual manera, se utilizó una fuente de poder de 6.3 KV con una velocidad de flujo de 0.08 ml/hr. Después de 3 horas de proceso se obtuvieron las nanofibras dopadas con plomo.

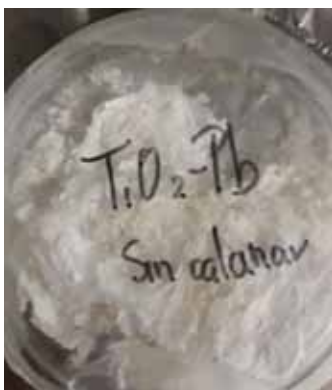


Figura 13 Nanofibras de  $\text{TiO}_2$  – Pb sin calcinar

### 5.3 Síntesis de Perovskitas Híbridas

La síntesis de las perovskitas híbridas orgánica-inorgánica  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Br}$  y  $\text{Cl}$ ) se realizaron siguiendo diferentes metodologías [4, 10, 29]. En primer lugar, se procedió a sintetizar la amina halogenada, ya sea el bromuro de metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ ) o el cloruro de metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ), en donde, se colocaron 10 ml de metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) en un

matraz esmerilado de 50 ml. Posteriormente, el matraz se colocó en un baño de hielo por 10 min. A continuación, se agregaron 10 ml de ácido clorhídrico o bromhídrico, según sea el caso, dejándose agitar por 2 horas. Una vez terminado el tiempo, se retiró el agitador magnético del matraz para así poder colocar el matraz en un rotavapor a una temperatura de 65°C con poca agitación durante 1 hora, para poder evaporar el disolvente y obtener un precipitado, siendo este la amina halogenada.

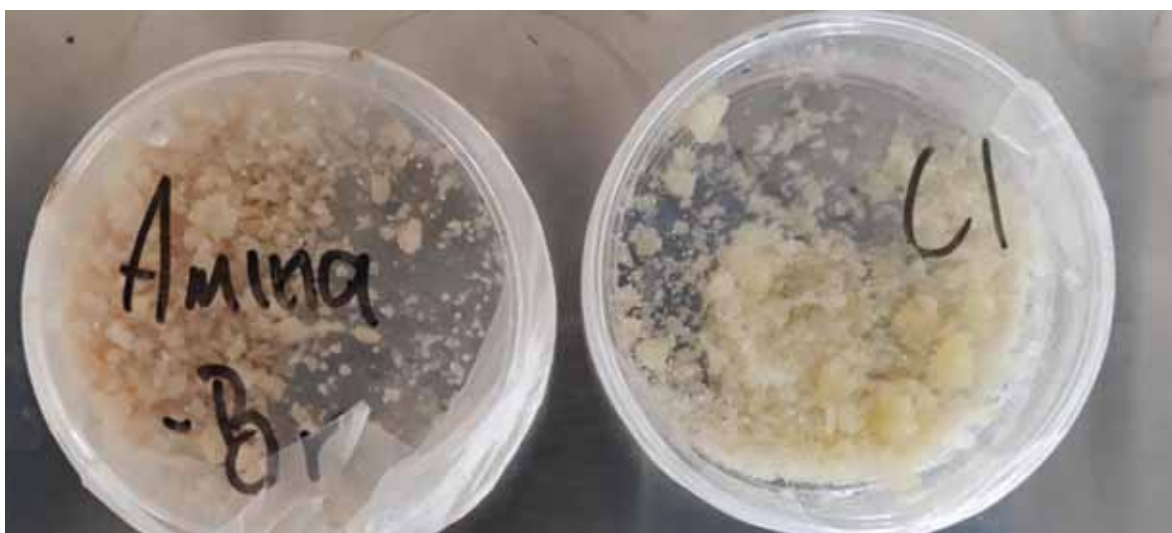
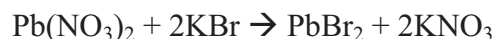


Figura 14 a) MAPbBr b) MAPbCl

A continuación, debido a la falta de Bromuro de Plomo ( $\text{PbBr}_2$ ) se procedió a sintetizarlo mediante el método de precipitación, en donde se utilizó Nitrato de Plomo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) y Bromuro de Potasio (KBr) siguiendo la siguiente ecuación.



Se realizaron dos soluciones 1M tanto de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  como de KBr en agua destilada. A continuación, la solución 1 M de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  se adicionó gota a gota la solución 1 M de KBr. Dentro de esta reacción se pudo observar que a medida que se adicionaban las gotas, la solución empezaba a ponerse un poco turbia. Una vez adicionada toda la solución, se

colocó la solución en un baño de hielo. Después de 1 hora se observó un precipitado el cual fue filtrado y colocado en el desecador por 2 horas.

De igual manera, se utilizó óxido de plomo (PbO) y ácido bromhídrico (HBr) para la síntesis de bromuro de plomo (PbBr<sub>2</sub>), siguiendo la siguiente ecuación.



Para esta reacción se utilizó un vaso de precipitados de 10 ml en donde se agregaron 2 g de PbO y 4 ml de HBr a una temperatura de 120°C en agitación continua. Se observó una reacción sumamente exotérmica, la cual duro aproximadamente 10 min. A continuación, se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente, se pudo observar un precipitado blanco cristalino siendo este el PbBr<sub>2</sub>, el cual fue filtrado y utilizado para posteriores reacciones.



Figura 15 Precipitación cristalina del PbBr<sub>2</sub>

Una vez obtenido el PbBr<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Br se procedió a sintetizar la perovskita híbrida mediante dos métodos. En primer lugar se utilizó el método cerámico, utilizando un mortero con pistilo, adicionando una cantidad estequiometria 1:1 de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Br y PbBr<sub>2</sub>. Después de unos minutos se pudo observar un polvo cristalino de color naranja, el cual indica la formación de la perovskita. A continuación, se adiciona 5 ml de DMF para



disolver la perovskita y se coloca en una lámpara UV para observar su fluorescencia y así corroborar la presencia de la perovskita.



Figura 16 Formación de perovskita por método cerámico



Este método nos demostró que hay una considerable pérdida de producto sólido debido a que mucho material se queda pegado en el mortero, es por esto que se buscó otro método. En este caso se adicionó en una cantidad estequiometría 1:1 de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$  y  $\text{PbBr}_2$  en un matraz esmerilado de 50 ml, se le añadió 10 ml de agua destilada dejándose agitar por 10 minutos. Finalmente, el matraz se colocó en un rotavapor a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  con agitación moderada dejándose 1 hora. Al cabo de este tiempo, se observó la formación un polvo cristalino color naranja intenso, el cual fue disuelto en DMF y colocado en una lámpara UV para observar su fluorescencia y así corroborar la presencia de la perovskita. Cabe señalar que estos dos métodos se utilizaron de la misma manera para la elaboración de la perovskita de cloro ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ), obteniendo un precipitado blanco cristalino con una fluorescencia azul intensa.





Figura 17 Proceso de formación de perovskita de Bromo



Figura 18 Formación de perovskitas a)  $\text{MAPbCl}_3$  b)  $\text{MAPbBr}_3$

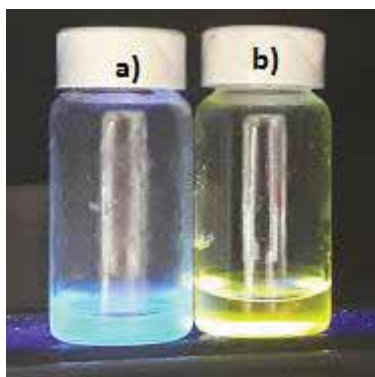


Figura 19 Fluorescencia de perovskitas a) MAPbCl<sub>3</sub> b) MAPbBr<sub>3</sub>

#### 5.4 Síntesis de Perovskitas Híbridas con diferentes proporciones de Halogenuro de Plomo

Se realizaron diferentes síntesis de la perovskita híbrida con el fin de observar si modificando las proporciones de Halogenuros de Plomo se podía obtener una mejor absorbancia dentro del espectro UV lo cuál detonaría una mejor eficiencia. De tal manera que las síntesis se realizaron de acuerdo a la metodología registrada anteriormente, mediante el uso del rotavaporador, cambiando las proporciones de PbCl<sub>2</sub> y PbBr<sub>2</sub>, de acuerdo con los datos mostrados en la siguiente tabla 1.

	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Cl (gr)	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Br (gr)	PbCl <sub>2</sub> (gr)	PbBr <sub>2</sub> (gr)
<b>1</b>	0.2	0	0.2	0
<b>2</b>	0.2	0	0.15	0.05
<b>3</b>	0.2	0	0.1	0.1
<b>4</b>	0.2	0	0.05	0.15
<b>5</b>	0.2	0	0	0.2
<b>6</b>	0	0.2	0	0.2
<b>7</b>	0	0.2	0.05	0.15

<b>8</b>	0	0.2	0.1	0.1
<b>9</b>	0	0.2	0.15	0.05
<b>10</b>	0	0.2	0.2	0

Tabla 1 Contenido de las diferentes proporciones para la formación de perovskitas híbridas

Dentro de estas síntesis se observaron considerable modificaciones en el cambio de color de las perovskitas debido a las proporciones de los Halogenuros de Plomo, mostradas en la Figura 20.

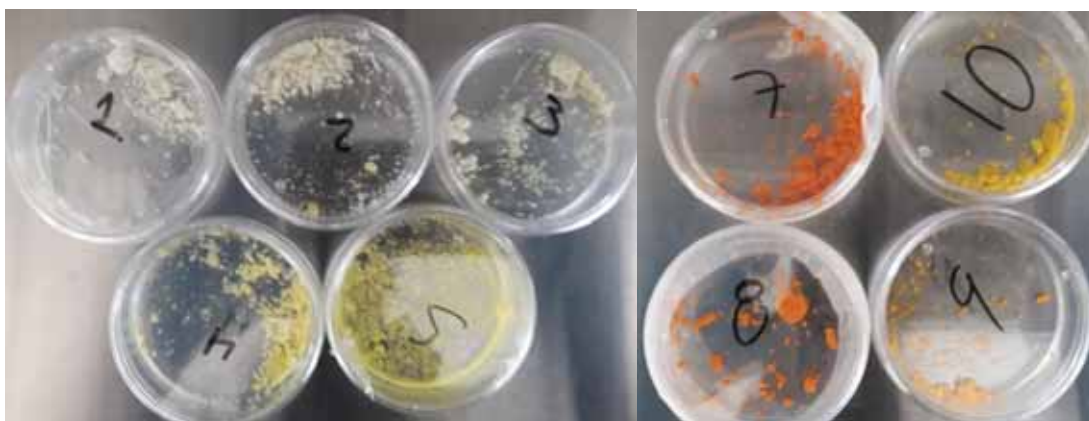


Figura 20 Síntesis de Perovskitas Híbridas modificando las proporciones de Halogenuros de Plomo

### 5.5 Síntesis de Grafeno

Para la síntesis de Grafeno se utilizaron diferentes metodologías [39, 48, 49], con algunas modificaciones, en donde básicamente se utiliza el método de Hummers. En primer lugar se sintetiza el óxido de grafeno mediante la adición lenta de 4 g de grafito y 14.6 g de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) a una solución de ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), la cual estaba previamente en un baño de hielo, dejándose agitar por 2 horas. Una vez transcurrido el tiempo se elevó la temperatura a  $35^\circ\text{C}$  dejándose en agitación por 12 horas.

A continuación se adicionaron 180 ml de agua destilada dejándose en agitación por 15 minutos. Posteriormente se realizó una solución con 110 ml de agua destilada y 14 ml de peróxido de hidrogeno al 30% ( $H_2O_2$ ) para así completar el proceso de oxidación. Finalmente, se procedió a filtrar la solución obteniendo un precipitado color verde intenso, el cual fue lavado con ácido clorhídrico 1 M y agua destilada, dejándose secar a  $60^\circ C$  por 1 día.

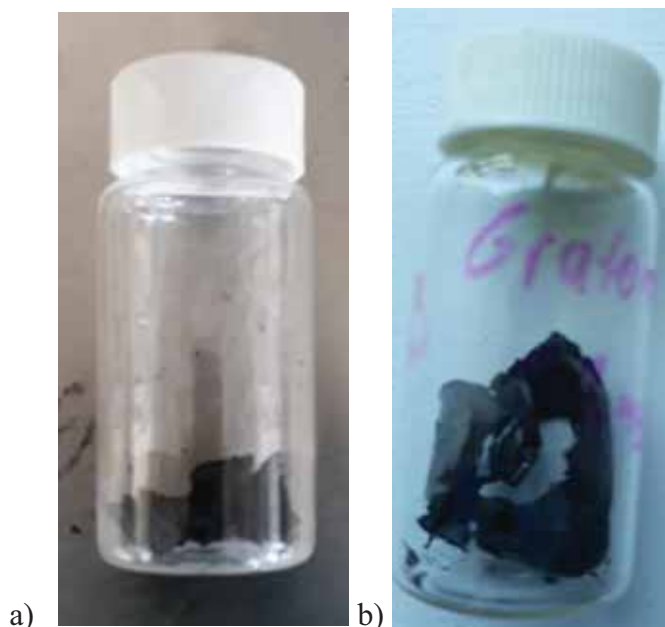


Figura 21 a) Óxido de Grafeno b) Grafeno

A continuación, se llevó a cabo la exfoliación del óxido de grafeno mediante la sonicación de 500 mg de óxido de grafeno en 500 ml de agua destilada por 1 hora seguido de la reducción con borohidruro de sodio ( $NaBH_4$ ) por 24 horas y su centrifugación por 10 minutos. Finalmente, se ajustó el pH a 9 utilizando hidróxido de sodio ( $NaOH$ ) y se procedió a centrifugar nuevamente la solución. Se realizó un lavado con agua destilada y se dejó secar a  $60^\circ C$  por un día. [39].

