

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA



TESIS

**EVALUACIÓN ENERGÉTICA DE CELDAS SOLARES DE
PEROVSKITA: CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL,
MORFOLÓGICA Y ELÉCTRICA**

**PARA OPTAR EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS CON MENCIÓN
EN ENERGÉTICA**

**PRESENTADO POR:
VANESSA MARTINEZ ROJAS**

**ASESORA:
Dra. MÓNICA GOMEZ LEÓN**

**LIMA - PERÚ
2020**

Contents

AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN	iv
ABSTRACT.....	v
PREFACIO	vi
Lista de acrónimos y símbolos	vii
Lista de figuras	x
Lista de tablas	xiii
1. INTRODUCCIÓN.....	14
2. ESTADO DE ARTE.....	19
2.1. Evolución de las celdas solares fotovoltaicas	19
2.2. Celdas solares de perovskita: una tecnología emergente	22
Evolución de las celdas solares de perovskita	27
Problemas y retos	35
3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	41
3.1. Técnicas usadas para la preparación de las CPSC	41
3.1.1. <i>Screen printing</i>	41
3.1.2. <i>Drop casting</i>	42
3.1.3. <i>Spray pyrolysis</i>	42
3.2. Preparación de las CPSC.....	43
3.2.1. Elaboración de las capas que constituyen la celda	45
3.2.2. Infiltración de la perovskita	48
3.2.3. Elaboración de los contactos de la celda	48
3.3. Técnicas de caracterización estructural, morfológica y óptica	49
3.3.1. Difracción de rayos X.....	49
3.3.2. Microscopía electrónica de barrido	50
3.3.3. Espectroscopía UV-visible	52
3.3.4. Espectroscopía de fotoluminiscencia.....	53
3.3.5. Análisis termogravimétrico	54
3.4. Técnicas de caracterización fotoelectroquímica.....	54
3.4.1. Curva característica de corriente – voltaje	54
3.4.2. Eficiencia en la conversión fotón incidente a electrón generado.....	55
3.4.3. Voltametría cíclica.....	56

4.	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES.....	58
4.1.	Optimización de la eficiencia	58
4.2.	Difracción de rayos X.....	59
4.3.	Análisis de termogravimetría	63
4.4.	Voltametría cíclica.....	64
4.5.	Espectroscopía UV-visible	68
4.6.	Espectroscopía de fotoluminiscencia.....	69
4.7.	Microscopía electrónica de barrido	70
4.8.	Curva característica densidad de corriente - voltaje	70
4.9.	Eficiencia en la conversión fotón incidente a electrón generado.....	73
5.	CONCLUSIONES	75
	Referencias bibliográficas	77
	ANEXOS	83
A.	Ficha técnica de la pasta de TiO ₂	83
B.	Ficha técnica de la pasta de ZrO ₂	89
C.	Ficha técnica de la pasta de carbono	95

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a todas aquellas personas que de alguna manera influenciaron en mí y me apoyaron en la realización de este trabajo.

Mi más profundo agradecimiento a la Dra. Mónica Gómez, mi asesora, por guiarme en la realización de este trabajo, por brindarme su apoyo y estar siempre dispuesta a ayudarme. Ella es parte de este logro, ya que trabajó y ha estado apoyándome desde su inicio hasta su culminación.

Un sincero agradecimiento a la Dra. Mónica Lira-Cantú, mi co-asesora, por su apoyo, consejos y sugerencias en mi trabajo durante mi estancia en el Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología (ICN2).

Un especial agradecimiento al Dr. Haibing Xie, por su invaluable apoyo, consejos, guía y por responder a mis dudas, durante mi estancia en el ICN2.

Un sincero agradecimiento a mis compañeros del ICN2, por el agradable ambiente de ánimo y apoyo entre nosotros, a Alba Mingorance, a Carlos Pereyra, a Amir Narymany, a Laia Capdevila y a Pierre Henk.

Un cordial agradecimiento al Dr. Jaime Luyo, coordinador del programa de Doctorado en Energética, por su apoyo a lo largo del doctorado y en los trámites para realizar mi estancia.

Un afectuoso agradecimiento al Dr. José Solís por su apoyo en las caracterizaciones de DRX y a mi amiga MSc. Evelyn Segovia por su apoyo en las caracterizaciones de voltametría y en las respectivas interpretaciones.

Un inmenso agradecimiento a mi familia y amigos, en especial a mis padres, Celia y Celestino, por brindarme su aliento, confianza y comprensión, y a mis hermanos Christian y Tino por el apoyo emocional.

Finalmente, pero no menos importante a mi compañero de vida Fernando Oscco por su apoyo incondicional y constante durante esta travesía del doctorado.

Agradezco la beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (CONCYTEC) dentro del programa Doctoral en Ciencias con mención en Energética de la Universidad Nacional de Ingeniería, bajo el convenio de subvención 207 – 2015 – FONDECYT.

RESUMEN

En este trabajo se presenta un proceso detallado de la fabricación de celdas solares de perovskita a base de carbón, para lograr una alta eficiencia. La estructura de las celdas es del tipo andamio de triple capa: $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{carbono}$, capas que fueron impresas por una técnica escalable y replicable: *screen printing*. La solución de perovskita de haluro metálico se infiltró en la interfaz porosa de $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ a través de la capa de carbono impresa; dicha solución estuvo constituida por PbI_2 γ -butirolactona junto con metilamonio (MA) y cationes de ácido 5-aminovalente (5-AVA) como disolvente. Luego, implementando un método de precalentamiento se infiltró la perovskita a la triple capa mesoporosa, con el objetivo de mejorar la eficiencia de las celdas.

Además, se realizaron caracterizaciones estructurales y morfológicas para comprender, y comparar, el resultado de las celdas solares fabricadas, al aplicar el método de precalentamiento en la infiltración de la perovskita, con las celdas que no se realizaron con este método. Entre las caracterizaciones empleadas fueron difracción de rayos X, espectroscopía UV-visible y fotoluminiscencia.

Finalmente, se aplicó el método de precalentamiento a celdas solares prefabricadas en la Universidad de Ciencia y Tecnología de Huazhong (China), con el objetivo de verificar si el método implementado incrementaba las eficiencias de estas celdas. Para estas celdas se midió sus eficiencias solares y eficiencias cuánticas.

ABSTRACT

This work presents a detailed process of manufacturing carbon-based perovskite solar cells in order to achieve high efficiency. The structure of the solar cells was a triple-layer scaffold: $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{carbon}$. The layers were printed by a scalable and replicable technique: screen printing. The metal halide perovskite solution was infiltrated at the porous interface of $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ through the printed carbon layer containing PbI_2 in γ -butyrolactone together with methyl ammonium (MA) and cations of 5-aminovalent acid (5-AVA) as a solvent. Then a preheating method of the perovskite's infiltration was implemented to improve the efficiency of the cells.

In addition, structural and morphological characterizations were performed to understand, and compare, the result of the solar cells manufactured by applying the preheating method in perovskite infiltration, with the solar cells that were not made with this method. Among the characterizations used were X-ray diffraction, UV-visible spectroscopy and photoluminescence.

Finally, the preheating method was applied to prefabricated solar cells from the Huazhong University of Science and Technology (China), with the aim to verify that the implemented preheating method successfully can increase the efficiencies of these cells. For these cells their solar efficiencies and quantum efficiencies were measured.

PREFACIO

Esta tesis fue realizada en el Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología (ICN2) y en la Universidad Nacional de Ingeniería, bajo la supervisión de la Dra. Mónica Lira Cantu y de la Dra. Mónica Gómez, respectivamente.

Las celdas se fabricaron y midieron en el laboratorio de Materiales Nanoestructurados para Energía Fotovoltaica del ICN2, y las caracterizaciones se realizaron en los laboratorios de Soportes de Investigación del ICN2. Posteriormente, algunas caracterizaciones de las capas que componen las celdas se caracterizaron en los laboratorios de investigación de la Facultad de Ciencias de la UNI.

Además, como parte de una colaboración entre la Dra. Mónica Lira (ICN2) y el Dr. Hongwei Han (Huazhong University of Science and Technology), se infiltraron y caracterizaron celdas solares prefabricadas en Huazhong University of Science and Technology.

Parte del trabajo de esta tesis ha sido presentado y publicado en las siguientes conferencias y revista científica:

I. V C Martinez, H Xie, A Mingorance, C Pereyra, A Narymany, M M Gómez, Carbon-based perovskite solar cells by screen printing with a preheating method; J. Phys. Conf. Ser (2020) 1433, 012009 (*Proceedings* de las Jornadas Peruanas de Energía Solar, JOPES 2019, 8-10 de mayo, 2019, Lima, Perú).

II. Vanessa Martinez, Preparation of highly efficient carbon-based perovskite solar cells (C-based PSCs) by screen-printing; Proc. SPIE 11094; Organic, Hybrid, and Perovskite Photovoltaics XX, 11 - 15 de agosto, 2019, California, Estados Unidos.

Lista de acrónimos y símbolos

PSC: Celdas solares de perovskita (de los términos en inglés *Perovskite Solar Cells*)

CPSC: Celdas solares de perovskita a base de carbón (de los términos en inglés *Carbon based Perovskite Solar Cells*)

MPSC: Celdas solares de perovskita mesoporosas (de los términos en inglés *Mesoporous Perovskite Solar Cells*)

OMHP: Perovskitas halógenas organometálicas (de los términos en inglés *organo-metal halide perovskites*)

PCE: Eficiencia de conversión de energía (de los términos en inglés *Power Conversion Efficiency*)

HTM: Material transportador de huecos (de los términos en inglés *Hole Transport Material*)

ETM: Material transportador de electrones (de los términos en inglés *Electron Transport Material*)

FTO: Óxido dopado con flúor (de los términos en inglés *Fluor Tin Oxide*)

J - V : Densidad de corriente – voltaje ($\text{mA}/\text{cm}^2 - \text{V}$)

IPCE: Eficiencia en la conversión fotón incidente a electrón generado (de los términos en inglés *Incident Photon Current Efficiency*)

FV: Fotovoltaica

SSS: Solución de un paso (de los términos en inglés *Single-step solution*)

TSS: Solución de dos pasos (de los términos en inglés *Two-step solution*)

TVD: Depósito térmico de vapor (de los términos en inglés *Thermal vapor deposition*)

VAS: Solución asistida con vapor (de los términos en inglés *Vapor-assisted solution*)

DRX: Difracción de rayos X

MEB: Microscopía electrónica de barrido

UV-vis: Ultravioleta-visible

VC: Voltametría cíclica

CE: Contraelectrodo

DCE: Doble capa eléctrica

NTC: Nanotubos de carbono

BC: Banda de conducción

BV: Banda de valencia

e^- : Electrones

h^+ : Huecos

λ : Longitud de onda (nm)

q : Carga elemental de un electrón (C)

h : Constante de Planck ($6,62607015 \times 10^{-34}$ kg·m²/s)

c : Velocidad de la luz en el vacío (299 792 458 m/s)

P : Irradiancia de luz (W/m²)

eV: Electronvoltio

t : Diámetro del cristal (nm)

B : Ancho de la línea de difracción a la mitad de intensidad máxima (rad)

θ : Ángulo (°)

I : Intensidad de luz final (W·m²)

I_0 : Intensidad de luz inicial (W·m²)

l : Longitud de trayectoria de luz incidente (cm)

c : Concentración (mol/L)

α : Coeficiente de absorción

ε : Coeficiente de extinción

A : Absorbancia

P_{max} : Punto de potencia máxima (W)

P_{in} : Potencia de luz incidente (W)

η : Eficiencia de conversión de energía

FF : Factor de llenado

V_{oc} : Voltaje de circuito abierto (V)

I_{sc} : Corriente de corto circuito (A)

V_{max} : Voltaje en el punto de potencia máxima (V)

I_{max} : Corriente en el punto de potencia máxima (A)

S : Área (m^2)

W : Watt

nm: Nanómetro

$^{\circ}C$: Grados Celsius

K: Kelvin

C_{esp} : Capacitancia específica (F/g)

F : Faraday

m : Masa (g)

ΔV : Variación de voltaje (V)

dv : Diferencial de voltaje (V)

dv/dt : Velocidad de barrido (m/s)

t : Factor de tolerancia

R_x : Radio iónico (nm)

∇ : Recombinación

ν' : Frecuencia de radiación

Ω : Ohmio

Lista de figuras

Figura 1. Valor estimado de energía renovable en la producción mundial de electricidad, a finales del 2018 [10].	15
Figura 2. Capacidad global de energía solar fotovoltaica y adiciones anuales, 2008-2018 [5].	15
Figura 3. Mejores eficiencias de celdas en investigación de las tecnologías FV [22].	17
Figura 4. Eficiencia y proyección de costos para la primera-(Gen I), segunda-(Gen II) y tercera generación (Gen III) de tecnologías fotovoltaicas [27].	20
Figura 5. Estructura del CaTiO_3 . Las esferas rojas son átomos de oxígenos, las esferas azules son átomos de Ti^{4+} , y las esferas verdes son los átomos de Ca^{2+} . La imagen es la estructura cúbica sin distorsiones [45].	22
Figura 6. Estructura ABX_3 de una perovskita mostrando el octaedro BX_6 y el catión A ocupando el sitio cubo-octaédrico [20].	23
Figura 7. Tabla periódica de elementos químicos con posible combinación de elementos que pueden ocupar sitios en el arreglo cristalino de una perovskita [48].	24
Figura 8. Esquema representativo de la estructura y funcionamiento de una PSC cuando es expuesta a una fuente luminosa. La flecha roja representa la radiación de un fotón absorbido por la perovskita y que puede generar un par e^-/h^+ .	25
Figura 9. Estructura molecular del Spiro OMeTAD [50].	26
Figura 10. Diagrama esquemático de los niveles de energía y procesos de transferencia de electrones en una celda de estructura $\text{HTM} \text{perovskita} \text{TiO}_2$. Los números corresponden a las ecuaciones mencionadas líneas arriba [52].	27
Figura 11. Esquema de algunas configuraciones de las PSC; a) Celda mesoscópica basada en electrolito, con la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, 2009 b) Celda de estado sólido, que utiliza Spiro MeOTAD como HTM y la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 2012 c) Celda de heterounión plana, con Spiro MeOTAD y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, 2013; y d) Celda mesoporosa con Spiro MeOTAD y la perovskita $\text{Cs}_x(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{(100-x)}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$, 2016. Modificado de [63].	28
Figura 12. Esquema de celdas solares de perovskita de estructuras (a) n-i-p mesoscópica, (b) n-i-p plana, (c) p-i-n plana, y (d) p-i-n mesoscópicas [64].	29
Figura 13. Evolución de eficiencias de conversión de energía récord de las PSC (puntos de datos azules, eje izquierdo) y la estabilidad del dispositivo relacionado (puntos de datos rojos, eje derecho) a lo largo del tiempo. Los datos se recopilan para las PSC de haluro de plomo orgánico-inorgánico informadas en las referencias 1 a 9 (indicadas por números). Para los datos de estabilidad, se anotan las condiciones bajo las cuales se realizó el análisis. Todos los dispositivos no estaban encapsulados, excepto donde se indica [65].	30
Figura 14. Estructura típica de una celda solar de perovskita que emplea carbono como electrodo. 34	

Figura 15. Ilustración esquemática del diagrama de bandgap del dispositivo CPSC [72].	34
Figura 16. Observación de la aparición de histéresis J - V sustancial cuando se enfría el dispositivo de perovskita p-i-n a 175 K [64].	37
Figura 17. Precio de referencia del barril de petróleo OPEC [81].	39
Figura 18. Ilustración del proceso de screen printing [82].	42
Figura 19. Depósito de perovskita usando la técnica de drop casting [71].	42
Figura 20. Esquema del proceso de spray pyrolysis [84].	43
Figura 21. Esquema global del proceso de preparación de las CPSC.	44
Figura 22. Patrón de las líneas de etching y sustrato después del proceso de etching.	45
Figura 23. Depósito del blocking layer de TiO ₂ .	46
Figura 24. Equipo de screen printing con la malla respectiva para la capa de TiO ₂ .	46
Figura 25. Capas de TiO ₂ / ZrO ₂ .	47
Figura 26. Capas mesoporosas, TiO ₂ /ZrO ₂ /C.	47
Figura 27. Precalentamiento de los sustratos y de la solución de perovskita y su infiltración.	48
Figura 28. Dispositivo con los contactos de plata.	49
Figura 29. Esquema de un difractómetro de rayos X. Donde O es el centro del círculo del difractómetro, T es el tubo de los rayos X que inciden en un cristal C, D es un contador que mide la intensidad de los rayos X, θ es el ángulo entre los planos reflectantes del cristal con el haz incidente [86].	50
Figura 30. Esquema de un microscopio electrónico de barrido y sus componentes [87].	51
Figura 31. Mecanismo de funcionamiento de un equipo UV-vis [88].	52
Figura 32. Configuración experimental utilizada para mediciones de luminiscencia en configuración de guía de onda. La luz láser se inyecta en la guía mediante un acoplamiento de prisma, como en la disposición típica utilizada para espectroscopía de línea-m: slits (S), rejilla (G), lente (L), espejo (M), divisor de haz (BS), diodo de referencia (D) [90].	53
Figura 33. Curva TGA de ácido acético [91].	54
Figura 34. Curva I-V característica de una celda fotovoltaica.	55
Figura 35. Esquema del equipo de IPCE [92].	56
Figura 36. Esquema de una celda de tres electrodos [95].	57
Figura 37. Eficiencias obtenidas a partir del precalentamiento a diferentes temperaturas de infiltración de la perovskita.	58
Figura 38. Eficiencias de las celdas con precalentamiento a 50 °C y 60 °C.	59
Figura 39. Difractograma de la capa de TiO ₂ por screen printing.	60
Figura 40. Celda tetragonal y los planos de intersección (0 0 4), (1 1 2) y (0 1 1).	60
Figura 41. Difractograma de la capa de ZrO ₂ por screen printing.	61

Figura 42. Celdas monoclinicas del ZrO_2 y los planos (1 0 0), (1 1 -1), (1 1 1), (0 2 0) y (2 2 0).	61
Figura 43. Difractograma de la capa de carbono por screen printing.	62
Figura 44. Estructura del grafito y turbostrática del carbono [98].	62
Figura 45. Curva TGA de una muestra de carbón en atmósfera oxidante.....	63
Figura 46. Esquema de la modificación de un electrodo de carbono vítreo con la pasta de carbono. En el dial se tiene dispersión de la pasta de carbono, de la cual se adiciona 10 μ L al electrodo; y finalmente se seca con una lámpara IR.	64
Figura 47. Voltagrama cíclico a diferentes velocidades de barrido.	65
Figura 48. Capacitancia específica vs velocidad de barrido de la pasta de carbono.	66
Figura 49. VC a 5 mV/s de la pasta de carbono y de los NTC. La línea roja es la VC de los NTC y la negra es la VC de la pasta de carbono.	67
Figura 50. Los patrones de difracción de rayos X de los dispositivos con infiltración de la perovskita a temperaturas de 30 ° C y 60 ° C, los picos (110), (220) y (310) pertenecen a la perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ y el * representa el pico del carbono.....	68
Figura 51. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) de la solución de perovskita infiltrada en la capa de m- TiO_2/ZrO_2 a 30 ° C y 60 ° C.	69
Figura 52. Espectros de fotoluminiscencia en estado estacionario de la solución de perovskita infiltrada en la capa de m- TiO_2 a 30 ° C y 60 ° C.	69
Figura 53. Micrografía de un corte transversal de la perovskita infiltrada en la estructura TiO_2/ ZrO_2 /carbono.....	70
Figura 54. Eficiencias de las celdas fabricadas con el método de precalentamiento a 60 °C.....	71
Figura 55. Curvas características J-V de la mejor celda.	72
Figura 56. Curvas características J-V de la mejor celda del grupo de Hongwei Han.	73
Figura 57. IPCE de la mejor celda de los batchs de celdas fabricadas con el método de precalentamiento a 60 °C.	73
Figura 58. IPCE de la mejor celda del grupo de Hongwei Han.	74

Lista de tablas

Tabla 1. Resumen de dispositivos notables de perovskita.	32
Tabla 2. Capacitancia específica de la pasta de carbono a diferentes velocidades de barrido.	65
Tabla 3. Resultados de la capacitancia y área a velocidad de barrido 5 mV/s.	67
Tabla 4. Valores característicos de 3 batchs de celdas fabricadas con el método de precalentamiento a 60 °C.	70
Tabla 5. Valores característicos de las celdas del grupo de Hongwei Han con el método de precalentamiento a 60 °C.	72

1. INTRODUCCIÓN

El aumento de la población mundial, así como el desarrollo económico y social son factores determinantes en el aumento del consumo energético. Para mediados del 2020 la población mundial se estima en 7,8 mil millones, y se prevé un total de 8,5 mil millones de personas para el 2030. Por otro lado, la producción de energía eléctrica en 2018 alcanzó los 26 589 TWh [1], y se estima un consumo de 37 000 TWh para el 2030 [2]. El aumento de la población asociado a un aumento del consumo de energía es debido esencialmente por los crecientes avances en la tecnología e industrialización, así como en el crecimiento de los países en desarrollo, ya que el acceso a la electricidad está siempre asociado a la mejora de las condiciones de vida [3]. Sin embargo, a fines del 2017 aún 992 millones de personas no contaban con acceso a electricidad [4] y más de 2,600 millones dependen de la biomasa tradicional para satisfacer necesidades de calefacción y de confección de alimentos [5]. Estos valores indican que todavía queda un largo camino por recorrer en la sostenibilidad energética, haciendo disminuir el consumo de energía en los países industrializados, pero desarrollando medios para el aumento de la producción energética en países no industrializados.

La mayor parte de la energía eléctrica producida proviene de combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural. Estas fuentes de energía son responsables de la producción de grandes cantidades de dióxido de carbono liberado a la atmósfera, siendo este uno de los principales gases responsables del aumento del efecto invernadero¹ [6] y en consecuencia del calentamiento global. La problemática del cambio climático [7], han hecho que muchos países establezcan metas y realicen notables esfuerzos en incentivar la producción de energía a partir de fuentes renovables. Además, estas fuentes pueden ser utilizadas sin conexión a la red eléctrica, siendo también una forma de hacer llegar electricidad a poblaciones remotas, así como una forma de desarrollar la producción industrial en zonas alejadas de la red eléctrica [8, 9].

A finales del 2018 se verificó una producción mundial de energía eléctrica cerca del 74 % a partir de combustibles fósiles y energía nuclear; y 26 % por fuentes de origen renovable (Fig. 1), este último porcentaje ha ido en aumento durante los últimos años. Dentro del sector energético producido a partir de fuentes renovables, el que tiene la mayor producción es la energía generada a partir de la energía hidroeléctrica (~16 %), y le sigue la energía eólica (5,5 %). Sin embargo, también hay una gran capacidad para producir electricidad utilizando energía solar. El mercado global anual de energía solar fotovoltaica (FV) aumentó solo un poco en 2018, pero lo suficiente como para superar el nivel de 100 GW (incluida la capacidad dentro y fuera de la red) por primera vez. La capacidad acumulada aumentó aproximadamente un 25 % a al menos 505 GW; esto se compara con un total global de alrededor de 15 GW solo una década antes (Fig. 2). La mayor demanda en los mercados emergentes y en Europa, debido en gran medida a las continuas

¹ Fenómeno por el cual determinados gases, que son componentes de la atmósfera planetaria, retienen parte de la energía que el suelo emite por haber sido calentado por la radiación solar.

reducciones de precios, compensó una disminución sustancial del mercado en China que tuvo consecuencias alrededor del mundo [5].

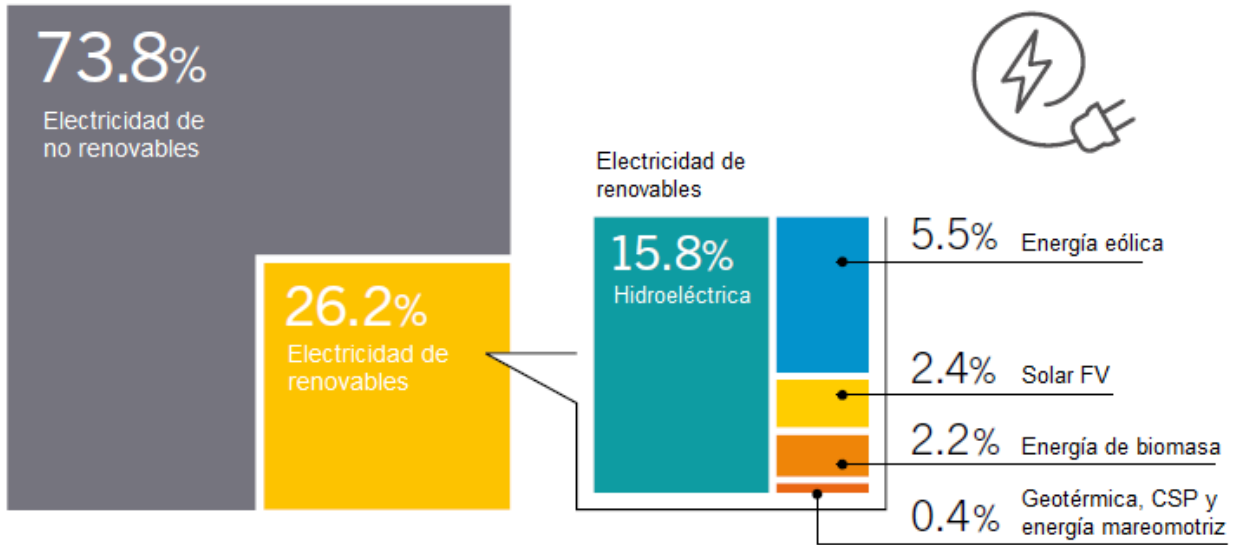


Figura 1. Valor estimado de energía renovable en la producción mundial de electricidad, a finales del 2018 [10].

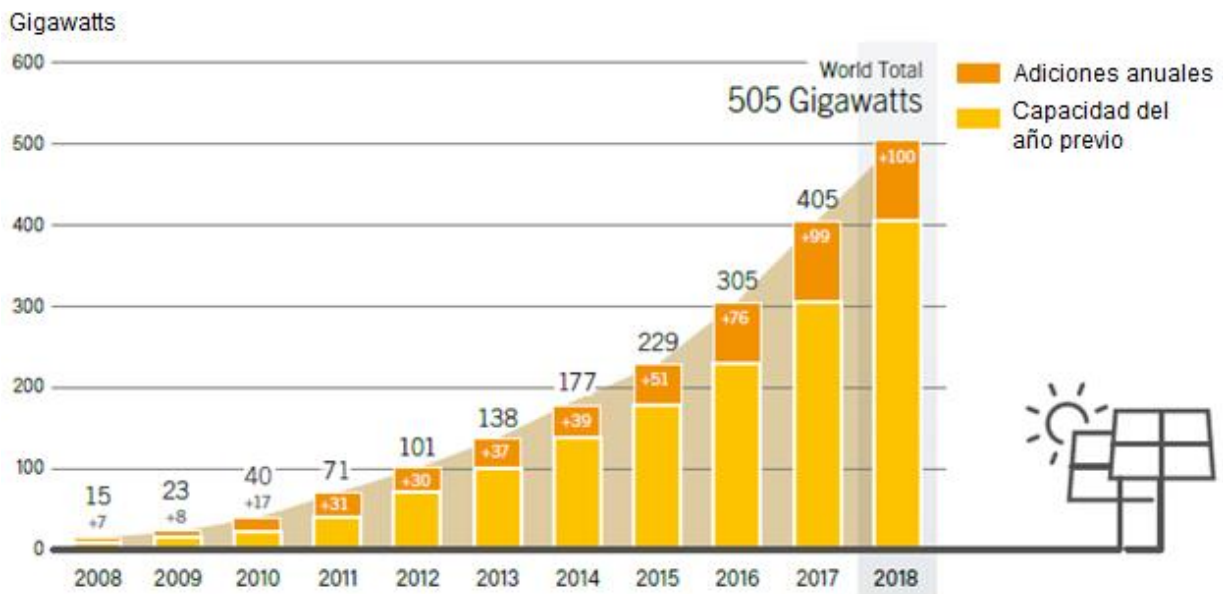


Figura 2. Capacidad global de energía solar fotovoltaica y adiciones anuales, 2008-2018 [5].

A pesar de la tasa de crecimiento de un dígito del mercado global en 2018, la energía solar fotovoltaica se ha convertido en la tecnología energética de más rápido crecimiento del mundo, con mercados a escala de gigavatios en un número creciente de países. La demanda de energía solar fotovoltaica se está extendiendo y expandiendo a medida que se convierte en la opción más competitiva para la generación de electricidad en un número creciente de mercados, para aplicaciones residenciales y comerciales y cada vez más para proyectos de servicios públicos, incluso sin tener en cuenta los costos externos de los combustibles fósiles [5].

Este crecimiento en el sector de la tecnología fotovoltaica se debe principalmente a las estrategias y políticas adoptadas para fomentar la investigación y el desarrollo en este sector, lo que contribuye a la competitividad de los precios de la energía de los paneles fotovoltaicos con energía de fuentes convencionales. Esta competitividad se logra esencialmente mediante el desarrollo de investigaciones sobre el aumento de la eficiencia de los paneles y el uso de materiales y procesos de menor costo, así como incentivos para la comercialización [11, 12].

Energía solar

La energía solar es una fuente inagotable de energía para la humanidad, además es muy abundante, limpia y respetuosa con el clima; que podría hacer considerables contribuciones a resolver algunos de los problemas más urgentes que afronta la humanidad: el cambio climático [7], la seguridad energética [13] y el acceso universal a los servicios modernos de energía, si se ponen en marcha políticas de apoyo eficaces en un amplio número de países.

La tecnología más desarrollada que aprovecha la energía solar, en la actualidad, es la fotovoltaica. Según informes de la organización Greenpeace [14], la energía solar fotovoltaica podría suministrar electricidad a dos tercios de la población mundial en el 2030; lo que invoca a prestar especial atención al desarrollo de esta tecnología.

Energía fotovoltaica

Durante las últimas décadas, el desarrollo de la tecnología fotovoltaica ha avanzado para aumentar su eficiencia y uso de materiales; y reducir sus costos de producción. Actualmente, los paneles de silicio son la tecnología FV más vendida, logrando eficiencias prácticas entre 19,9 % y 24,4 % [15] y con una vida útil de aproximadamente 25 años [16]. Sin embargo, esta tecnología tiene altos costos de producción en comparación con las nuevas tecnologías emergentes, particularmente cuando se compara con las celdas compuestas de compuestos orgánicos como las celdas sensibilizadas con colorantes [17, 18] o las celdas a base de perovskita (*PSC* de los términos en inglés *Perovskite Solar Cells*) [19, 20]. Esta última apareció en 2009 con una eficiencia de conversión del 3,8 % [21], y actualmente ostenta una eficiencia récord del 25,2 % [22]. Aunque aún están lejos de ser comercializadas, las *PSC* han demostrado ser una tecnología muy prometedora para lograr eficiencias iguales o mayores que las celdas de silicio. La perovskita más estudiada tiene plomo en su composición, sin embargo, otros elementos menos peligrosos están siendo investigados para reemplazarla. Otro parámetro importante en el desarrollo de esta tecnología es el aumento de sus dimensiones, así como la investigación de materiales y métodos de producción, estabilidad y durabilidad de sus componentes para que puedan aparecer en el mercado a precios competitivos en el futuro. Por lo tanto, su estudio se vuelve crucial para comprender mejor su funcionamiento, capacidades y limitaciones. En la Figura 3 se muestran las mejores eficiencias de celdas en investigación de las tecnologías FV, en la cual se observa que las *PSC* destacan por su drástico incremento de eficiencia en tan corto tiempo, en una década han incrementado su eficiencia en más de 5 veces su valor inicial, lo cual es bastante destacable.

Best Research-Cell Efficiencies

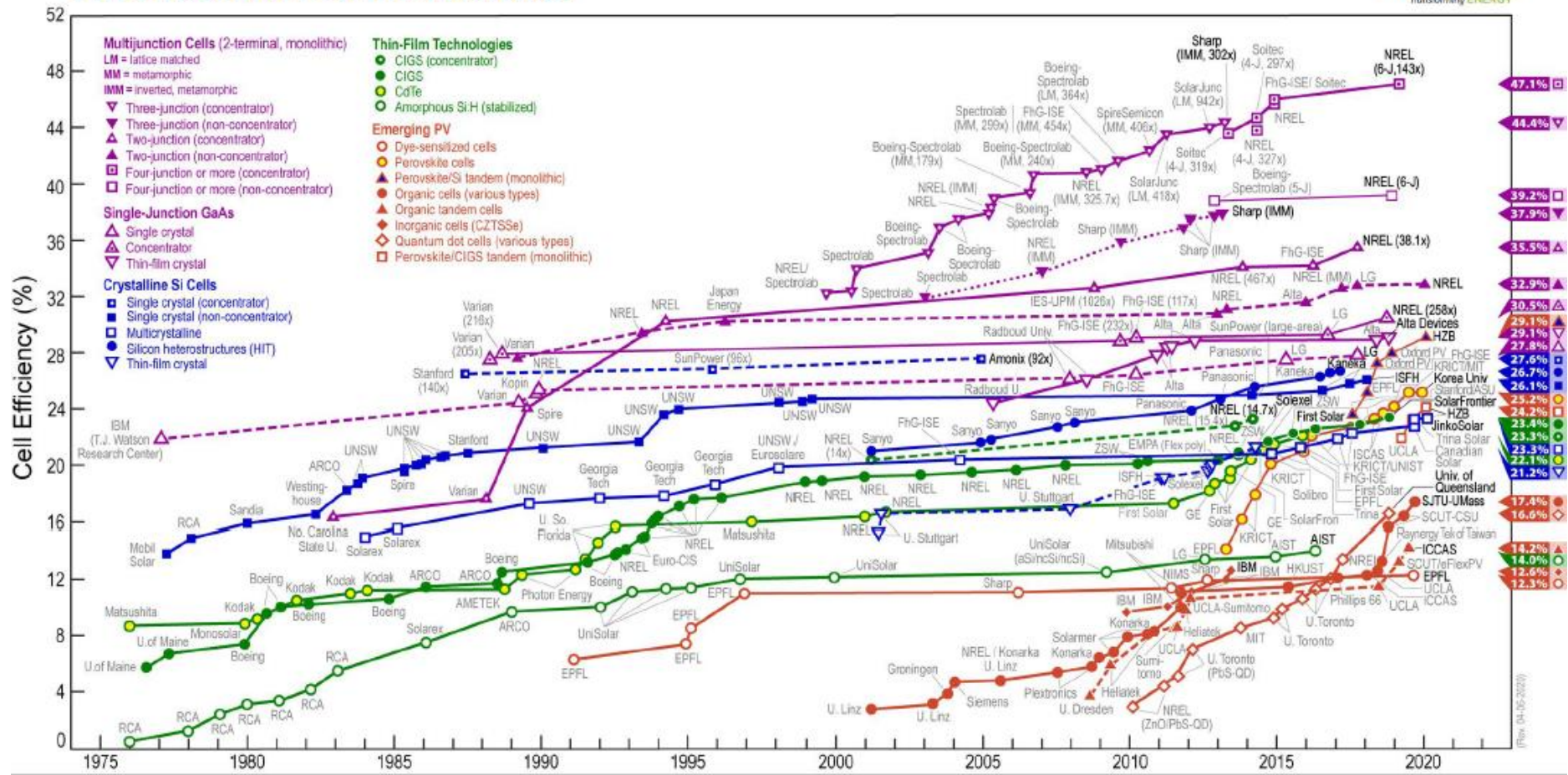


Figura 3. Mejores eficiencias de celdas en investigación de las tecnologías FV [22].

Objetivos

Objetivos generales

Caracterizar estructural, morfológica y eléctricamente celdas solares de perovskita fabricadas por una técnica escalable y elaboradas con materiales de bajo costo.

Objetivos específicos

- Fabricar y caracterizar cada una de las capas de las celdas solares de perovskita.
- Ensamblar las celdas solares y elaborar los contactos eléctricos.
- Medir las eficiencias solares de las celdas fabricadas.
- Realizar caracterizaciones estructurales a las películas que constituyen las celdas solares.
- Realizar caracterizaciones fotoelectroquímicas a las celdas fabricadas.