## 5.6 Técnicas de Deposición de Nanofibras de $\text{TiO}_2$ - Pb

Al retirar las nanofibras del sustrato de aluminio se encontró con la dificultad de deposición de las mismas en el vidrio conductor, de tal manera que se encontraron dos técnicas adecuadas para la deposición de las nanofibras. La primera de ellas está basada en el uso de ácido acético glacial para el depósito común de  $\text{TiO}_2$  sobre cualquier sustrato, dentro de esta deposición se utilizó 0.25 g de las nanofibras previamente calcinadas, las cuales se dispersaron en 0.5 ml de ácido acético glacial 0.15 M, 1 ml de etanol y 0.5 ml de agua dejándose en un baño ultrasónico por 20 min o hasta que la solución sea homogénea. A continuación, se añaden 3 gotas de tween 80, con el fin de generar una solución viscosa que pueda adherirse mejor al sustrato, dejándose en un baño ultrasónico por 10 min, obteniendo una solución un tanto café viscosa, del color de las nanofibras (Figura 22).



Figura 22 Solución de nanofibras de  $\text{TiO}_2$  -Pb

Finalmente, la solución es colocada sobre el sustrato deseado, en una parrilla de calentamiento, dejándose calentar por 30 min a  $130^\circ\text{C}$ . Una vez pasado el tiempo el sustrato es retirado de la parrilla observándose una capa fina con poca homogeneidad del color de la solución.



Figura 23 Deposición de las nanofibras  $\text{TiO}_2$  - Pb

De igual manera, utilizando el mismo equipo electrospinning, se procedió a realizar otro tipo de depósito. En donde, utilizando una cinta adhesiva, se pegaron los extremos del rollo recolector para que este no girara, a la vez se pegó el vidrio conductor en el rollo recolector a 1.8 cm de distancia de la aguja la cual contenía la solución a inyectar. Finalmente, el equipo es usado de manera habitual generando una deposición directa de las nanofibras en el vidrio conductor, obteniendo un depósito más eficiente, sin embargo, carece de homogeneidad.



Figura 24 Proceso de deposición de NF de  $\text{TiO}_2$ -Pb mediante uso de electrospinning

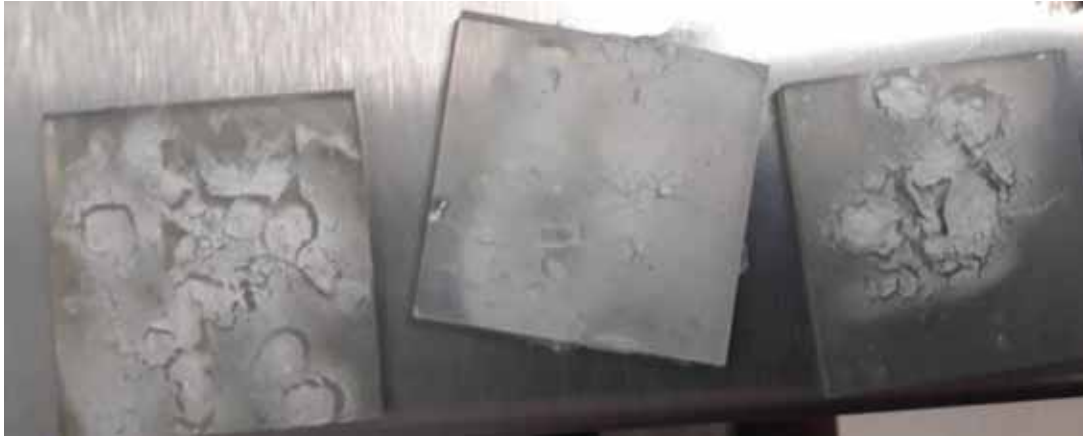


Figura 25 Vidrios conductores depositados con NF de  $\text{TiO}_2\text{-Pb}$

### 5.7 Construcción de Celdas Solares con Perovskitas Híbridas

Durante este proyecto se realizaron diferentes modelos siguiendo diversas metodologías [21, 32, 40, 45, 48, 49]. En base a la revisión de toda la bibliografía se optó por realizar diferentes tipos de celdas, siendo el segundo modelo el más efectivo explicado a continuación. En primer lugar, se realizó la deposición de las nanofibras de  $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ , previamente calcinadas, mediante la técnica señalada en la sección anterior. A continuación, se introdujo por 20 s el vidrio en una solución de  $\text{HBr}$  0.5 M para así formar la nanofibra  $\text{TiO}_2\text{-PbBr}_2$  dejándose secar a temperatura ambiente por 30 min. Posteriormente, se colocó una capa de  $\text{PbBr}_2$  disuelto en DMF mediante el uso de un spin coating a 3000 rpm por 60 segundos dejando una capa en el vidrio, dejándose secar a  $80^\circ\text{C}$  por 4 horas. Una vez terminado el tiempo, se colocó el vidrio en una solución de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ , utilizando el método de dip coating por 30 segundos, dejándose secar por 1 hora a  $80^\circ\text{C}$ .





Figura 26 Deposición de Pervoskita en Nanofibra de  $\text{TiO}_2\text{-PbBr}_2$

Finalmente, utilizando otro vidrio conductor, se procedió a colocar grafeno en solución, dejándose secar por 2 horas a  $80^\circ\text{C}$  para así formar un filme grueso y homogéneo. Este vidrio es utilizado como contra electrodo para cerrar el circuito de la celda, utilizando una construcción de celda de Greatzel.



Figura 27 Deposición de Capa de Grafeno

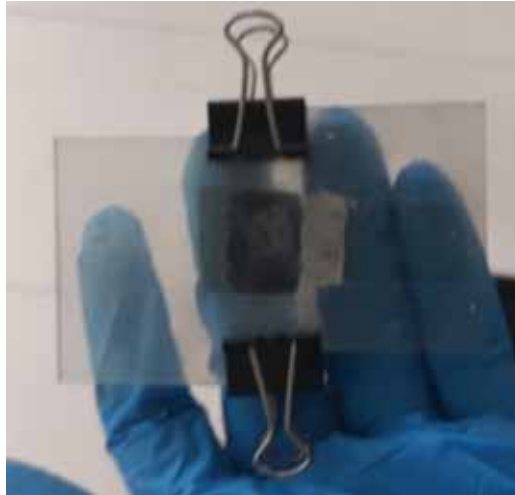


Figura 28 Construcción de celda solar

### **5.8 Caracterización de Celdas Solares con Perovskitas Híbridas**

Las celdas obtenidas se midieron únicamente en presencia de la luz solar, en donde estas fueron colocadas a un multímetro para observar el voltaje obtenido con respecto a la luz solar que había en el medio. Posteriormente, se procedió a hacer un análisis del voltaje obtenido con respecto del área, método de síntesis y tipo de deposición.

### **5.9 Caracterización de Materiales**

#### **5.9.1 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido**

La caracterización de los materiales se llevó a cabo por microscopia electrónica de barrido con el equipo FE-SEM MAIA 3 proveniente de empresa TESCA. En donde antes de colocar las muestras sólidas sobre los pines, estos eran lavados con hisopo cubierto con acetona, para después colocar una cinta de carbono doble cara sobre el pin para así poder colocar las muestras sólidas. Finalmente, los pines son introducidos al equipo para ser barridos a un alto voltaje y así poder obtener las imágenes mostradas en el siguiente

capítulo. Cabe resaltar que el equipo cuenta con una espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) la cual se utilizó a la par.

### **5.9.2 Caracterización por Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)**

La caracterización por espectroscopia UV-Vis se llevó a cabo mediante el uso de un espectrofotómetro UV-Visible Cary 100 Conc de Agilent. En el cual se utilizaron celdas de cuarzo, las cuales fueron previamente lavadas para evitar rastros de alguna impureza. Dentro de esta experimentación se utilizaron dos tipos de blancos, siendo DMF para la caracterización de las perovskitas y agua para la caracterización del grafeno. Finalmente, los espectros obtenidos fueron medidos en un rango de 250 a 800 nm teniendo como variables absorción y longitud de onda.

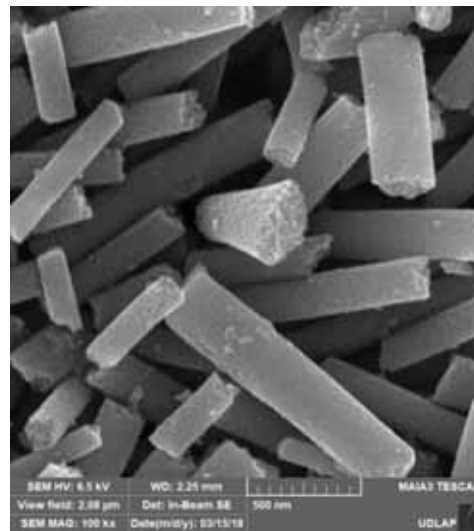
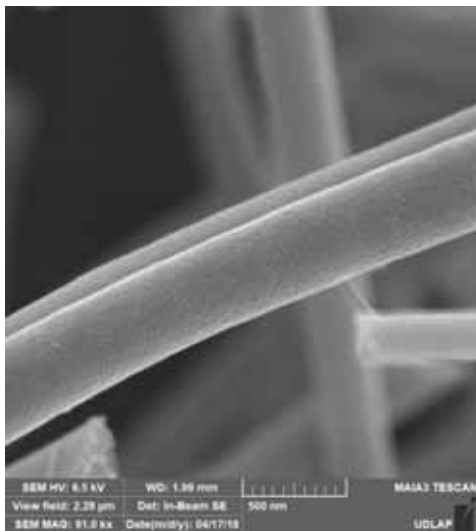
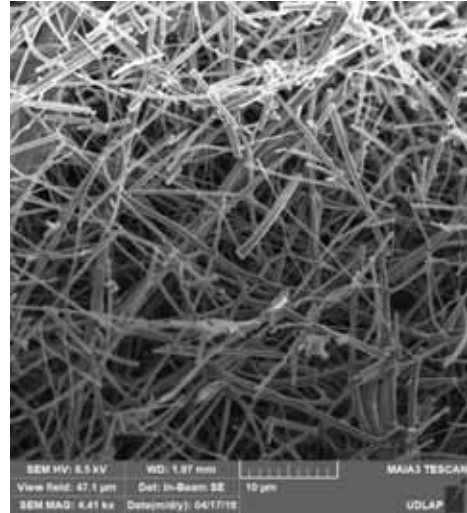
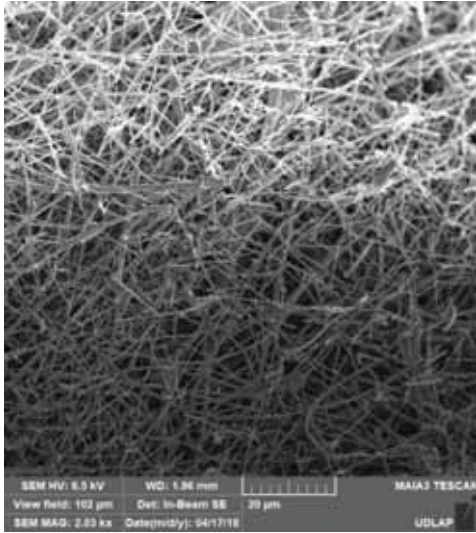
## **Capítulo 6**

### **Resultados y Discusión**

#### **6.1 Caracterización de Nanofibras de TiO<sub>2</sub>-Pb**

Como se mencionó anteriormente las imágenes mostradas a continuación son el resultado de un análisis mediante microscopia electrónica de barrido. Este análisis nos demostró, en primer lugar, la presencia de las fibras en nuestro producto final, las cuales presentan una adecuada homogeneidad y calcinación, ya que no se observa la presencia de polímero dentro de las imágenes. De igual manera, a medida que se fue magnificando la imagen se pudo observar que éstas presentan la porosidad adecuada y deseada, característica del material 1D y del TiO<sub>2</sub>. Finalmente, se puede apreciar que al utilizar un metal pesado, en la

solución, las fibras presentan una red con alta homogeneidad, con diámetro similares y alta porosidad.