2. ESTADO DE ARTE

En esta parte se presenta un breve recuento de la evolución de las celdas solares de silicio hasta las *PSC*, desde su descubrimiento hasta la actualidad. Además, se detalla cada uno de los componentes y el principio de funcionamiento de una *PSC*.

2.1. Evolución de las celdas solares fotovoltaicas

Los sistemas solares fotovoltaicos convierten la energía solar directamente en energía eléctrica. La base de conversión del dispositivo usado se conoce como celda solar fotovoltaica o celda solar [23].

Actualmente, en el mercado la mayoría de las celdas solares que se venden se basan en obleas de silicio, llamadas tecnología de “primera generación” o “Gen I”, y se cree que eventualmente serán reemplazadas por una “segunda generación” o “Gen II” de tecnología de película delgada de menor costo, que suelen involucrar un semiconductor diferente. Mientras, es probable que cualquier tecnología de celdas solares maduras evolucione a la etapa en que los costos estén dominados por los de los materiales constituyentes, ya sean obleas de silicio o láminas de vidrio. Con el paso del tiempo, la energía fotovoltaica ha evolucionado, en su forma más madura, a una tecnología de película delgada de alta eficiencia llamada de “tercera generación” o “Gen III”, representadas por celdas solares orgánicas, celdas solares sensibilizadas por colorantes, celdas solares de puntos cuánticos y celdas solares de perovskita, las cuales han llamado mucho la atención debido a su bajo costo, peso ligero, flexibilidad y gran área, lo que permite una amplia aplicación en dispositivos portátiles, energía solar fotovoltaica integrada en edificios y otros campos. Además, las celdas de tercera generación se preparan principalmente mediante el uso de materiales orgánicos y nano semiconductores, que pueden diseñarse intencionalmente para satisfacer aplicaciones específicas mediante el ajuste de las propiedades electrónicas y ópticas [24].

Habría un impacto correspondiente en la economía si estos nuevos conceptos pudieran implementarse en forma de película delgada, lo que hace que la energía fotovoltaica sea claramente la opción más barata hasta ahora propuesta para la producción de energía en el futuro. La Figura 4 demuestra esto gráficamente, al mostrar los posibles costos de producción de módulos por unidad de área y rangos de eficiencia de conversión de energía para las tres generaciones de tecnología. Los enfoques de tecnología fotovoltaica (FV) de tercera generación apuntan a reducir los costos muy por debajo del nivel de \$1/Wp² de los FV de segunda generación a \$0,50/Wp, potencialmente a \$0,20/Wp o mejor, al aumentar significativamente la eficiencia, pero manteniendo las ventajas económicas y ambientales de las técnicas de crecimiento de películas delgadas. El aumento de la eficiencia aprovecha en gran medida los costos más bajos porque el área más pequeña requerida para una energía

² La potencia eléctrica máxima de un panel solar a condiciones estándar, es decir, irradiancia de 1000 W/m², temperatura de 25 °C y AM: 1.5.

dada también reduce los costos de equilibrio de sistemas, de modo que valores de eficiencia muy superiores al 30 % podrían disminuir drásticamente estos costos Wp. Para lograr tales mejoras de eficiencia, los dispositivos tienen como objetivo superar el límite de Shockley-Queisser (SQ) [25] para dispositivos de banda única que limita la eficiencia al 31 % o 41 %, dependiendo del radio de concentración de la radiación que incide sobre la celda. Esto requiere múltiples dispositivos de umbral de energía. Existen varios enfoques para lograr tales dispositivos de umbral de energía múltiple [26].

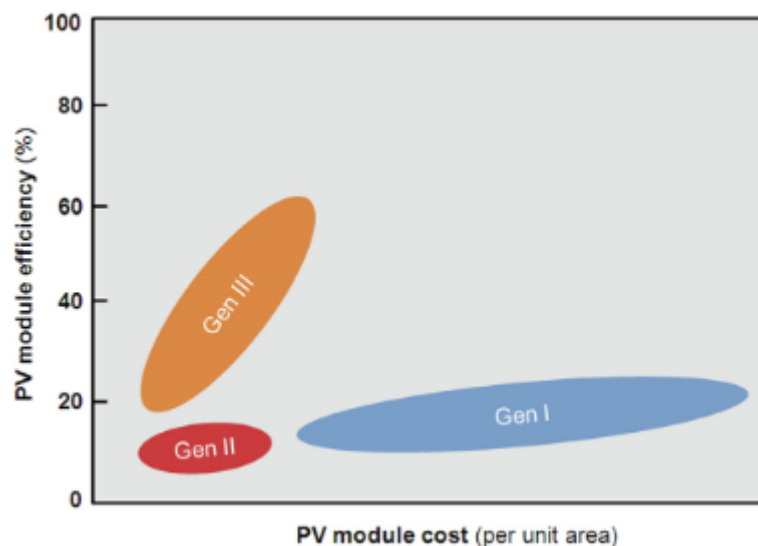


Figura 4. Eficiencia y proyección de costos para la primera-(Gen I), segunda-(Gen II) y tercera generación (Gen III) de tecnologías fotovoltaicas [27].

Primera generación

Los dispositivos FV de primera generación o Gen I es la tecnología basada en obleas de silicio (Si), la cual se clasifica en dos subgrupos: Celda solar de Si monocristalino [28] y celda solar de Si policristalino [29]. Estos dispositivos se caracterizan por el hecho de que su eficiencia está limitada por la calidad extrínseca (es decir, determinada por defectos e impurezas) del material absorbente: la calidad del Si (expresado como el tiempo de vida del portador minoritario y su longitud de difusión). Por lo tanto, las estrategias para mejorar la eficiencia tienen un fuerte enfoque en mejorar la calidad del material [27].

La celda solar monocristalina, como su nombre lo indica, se fabrica a partir de cristales individuales de Si mediante un proceso llamado proceso de Czochralski [30]. Durante el proceso de fabricación, los cristales de Si se cortan de lingotes de gran tamaño. Estas grandes producciones de un solo cristal requieren un procesamiento preciso ya que el proceso de recristalización de la celda es más costoso y requiere varios procesos. La eficiencia de las celdas solares de Si monocristalino se encuentra alrededor del 25 % [31].

Los módulos fotovoltaicos policristalinos generalmente están compuestos por varios cristales diferentes, acoplados entre sí en una sola celda. El procesamiento de las celdas solares

policristalinas de Si es más económico, se producen enfriando un molde lleno de grafito que contiene Si fundido. Durante la solidificación del Si fundido, se forman varias estructuras cristalinas. Aunque son un poco más baratos de fabricar en comparación con los paneles solares de Si monocristalinos, este ahorro lo logra a expensas de la eficiencia de conversión solar, que están alrededor del 16 % [32]. Por ello, la investigación continua ha llevado al desarrollo de las celdas solares de segunda generación.

Segunda generación

Si la calidad del material ya no es el principal factor limitante, sino que la limitación clave es la calidad de las superficies y las interfaces, entonces de manera didáctica se refiere a los dispositivos FV de segunda generación o “Gen II”. Esto se aborda mediante la introducción de películas delgadas³ [33] para una pasivación superficial avanzada, como nitruro de silicio hidrogenado (SiNx: H) [34] u óxido de aluminio (Al₂O₃) [35], mediante estructuras de contacto pasivantes, por ejemplo, un silicio ultrafino película de óxido (SiO₂) [36], o mediante el uso de una heterounión en lugar de una homounión [37]. En muchos casos, las estrategias para mejorar el rendimiento abordan aspectos de la calidad del material *bulk*⁴ [38] y la calidad de la superficie y la interfaz en paralelo o incluso en un solo paso del proceso, por ejemplo, la aplicación de un recubrimiento antirreflectante de nitruro de silicio hidrogenado para proporcionar pasivación de la superficie, pero también pasivación de defectos en masa por difusión de hidrógeno [34].

Las celdas solares de Gen I y Gen II tienen en común que su rendimiento no puede exceder el límite de SQ para un único *bandgap*. Como queda claro en la Figura 4, la tecnología Gen I generalmente tiene una mayor eficiencia que las tecnologías Gen II, pero también tiene un costo por m² sustancialmente más alto, lo que implica que generalmente son más costosas que la Gen II por Wp de la potencia del módulo.

Tercera generación

Cuando la calidad del material extrínseco y la calidad de la superficie y la interfaz ya no son limitantes, el siguiente paso es minimizar el efecto de la calidad del material intrínseco. Esta es la esencia de los desafíos en la tecnología de tercera generación o “Gen III”. En términos simples, implica el uso de la menor cantidad de material posible, al tiempo que garantiza la absorción (casi) completa de todos los fotones que puedan ser absorbidos [39].

El objetivo de la Gen III apunta a reducir los costos aumentando significativamente eficiencias, pero manteniendo las ventajas de costo económico y ambiental de las técnicas de depósito de película delgada. Además, en común con las tecnologías de película delgada de segunda generación basadas en Si, estas utilizarán materiales abundantes. Por lo tanto, estas tecnologías serán compatibles con la implementación a gran escala de FV [26].

³ Es una capa de material con un espesor de menos de 1 μm y se deposita en la superficie de un sustrato mediante algún método de depósito.

⁴ Conjuntos macroscópicos.

En esta tecnología están incluidas las celdas solares orgánicas [40], celdas solares sensibilizadas por colorantes [41], celdas solares de puntos cuánticos [42], celdas tándem [43] y celdas solares de perovskita [44]. Estas últimas han demostrado una eficiencia sorprendentemente alta dada su corta aparición y pueden producirse a bajo costo. Recientemente, la mayor eficiencia de celdas tándem lograda con perovskitas (27,3 %) ha pasado la mayor eficiencia de cualquier celda de silicio (26,7 %) [15] , lo que demuestra el potencial de esta tecnología. Por ello, actualmente muchas investigaciones han dirigido sus esfuerzos al estudio y desarrollo de las celdas solares de perovskita.

2.2. Celdas solares de perovskita: una tecnología emergente

En esta parte se aborda el avance de las celdas solares de perovskita, desde sus orígenes hasta sus actuales logros.

Origen, estructura y propiedades de las perovskitas

El término perovskita se refiere a la estructura cristalina del titanato de calcio (CaTiO_3), que fue descubierta en 1839 por el geólogo alemán Gustav Rose y recibió el nombre de “perovskita” en homenaje al mineralogista ruso Lev Perovski, quien fue el primero en caracterizar este material. Desde entonces, todos los compuestos con la misma estructura cristalina que el titanato de calcio, se dice que son perovskitas.

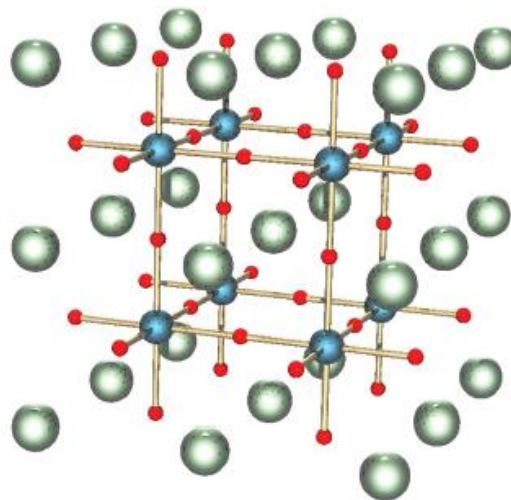


Figura 5. Estructura del CaTiO_3 . Las esferas rojas son átomos de oxígenos, las esferas azules son átomos de Ti^{4+} , y las esferas verdes son los átomos de Ca^{2+} . La imagen es la estructura cúbica sin distorsiones [45].

En el caso de las PSC, la perovskita es la capa más importante en el proceso de absorción de la radiación; tiene una fórmula general de ABX_3 , donde A es un catión orgánico (por ejemplo, CH_3NH_3^+ metilamonio), B es un catión metálico (por ejemplo, Pb^{2+}) y X representa el anión haluro (por ejemplo, I^-) [46]. En la Figura 6 se presenta un esquema ilustrativo de la estructura de una perovskita.

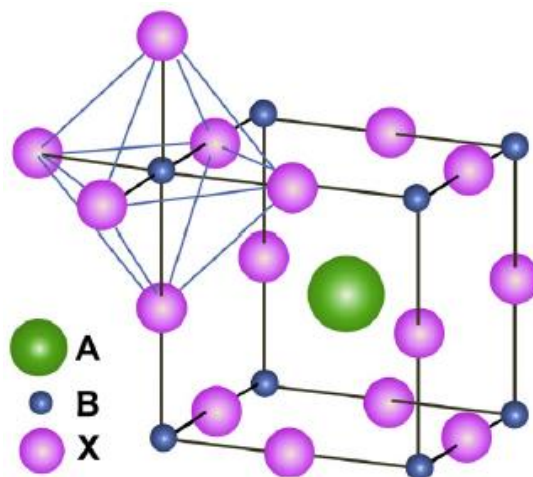


Figura 6. Estructura ABX_3 de una perovskita mostrando el octaedro BX_6 y el catión A ocupando el sitio cubo-octaédrico [20].

La estructura cristalina de la perovskita representada en la Figura 6 es cúbica ideal, donde el catión A se encuentra entre ocho unidades octaédricas BX_6 , mientras que en cada una de ellas el catión B está 6 veces coordinado por los iones X circundantes. Aunque la estructura básica de las perovskitas es bastante simple, existe una gran cantidad de posibles variaciones estructurales entre ellas, dado que los sitios A y B pueden acomodar prácticamente cualquier elemento de la tabla periódica como se ilustra en la Figura 7. El tamaño de los iones A y B influye mucho en la estructura de la red cristalina de una perovskita, y su correlación de radios se expresa a través del factor de tolerancia t de Goldschmidt, que se define como la relación de la distancia A-X a la distancia B-X en un modelo idealizado de esfera sólida:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (1)$$

donde R_A , R_B y R_X son los radios iónicos de los iones correspondientes. Su estabilidad cristalográfica y su estructura probable pueden deducirse considerando este factor. La estructura cúbica ideal ocurre cuando $t = 1$, mientras que $t < 1$ indica que A es demasiado pequeño y $t > 1$ significa que A es demasiado grande para caber en la cavidad entre los octaedros BX_6 .

Para las perovskitas de haluro ($X = F, Cl, Br, I$), generalmente $0,81 < t < 1,11$. Para las perovskitas de haluro orgánico-inorgánico de interés actual, el catión A más grande es orgánico; generalmente es metilamonio ($CH_3NH_3^+$) con $R_A = 0,18$ nm. El anión X es un halógeno, generalmente yodo ($R_X = 0,22$ nm), aunque también se usan Br y Cl ($R_X = 0,196$ nm y $0,181$ nm), generalmente en un material de haluro mixto. Para celdas eficientes, el catión B ha sido universalmente Pb ($R_B = 0,119$ nm); el Sn ($R_B = 0,110$ nm) forma compuestos similares con *bandgaps* más bajos, en teoría ideales, pero generalmente con estabilidad más baja (atribuida a la facilidad de oxidación de Sn a SnI_4 en la perovskita de yoduro). Por tanto, el

compuesto arquetípico es, trioduro de plomo de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), con haluros mixtos $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ que también son importantes [47].

Perovskitas ABX_3

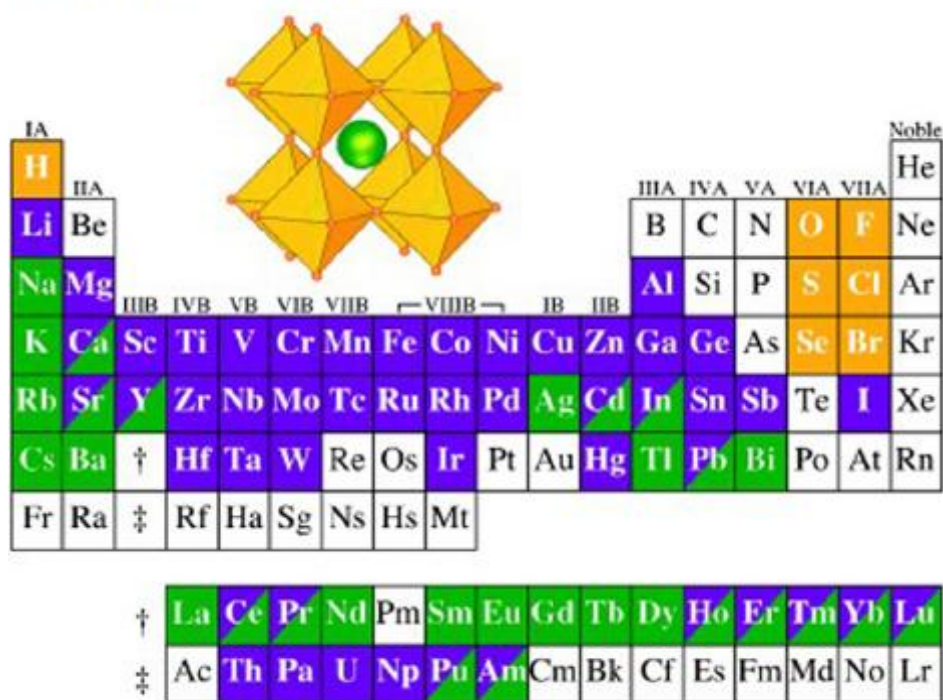


Figura 7. Tabla periódica de elementos químicos con posible combinación de elementos que pueden ocupar sitios en el arreglo cristalino de una perovskita [48].

Además, las perovskitas de yoduro de plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) han mostrado ser bastante competitivas debido a su amplio coeficiente de absorción, su elevada movilidad de cargas, su facilidad de procesamiento por solución y por sus propiedades ópticas y electrónicas ajustables. Se puede describir como un pigmento semiconductor con un *bandgap* directo⁵ de 1,55 eV que corresponde a un inicio de absorción de la radiación a 800 nm, lo que hace que este material sea un buen absorbente de luz en toda la zona visible del espectro solar. Los excitones⁶ producidos por la absorción de luz tienen una energía de enlace débil (0,03 eV), lo que permite su rápida disociación en cargas libres a temperatura ambiente. Como los electrones (e^-) y agujeros (h^+) producidos en este material exhiben una masa efectiva pequeña, la movilidad de cargas es elevada siendo de $7,5 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ para electrones y entre $12,5 - 66 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ para los agujeros. Su recombinación ocurre en una escala de tiempo de cientos de nanosegundos, resultando en una gran distancia de difusión – esto es, distancia media que las cargas logran recorrer sin recombinar – en un rango entre 100 - 1000 nm [49].