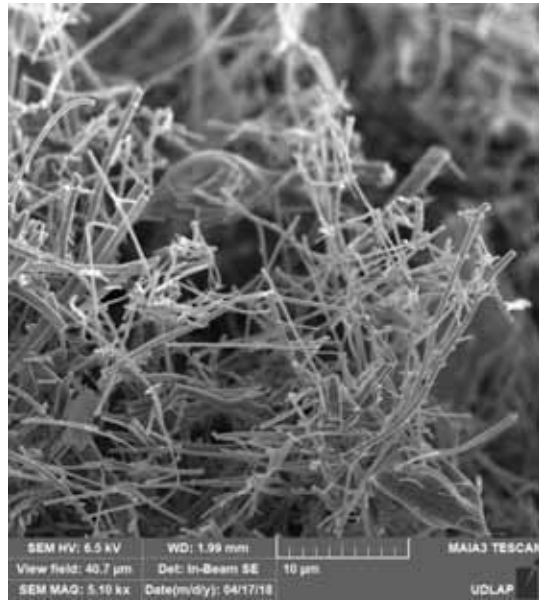
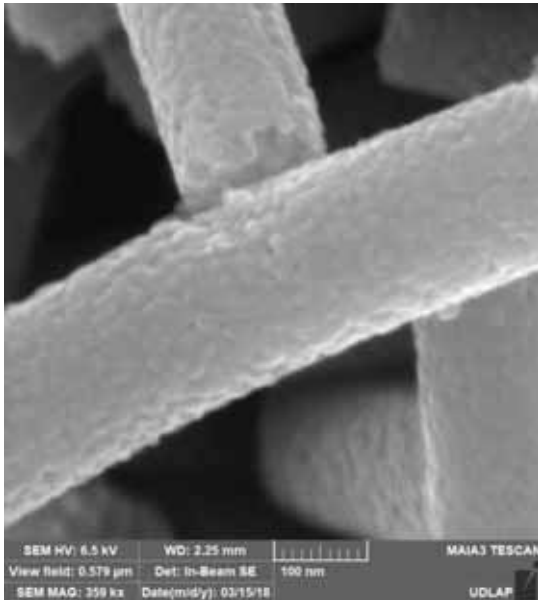
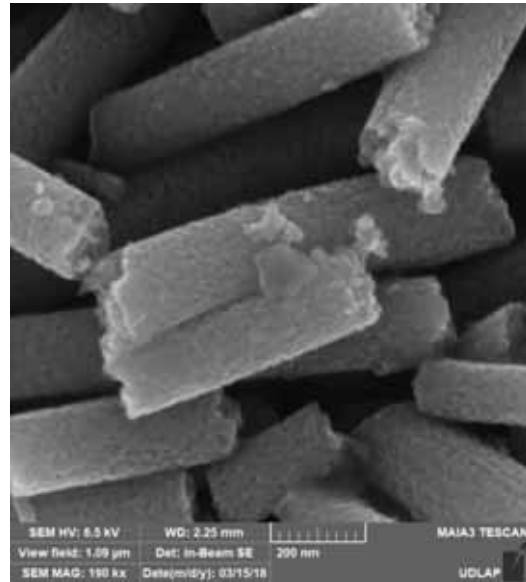
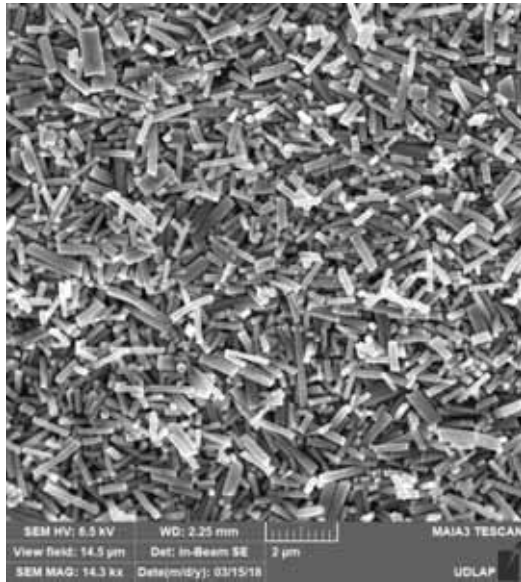


Figura 29 Micrografías de Nanofibras de TiO<sub>2</sub>-Pb

Utilizando el análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX) del mismo equipo de análisis SEM se logró obtener el espectro EDX de nuestras fibras. En esencia, este espectro nos mostró los elementos químicos dentro de las fibras, los cuales resultaron a adecuados con respecto a los materiales utilizados para la síntesis.

Este espectro nos muestra bandas correspondientes a elementos químicos como Titanio, Oxígeno, Plomo y Aluminio. Los cuales son los adecuados dado que nuestras fibras pretendían ser de  $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ . Este análisis muestra que la síntesis se llevó a cabo exitosamente, en donde el ácido acético glacial junto con el etanol son los precursores para la formación de  $\text{TiO}_2$  siendo estos evaporados una vez que se lleva a cabo el proceso de electrospinnig. Dado que el EDX no muestra señales de carbón se puede confirmar la adecuada calcinación de nuestras fibras dado que la remoción del PVP fue absoluta. Finalmente, el porcentaje de 2% de plomo en la solución de las fibras fue el adecuado ya que el análisis nos indica una pequeña cantidad de plomo. Sin embargo, cabe resaltar la presencia de un pico más dentro de nuestro análisis (el cual no está etiquetado en el espectro) siendo este pico relacionado con el Aluminio, el cual pretende ser una contaminación en la muestra la cual podría ser dada por el sustrato de Aluminio usado para la recolección de las fibras.

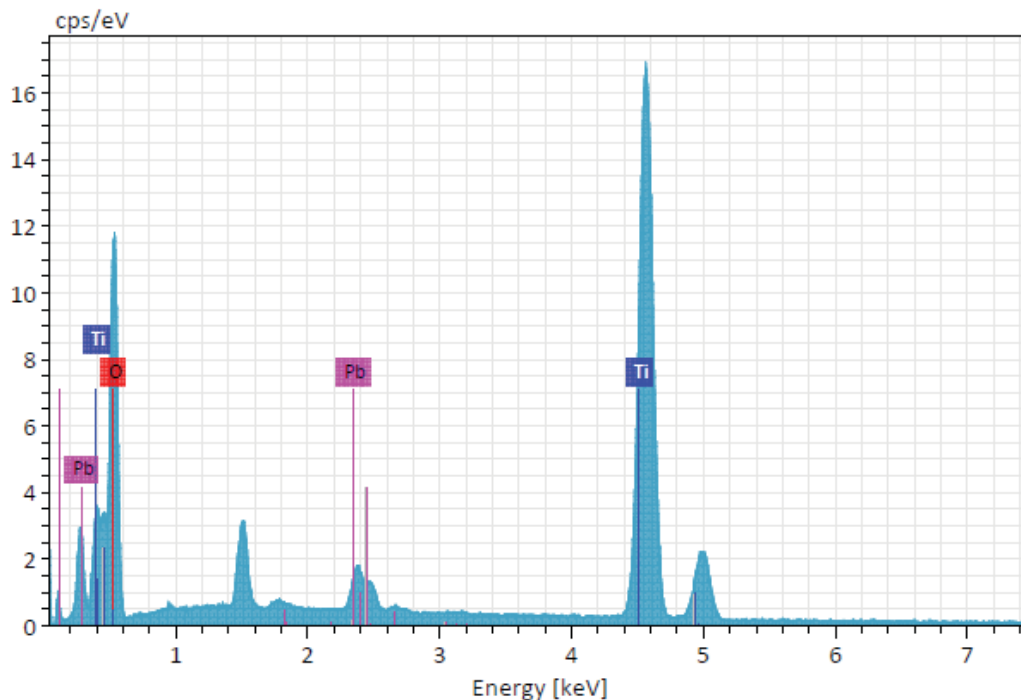


Figura 30 Espectro EDX de NF TiO<sub>2</sub>-Pb

El mismo análisis EDX nos brindó una tabla, en donde se quitó el Aluminio con el fin de quitar impurezas del material sintetizado, la cual nos brinda el porcentaje de los elementos dentro de las fibras sintetizadas, mostrándonos mayor presencia de TiO<sub>2</sub>, como era esperado. (Cabe destacar la falta del Aluminio dentro de la tabla.) De igual manera, nos muestra el porcentaje mínimo de Plomo obtenido dentro de la misma síntesis, siendo este un valor considerablemente menor al TiO<sub>2</sub>, como era esperado.

TiO<sub>2</sub> 834

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Oxygen	8	25799	46.17	52.37	77.84	5.79	12.54
Titanium	22	62977	38.53	43.71	21.71	1.15	2.98
Lead	82	7097	3.45	3.92	0.45	0.16	4.56
<b>Sum</b>			<b>88.15</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>		



Tabla 2 Porcentaje de elementos en NF de TiO<sub>2</sub>- Pb

## 6.2 Caracterización de Pervoskita Híbrida de Cloro CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub>

El análisis por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido fue de gran ayuda dado que se pudieron obtener imágenes claras de la geometría característica de este material. En este caso no se ve un depósito del material sobre algún sustrato, debido a que esta micrografía fue realizada únicamente colocando la pervoskita híbrida en la cinta de carbón.

En la mayoría de las imágenes se puede observar una clara homogeneidad del material debido a que los prismas mostrados por las imágenes muestran un tamaño similar en diferentes ángulos y espacios. De tal manera, que se puede observar que la síntesis se llevó a cabo de una manera adecuada, debido a que la presencia de agua en el sistema fue removido en el momento de evaporar los precursores para la formación de perovskita. La forma geométrica de los prismas, siendo la forma geométrica característica del material, garantiza la adecuada formación de nuestro producto. Sin embargo, cabe resaltar que no se realizó un análisis EDX debido que por el análisis UV-Vis se optó por no utilizar este material para la construcción de la celda solar.



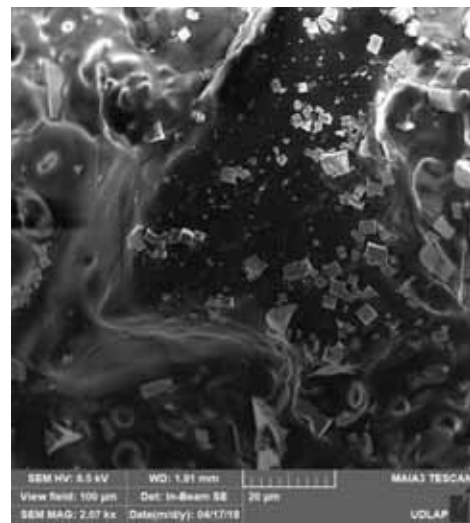
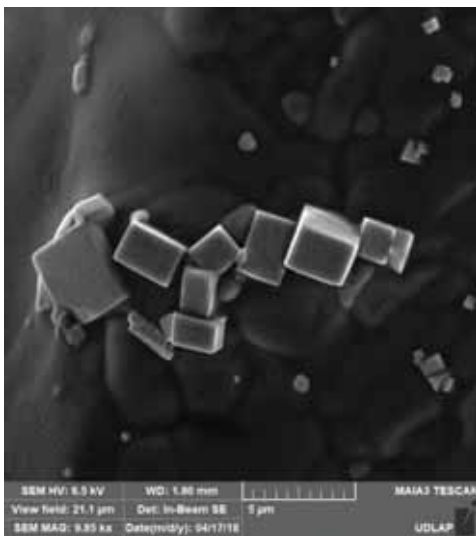
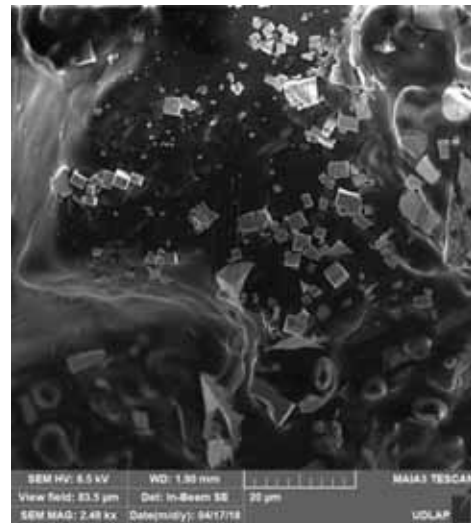
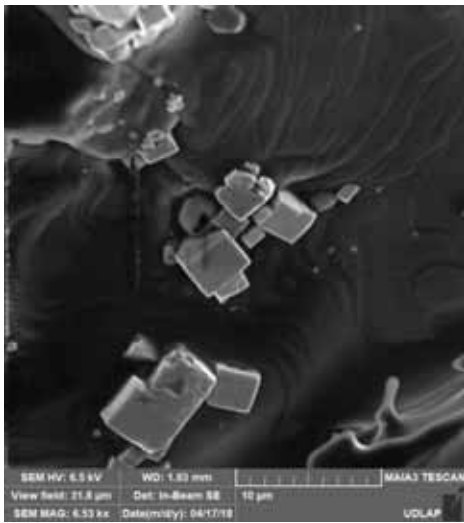
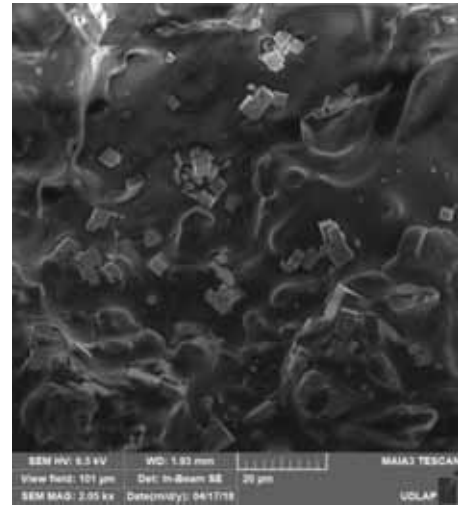
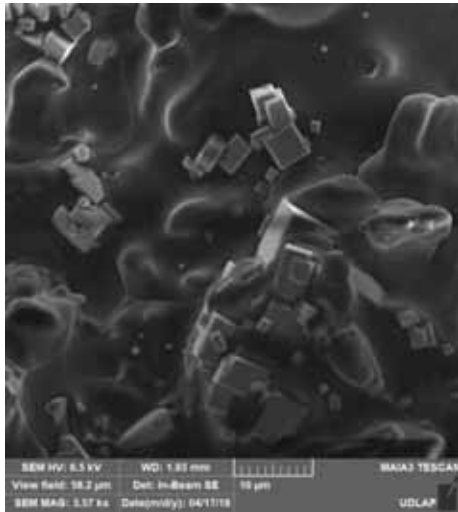


Figura 31 Micrografías de Perovskita Híbrida de Cloro

La espectroscopia UV-Visible se utilizó para observar el rango de absorción del producto, en esto caso se observa un pico intenso en el área del UV, aproximadamente en los 310 nm. Sin embargo, al abarcar una considerablemente pequeña zona dentro de este espectro se optó por no utilizar este material para la construcción de celdas.