⁵ Si el momento cristalino de los electrones y los agujeros es el mismo tanto en la banda de conducción como en la banda de valencia.

⁶ Es una cuasipartícula (o excitación elemental) de los sólidos formada por un electrón y un hueco, ligados a través de la interacción coulombiana.

A pesar de algunas de estas propiedades atractivas que ya se conocían desde hace más de 20 años, los extraordinarios potenciales de las perovskitas híbridas⁷ en aplicaciones fotovoltaicas, pero fueron reveladas hace menos de 5 años por investigadores que trabajan en celdas solares sensibilizadas con colorante (DSC por sus siglas en inglés) a base de electrolito líquido. Estos dos documentos y las tres publicaciones que siguieron en 2012, que informan sobre el uso de perovskitas de estaño o yoduro de plomo en una versión de estado sólido de las DSC, desencadenaron el actual ascenso meteórico de las PSC.

Funcionamiento de las celdas solares de perovskita

La constitución de una PSC se puede observar en la Figura 8. Esta presenta un sustrato de vidrio con una capa conductora compuesta de óxido de estaño dopado con flúor (FTO por sus siglas en inglés), seguida de un *blocking layer*, usualmente de TiO_2 . La cual, tiene como función evitar el contacto entre el FTO y el material transportador de agujeros (HTM por sus siglas en inglés) y así evitar la recombinación directa. Por encima de esta capa se deposita una capa mesoporosa, para aumentar el área superficial disponible para el depósito de la perovskita, así como para contribuir a un mejor transporte de los electrones al FTO, este es el material transportador de electrones (ETM por sus siglas en inglés). Después del depósito de la capa de perovskita se deposita el HTM, usualmente se usa el Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene), un material orgánico de moléculas pequeñas, (Fig. 9) [50], esta tiene como función facilitar el transporte de los agujeros hasta la capa superior (contacto metálico) constituida por un material muy buen conductor de cargas, usualmente oro (Au) o plata (Ag), debido a su baja resistividad, de menos de $1 \Omega/\text{m}^2$, también porque su función de trabajo combina con el absorbente de luz y los HTM, y además poseen una alta reflectividad de la luz [51].

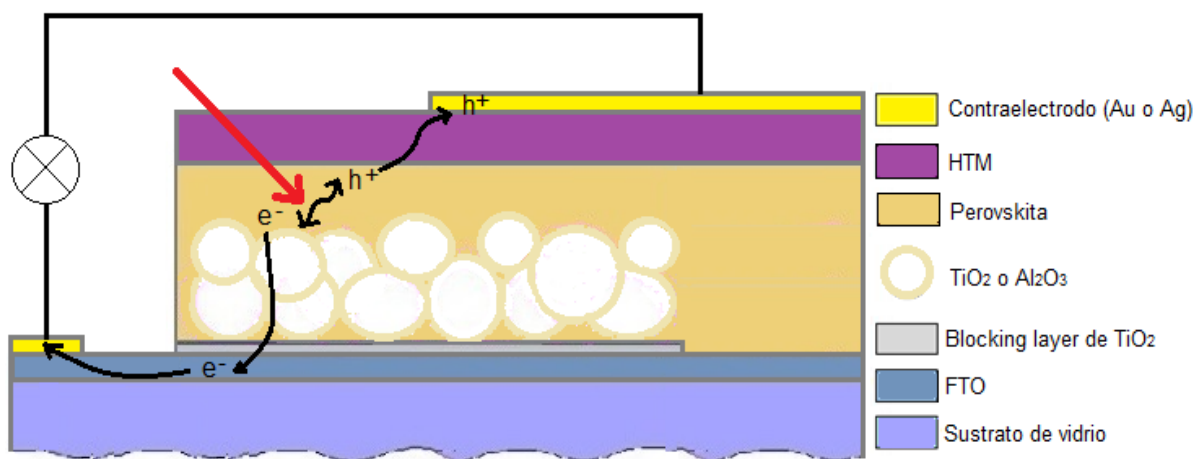


Figura 8. Esquema representativo de la estructura y funcionamiento de una PSC cuando es expuesta a una fuente luminosa. La flecha roja representa la radiación de un fotón absorbido por la perovskita y que puede generar un par e^-/h^+ .

⁷ Perovskitas que tienen materiales orgánicos e inorgánicos en su composición.

En la Figura 9 se observa la estructura molecular del Spiro OMeTAD, la cual presenta un átomo de carbono espiro que une dos brazos ortogonales a base de fluoreno.

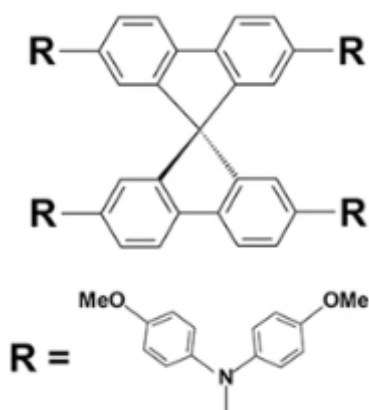
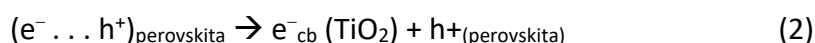


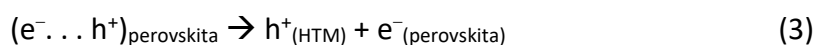
Figura 9. Estructura molecular del Spiro OMeTAD [50].

La Figura 10 presenta la secuencia de reacciones que se dan en una PSC; la perovskita absorbe luz y pares de e^- / h^+ se crean en el material, esta separación de carga puede ocurrir a través de dos posibles reacciones primarias: inyección de electrones fotogenerados al ETM (2) y/o inyección de huecos al HTM (3) (o, de manera equivalente, transferencia de electrones desde el HTM a la perovskita). Los procesos indeseables son la recombinación de especies fotogeneradas (4), la transferencia de carga en las interfaces de TiO_2 y el HTM con la perovskita (5 y 6) y entre TiO_2 y el HTM (7) (esto puede ocurrir si la perovskita está ausente en algunas áreas), por ejemplo, cuando hay presencia de nanopartículas o huecos [52].

Inyección de electrones como primer paso de separación de carga:



Inyección de huecos como paso de separación de carga:



Recombinación de las cargas fotogeneradas:



Transferencia de electrones en la superficie de TiO_2 :



Transferencia de carga en la superficie del HTM:



Recombinación de carga en la interfaz $TiO_2 | HTM$:



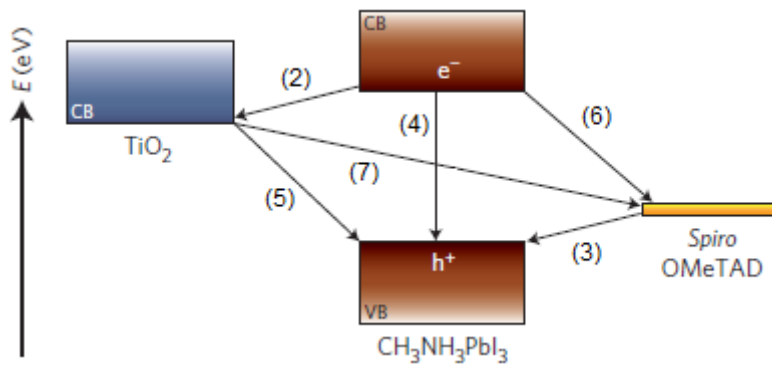


Figura 10. Diagrama esquemático de los niveles de energía y procesos de transferencia de electrones en una celda de estructura HTM | perovskita | TiO_2 . Los números corresponden a las ecuaciones mencionadas líneas arriba [52].

Evolución de las celdas solares de perovskita

Desde la aparición de las celdas solares a base de perovskita, éstas han captado la atención de numerosos grupos de investigación, debido a que la eficiencia de conversión de potencia (PCE por sus términos en inglés) se ha incrementado drásticamente en estos últimos años. Desde el informe de Miyasaka *et al.* en 2009, que consistió en una configuración de celda solar sensibilizada con colorante a base de líquido, la adsorción de perovskita de haluro de plomo de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) en una superficie de TiO_2 nanocristalino produjo una corriente fotoeléctrica con un PCE de 3,8 % [21]. 2 años después, Park *et al.* logró 6,5 % [53] utilizando la misma estructura, con nanopartículas de perovskita de 2,5 nm de diámetro, que mostraron una mejor absorción que el colorante N719 estándar, pero se disolvieron en el electrolito, degradando rápidamente el rendimiento del dispositivo. En 2012, este problema de inestabilidad se resolvió sustituyendo un electrolito líquido por un transportador de agujeros sólido, Park *et al.* obtuvieron celdas solares de perovskita estables a largo plazo (500 horas) con un PCE de 9,7 % [54]. El mismo año, Snaith *et al.* propusieron una celda solar de perovskita de tipo no sensibilizado, en la que la película de Al_2O_3 recubierta con perovskita de haluro mixto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ demostró un PCE de 10,9 % [55]. Luego, en 2013 Grätzel *et al.* lograron un PCE del 15 % [56], utilizando perovskita halogenada orgánica con plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) con un método de depósito secuencial; también, Snaith *et al.* alcanzaron un PCE del 15,4 % [57], con una celda solar de heterounión plana que incorporó la perovskita por depósito de vapor ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$). En 2014, Jeon *et al.* lograron un PCE de 16,2 % [58] al alterar los niveles de energía del haluro mixto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ con politriamina (PTAA) que actuó como HTM. Más tarde, Seok *et al.* confirmaron un PCE de 17,9 % [59], con la arquitectura de una celda solar de dos capas, compuesta por $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$, donde FA es formamidinio y MA es metilamonio; luego, el mismo grupo de investigación informó un PCE de 20,1 % [60] por intercambio intramolecular directo de moléculas de dimetilsulfóxido (DMSO) intercaladas en PbI_2 con yoduro de formamidinio. En 2016, Grätzel *et al.* lograron un PCE de 21,1 % [61] adicionando cesio inorgánico a una mezcla de formamidinio y metilamonio. En 2019, el registro alcanzado por Park *et al.* fue un PCE de 23,7 % [62] al

augmentar su alto voltaje de circuito abierto (V_{OC}) y fotocorriente, debido a una mejora en la morfología de las películas. Finalmente en agosto del 2019, el récord más reciente lo registró la Universidad de Korea con un PCE de 25,2 % [22], fabricando celdas tándem de silicio perovskita.

La Figura 11, muestra un esquema de algunas configuraciones de las PSC mencionadas anteriormente; desde el primer reporte de las PSC, es decir, una celda mesoscópica basada en electrolito, con la perovskita $CH_3NH_3PbBr_3$, en el 2009; seguida por una celda de estado sólido, que utiliza Spiro MeOTAD como HTM y la perovskita $CH_3NH_3PbI_3$, en el 2012; luego una celda de heterounión plana, con Spiro MeOTAD y $CH_3NH_3PbCl_2$, del 2013; y finalmente una celda mesoporosa que utiliza Spiro MeOTAD y la perovskita $Cs_x(MA_{0.17}FA_{0.83})_{(100-x)}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$, del 2016.

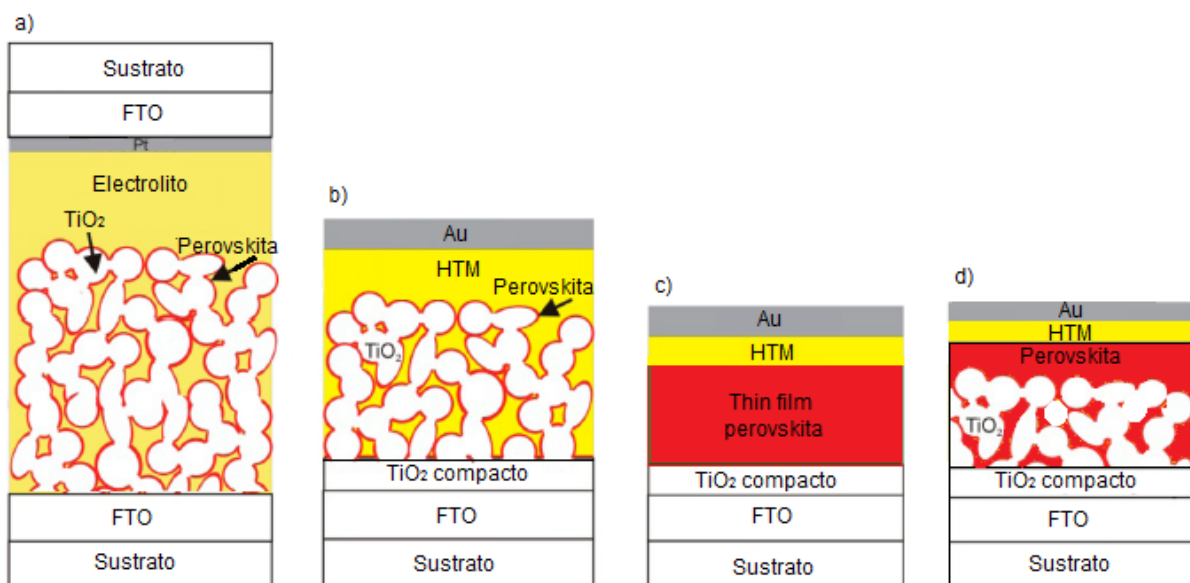


Figura 11. Esquema de algunas configuraciones de las PSC; a) Celda mesoscópica basada en electrolito, con la perovskita $CH_3NH_3PbBr_3$, 2009 b) Celda de estado sólido, que utiliza Spiro MeOTAD como HTM y la perovskita $CH_3NH_3PbI_3$, 2012 c) Celda de heterounión plana, con Spiro MeOTAD y $CH_3NH_3PbCl_2$, 2013; y d) Celda mesoporosa con Spiro MeOTAD y la perovskita $Cs_x(MA_{0.17}FA_{0.83})_{(100-x)}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$, 2016. Modificado de [63].

De manera general, la evolución de las PSC se inició con las primeras perovskitas que se usaron como reemplazos directos de los sensibilizadores en las DSC. La estructura típica de una DSC emplea una capa de TiO_2 porosa de varias micras de espesor que está recubierta y penetrada con un material colorante. Un electrolito líquido que contiene un par redox se pone en contacto con el conjunto de electrodos. En estos dispositivos, el TiO_2 se usa para recoger y transportar los electrones, mientras que el electrolito actúa como un conductor de agujeros. Así, las PSC originales evolucionaron a partir de esta misma estructura, con las perovskitas actuando simplemente como un reemplazo del colorante. El interés aumentó cuando la estructura del dispositivo llamado mesoscópico (Fig. 12 a) se formó reemplazando el electrolito líquido con un conductor de agujeros de estado sólido. Este avance generó un gran

interés en la comunidad científica y atrajo a expertos de las comunidades PV y OPV de película delgada. Como resultado, se desarrollaron estructuras de dispositivos planos en los que el absorbente perovskita se intercala entre los materiales de transporte de electrones y agujeros (ETM y HTM). Dependiendo de cual la luz encuentra primero el material de transporte, estas estructuras planas se pueden clasificar como las estructuras n-i-p convencional (Fig. 12 b) o p-i-n invertida (Fig. 12 c). Recientemente, una estructura mesoscópica p-i-n (Fig. 12 d) también se ha desarrollado. Debido a las diferencias de proceso, la arquitectura del dispositivo determina la elección del transporte de carga (ETM y HTM) y los materiales de recolección (cátodo y ánodo), los métodos de preparación de materiales correspondientes y, en consecuencia, el rendimiento de los dispositivos [64].

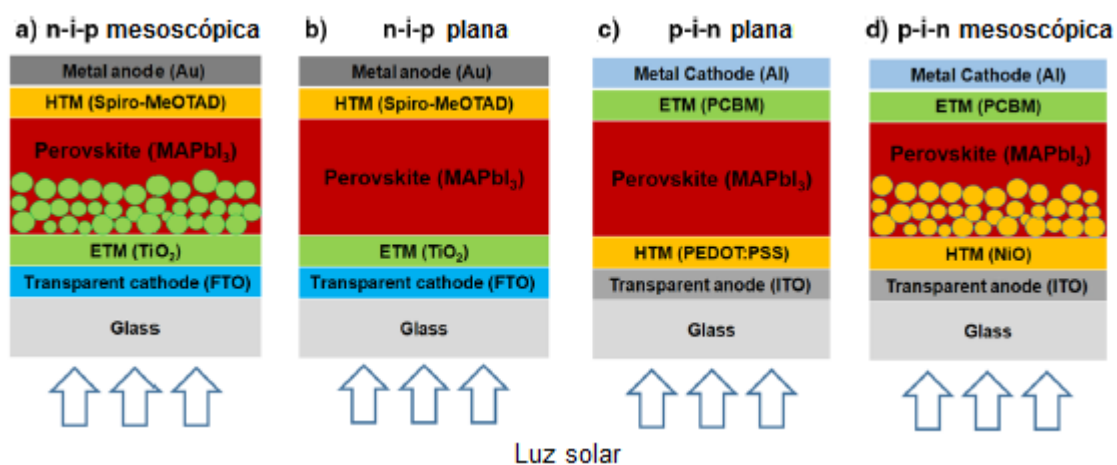


Figura 12. Esquema de celdas solares de perovskita de estructuras (a) n-i-p mesoscópica, (b) n-i-p plana, (c) p-i-n plana, y (d) p-i-n mesoscópicas [64].