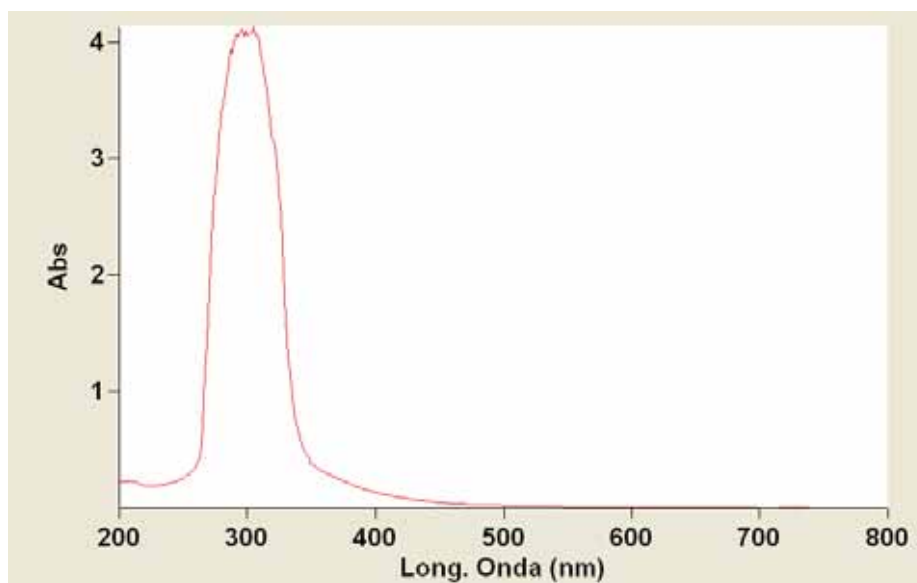


Figura 32 Espectro UV Perovskita de Cloro

### 6.3 Caracterización de Pervoskita Híbrida de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

En el caso de la perovskitas híbridas de bromo se pudo observar un mayor tamaño en las partículas del material además de una mayor homogeneidad. Sin embargo, la imagen muestra poco enfoque y nitidez debido a que se colocó demasiada muestra sobre el pin, lo cual afectó considerablemente la adecuada caracterización del material.

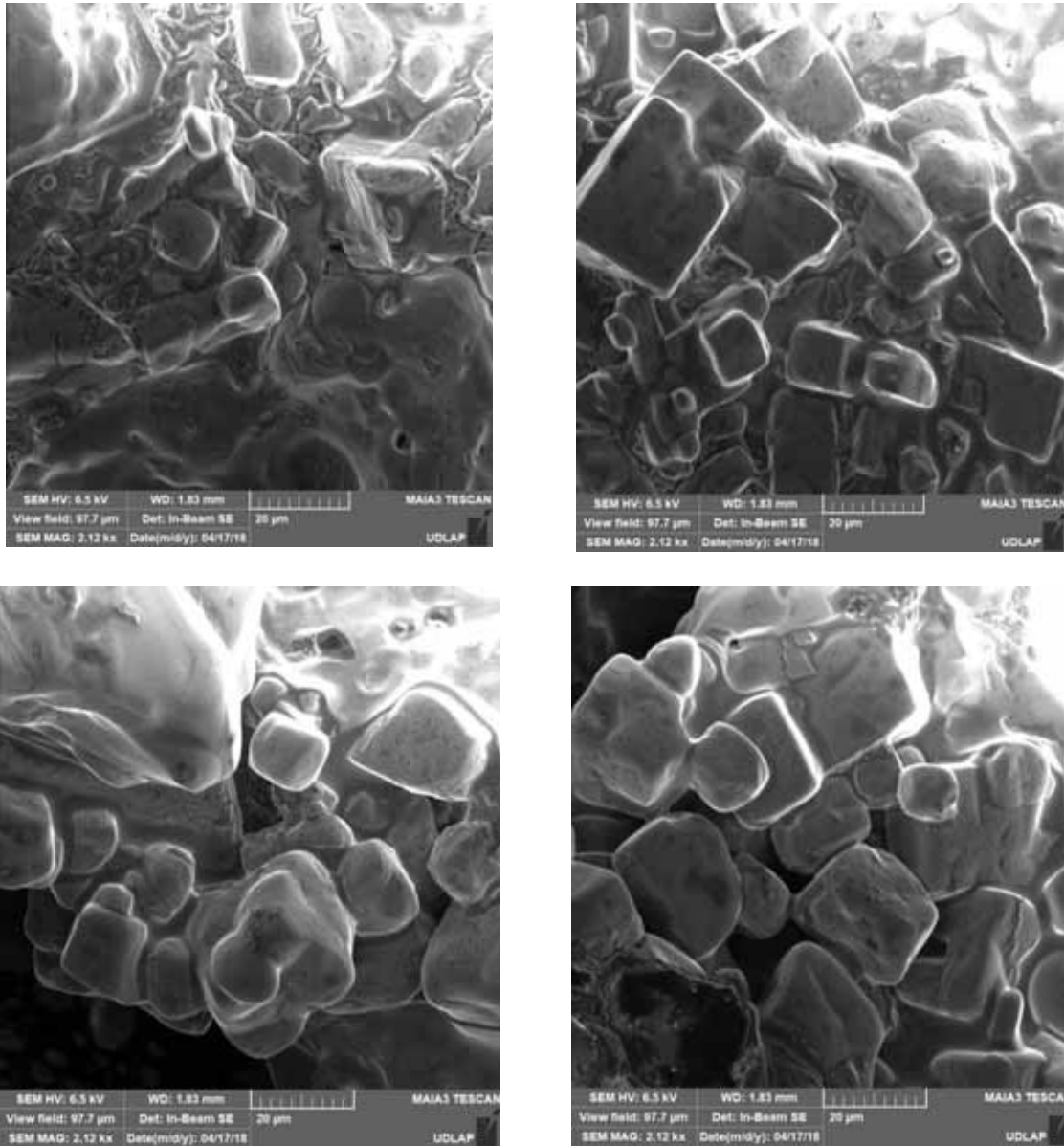


Figura 33 Micrografías de Perovskita Híbrida de Bromo

Debido a que la perovskita híbrida de bromo ha reportado tener una mejor eficiencia en la elaboración de celdas solares dado que no se descompone tan rápido como la perovskita híbrida de Iodo, se decidió darle más importancia y profundizar en la caracterización de este material. Por lo tanto, con el mismo equipo de barrido, así como en

la caracterización de las fibras, se realizó un análisis EDX con el fin de observar la composición química de nuestro material.

Dentro de este análisis se pueden observar elementos químicos como Pb, C, N, O. Todos estos elementos característicos de la composición de perovskita. Sin embargo, el pico con mayor intensidad, dado que se optó por remover todos los elementos químicos que provocaban ruido, es característico de una señal de Bromo, confirmando entonces la presencia de todos los elementos necesarios para la formación de nuestro material.

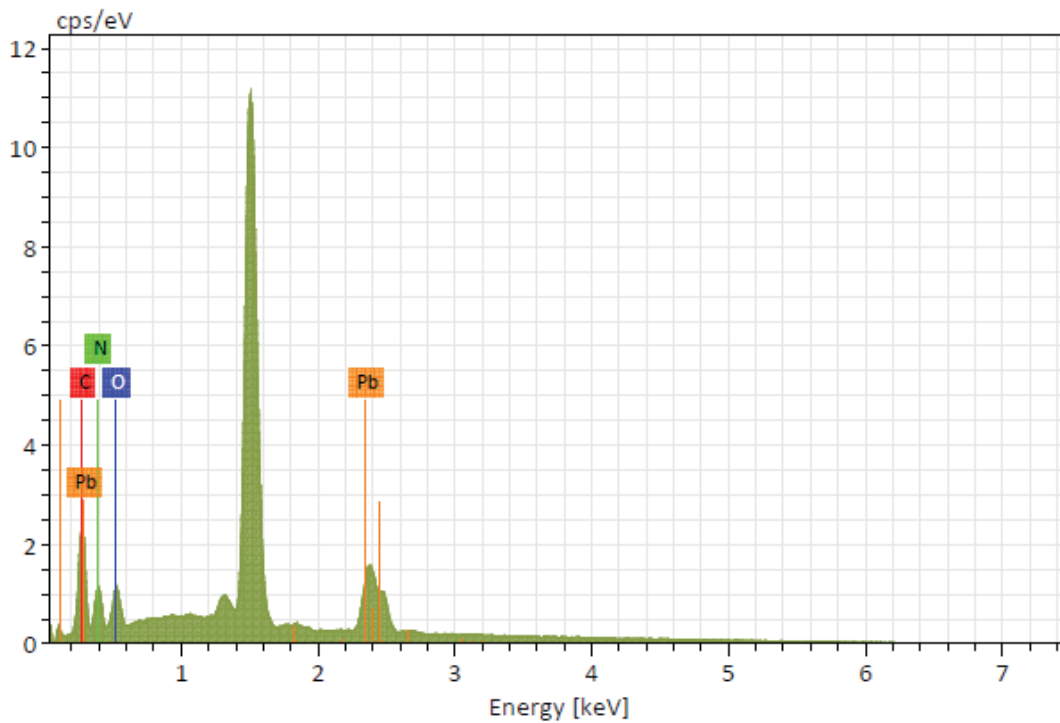


Figura 34 Espectro EDX omitiendo señales de ruido

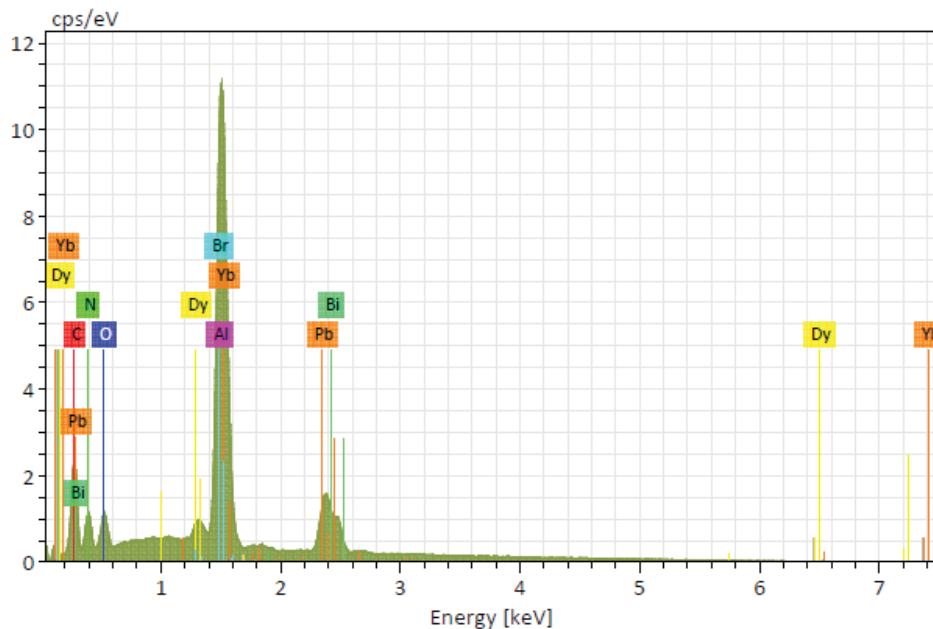


Figura 35 Espectro EDX con todas las señales

Cabe señalar que en el caso del análisis EDX suele poner no solo un elemento sino que pone varios que tienen una misma banda característica en cualquier señal es por esto que se eliminaron ciertos elementos que no tienen nada que ver con la síntesis de este material. De igual manera, utilizando por la técnica de EDX se obtuvieron los porcentajes de los elementos que conforman la perovskita siendo el plomo el más destacado, sin embargo, no está contabilizando el mayor pico, siendo este el del bromo el cual debería ser el elemento más destacable en esta síntesis, debido a su presencia tanto en el bromuro de plomo como el bromuro de plomo.

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Lead	82	17288	23.75	69.21	12.82	1.01	4.25
Carbon	6	7969	4.10	11.95	38.19	0.62	15.09
Nitrogen	7	3966	3.82	11.12	30.47	0.65	17.01
Oxygen	8	3827	2.65	7.72	18.52	0.46	17.41
		<b>Sum</b>	<b>34.32</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>		

Tabla 3 Porcentaje de elementos en Perovskita de Bromo

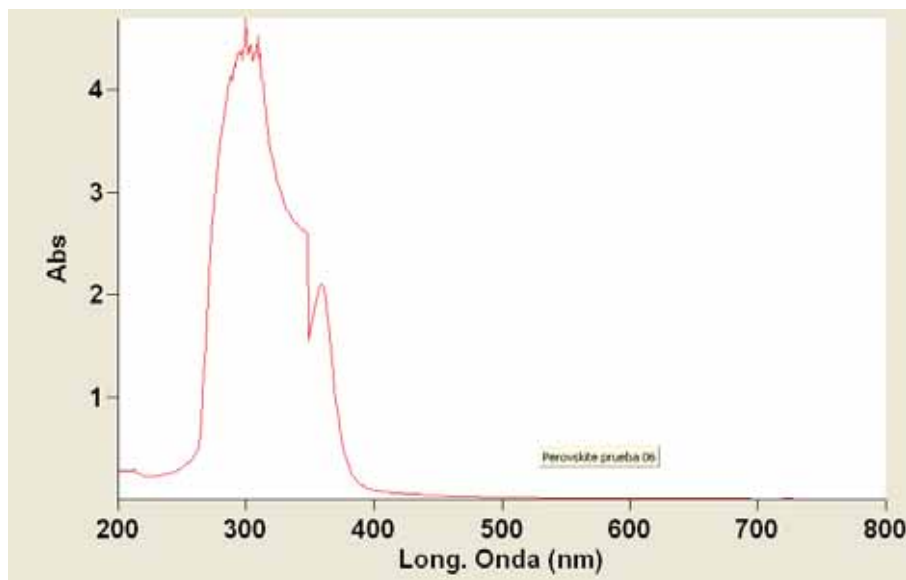
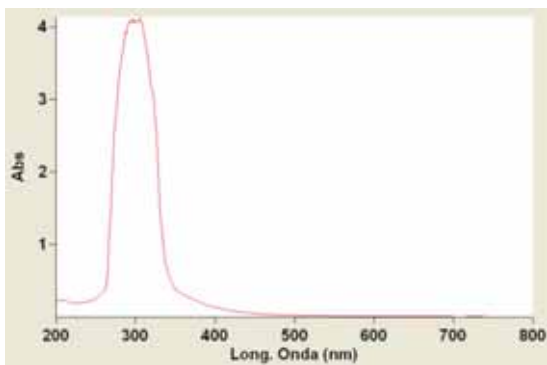