Se tiene que las PSC ostentan la curva de récords de eficiencia más pronunciada de todas las tecnologías fotovoltaicas, estas celdas fueron estudiadas como tecnología emergente y ahora tienen su lugar dentro del mercado comercial. Sin embargo, para convertirse en una tecnología completamente madura adecuada para el despliegue a gran escala, las PSC también deben mostrar suficiente estabilidad a largo plazo, la vida útil de los dispositivos debe ser de años, no de horas. Excepto por la mejora significativa que se logró al pasar de una arquitectura de tipo sensibilizada por colorante que contiene un electrolito líquido (1 y 2) a una arquitectura de dispositivo de estado sólido (3-9), el progreso hacia la estabilidad a largo plazo se ha estancado, en contraste con el aumento continuo de las eficiencias récord de conversión de energía para los dispositivos de perovskita, como se observa en la Figura 13 y que es otra forma de abordar la evolución de las PSC. Donde:

- 1: Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. J. Am. Chem. Soc. 131, 6050–6051 (2009).
- 2: Im, J.-H., Lee, C.-R., Lee, J.-W., Park S.-W. & Park, N.-G. Nanoscale 3, 4088–4093 (2011).
- 3: Kim, H.-S. et al. Sci. Rep. 2, 591 (2012).
- 4: Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. & Snaith H. J. Science 338, 643–647 (2012).

- 5: Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N. & Seok S. I. Nano Lett. 13, 1764–1769 (2013).
 6: Burschka, J. et al. Nature 499, 316–319 (2013).
 7: Liu, M., Johnston M. B. & Snaith H. J. Nature 501, 395–398 (2013).
 8: Zhou, H. et al. Science 345, 542–546 (2014).
 9: Saliba, M. et al. Energy Environ. Sci. 9, 1989–1997 (2016).

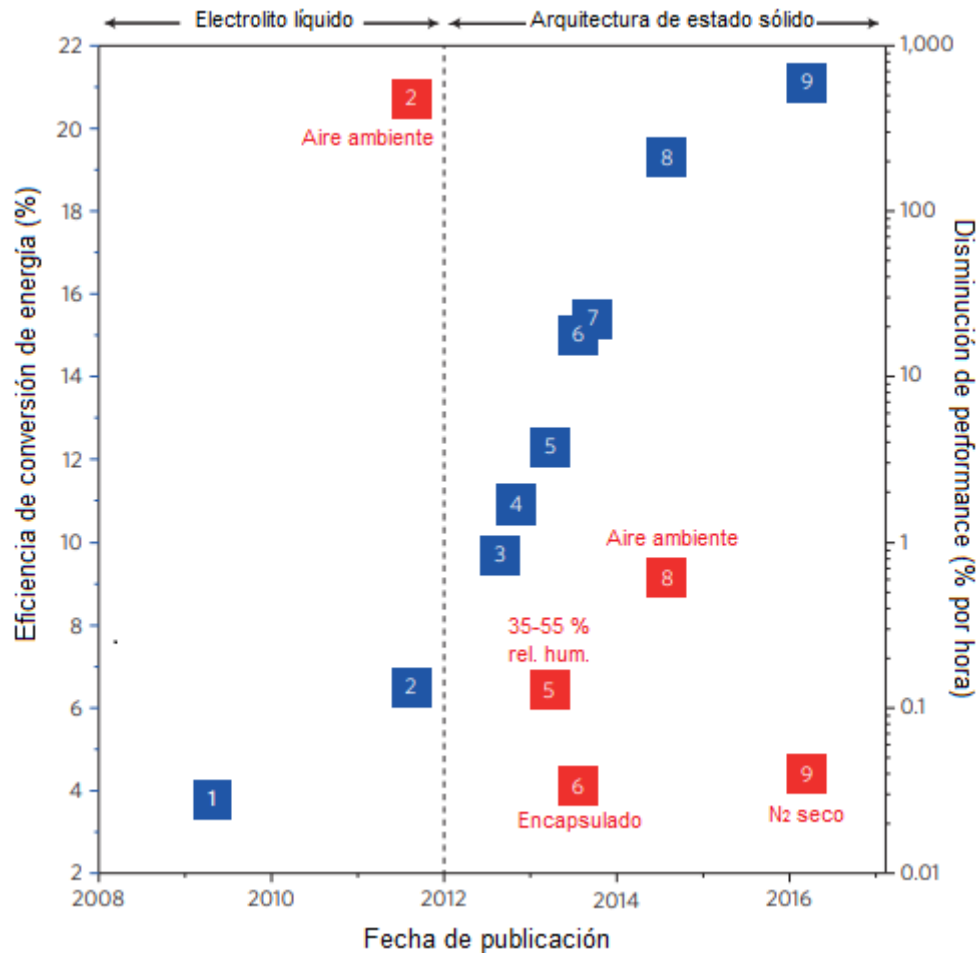


Figura 13. Evolución de eficiencias de conversión de energía récord de las PSC (puntos de datos azules, eje izquierdo) y la estabilidad del dispositivo relacionado (puntos de datos rojos, eje derecho) a lo largo del tiempo. Los datos se recopilan para las PSC de haluro de plomo orgánico-inorgánico informadas en las referencias 1 a 9 (indicadas por números). Para los datos de estabilidad, se anotan las condiciones bajo las cuales se realizó el análisis. Todos los dispositivos no estaban encapsulados, excepto donde se indica. Tener en cuenta que no todos los estudios tienen datos de estabilidad. Con la línea discontinua, se separa el rendimiento del dispositivo en dos regiones definidas por el cambio de electrolito líquido a una arquitectura de dispositivo de estado sólido. La disminución del rendimiento se cuantifica aquí en términos de disminución porcentual en la eficiencia de conversión de energía por hora, con una duración de los estudios respectivos que varió de 10 min (Nro. 2) a 500 horas (Nro. 9) [65].

Así, la rápida evolución de la eficiencia de conversión que destaca entre todas las demás celdas convierte a las PSC en una alternativa prometedora para la producción futura de energía eléctrica. Sin embargo, el uso de costosos HTMs (usualmente spiro OMeTAD) y el contacto de un metal noble evaporado térmicamente (como Au o Ag) en las PSC mesoscópicas convencionales con la estructura de FTO / compact-TiO₂ / m-TiO₂ / perovskita / HTM / Au [56], donde FTO es óxido de estaño dopado con flúor; esta estructura no solo aumenta el costo de los dispositivos sino también afecta su estabilidad a largo plazo [66]. Por ello, luego de un arduo trabajo experimental y de investigación se desarrollaron las celdas solares de perovskita a base de carbono sin usar un HTM [67], las cuales además han demostrado la mayor estabilidad entre las PSC [68]. Los materiales de carbono, especialmente el grafito, carbón negro y los nanotubos de carbono, poseen características adecuadas para su uso como electrodos, como su bajo costo, alta conductividad eléctrica, accesibilidad, porosidad controlable, estabilidad química y es amigable con el medio ambiente. Beneficiándose de estas ventajas, se cree que el carbono es el material más prometedor que actúa como electrodo. En 2013, el grupo del profesor Han reportó por primera vez una celda de perovskita de arquitectura de triple capa mesoscópica libre de HTM (MPSC). La estructura mesoscópica de triple capa se puede fabricar mediante la técnica de *screen printing* [69], una técnica simple y económica, que ofrece una perspectiva más positiva para la producción comercial.

A continuación, la Tabla 1 presenta los dispositivos de PSC notables, donde se indicarán sus principales valores característicos, además la arquitectura del dispositivo, el método de preparación y la ingeniería del dispositivo.

Tabla 1. Resumen de dispositivos notables de perovskita.

Año	Voc (V)	Jsc(mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Arquitectura del dispositivo	Método	Ingeniería del dispositivo
2012	0,89	17,6	62	9,7	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /MAPbI ₃ /spiro/Au	SSS	—
2012	0,98	17,8	63	10,9	FTO/c-TiO ₂ /mp-Al ₂ O ₃ /MAPbI _{3-x} Cl _x /spiro/Au	SSS	Al ₂ O ₃ ^(c)
2013	0,99	20,0	73	15,0	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /MAPbI ₃ /spiro/Au	TSS	—
2013	1,07	21,5	67	15,4	FTO/c-TiO ₂ /MAPbI _{3-x} Cl _x /spiro/Au	TVD	—
2013	0,92	19,8	66	12,1	FTO/c-TiO ₂ /MAPbI ₃ /spiro/Au	VAS	—
2014	0,94	23,3	65	14,2	FTO/c-TiO ₂ /FAPbI ₃ /spiro/Au	SSS	FA ^(b)
2014	0,84	21,1	65	11,6	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /ZrO ₂ -MAPbI ₃ /C	SSS	ZrO ₂ ^(c)
2014	1,11	19,6	76	16,5	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /MAPbI _{3-x} Br _y /PTTA/Au	TSS	DMSO ^(a) , tolueno ^(p)
2014	0,92	22,4	82	17,7	FTO/PEDOT:PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /PCBM/Al	SSS	Hot-casting ^(p)
2015	1,08	22,0	73	19,0	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /FA _x MA _{1-x} PbBr _y I _{1-y} /PTAA/Au	SSS	DMSO ^(a) , tolueno ^(p) , FA y Br ^(b)
2015	1,10	20,9	79	18,1	ITO/PEDOT:PSS/MAPbI ₃ /PCBM/Au	SSS	HI ^(a)
2015	1,10	22,0	78	18,9	ITO/PTAA/MAPbI _{3-x} Cl _x /PCBM/C60/BCP/Al	SSS	Multiciclo ^(p)
2015	1,06	24,7	78	20,2	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /FA _x MA _{1-x} PbBr _y I _{1-y} /PTAA/Au	TSS	DMSO ^(a) , FA y Br ^(b)
2015	1,09	22,4	80	19,1	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /MAPbI ₃ /spiro/Au	SSS	PbI ₂ ^(a)
2015	1,09	23,8	76	19,7	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /MAPbI ₃ /spiro/Ag	SSS	DMSO ^(a) , dietil eter ^(p)
2015	1,08	23,9	75	19,4	FTO/c-TiO ₂ /MAPbI ₃ /spiro/Au	SSS	Clorobenceno ^(p)
2015	1,05	22,2	76	17,7	ITO/Cu:NiO _x /MAPbI ₃ /C60/Ag	SSS	Tolueno ^(p) , Cu:NiO _x ^(c)
2015	1,07	20,6	75	16,2	FTO/NiMgLiO/MAPbI ₃ /PCBM/Ti(Nb)O _x /Ag	SSS	DMSO ^(a) , NiMgLiO ^(c) , Ti(Nb)O ^(c)
2016	1,15	21,1	79	23,5	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Cs(MA _{0.17} FA _{0.83})Pb(I _{0.83} Br _{0.17}) ₃ /spiro/Au	SSS	Cs ^(a)
2016	1,07	20,6	75	16,5	ITO/NiO _x /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/Ag	SSS	NiO _x ^(p) , flexible
2017	1,12	23,4	81	21,2	FTO/LBSO/MAPbI ₃ /PTTA/Au	SSS	LBSO ^(a) (LaBaSnO ₃)
2018	1,15	23,9	78	21,5	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /FAPbI ₃ MAPbBr ₃ /spiro-MeOTAD/Au	SSS	Zn-TFSl ₂ ^(a)
2018	1,05	23,1	80	19,3	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /FA _{0.88} Cs _{0.12} PbI ₃ /spiro-MeOTAD/Au	TSS	FA _{0.88} Cs _{0.12} PbI _{3-x} (PF ₆) _x ^(p)

SSS, single-step solution; TSS, two-step solution; TVD, thermal vapor deposition; VAS, vapor-assisted solution. Etiquetas para técnicas: aditivo (a), proceso (p), *bandgap* (b), y contacto (c). [64]

Celdas solares de perovskita a base de carbono

Como se mencionó líneas arriba, una PSC típica consiste en un material transportador de electrones (ETM por sus siglas en inglés), una capa de perovskita, un HTM y un electrodo de metal noble. Las celdas suelen utilizar Au o Ag como contacto posterior, sin embargo, éstos pueden reaccionar con los iones haluro (yoduro) en la perovskita. Aunque está presente el HTM entre la perovskita y el electrodo en las PSCs, el Au podría migrar a través del HTM hacia la película de perovskita y luego participar en la degradación del dispositivo. La degradación de la perovskita formará yodo/yoduro, que reaccionará con el oro para formar AuI_2^- y AuI_3 . Debido a su avidez (menor potencial de electrodo estándar), el Ag es aún más inestable que el Au. Cuando está en contacto con la perovskita, el Ag reaccionará químicamente con la perovskita que conduce a AgX [51]. Y como HTM, se suele utilizar el Spiro-OMeTAD, que no solo es caro, sino que también limitan la estabilidad a largo plazo del dispositivo, lo que dificulta la comercialización de las PSC en el futuro.

Luego de un arduo trabajo de investigación, se descubrió que las PSC sin HTM también pueden funcionar de manera eficiente, ya que la propiedad ambipolar única de la perovskita le permite servir no solo como un absorbedor de luz sino también como un conductor de agujeros. Los dispositivos fotovoltaicos de perovskita sin conductor de agujeros fueron reportados por primera vez por el grupo de Etgar [70] con electrodo de Au, la eficiencia de conversión de energía de las PCS ya superó el 10 % al mejorar el depósito de la película de perovskita y el contacto posterior, lo que muestra la perspectiva prometedora de las PSC libres de HTM. Sin embargo, el electrodo de Au es costoso, y se requiere el proceso de evaporación térmica en condiciones de alto vacío. Por lo tanto, surge la necesidad de desarrollar materiales de bajo costo para reemplazar el costoso electrodo noble (Au o Ag). Los materiales de carbono, especialmente el grafito, el carbón negro y nanotubos de carbono, poseen características de bajo costo, alta conductividad eléctrica, accesibilidad, porosidad controlable, estabilidad química y además son amigables con el medio ambiente [71]. Por estas propiedades, se considera que el carbono es el más prometedor para los materiales de electrodos.

En 2014, el grupo de Han informó por vez primera sobre una PSC de arquitectura de triple capa mesoscópica libre de HTM basada en carbono [67]. Dicho arreglo se obtuvo con la configuración: TiO_2 mesoscópico / ZrO_2 / electrodo de carbono, la cual se fabricó mediante una técnica de serigrafía simple y económica, llamada *screen printing*, que ofrece una perspectiva más positiva para la comercialización.

La Figura 14 muestra el esquema de una estructura típica de una celda solar de perovskita basada en carbono (CPSC por sus siglas en inglés), que consiste en una triple capa mesoscópica de TiO_2 , ZrO_2 y carbón, que actúan como capa de transporte de electrones, capa espaciadora y capa recolectora de agujeros, respectivamente. Las capas se depositan por *screen printing* sobre el sustrato de FTO capa por capa seguido de una sinterización. Luego, la

solución de perovskita se infiltra en el arreglo mesoscópico mediante *drop casting* [72] desde el lado del carbono y se forman cristales de perovskita después de un tratamiento térmico.

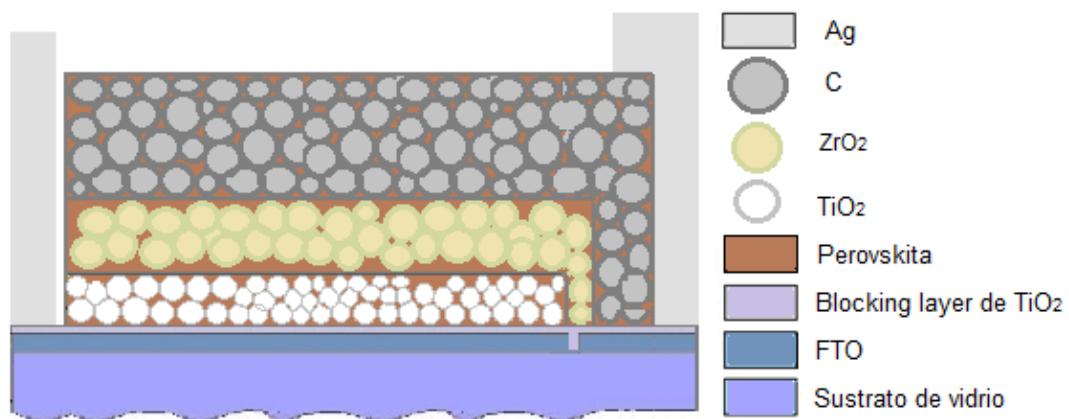


Figura 14. Estructura típica de una celda solar de perovskita que emplea carbono como electrodo.

La alineación de los niveles de energía para las tres capas funcionales de un dispositivo CPSC se presenta en la Figura 15. El borde de la banda de conducción (CB) (3,9 eV) de la perovskita MAPbI₃ está más alto que la CB (4,0 eV) de TiO₂ y el borde de la banda de valencia (VB) (5,4 eV) está más bajo que el nivel de Fermi (5,0 eV) del carbono. Después de que la perovskita se excita por iluminación de la luz, los electrones y los agujeros se generan en la CB y VB del MAPbI₃. Los electrones fotogenerados se inyectan en la CB de TiO₂ y el carbono extrae los agujeros. Para las CPSC libres de HTM, una capa espaciadora como el m-ZrO₂ generalmente se usa para separar la capa de TiO₂ y la de carbono. Debido a la ausencia de un HTM, la capa de TiO₂ y la del carbono entran en contacto directamente, lo que puede causar un cortocircuito fácilmente y luego afectar gravemente el rendimiento de los dispositivos [73].

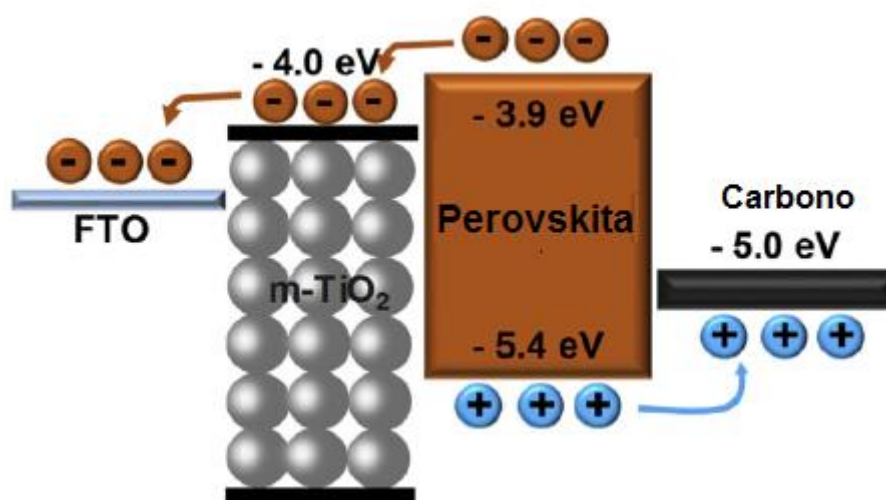


Figura 15. Ilustración esquemática del diagrama de *bandgap* del dispositivo CPSC [73].

Problemas y retos

Las PSC han demostrado una alta eficiencia y vienen siendo investigadas como una opción comercial viable. Sin embargo, existen problemas y desafíos cruciales que limitan su comercialización. Por ejemplo, la existencia de histéresis $J - V$ limita la caracterización estandarizada del rendimiento del dispositivo. Además, aún no se ha demostrado la estabilidad del dispositivo a largo plazo durante el funcionamiento en condiciones de estrés (alta humedad, temperatura elevada e iluminación intensa). Y los impactos ambientales durante las fases de fabricación, operación y eliminación de las PSC no están claros, lo que deja preocupación por la toxicidad y la contaminación asociadas con los compuestos de plomo solubles en agua.

Histéresis de las PSC

Uno de los principales problemas que limita el avance de las PSC es la presencia de la histéresis $J - V$ anómala, que se observa al variar la dirección y la velocidad de barrido de voltaje. Mantener un dispositivo de perovskita a un voltaje de polarización directa antes de la medición puede resultar en una eficiencia más alta que la encontrada cuando el dispositivo se mantiene en el punto de máxima potencia o cuando el dispositivo se ha polarizado inversamente o se ha mantenido en cortocircuito. Medir el dispositivo a una velocidad mayor que su tiempo de respuesta también puede dar lugar a mediciones de eficiencia variables. La presencia de histéresis $J - V$ disminuye la precisión de la eficiencia de los reportes y puede conducir a eficiencias de dispositivos cuestionables y erróneas.

Se han investigado los parámetros que afectan la histéresis $J - V$ de las PSC; sin embargo, los orígenes de la histéresis siguen siendo controvertidos. Se han propuesto tres posibles razones, que incluyen ferroelectricidad [74], migración de iones [75], y tasas de recolección de carga desequilibradas [76], para explicar el origen de la histéresis $J - V$. Todas estas hipótesis están relacionadas con una polarización eléctrica transitoria como respuesta al cambio del campo eléctrico externo.

La ferroelectricidad es un origen posible pero poco probable para la histéresis $J - V$. La ferroelectricidad puede ocurrir en OMHP debido al desplazamiento de iones en el cristal lejos de su punto reticular correspondiente a la alineación de los momentos dipolares orgánicos. Se observó evidencia de esto en bucles de polarización de películas delgadas MAPbI_3 y microscopía de fuerza piezoeléctrica. Sin embargo, informes recientes indican que las perovskitas no son ferroeléctricas a temperatura ambiente, y que el comportamiento ferroeléctrico observado probablemente se deba al comportamiento piezoeléctrico o electroquímico [77].

La migración iónica es otra posible explicación de la histéresis $J - V$. Bajo un campo eléctrico externo, las especies iónicas positivas y negativas migrarán a los lados opuestos del dispositivo, formando regiones de carga espacial restringidas a las interfaces. La acumulación de iones móviles cambia la densidad de las cargas electrónicas libres y, por lo tanto, cambia el nivel local de cuasi-Fermi en la dirección que es favorable (o desfavorable) a la extracción

de carga bajo un sesgo positivo (o negativo). Tal migración de iones también se ha demostrado en dispositivos de perovskita conmutables por polarización, en los que la dirección de la fotocorriente podría cambiarse cambiando la dirección de barrido de voltaje. Un trabajo de modelamiento reveló que la migración de iones está acompañada por las trampas de carga que sirven como centros de recombinación [78]. Por lo tanto, reduciendo la densidad de los iones móviles o las trampas de carga dentro del absorbedor y en las interfaces se puede aliviar la histéresis.

Las tasas de transferencia de carga en las interfaces del absorbedor de perovskita también influyen fuertemente en la histéresis $J - V$. Si existe una recolección de carga desequilibrada, es decir, si las tasas de transferencia de carga entre perovskita y los contactos selectivos de tipo n / p son bastante diferentes, las cargas se acumularán en la interfaz con una tasa de recolección de carga más baja y generarán una capacitancia transitoria. Se encontró evidencia de cargas atrapadas en dos interfaces en la estructura de corte convencional, donde las movilidades de electrones y agujeros en el ETM y HTM difieren, respectivamente. Curiosamente, el dispositivo de corte que emplea un ETM mesoporoso delgado y un HTM con la movilidad del agujero deseada típicamente exhibe histéresis insignificante, lo que probablemente se deba al área de superficie mejorada para la inyección de electrones y al transporte de agujeros mejorado, respectivamente. En contraste, las celdas $p-i-n$ invertidas exhiben mucho menos histéresis $J - V$, presumiblemente debido a un transporte equilibrado del portador de carga y a la pasivación superficial en la interfaz de perovskita / fullereno [76]. Sin embargo, se demostró que los llamados dispositivos $p-i-n$ libre de histéresis exhiben sustancial histéresis $J - V$ cuando la temperatura es reducida a 175 K (Fig. 16). Por lo tanto, cambiar la arquitectura del dispositivo puede no abordar el mecanismo subyacente de histéresis en los propios materiales de perovskita. Además, como en los dispositivos envejecidos, la histéresis $J - V$ se agravó debido a la calidad electrónica degradada de la perovskita, especialmente en las interfaces. Esto muestra la importancia de mejorar la estabilidad de la perovskita y la ingeniería en las interfaces para evitar la degradación de los materiales. Además, la ingeniería de composición también puede reducir la histéresis $J - V$. A diferencia del MAPbI_3 , el FAPbI_3 posee una velocidad de transferencia de carga asimétrica, que equilibra la extracción de carga a ambos lados de la perovskita y alivia la histéresis $J - V$. Desarrollo futuros pueden mostrar que la histéresis $J - V$ podría reducirse o eliminarse [64].

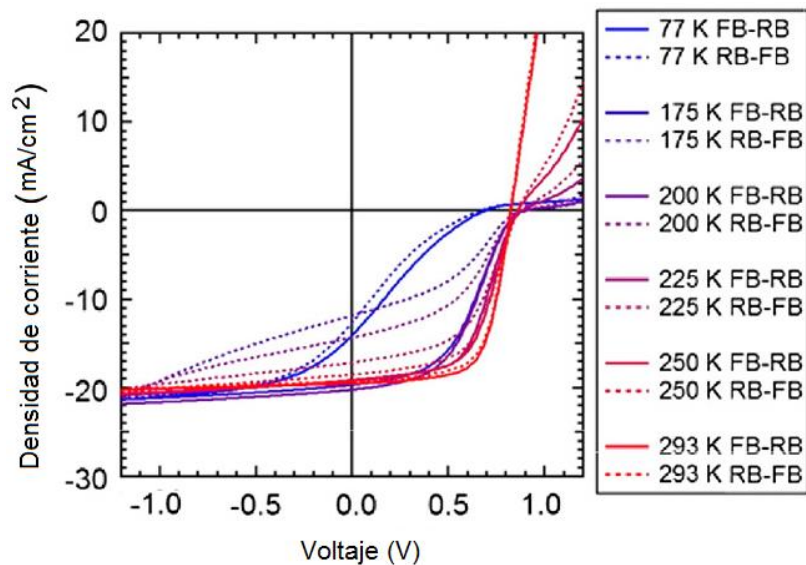


Figura 16. Observación de la aparición de histéresis $J - V$ sustancial cuando se enfría el dispositivo de perovskita p-i-n a 175 K [64].

Estabilidad del dispositivo

En la actualidad, la estabilidad a largo plazo es uno de los problemas más desafiantes para las PSC que debe superarse antes de ponerlas en aplicaciones prácticas.

La eficiencia de los dispositivos de perovskita está determinada por el promedio de los escaneos hacia adelante y hacia atrás o la salida de potencia en estado estacionario cerca del punto de máxima potencia. Aunque puede existir histéresis $J - V$, la salida de corriente de la mayoría de los dispositivos de perovskita se estabiliza rápidamente en el punto de máxima potencia. Tal producción en estado estacionario muestra el potencial para la generación de energía sostenible y ahora se acepta como uno de los criterios para caracterizar los dispositivos fotovoltaicos de perovskita.

Aunque las PSC han reportado datos de estabilidad de hasta unos miles de horas [68] (de un año), la estabilidad a largo plazo que es comparable al estándar comercial de 30 años, aún no se ha demostrado. Un ambiente severo, por ejemplo, tratamiento térmico, iluminación de luz, humedad, etc., parecen ser el cuello de botella que impide su comercialización. Entre ellos, la humedad es una de las posibles causas de la degradación de las perovskitas. Sin embargo, se reportó que la exposición a un bajo nivel de humedad ($RH \approx 30\%$) durante la fabricación de celdas solares fue capaz de controlar la formación de cristales de perovskita [66], e incluso se reportó cómo la humedad podría acelerar la cristalización de la perovskita [79]. Otro ejemplo, con el que se mejoró la estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos de perovskita en condiciones de alta humedad y temperatura es mediante el uso de una capa resistente a la humedad (por ejemplo, nanotubos de carbono o grafito) para evitar la entrada de agua [67]. También se han utilizado técnicas de encapsulación que usan sellado de vidrio o películas plásticas laminadas para mejorar la estabilidad del dispositivo a más de 3000 horas a 60°C bajo luz solar simulada. Además, cuando se incorporan iones (FA^+ y Br^-) en la perovskita

(FA_{1-y}MA_y)Pb(I_{3-x}Br_x), la resistividad térmica y a la humedad mejora drásticamente [80]. Estos resultados indican que los módulos FV de perovskita con una composición y encapsulación apropiadas tienen el potencial de ser estables [64].

Toxicidad y contaminación

Los compuestos de plomo son tóxicos y perjudiciales para el medio ambiente. Y debido a que la mayoría de las PSC están basadas en plomo, existen preocupaciones ambientales con la posibilidad de un desarrollo a gran escala. Sin embargo, investigaciones ambientales deberían reducir estas preocupaciones [81].

El análisis ex ante del ciclo de vida y la evaluación del impacto ambiental de las PSC han revelado que el plomo tiene muy poca proporción en el impacto ambiental general durante el proceso de fabricación. En comparación con otras fuentes de emisión de plomo, como la minería, los combustibles fósiles y la fabricación de productos comunes (baterías, plomería, soldadura, electrónica, etc.), la contaminación potencial por plomo de una planta fotovoltaica de perovskita de 1 GW es insignificante, incluso suponiendo el peor escenario de fuga durante la operación. De hecho, las PSC en realidad pueden reducir la cantidad de contaminación de Pb en el medio ambiente al brindar la oportunidad de reutilizarlo de otras aplicaciones. Recientemente, los dispositivos FV de perovskita se fabricaron utilizando fuentes de plomo recicladas de baterías de automóviles usados. Aunque no existen datos industriales en la actualidad, estos resultados de evaluación del ciclo de vida de los dispositivos se basan en las mejores proyecciones de un proceso industrial y son probablemente una sobreestimación del peligro potencial [64].

Transición a energías renovables en la actual coyuntura

Actualmente el costo de petróleo está alrededor de USD\$20 el barril, debido a la crisis de COVID-19, como se muestra en la Figura 17. En ese sentido, se presenta un interesante análisis sobre la transición a energías limpias en medio de esta crisis, realizado por Steffan *et al.*, quienes presentan un par de propuestas.

Se tiene que, si los precios del petróleo permanecen estructuralmente bajos, la posición del costo relativo de las fuentes alternativas de energía puede deteriorarse considerablemente. Por un lado, los bajos precios del petróleo pueden ofrecer oportunidades para reformas a los subsidios de los combustibles fósiles en algunos países en desarrollo. Para evitar la reversión de estas reformas en caso de aumento de los precios del petróleo en el futuro, la reforma de los subsidios debe ir acompañada de políticas que aceleren la transición hacia las tecnologías basadas en combustibles no fósiles. Por otro lado, los bajos precios del petróleo podrían plantear grandes desafíos para el despliegue de tecnologías menos maduras con bajas emisiones de carbono que compitan con soluciones basadas en petróleo. Un ejemplo es la difusión de vehículos eléctricos que acaba de comenzar en muchos países. Algunos fabricantes de automóviles han invertido mucho para transformar su negocio hacia estos vehículos, mientras que otros fabricantes no lo han hecho. Pero las estrategias de la primera

pueden no funcionar cuando los bajos precios del petróleo reducen sustancialmente la competitividad de los vehículos eléctricos. Para no poner en riesgo la transición de energía limpia en el sector del transporte, una intervención política adicional podría ser necesario.

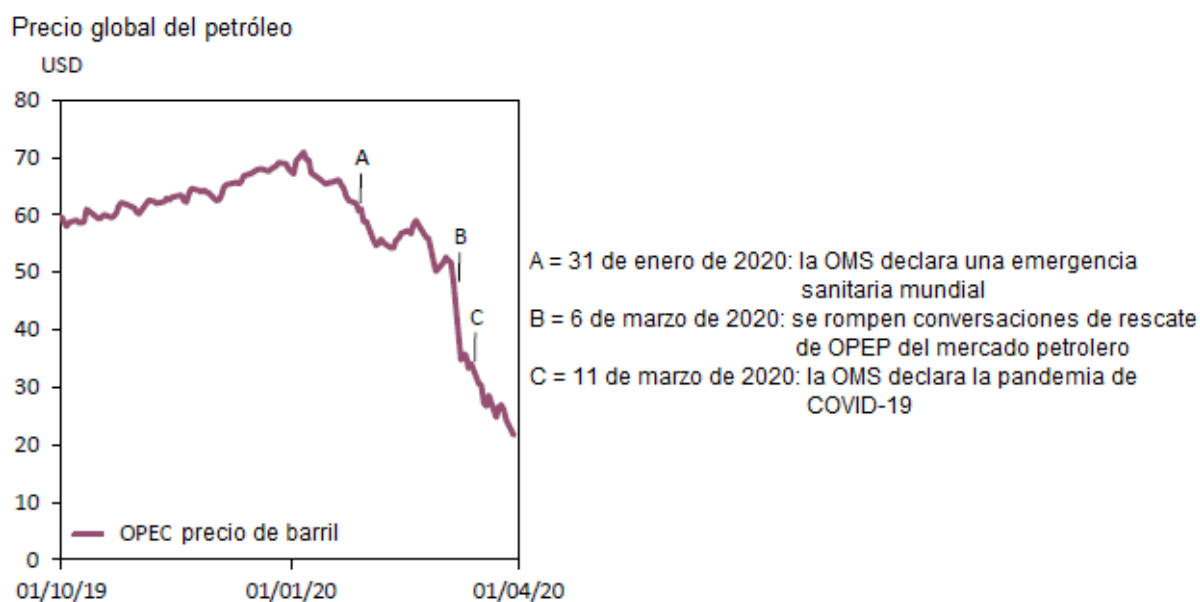


Figura 17. Precio de referencia del barril de petróleo OPEC [82].

La crisis de COVID-19 va dejando en claro que los grandes *shocks* económicos pueden tener impactos importantes en la transición energética. El desafío es cómo ocuparse de tales impactos al diseñar políticas de transición a largo plazo. La transición energética tomará décadas, y habrá más conmociones. Hasta la fecha, los mecanismos para hacer que estas políticas sean a prueba de golpes rara vez se han considerado en el diseño de políticas. Sin embargo, la crisis actual enfatiza que asumir la estabilidad permanente es una ilusión, y las políticas que dependen de ella ignoran dos riesgos significativos. (1) Si los incentivos políticos dependen de las condiciones económicas, las recesiones podrían obstaculizar severamente las inversiones en tecnologías limpias. (2) Si los incentivos políticos no se adaptan a las condiciones económicas y los objetivos son ambiciosos, las políticas podrían desmantelarse cuando cambien las prioridades políticas y la economía esté bajo presión. Ambos riesgos podrían poner en peligro la transición energética baja en emisiones de carbono o al menos retrasarla considerablemente.

A nivel general, se recomienda hacer políticas adaptativas a los impactos y crisis a través de diseños y mecanismos que reduzcan los riesgos antes mencionados. Un ejemplo de políticas que deberían adaptarse en ese sentido son las políticas de fijación de precios del carbono. El precio del carbono se convertirá en un pilar central de la transición energética en muchas jurisdicciones. No obstante, la señal de precios altamente transparente y la problemática economía política de las políticas de fijación de precios del carbono también invitan al rechazo más que otras políticas. Un camino por seguir para adaptar los precios del carbono implica instrumentos híbridos. Estos podrían ser impuestos con un mecanismo de integridad

ambiental, o programas de comercio de emisiones con un collar de precios. Lo que ambos tienen en común es que los precios automáticamente se ajustan a nuevas circunstancias y el grado de ajuste refleja las preocupaciones ambientales y políticas asociadas con posibles impactos.

Estos ejemplos ilustran la idea central de las políticas a prueba de impactos: lograr un equilibrio entre los dos riesgos antes mencionados, asegurando que, en caso de impactos, la política no se debilite de una manera que ponga en peligro la transición (por ejemplo, socavando la confianza de los inversores verdes), ni desmantelarlo por completo. Si bien el principio es claro, cómo ponerlo en práctica en diferentes contextos sigue siendo un área para futuras investigaciones. Para la fijación de precios del carbono, por ejemplo, una pregunta importante es cómo utilizar los ingresos de los impuestos al carbono o subastas del comercio de emisiones, para aliviar la carga de los hogares más pobres, de manera justa.

Finalmente, en conclusión, es importante aprovechar las nuevas oportunidades para la transición energética a medio plazo y desarrollar nuevos diseños de políticas que puedan resistir futuras conmociones. Si bien ahora la atención de la política se centra legítimamente en la crisis de salud pública y mitiga sus efectos inmediatos, es importante navegar por la nueva situación sin poner en peligro la imperativa transición a energías limpias [82].

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En esta sección, se describen las técnicas empleadas para la preparación y caracterización de las celdas. La secuencia de presentación comprende la preparación de cada una de las capas que conforman las celdas y las caracterizaciones realizadas:

- La preparación de cada capa de las celdas y como dispositivos.
- Las técnicas usadas para la preparación de cada capa de las celdas.
- La caracterización estructural, morfológica y óptica.
- La caracterización fotoelectroquímica.