Figura 36 Espectro UV de Perovskita de Bromo

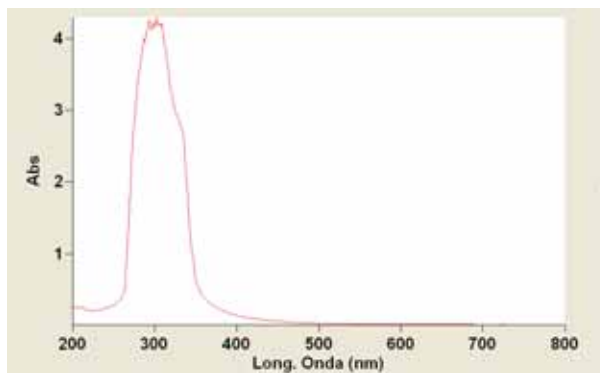
#### 6.4 Caracterización de Perovskitas Híbridas con diferentes proporciones de Halogenuros de Plomo

Como fue mencionado con anterioridad, las síntesis de perovskitas híbridas con diferente concentración de halogenuros de plomo, tenía como finalidad observar si el cambio en la concentración tanto de  $\text{PbCl}_2$  como de  $\text{PbBr}_2$  afectaba el espectro UV-Visible de la perovskita. De tal manera, que la perovskita obtenida, siguiendo la Tabla 1, fue disuelta

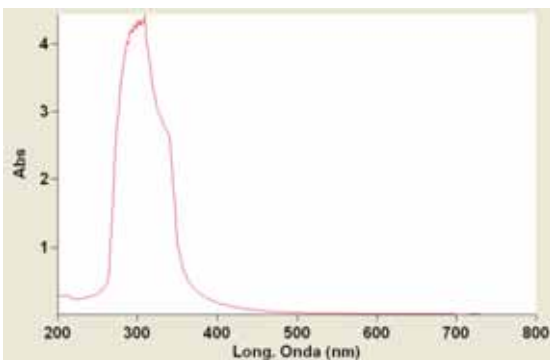
utilizando DMF. A continuación, se corrió la línea base con DMF para así después correr todas las 10 diferentes perovskitas. Mostrando los siguientes espectros Figura 37.



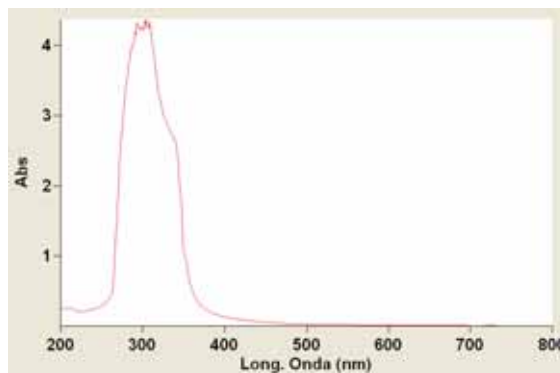
1) Amina Cl 2:0



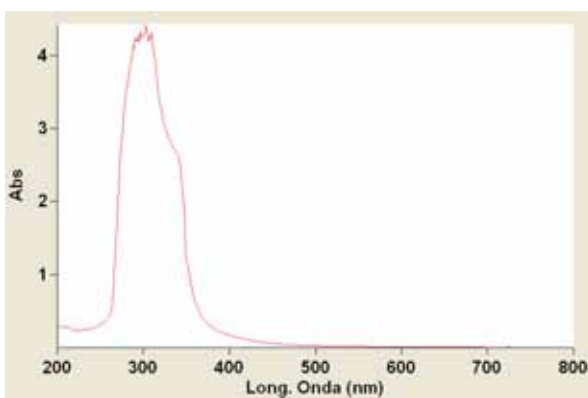
2) Amina Cl 3:1



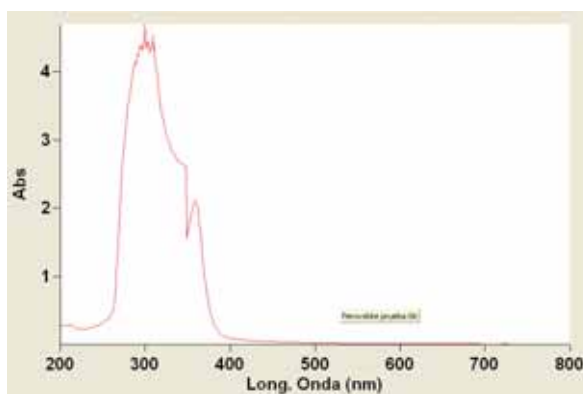
3) Amina Cl 2:2



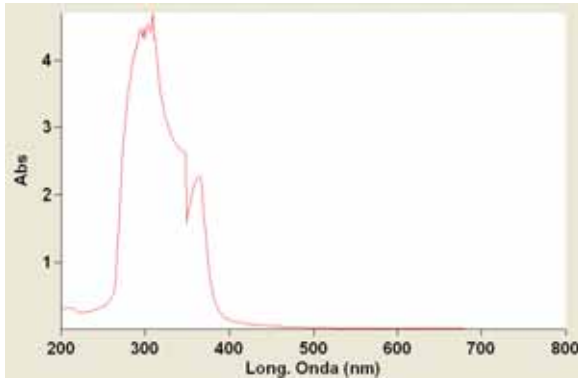
4) Amina Cl 1:3



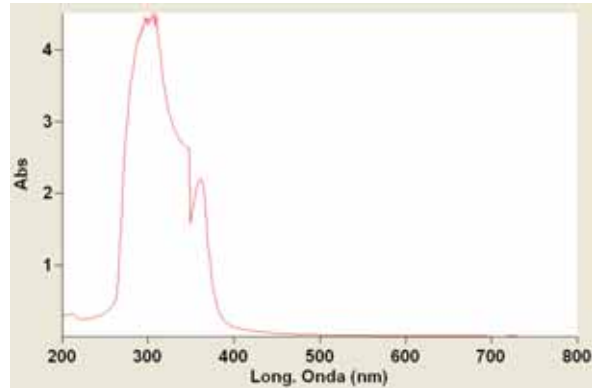
5) Amina Cl 0:2



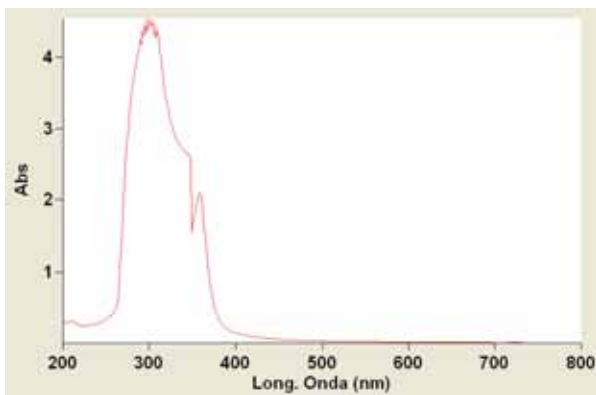
6) Amina Br 0:2



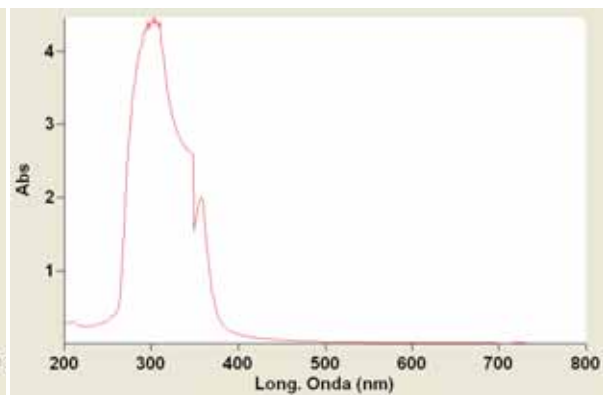
7) Amina Br 1:3



8) Amina Br 2:2



9) Amina Br 3:1



10) Amina Br 2:0

Figura 37 Espectros UV-Visible de diferentes proporciones de halogenuro de Plomo

El análisis UV nos mostró, en el caso de la amina de cloro, que mientras se reduce la concentración del  $\text{PbCl}_2$  y a la vez se aumenta la concentración de  $\text{PbBr}_2$ , la perovskita empezaba a ampliar su espectro de absorción, muy parecido al espectro de la perovskita de bromo. Sin embargo, debido al uso de la amina de cloro, no se termina de detallar el pico de absorción característico de la perovskita de bromo, indicándonos que el rango de absorción, variando la concentración de los halogenuros de plomo, utilizando la amina de cloro, queda limitada en un rango de absorción de 290 a 310 nm, por lo cual se decidió no utilizar esta perovskita para la construcción de celdas solares.



Utilizando la amina bromo se observó que mientras disminuye la concentración del  $\text{PbBr}_2$ , el espectro UV de la perovskita no se ve afectado, esto es debido a que la amina contiene el suficiente bromuro para obtener la señal adecuada. De igual manera, podemos observar que al aumentar la concentración del  $\text{PbCl}_2$  no afecta de ninguna manera el rango de absorción del espectro UV, únicamente se puede observar que al aumentar su concentración se define de una mejor manera el pico característico de la perovskita de cloro, en el rango de 300 nm, fuera de ese pequeño detalle, el espectro es similar en todas las muestras. Finalmente, debido a que el espectro UV-Vis de la perovskita de bromo se mantiene semejante, pese al aumento en la concentración del  $\text{PbCl}_2$ , se optó por usar únicamente la perovskita de bromo sin ninguna adición.

### **6.5 Caracterización de Crecimiento In-situ**

El crecimiento in-situ de la perovskita en las nanofibras de  $\text{TiO}_2 - \text{PbBr}_2$  fue caracterizada por microscopia de barrido y EDX. En primer lugar, se caracterizó la primera técnica de deposición de las nanofibras en el vidrio conductor, siendo esta la solución de las nanofibras. Después de haber realizado los procesos de dip y spin coating, se procedió a cortar una pequeña muestra del vidrio conductor para así ser colocada en un pin y obtener su posterior caracterización en el SEM. Obteniendo las imágenes mostradas en la Figura 38.

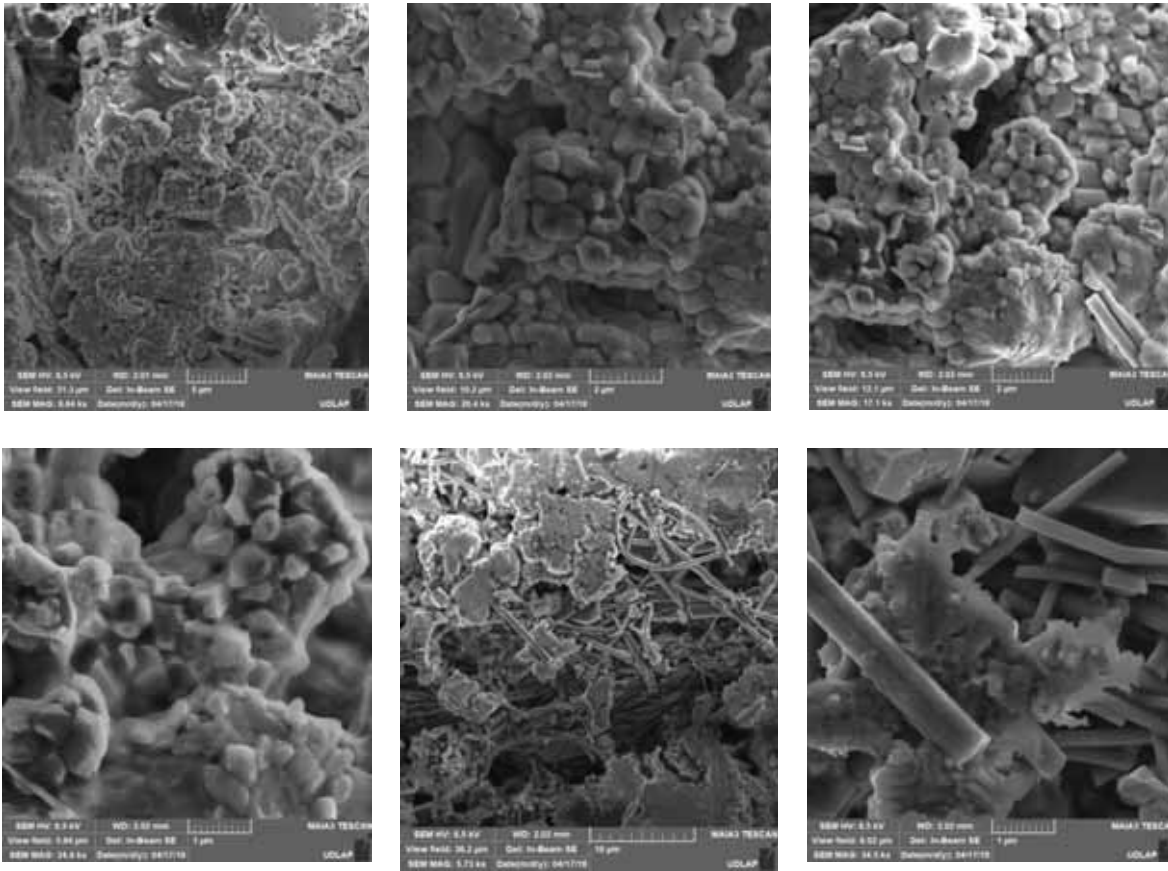


Figura 38 Micrografías de crecimiento in-situ de perovskita en las NF de  $\text{TiO}_2\text{-Pb}$  mediante la primera técnica de deposición.