3.1. Técnicas usadas para la preparación de las CPSC

En esta parte se describen las técnicas usadas en la preparación de las CPSC, que son las técnicas de *screen printing*, *drop casting* y *spray pyrolysis*.

3.1.1. *Screen printing*

Es una técnica de impresión muy versátil que permite un patrón bidimensional completo en la capa impresa. Es parsimonioso y esencialmente no hay pérdida de solución de recubrimiento durante la impresión. Su principal distinción de todas las demás técnicas de impresión y recubrimiento es un gran espesor de película húmeda y el requisito de una viscosidad relativamente alta y una baja volatilidad de la solución de recubrimiento. El proceso se ilustra en la Figura 18; involucra una pantalla de material tejido (es decir, sintético fibra o malla de acero) que se ha pegado a un marco bajo tensión. El patrón se obtiene al llenar la pantalla con una emulsión que es impermeable a la solución de recubrimiento en las áreas donde no debe aparecer la impresión. El área del patrón impreso se mantiene abierto (sin emulsión). La pantalla se llena con una solución de recubrimiento y se acerca al sustrato.

Una paleta llamada *squeegee* se presiona contra la pantalla para ponerlo en contacto con el sustrato y luego se dibuja linealmente a través de la pantalla, lo que obliga a la solución de recubrimiento a través de las áreas abiertas sobre el sustrato y, de esa manera, reproduce el patrón [69].

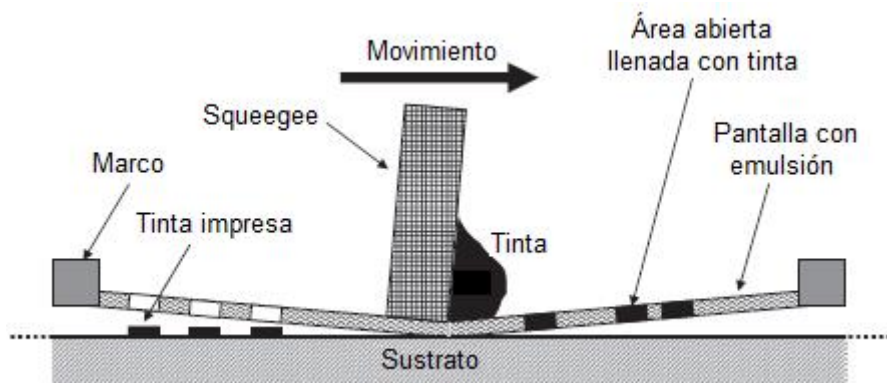


Figura 18. Ilustración del proceso de screen printing [69].

3.1.2. Drop casting

Es un método de recubrimiento de películas delgadas, en el cual se requiere una superficie horizontal y la solución de un polímero que se vierte y un disolvente que se evapore. El espesor y las propiedades de la película dependen del volumen de dispersión y concentración de la solución. Otras variables que afectan la estructura de la película son la humectación del sustrato, la velocidad de evaporación y el proceso de secado [72].



Figura 19. Depósito de perovskita usando la técnica de drop casting [72].

3.1.3. Spray pyrolysis

La técnica de *spray pyrolysis* consiste en formar un aerosol a partir de diversas soluciones precursoras, que podrían ser una solución de sales metálicas o una solución coloidal. Las gotas de solución generadas (aerosol) se calientan muy rápidamente en un horno a la temperatura dada, pasando así por varias etapas: (1) evaporación del disolvente de la superficie de las gotas, (2) secado de las gotas que contienen el soluto precipitado, (3) el calentamiento del precipitado a altas temperaturas (termólisis), (4) formación de partículas microporosas de composición de fase definida, (5) formación de partículas sólidas y (6) sinterización de partículas sólidas. La preparación de gotas uniformes y finas de los reactivos y su descomposición térmica controlada son operaciones exigentes [83].

La Figura 20 presenta un esquema del proceso de *spray pyrolysis*, donde la superficie del sustrato debe estar lo suficientemente caliente como para iniciar una reacción química entre los precursores en la solución de gotas. Específicamente, la gota aún debe contener suficientes reactivos en solución después de alcanzar el sustrato. Posteriormente se forma una película de compuestos estables que se adhiere al sustrato debido a la reacción química y la descomposición térmica de la solución.

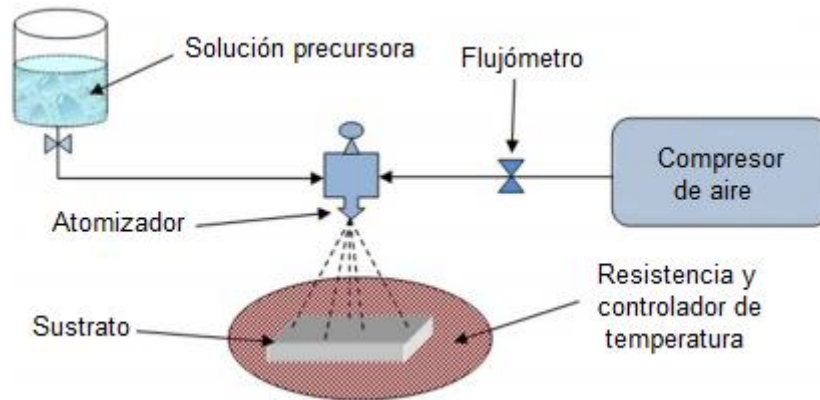


Figura 20. Esquema del proceso de *spray pyrolysis* [84].

3.2. Preparación de las CPSC

A continuación, la Figura 21 muestra un esquema que describe el proceso de preparación de las CPSC; que consiste en realizar un tratamiento de *etching* o remoción de la capa conductora al sustrato; lavados sucesivos al sustrato con diferentes soluciones; preparar la capa compacta de TiO_2 (c- TiO_2) que actúa como *blocking layer* con la técnica de *spray pyrolysis*; imprimir las 3 capas mesoporosas sobre el sustrato; infiltrar la perovskita por la técnica de *drop casting*; la cristalización de la perovskita y finalmente colocar los contactos.

Posteriormente, se presenta la descripción de cada procedimiento.

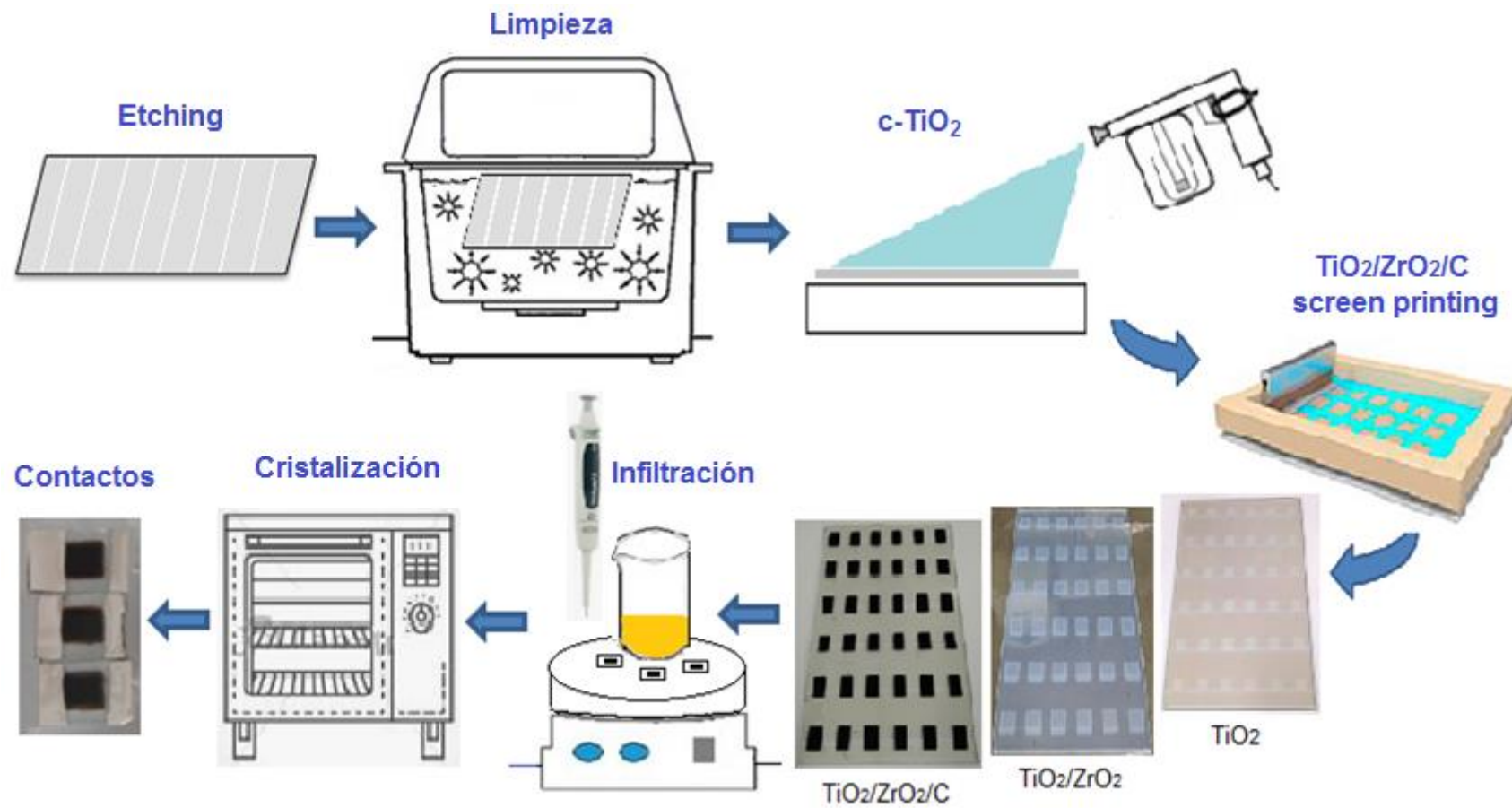


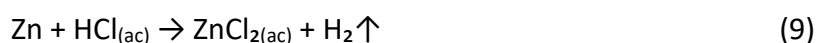
Figura 21. Esquema global del proceso de preparación de las CPSC.

3.2.1. Elaboración de las capas que constituyen la celda

Aquí se detalla cada paso de la elaboración de las CPSC.

Etching o remoción de la capa conductora del sustrato

El proceso de *etching* al sustrato de vidrio conductor (SnO₂:F) de 10x15 cm² (10 Ω/cm, Solems), consistió en dejar al descubierto el vidrio y retirar la película delgada conductora. Para ello se cubrió el sustrato con una cinta adhesiva (3M) y se dejó expuesta las líneas patrón del electrodo requerido, como se representa en la Figura 20, sobre dichas líneas se agregó zinc en polvo y ácido clorhídrico (2 M), dándose la reacción siguiente:



Finalmente se retiró el zinc remanente, se enjuagó el sustrato y se retiró la cinta.



Figura 22. Patrón de las líneas de *etching* y sustrato después del proceso de *etching*.

Limpieza del sustrato

Se realizaron lavados sucesivos al sustrato, usando un equipo de ultrasonido (Branson 2510), se usó acetona, agua destilada, detergente y etanol respectivamente y 15 minutos con cada solución.

Depósito del blocking layer de TiO₂

Por el método de *spray pyrolysis* [85] se depositó una capa compacta de TiO₂ (c-TiO₂), a partir de una solución de 1,2 ml de diisopropóxido de titanio bis(acetilacetato) (Aldrich) disuelto en 7,2 ml de isopropanol, la cual se roció sobre el sustrato conductor a 300 °C, cubriendo toda la superficie, alternando movimientos horizontales y verticales, a unos 15 cm de distancia aproximadamente entre la pistola *spray* y el sustrato, como se muestra en la Figura 23.

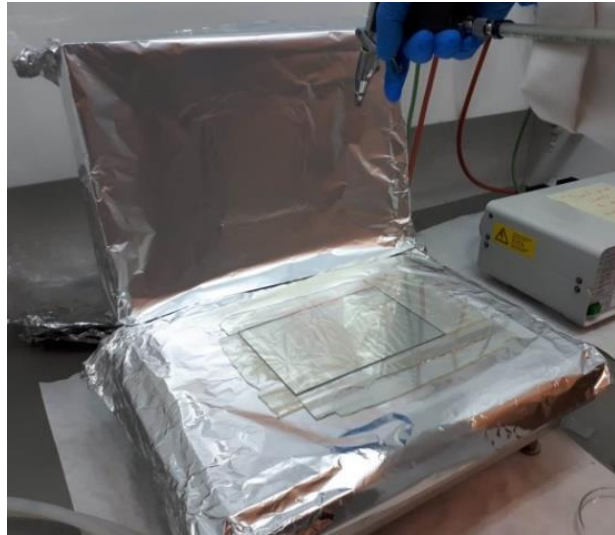


Figura 23. Depósito del *blocking layer* de TiO_2 .

Depósito y preparación de las capas mesoporosas

Se depositaron las capas mesoporosas de dióxido de titanio (TiO_2), óxido de zirconio (ZrO_2) y carbono (C) por el método de *screen printing*.

- Capa de TiO_2 : Se disolvió la pasta de TiO_2 (Dyesol 30NR-D) en terpineol, en proporción de 2:3. Previamente se colocó la malla correspondiente al patrón de la capa de TiO_2 , cuya área por celda es de $6 \times 6 \text{ mm}^2$. Luego, se esparció la solución preparada sobre la malla, como se muestra en la Figura 22, y se imprimió sobre el sustrato. Finalmente se realizó un tratamiento térmico a 100, 200, 300, 400 °C durante 10 minutos cada uno y a 550 °C durante 30 minutos.

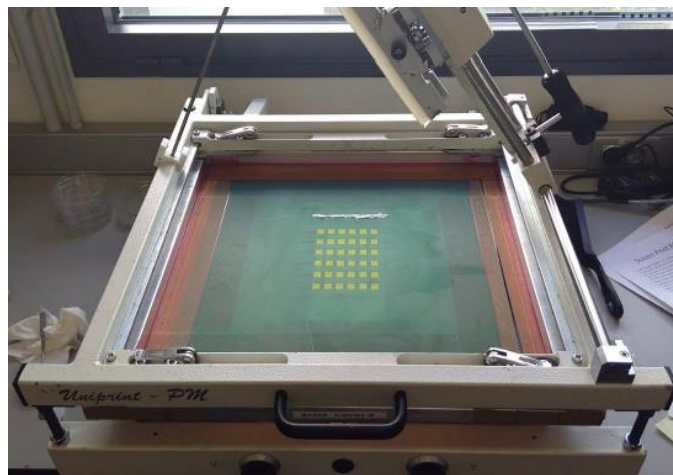


Figura 24. Equipo de *screen printing* con la malla respectiva para la capa de TiO_2 .

- Capa de ZrO_2 : Se imprimió la pasta de ZrO_2 Zr-Nanoxide ZT/SP (Solaronix), sobre el sustrato usando la malla con el patrón respectivo para el ZrO_2 , cuya área por celda es de $10 \times 15 \text{ mm}^2$, que se superpuso sobre la capa de TiO_2 . Finalmente se realizó un tratamiento térmico a 100,

200, 300 °C durante 10 minutos cada tratamiento y 400 °C durante 30 minutos. La Figura 25 muestra la superposición de la capa de ZrO₂ sobre la de TiO₂.

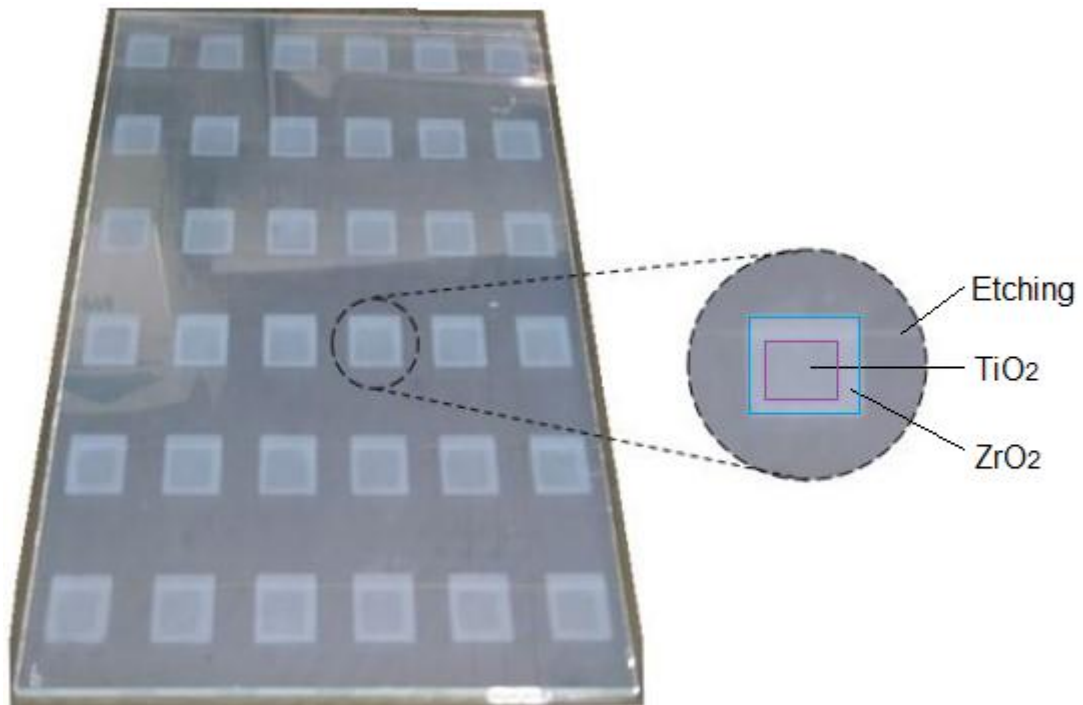


Figura 25. Capas de TiO₂ / ZrO₂.

- Capa de C: Se imprimió una pasta de carbón mesoporoso (Gwent products) sobre el sustrato usando la malla con el respectivo patrón, cuya área es de 6x15 mm², alineado con la capa de TiO₂. Finalmente se realizó un tratamiento térmico a 400 °C durante 30 minutos. El sustrato con las 3 capas mesoporosas se presenta en la Figura 26.