De acuerdo con las micrografías mostradas anteriormente, se puede observar que las nanofibras se pudieron depositar de una buena manera. Sin embargo, no se llevó a cabo un crecimiento in-situ adecuado, debido a que la perovskita se muestra depositada como un filme superior en las nanofibras. Pese que este no era el propósito de esta deposición se puede observar que existe una adecuada interacción entre las fibras y las perovskitas ya que se formaron cúmulos de perovskita alrededor de la nanofibras, esto es debido a la presencia de plomo en las nanofibras.

A continuación, se caracterizó el crecimiento in-situ mediante la segunda técnica de deposición, siendo esta la inyección de las nanofibras directamente a los vidrios

conductores. Cabe resaltar que esta deposición tiene algunos inconvenientes debido a que la deposición no es homogénea lo que con lleva a desprendimiento de nanofibras al tratarlas para el crecimiento in-situ de las pervoskitas, sin embargo, mostraron una mejor interacción y crecimiento, mostradas la Figura 39

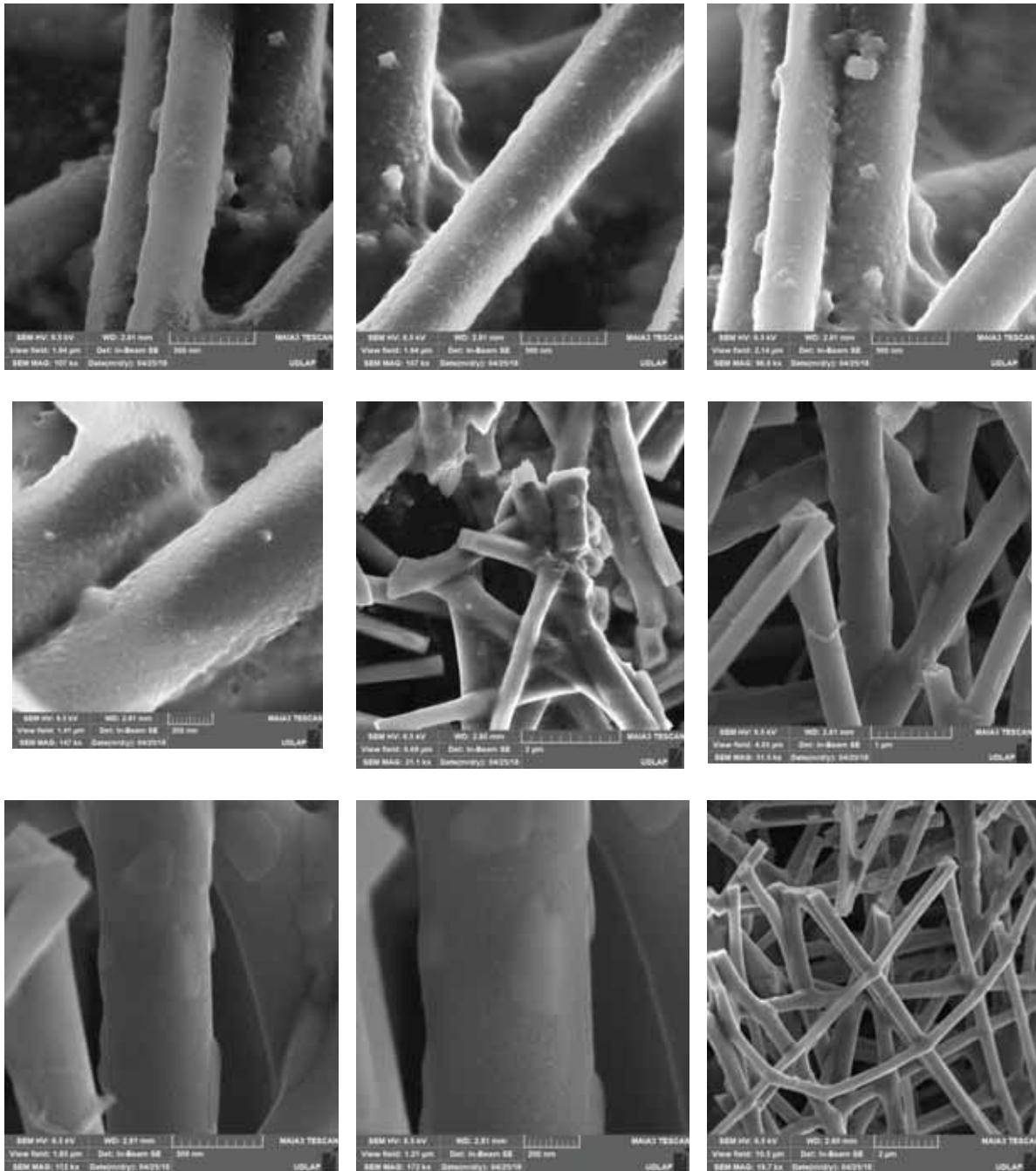


Figura 39 Crecimiento in-situ de Perovskita en Nanofibras  $\text{TiO}_2\text{-PbBr}_2$  a partir de la segunda técnica de deposición

De acuerdo con las imágenes anteriores podemos observar el adecuado crecimiento de la perovskita, comparado con las imágenes mostradas en la Figura 38. Dentro de estas imágenes se destaca como la perovskita crece a partir de las nanofibras, cambiando la morfología de las nanofibras. Es evidente observar como las nanofibras empiezan a presentar estructuras geométricas en la superficie características de la morfología de la perovskita. Finalmente, se puede observar la clara diferencia entre depósitos en forma de película y el crecimiento in-situ de la perovskita.

Se realizó un análisis EDX, utilizando el modo de alta resolución del equipo SEM junto con un alto voltaje de 15 KV con el fin de obtener un espectro de mayor calidad. Dentro del espectro obtenido se puede observar la composición elemental de nuestro producto, en donde se observaron los picos relacionados a cada elemento que se utilizó tanto para la formación de las nanofibras como para su crecimiento in-situ. En este caso se muestran los picos del bromuro con mayor intensidad debido a su alta presencia en la síntesis de perovskita, acarreada tanto por la amina como por el Plomo. Se encuentra la presencia de carbón y nitrógeno los cuales corroboran la presencia de la metilamina, componente orgánico de la perovskita.

Finalmente, observamos los componente principales, relacionados con la síntesis de las Nanofibras de  $\text{TiO}_2\text{-Pb}$  en donde podemos observar como el Titanio sigue predominando con respecto a los otros elementos, sin embargo, por la presencia del Bromuro de Plomo, se puede observar como el porcentaje de este elemento ha aumentado

con respecto al espectro EDX mostrado en la síntesis de nanofibras. De igual manera, se muestra una tabla con respecto a los porcentajes de cada elemento de la muestra.

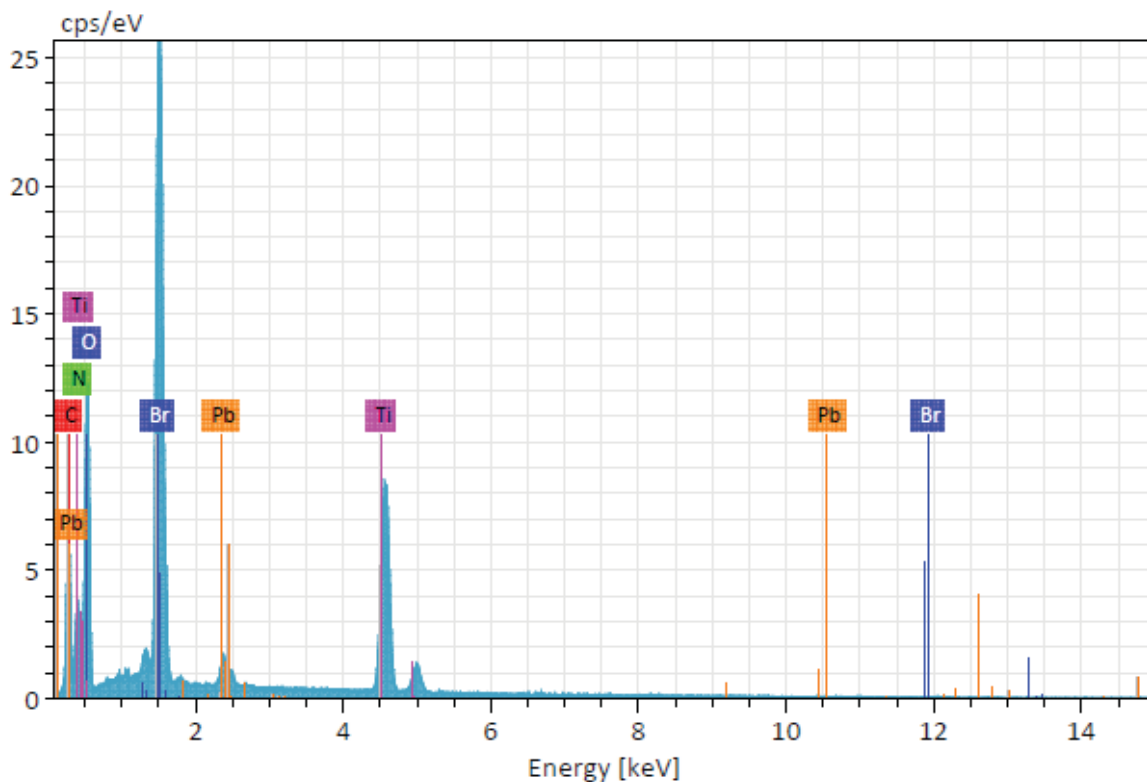


Figura 40 Espectro EDX del crecimiento in-situ de Pervoskita de Nanofibras de  $\text{TiO}_2\text{-PbBr}_2$

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Bromine	35	70442	33.05	32.52	9.74	1.57	4.75
Oxygen	8	19758	29.35	28.88	43.19	3.80	12.93
Carbon	6	7195	18.47	18.17	36.20	2.74	14.85
Titanium	22	23075	17.06	16.79	8.39	0.53	3.13
Lead	82	3249	2.39	2.35	0.27	0.12	5.22
Nitrogen	7	470	1.32	1.30	2.22	0.40	30.35
<b>Sum</b>			<b>101.65</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>		

Tabla 4 Porcentajes de elementos en el crecimiento in-situ en las nanofibras de  $\text{TiO}_2\text{-PbBr}_2$

## 6.6 Caracterización de Grafeno

Para la caracterización de grafeno se utilizó el mismo equipo SEM con un voltaje de 5 KV en modo de análisis. Dentro de esta caracterización se pudieron observar las láminas de grafeno, principalmente en los costados de los cúmulos de carbono mostrados en las micrografías. Se pudieron obtener micrografías sumamente semejantes a micrografías reportados en la literatura, observando la presencia de Grafeno en nuestra muestra.

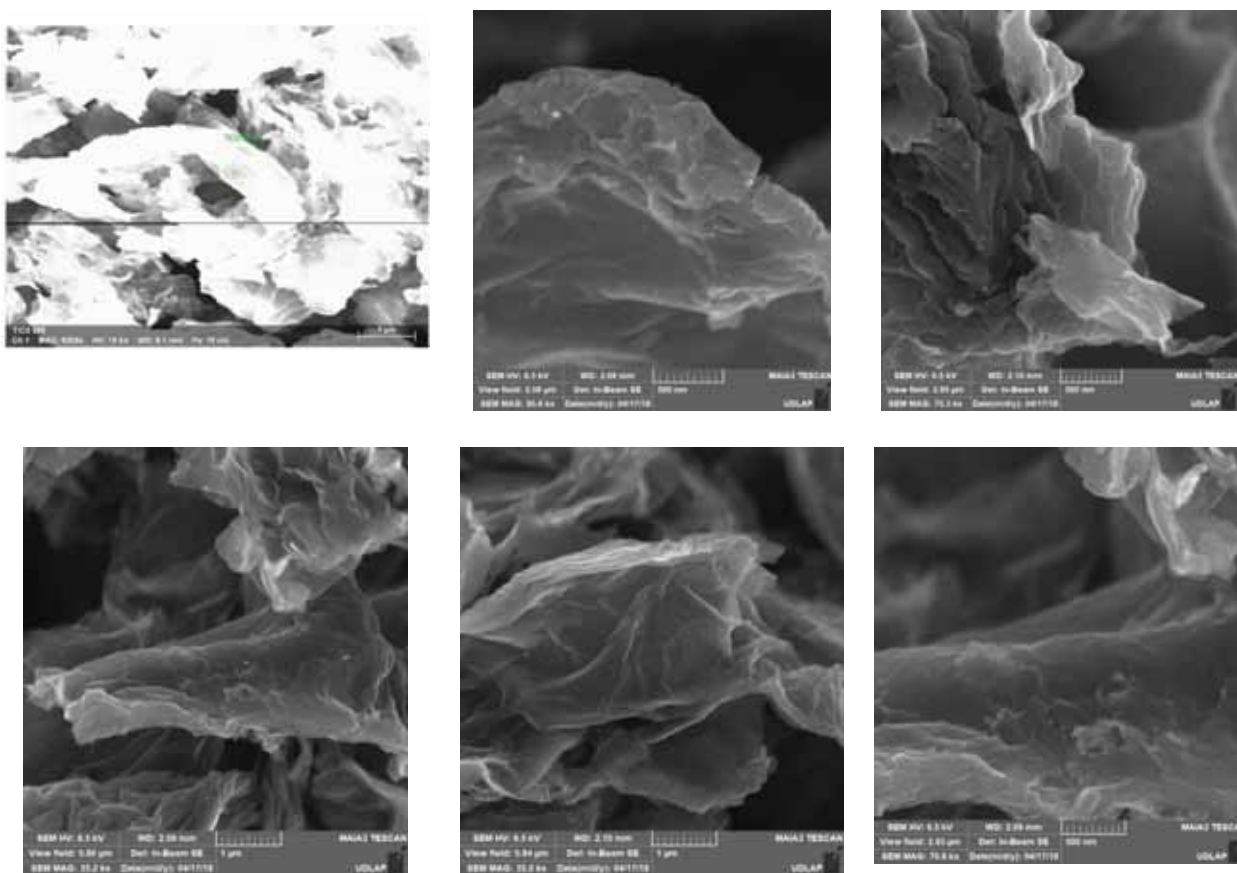


Figura 41 Micrografías de Grafeno

De igual manera, como los análisis anteriores, se realizó análisis EDX de la muestra, el cual es mostrado en la Figura 42. Dentro de este análisis se puede observar una



señal correspondiente a carbono a cual indica un alto porcentaje de este elemento en la muestra. De igual manera, observamos presencia de Oxígeno en nuestra muestra, el cual nos indica varias cosas, en primer lugar, puede deberse que la reducción del óxido de grafeno no se completó, también, puede ser relacionado a la presencia del NaOH utilizado en la reducción de grafeno para mantener un pH. Sin embargo, la presencia de este elemento mantiene un conteo considerablemente bajo con respecto a la presencia de carbono, lo cual indica que una gran mayoría del óxido de grafeno se redujo de manera exitosa.

Es clara la presencia de otros elementos químicos en donde esto es debido al tipo de síntesis utilizada para la producción de grafeno, siendo este el método de Hummers, en donde se utiliza una oxidación química seguida de una reducción química acompañada de una exfoliación por ende se entiende la presencia de elementos como sodio y manganeso, ya que estos elementos fueron utilizados en la síntesis. Sin embargo, la presencia de aluminio y silicio no muestran relación alguna con la síntesis del material siendo estos elementos acuñados a algún tipo de contaminación, ya sea la mala limpieza del material utilizando por la síntesis. De igual manera, cabe resaltar, de acuerdo a la tabla 5, que los porcentajes tanto de Silicio como de Aluminio son considerablemente bajos, representando menos del 5% con respecto al peso del material, por ende la presencia de estos elementos se pueden considerar despreciables.

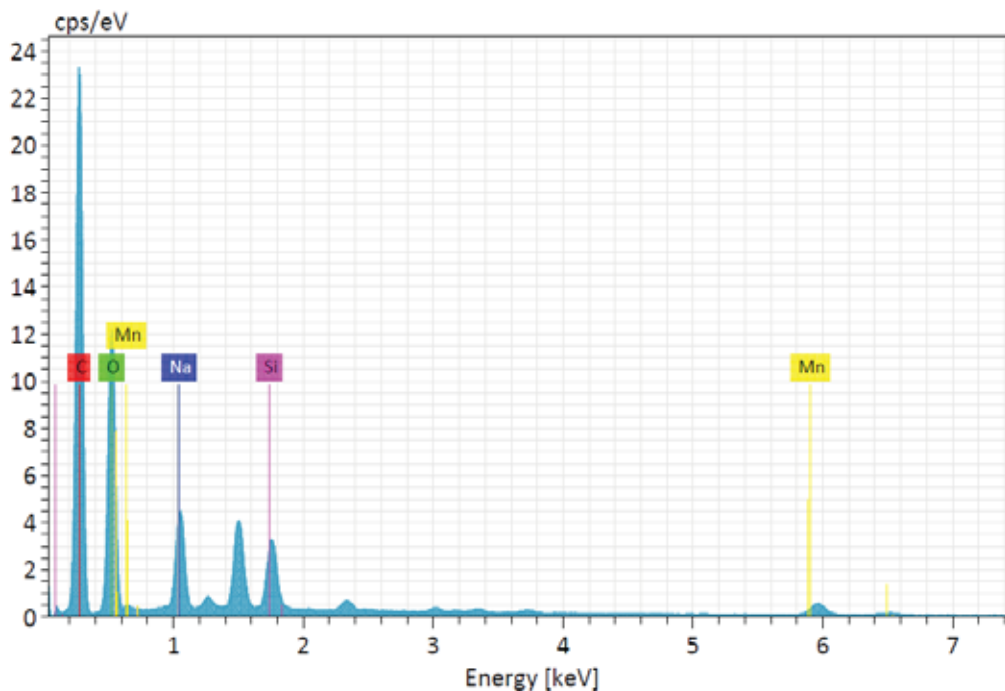


Figura 42 Espectro EDX de grafeno

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Carbon	6	66604	52.98	52.98	61.95	6.14	11.60
Oxygen	8	37232	38.40	38.40	33.71	4.66	12.14
Sodium	11	14630	4.43	4.43	2.71	0.31	6.91
Silicon	14	12050	2.29	2.29	1.14	0.12	5.44
Manganese	25	2152	1.92	1.92	0.49	0.10	5.13
<b>Sum</b>			<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>		

Tabla 5 Porcentaje en peso con respecto a cada elemento en la composición del Grafeno

Finalmente, se optó por caracterizar el Grafeno obtenido mediante la técnica UV-Visible, utilizando el sobrenadante una vez centrifugado el material. De esta manera se pudo corroborar que la obtención de Grafeno fue adecuada y este análisis está relacionado de manera directa con el espectro EDX debido a que nos muestra que la cantidad de grupos funcionales, que contiene Oxígeno, en la superficie del óxido de grafeno, fueron casi



totalmente eliminados mediante la reducción del mismo, restaurando la forma y la configuración electrónica de la superficie del grafeno. Esto es bien conocido gracias a reportes encontrados en la literatura. [47].

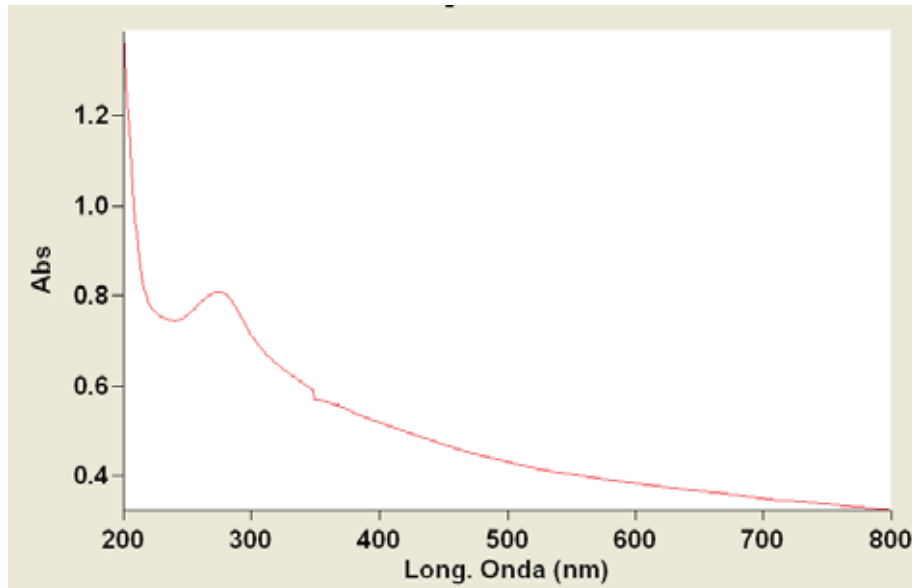


Figura 43 Espectro UV de grafeno

### 6.7 Análisis de Celdas de Perovskita

El análisis de las Celdas de Perovskita se llevó a cabo utilizando únicamente la luz solar junto con un multímetro con cables banana caimán los cuales se conectaban a los costados de los vidrios, tocando el grafeno en la parte superior. Colocando el electrodo con las nanofibras de  $\text{TiO}_2$  en la parte superior para segura la mejor actividad fotovoltaica.



Figura 44 Esquematización de arreglo para caracterización de celdas

Las celdas presentaron los siguientes resultados.

Celda Solar	Voltaje (V)	Área de la celda (cm <sup>2</sup> )
NF depositadas utilizando el primer método con deposición de perovskita	0.321	4.4
NF depositadas utilizando el primer método con deposición de perovskita	0.073	4.4
NF depositadas utilizando el segundo método con crecimiento in-situ.	0.551	5
NF depositadas utilizando el segundo método con crecimiento in-situ.	0.563	4.6

Tabla 6 Análisis del tipo de celda con respecto a su voltaje y área.

Las celdas mostraron un claro efecto fotovoltaico, debido a que tapando la celda, evitando la radiación de luz solar, se observó un descenso del voltaje obtenido por la celda hasta llegar casi a cero, observado gracias al multímetro.

En el caso de la construcción de las primeras celdas solares se puede observar que la primera arquitectura no fue la adecuada, ya que en ella se realizaron los depósitos tanto de las fibras como del grafeno en medio de los vidrios provocando que el área utilizada no tuviera la interacción adecuada reflejándose en un poca eficiencia de la celda. Sin embargo, cambiando el depósito de lugar, a un costado del vidrio conductor, se pudo observar un incremento considerable en el voltaje obtenido por la celda, mostrándonos que a pesar de no haberse realizado de una manera adecuada el crecimiento in-situ de la perovskita, se puede utilizar la misma en medio de filme mostrando una eficiencia considerablemente buena.

Enfocándonos en el funcionamiento de la construcción de las segundas celdas se puede observar que las nanofibras depositadas utilizando el equipo de electrospinning presentan una mejor eficiencia siendo esto debido al adecuado crecimiento de perovskita en las nanofibras, brindándole una mejor interacción entre la fibra y la Perovskita demostrándose en un mejor desempeño del efecto fotovoltaico. Sin embargo, cabe resaltar que estas celdas tienden a bajar de manera considerable el voltaje obtenido debido a la descomposición de la perovskita, por efecto de la humedad presente del medio.

En el caso de las dos celdas, se comprobó que es factible el uso de carbón, en este caso grafeno, como conductor de libre de huecos mostrando ser un adecuado contraelectrodo debido a que mostro un buena eficiencia y una adecuada película. Finalmente, cabe mencionar que no se pudo calcular la eficiencia real de la celdas debido a

que su caracterización se llevó a cabo únicamente con el uso de un multímetro, para llevar a cabo el cálculo es necesario un simulador solar el cual te pueden brindar datos necesarios como corriente y voltaje máximo junto con la tensión máximo para observar el adecuado comportamiento de la celda con respecto al tiempo.

## **Capítulo 7**

### **Conclusiones**

En este trabajo se realizaron diferentes materiales para la construcción de una celda solar que tiene como fin reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> al medio generando así un cambio en el incremento del efecto invernadero provocando un impacto en la reducción del calentamiento global. Empezando de menos a más, los vidrios de conductores, sintetizados a partir de la técnica de spray pirolisis, mostraban una adecuada conducción debido a que la resistencia mostrada por ellos variaba entre los 500 hasta los 300 ohms, sin embargo, estos mostraban una opacidad significativa, lo cual puede ser un factor que produzca interferencia al momento de generar el proceso fotovoltaico.

En el caso de la síntesis de las nanofibras de TiO<sub>2</sub>-Pb, mostraron una adecuada formación, observada en los métodos de caracterización SEM y EDX, obteniendo la morfología, porosidad, composición y tamaño deseado. En el caso de la deposición se observó, que pese a no mostrar un depósito homogéneo en el vidrio, la deposición de las nanofibras, llevada a cabo con el uso del electrospinnig, muestra mejores rendimientos, tanto en el depósito como en el crecimiento in-situ de la perovskita. Sin embargo, cabe resaltar que se debe mejorar este tipo de depósito para así obtener un depósito homogéneo el cual no se desprenda de una manera sencilla del sustrato.

Para la síntesis de la perovskita se desarrolló un mejor método de síntesis con respecto al método cerámico, para la muestra sólida, mediante el uso del rotavaporador, debido a que esta técnica remueve de manera total el disolvente utilizado, dejando una muestra totalmente libre de agua, siendo un factor importante para evitar la degradación del mismo material. Las perovskitas sólidas fueron caracterizadas por espectroscopia UV-Vis, Microscopia de Barrido (SEM) y Energía Dispersiva Rayos X (EDX). En el caso de la caracterización UV-Vis, se observó el espectro de absorción de diferentes perovskitas para así seleccionar aquella que tuviera la mejor absorbancia. En el caso de la caracterización SEM y EDX, se utilizó en las muestras sólidas con el fin de observar la morfología característica de nuestra muestra y a la vez observar la composición elemental, obteniendo resultados completamente favorables.

El crecimiento in-situ se logró de manera adecuada y poco homogénea en la deposición de las nanofibras por el método de electrospinning. Este crecimiento pudo ser observado con ayuda de la microscopia de barrido y la dispersión de energías de rayos X. Observando como la perovskita empieza a crecer a partir de la fibra, creando pequeños cuerpos geométricos, característicos de la perovskita, sin embargo, se puede observar que en ciertas parte de las fibras, principalmente en los extremos, el crecimiento no es homogéneo debido a que empieza a verse un tipo de película por encima de la fibras.

Pese que el crecimiento in-situ no se llevó a cabo en el método deposición uno de las fibras, debido a que se generó una película por encima de estas, se utilizó de igual manera en la construcción de las celdas. Esta película, fue caracterizada de la misma manera que el crecimiento in-situ, por SEM, observando no únicamente la película por encima de las fibras sino que la perovskita tiene una mayor afinidad por las fibras debido a

presencia de Plomo en ellas, sin embargo, el objetivo siendo el crecimiento in-situ, no se logró en este caso.

El último material utilizado para la construcción final de las celdas fue el grafeno, material que fue caracterizado por UV-Vis, SEM y EDX. El grafeno se sintetizó por el método de Hummers acompañado de una exfoliación y reducción, por ende, el análisis de EDX no llega a ser completamente coherente debido al uso de diferentes materiales para su síntesis. El uso de la técnica SEM nos lleva a observar las capas características que este material bidimensional tiene. Sin embargo, se utilizó la técnica de UV-Vis con el fin de demostrar la síntesis adecuada del grafeno, observando que el espectro obtenido es idéntico al reportado por la literatura, de tal manera que se confirma la adecuada síntesis del material por medio de la reducción con Borohidruro de Sodio más no con Ácido Ascórbico.

Finalmente, las celdas solares de perovskita se realizaron utilizando todos los materiales descritos anteriormente. Las nanofibras de  $\text{TiO}_2$  dopadas con Plomo resultaron de gran importancia debido a que mostraron vías directas para la recolección y transmisión rápida de electrones fotogenerados, esto en el caso de las celdas solares sin el crecimiento in-situ mostrando valores máximos de voltaje de 0.300 Volts. Sin embargo, el crecimiento in-situ de la perovskita en las NF genera una mejor interacción siendo esto beneficioso para la separación y transmisión de electrones y huecos, esto fue mostrado al momento de observar el voltaje máximo de las celdas solares con el multímetro estando alrededor de 0.500 volts. Cabe resaltar el papel del grafeno como conductor libre de huecos, debido a que favorece las interacciones descritas anteriormente, entre las fibras y la perovskita. De igual manera, esta nueva perspectiva del uso de alotropos de carbono es prometedora para la construcción de nuevas arquitecturas para celdas solares de bajo costo.

Cabe destacar que para obtener mejores interpretaciones de los resultados obtenidos, es necesario hacer la comparación con diversos materiales generando cambios de semiconductores tipo p como el uso  $\text{TiO}_2$  bulk y Nanofibras de  $\text{TiO}_2$  sin dopar, con el fin de observar si el metal con el que estamos dopando a las fibras genera alguna modificación en el Band Gap de  $\text{TiO}_2$  haciendo más eficaz el proceso fotovoltaico. De igual manera, es necesario hacer la comparación del uso de diferentes alótopos de carbono, siendo el caso de nanotubos de carbono y grafito comercial, ya que se pretende observar diferencias en el voltaje máximo obtenido para saber cuál es la mejor aplicación de estos. Finalmente, es necesario obtener un simulador para obtener un adecuado análisis de las celdas.

Actualmente el mundo está sufriendo grandes e importantes cambios debido al fenómeno de globalización y alto crecimiento de la población día con día, en donde se ha generado una sobre explotación de los recursos naturales, principalmente los no renovables, para la producción energética a nivel mundial. En donde, si seguimos esta línea de producción energética, provocaremos un incremento gradual en la producción de gases contaminantes, los cuales tienen grandes repercusiones como lo es el calentamiento global, fenómeno que afectará a miles de millones de personas. Es por esto, que necesitamos soluciones sustentables que pueden ayudar a estabilizar y solucionar las altas demandas energéticas que la sociedad pide día con día. Las celdas solares de tercera generación, buscan ser ese factor que genere una nueva consciencia social sobre el uso de energías renovables para no afectar de manera directa el mundo. Pretende ser esa tecnología capaz de generar una gran cantidad de voltaje y corriente, teniendo una larga durabilidad y un bajo costo, para que en el futuro cercano estas puedan ser usadas tanto en la vida diaria como a nivel industrial, reduciendo la producción de gases y facilitando la vida del ser humano.

## Bibliografía

1. (REN21), R. E. (2016). *Renewables 2016. Global status Report*. París, Francia: RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK FOR THE 21st CENTURY (REN21).
2. Aguilera, M. Á. (20102). *Energía Solar Fotovoltaica: Perspectivas tecnológicas*. Instituto de Energía Solar.
3. Barry, R., & Chorley, R. (2003). *Atmosphere, Weather ando Clomate*. . Routledge Taylor & Francis: New York.
4. Becker M, Klüner T, Wark M. Formation of hybrid ABX<sub>3</sub> perovskite compounds for solar cell application: First-principles calculations of effective ionic radii and determination of tolerance factors. *Dalt Trans*. 2017. doi:10.1039/C6DT04796C.
5. Brown,J.(2014). *TitaniumDioxide:ChemicalProperties,Applications,andEnviron- mental Effects*. Chemical EngineeringMethodsandTechnology.NovaSciencePublishers, Inc.
6. Caballero, M., Lozano, S., & Ortega, B. (2007). *Efecto invernadero, calentamientoglobal y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la Tierra*. México: UNAM.
7. Carlosena, D. P. (2015). *SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES FOTOVOLTAICOS PARA PANELES SOLARES DE BAJO COSTE Y ALTA EFICIENCIA*. España: Universidad de Coruña.
8. Carmargo Silvia, S. M., Muñoz Prieto, E., Vera Graziano, R., & Gomez Pachon, E. (s.f.). *Síntesis y caracterización de nanofirbas de TiO<sub>2</sub>/ZnO*. México: UNAM.
9. Chen, C., Li, C., Li, F., Wu Fan, Tan, F., Zhai , Y., y otros. (2014). *Efficient perovskite solar cells based on lowtemperature solution-processed (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> perovskite/CuInS<sub>2</sub> planar heterojunctions*. Springer.
10. Cheng, Z., & Lin, J. (2010). *Layered organic–inorganic hybrid perovskites:structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering*. The Royal Society of Chemistry.
11. Climático, G. I. (2011). *Informe especial sobre fuentes de energía renovables y mitigación del cambio climático*. IPCC.
12. Colegio Oficial de Ingenierons de Telecomunicación. (2007). *Energía Solar Fotovoltaica*. Madrid: Colegio Oficial de Ingenierons de Telecomunicación.



13. Cubillos, A., & Esternssoro, F. (2011). *ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE. UNA ECUACIÓN DIFÍCIL PARA AMÉRICA LATINA* . Santiago de Chile: Colección idea.
14. E. Smart, L., & A. Moore, E. (1995). *Solid State Chemistry: An Introduccion*. Wilmington.
15. Filipovic, L., Selberherr, S., & C. Mutinati, G. (2013). *Methods off simulating thin film deposition using spray pyrolysis techniques*. Wien, Austria: Elsevier B. V.
16. Fujishima, A.andHonda,K.(1972).ElectrochemicalPhotolysisofWaterataSemi- conductor Electrode. *Nature*, 238(5358).
17. Homaigohar, S., & Elbahri, M. (2014). *Nanocomposite Electrospun Nanofiber Membranes for Environmental Remidiation*. Germany: Jornual of Materials.
18. Jha, P.K.(2013). *TitaniumDioxide:Applications,Synthesis,andToxicity*. Materials Science andTechnologies.NovaSciencePublishers,Inc.
19. J Ireland, P., Warner, S., L Kazmerskim, L., & L. Hulstrom, R. (1979). A Combined Irradiance- Transmittance Solar Spectrum and Its Application to Photovoltaic Efficiency Calculations. *Science*, 611 - 613.
20. Karakas, H. (s.f.). *Electrospinning of Nanofibers and Their Applications* . Istanbul : Istantan Technical University, Textile Technologies and Desing Faculty .
21. Kedem, N., M. Brenner, T., Kulbak, M., Schaefer, N., Levcenko, S., Levine, I., y otros. (2015). *Light-Induced Increase of Electron Diffusion Length in a p-n Junction Type CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> Perovskite Solar Cell*. Israel: The Journal of Physical Chemistry Letter.
22. Lenggoro, I., Hata, T., Iskandar, F., Lunden, M., & Okuyama, K. (2000). *An experimental and modeling investigation of particle production by spray pyrolysis using a laminar flow aerosol reactor*. *Journal of Materials Research*, 15(3), 733-743.
23. Li, Z., A. Kulkarni, S., P. Boiz, P., Shi, E., Cao, A., Fu, K., y otros. (2014). Laminated Carbon Nanotube Networks for Metal Electrode-Free Efficient Perovskite Solar Cells. *American Chemical Society*, 6797-6804.
24. MACALÍK, M. (2005). Thin Layers Of SnO<sub>2</sub> Deposited By Spray Method. En *Proceedings of the 11th Conference STUDENT EEICT 2005* (págs. 279-283). BRNO: VUT BRNO.
25. McGlade, J. (2009). Es preciso actuar ahora mismo. *El Correo de la UNESCO* #10, 5.

26. Medina Ramírez, I. E., Arámbula Miranda, L. E., Rizo, D. F., & Román Loera, A. (2009). Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación. *Investigación y Ciencia*, 44-49.
27. Méndez Muñiz, J. M., & Cuervo García, R. (2007). Energía solar fotovoltaica. *ECA Instituto de Tecnología y Formación*, 20-27.
28. Mijangos, J. M. (2008). *Nanoestructuras Poliméricas 1D con Dimensiones Ajustadas*. Madrid: CSIC.
29. Mirershadi, S., Ahmadi-Kandjani, S., Zawadzka, A., Rouhbaskhsh, H., & Sahraoui, B. (2016). *Third order nonlinear optical properties of organometal halideperovskite by means of the Z-scan technique*. Iran: ELSEVIER B.V.
30. Mundial, G. B. (29 de Noviembre de 2017). *Grupo Banco Mundial*. Recuperado el 09 de Abril de 2018, de <http://www.bancomundial.org/es/topic/energy/overview>
31. Ortega, D. P. (2006). El lento despertar de la Nanotecnología en España. *Nanociencia y nanotecnología*.
32. Petrov, A., Pellet, N., Seo, J.-Y., A. Belich, N., Yu, D., A Goodilin, E., y otros. (2017). *New Insight into The Formation of Hybrid Perovskite Nanowires via Structure Directing Adducts*. Rusia: ACS Publications.
33. Poli, D. F. (2004). *Nuevas Energías Renovables: Una Alternativa Energética Sustentable Para México*. México D. F. : Instituto de Investigadores Legislativas del Senado De la República.
34. Puetz J., Aegerter M.A. (2004) Dip Coating Technique. In: Aegerter M.A., Mennig M. (eds) *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*. Springer, Boston, MA
35. S, P., H, H., & J, Z. (2014). NH<sub>2</sub>CH=NH<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub>: An alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells. *Chem Mater*, 1485-1491.
36. Schneller, T., Waser, R., Kosec, M., & Payne, D. (2013). Dip Coating. En *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films* (págs. 233-235). Illinois, USA: Springer.
37. Sepos, E. (2012). *Standard Operating Procedure Rotary Exaporator in the POWER Laboratory*.
38. Siefert, W. (1984). Properties of thin In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> films prepared by corona spray pyrolysis, and a discussion of the spray pyrolysis process. *Thin Solid Films*, 275-282.

39. Soto Lopez, I., Hernandez Lopez, R., Palacios Gonzalez, B., Jiménez Hernández , A., Yee Gutiérrez, I., & Aguilar Carrasco, L. Á. (s.f.). *Síntesis y caracterización del grafeno, a partir del método de Hummers y Reducción Termica con Acido Ascorbico*. Puebla : BUAP.
40. Spina, M., Náfrádi, B., Bernard, L., Bonvin, E., Gáal, R., Magrez, A., y otros. (s.f.). *Micro-engineered CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> nanowire/graphen phototransistor for low intensity light detection at room temperature*. Switzerland: Laboratory of Physics of Complex MATter.
41. UNESCO. (s.f.). *Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura*. Recuperado el 16 de 04 de 2018, de <http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/wwap/facts-and-figures/all-facts-wwdr3/fact-19-energy-needs/>
42. Villalón, A. R. (2016). *Grafeno: Síntesis, propiedades y aplicaciones biomédicas*. Madrid: Universidad Complutense .
43. Wang, S., Bai, J., Liang, H., Xu, T., Li, C., & Liu, H. (2014). Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties of Ag/TiO<sub>2</sub> Composite Nanofibers. *Journal of Dispersion Science and Technology*.
44. Wei , J., Shi, C., Zhao, Y., Zhou, W., Li, H., Fu, R., y otros. (2016). *Potentials and challenges towards application of perovskite solar cells*. China: Science China Materials.
45. Xiao, Y., Han, G., Li, Y., Li, M., & Wu, J. (2014). *Electrospun lead-doped titanium dioxide nanofibers and the insitu preparation of perovskite-sensitized pogoanodes for use in high performance perovskite solar cells*. *Journal of Materials Chemistry A*.
46. YAMATO. (s.f.). *Rotary Evaporator Model RE301 Instruction Manual*. YAMATO Scientidic CO. LTD.
47. Zafer, C., Yildiz, N., & Calimili, A. (2014). *Investigation of Graphene/Ag Nanocomposites Synthesis Parameters for Two Different Synthesis Methods*. Ankara, Turkey: Taylor&Francis.
48. Zhang, F., Yang, X., Wang, H., Cheng, M., Zhao, J., & Sun, L. (2014). *Structure Engineering of Hole-Conductor Free Perovskite-Based Solar Cells with Low-Temperature-Processed Commercial Carbon Paste As Cathode*. ACS Publications.
49. Zhang, X., Suresh Kumar, P., Aravindan, V., Hui Liu, H., Sudaramurthy, J., G. Mhaisalkar, S., y otros. (2012). *Electrospun TiO<sub>2</sub>-Graphene Composite Nanofibers as a Highly Durable Insertion Anode for Lithium Ion Baterries*. Singapore: ACS Publications.