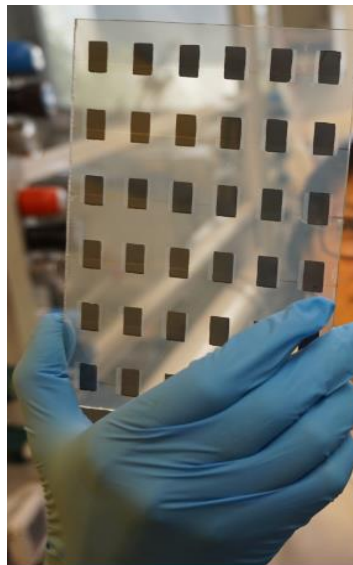


Figura 26. Capas mesoporosas, TiO₂/ZrO₂/C.

Corte de las celdas

Se procedió a cortar el sustrato y obtener las celdas por separado, y distribuyéndose un conjunto de 6 celdas, llamado *batch*.

3.2.2. Infiltración de la perovskita

Se preparó la solución de perovskita a partir de 0,922 g de PbI_2 , 0,314 g de yoduro de metil amonio (MAI), 0,014 g de 5-AVAI y 2,1 ml de gamma-butirolactona (GBL). Se mantuvo en agitación durante 14 horas y a 60 °C.

Continuando con el proceso de fabricación de las celdas, una vez preparada la solución de perovskita, se infiltró 4,5 μl por el método de *drop casting*, y para su cristalización se trató térmicamente a 50 °C durante 4 horas.

Optimización de la infiltración de perovskita

Con el objetivo de mejorar las eficiencias de las celdas, se realizó un método de precalentamiento de la solución de perovskita y los sustratos justo antes de la infiltración. En la Figura 27 se muestra una representación de la infiltración de la solución de perovskita y cómo se encuentra en el interior de la celda. Este proceso se realiza desde la parte superior de la celda, es decir, sobre la capa de carbón, usando una micropipeta se agrega la solución y luego ésta va introduciéndose en cada una de las capas mesoporosas.

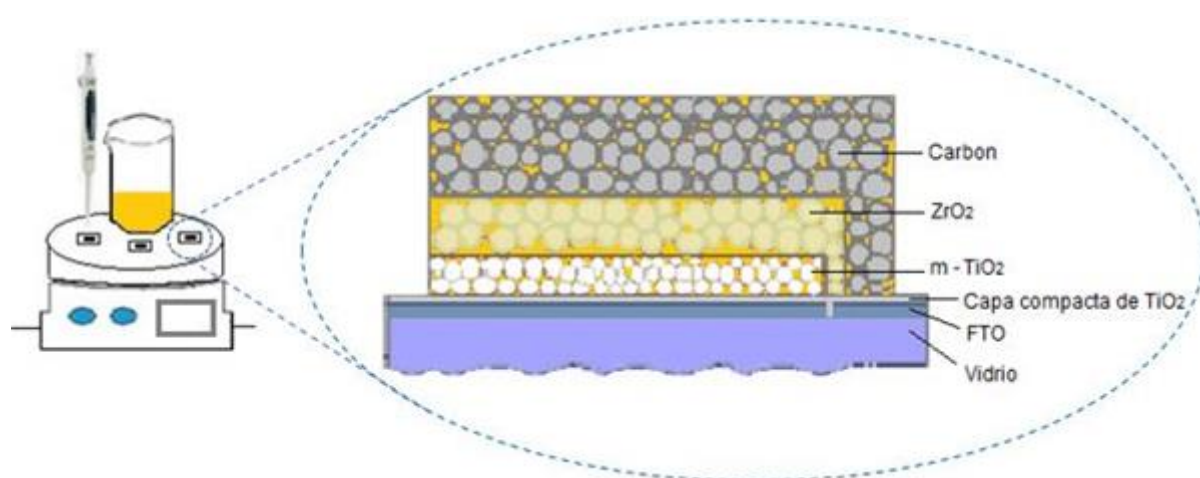


Figura 27. Precalentamiento de los sustratos y de la solución de perovskita y su infiltración.

3.2.3. Elaboración de los contactos de la celda

Finalmente se procede a colocar los contactos de plata, para ello se utiliza una pasta de plata (Solaronix), con ayuda de una bagueta se esparce en los bordes superior e inferior de la celda, y se llevan a tratamiento térmico de 40 °C durante 1 hora. El dispositivo con los contactos de Ag se muestra en la Figura 28.

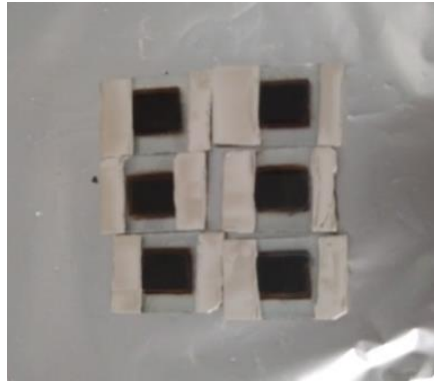


Figura 28. Dispositivo con los contactos de plata.

Los procedimientos anteriores se completaron en atmósfera de aire, a excepción de la preparación de la perovskita, que se realizó en el interior de una *glove box*, a temperatura de 25 °C. Luego, se procedió a realizar las medidas de curva *J-V* e IPCE, que se muestran en los resultados.

3.3. Técnicas de caracterización estructural, morfológica y óptica

A continuación, se presentan los fundamentos de las técnicas de caracterización estructural y morfológica, que se usaron para estudiar las películas de TiO₂, ZrO₂ y C.

3.3.1. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X proporciona un medio adecuado y práctico para el análisis de compuestos cristalinos, debido a que los átomos presentan un arreglo periódico en las estructuras cristalinas, que simulan ser rejillas de difracción, por tanto, su interacción con los rayos X da lugar a una difracción con su correspondiente patrón de interferencias (constructiva y destructiva), los rayos dispersados involucran información de la estructura del cristal, como parámetro de red, y tamaño del cristal, entre otros.

Las características esenciales de un difractómetro de rayos X son mostradas en la Figura 29. Los rayos X del tubo *T* inciden en un cristal *C* que puede establecerse en cualquier ángulo deseado con respecto al rayo incidente girando alrededor de un eje a través de *O*, el centro del círculo del difractómetro. *D* es un contador que mide la intensidad de los rayos X difractados; también puede girarse alrededor de *O* y establecerse en cualquier posición angular deseada. El cristal generalmente se corta o se escinde de modo que un conjunto particular de planos reflectantes de espaciado conocido sea paralelo a su superficie, como lo sugiere la figura. En uso, el cristal se coloca de manera que sus planos reflectantes formen algún ángulo particular θ con el haz incidente, y *D* se establezca en el ángulo correspondiente 2θ . La intensidad del haz difractado se mide y su longitud de onda se calcula a partir de la ley de Bragg, este procedimiento se repite para varios ángulos θ [86].

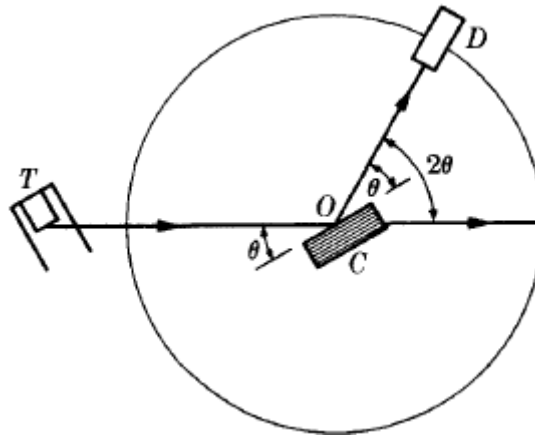


Figura 29. Esquema de un difractómetro de rayos X. Donde *O* es el centro del círculo del difractómetro, *T* es el tubo de los rayos X que inciden en un cristal *C*, *D* es un contador que mide la intensidad de los rayos X, θ es el ángulo entre los planos reflectantes del cristal con el haz incidente [86].

La conocida Ley de Bragg es la siguiente:

$$2d \sin(\theta) = n \lambda \quad (10)$$

Donde θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión, *d* es la distancia interplanar de la red cristalina, λ es longitud de onda de los rayos X y *n* es un número entero.

Con la obtención de los ángulos de Bragg es posible determinar algunas características de la red cristalina, como tipo de celda, orientación preferencial de crecimiento, etc. De la forma y ensanchamiento de los picos es posible determinar el tamaño promedio de los cristales utilizando el método de Scherrer.

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos(\theta)} \quad (11)$$

Donde, *t* es el diámetro del cristal, *B* es el ancho de la línea de difracción medida a la mitad de intensidad máxima (en radianes) y λ es la longitud de onda del haz de rayos X.

La caracterización por DRX de las películas de TiO₂, ZrO₂ y C fueron analizadas por el difractómetro RIGAKU Miniflex II Desktop X Ray, perteneciente a la Facultad de Ciencias de la UNI, con ánodo de Cu, operado con radiación CuK_α ($\lambda = 0,154$ nm), en un montaje experimental convencional $\theta - 2\theta$. Y la caracterización de las películas de TiO₂ / ZrO₂ fueron medidas con el difractómetro PANalytical Malvern usando radiación CuK_α ($\lambda = 0,154$ nm) perteneciente al ICN2.

3.3.2. Microscopía electrónica de barrido

Esta técnica experimental es de gran importancia para determinar las propiedades morfológicas y estructurales de los materiales, pues está diseñada para analizar, en alta resolución, la morfología de las estructuras mesoporosas.

El principio de un microscopio electrónico de barrido se muestra en la Figura 30. Un haz de electrones es acelerado a partir de un cátodo termoiónico, Schottky o de emisión de campo, a través de una diferencia de voltaje entre cátodo y ánodo, que varía entre 0,1 y 50 keV. Con el uso de lentes electromagnéticas, este haz hace un barrido sobre la superficie de la muestra. Debido a las interacciones de los electrones incidentes con los átomos de la muestra es posible obtener varios tipos de información con los cuales se pueden formar en una pantalla imágenes de la superficie. Los análisis más frecuentes son realizados con electrones secundarios, que son reemitidos por la muestra ante el impacto de los electrones incidentes, los cuales muestran de manera muy fidedigna la estructura morfológica de la superficie, dando un aspecto tridimensional debido a su gran profundidad de foco ($10\ \mu\text{m}$). El poder de resolución práctico está limitado por el diámetro del haz electrónico que incide sobre la muestra, el cual puede ser alrededor de los 10 nm.

La imagen de la sección transversal de la celda se llevó a cabo en un MEB Quanta FEI 200 FEG-ESEM, perteneciente al ICN2.

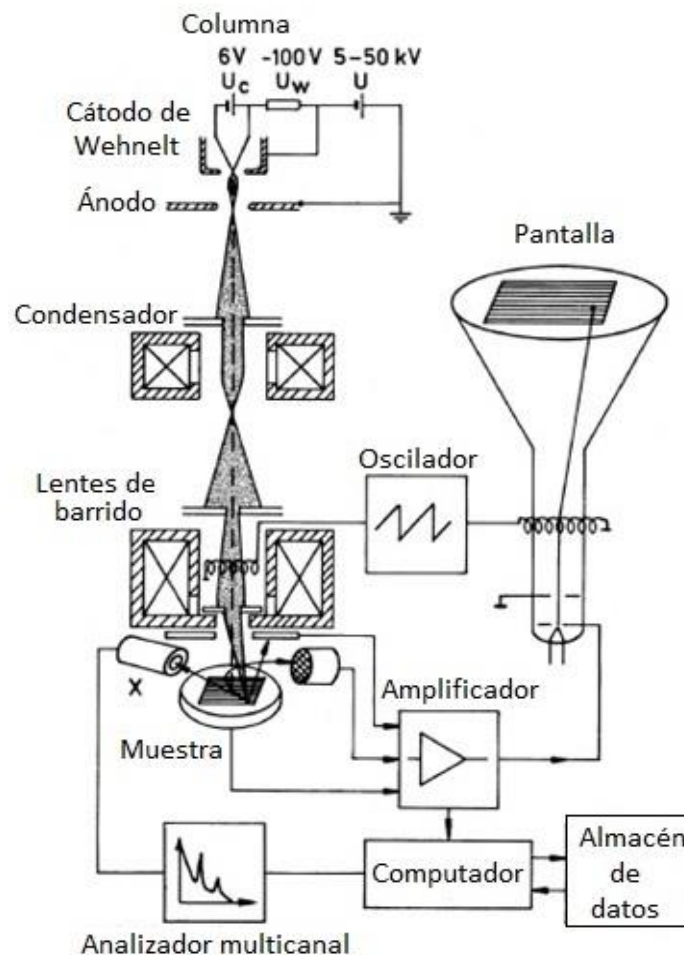


Figura 30. Esquema de un microscopio electrónico de barrido y sus componentes [87].

3.3.3. Espectroscopía UV-visible

La espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis) actúa en la región espectral ultravioleta-visible. Es decir, que utiliza la luz en el espectro visible y rangos adyacentes (UV cercano, de 200 a 400 nm, e infrarrojo cercano, de 780 a 3000 nm). La absorción en el rango visible afecta directamente el color percibido de los productos químicos implicados. En esta región del espectro electromagnético, las moléculas experimentan transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. Permitiendo así identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y, además, determinar el contenido de una sustancia. La Figura 31 presenta el mecanismo de funcionamiento de un equipo UV-vis.

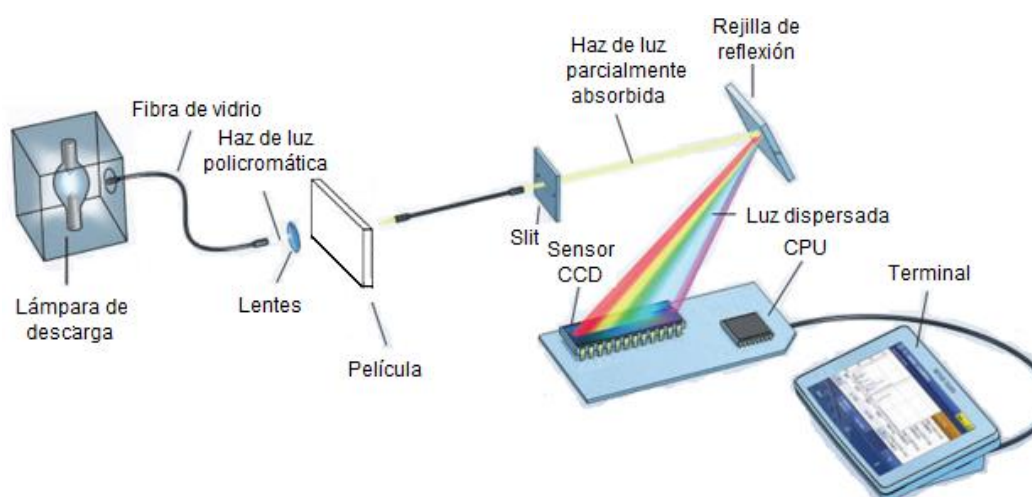


Figura 31. Mecanismo de funcionamiento de un equipo UV-vis [88].

El principio de la espectroscopía ultravioleta visible involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula, promoviendo un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, estos son promovidos a estados excitados; al absorber la radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición del electrón de uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales.

Este análisis se basa en la medición de absorbancia A de soluciones contenidas en celdas transparentes. La concentración de un analito absorbente se relaciona linealmente con la absorbancia según lo que establece la Ley de Beer [89].

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\alpha l} = 10^{-\epsilon lc} = 10^{-A} \quad (12)$$

Donde I , I_0 , son las intensidades final e inicial respectivamente, l es la longitud de trayectoria de la luz incidente, c es la concentración del absorbente, α es el coeficiente de absorción, ϵ es el coeficiente de extinción; y A es la absorbancia.

Los análisis UV-vis de las películas se realizaron con el espectrofotómetro Varian Cary 4000 del ICN2.

3.3.4. Espectroscopía de fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es la emisión de luz de un material bajo excitación óptica. Es uno de los tipos del fenómeno más general de luminiscencia, es decir, la emisión de radiación óptica resultante de varios tipos de excitación: cambios químicos o bioquímicos, energía eléctrica, movimientos subatómicos, reacciones en cristales o estimulación de un sistema atómico. La Figura 32 presenta una configuración experimental utilizada para mediciones de fotoluminiscencia.

Cuando la luz de suficiente energía incide sobre un material, los fotones se absorben y se crean excitaciones electrónicas. Finalmente, los electrones vuelven al estado fundamental. Si esta relajación es radiativa, la luz emitida es la señal de fotoluminiscencia. La intensidad de esta señal da una medida de las tasas relativas de recombinaciones radiativas y no radiativas.

A menudo, uno también puede referirse a la fluorescencia. Esta última es un tipo de luminiscencia que ocurre naturalmente en muchos minerales y compuestos metálicos, en algunos compuestos orgánicos y en algunos organismos vivos como la fauna marina y los insectos. La fosforescencia se distingue de la fluorescencia por dos razones principales: a) en la fosforescencia hay un período de tiempo más largo entre la excitación y la emisión de luz; b) la fosforescencia puede continuar durante algún tiempo (incluso horas) después de que se haya eliminado la fuente de excitación, mientras que la fluorescencia cesa cuando la excitación es apagada [90].

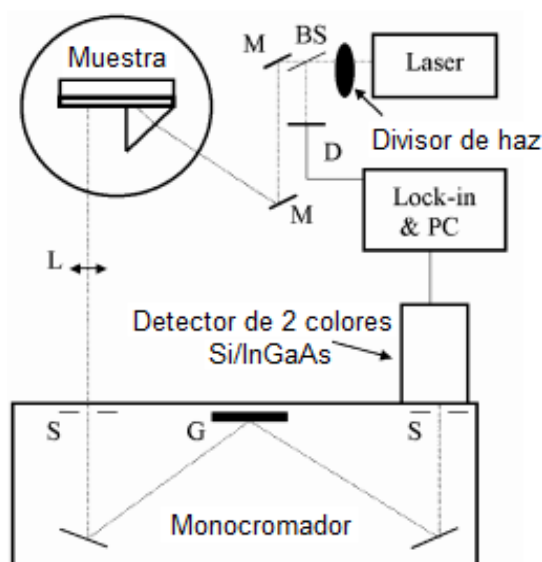


Figura 32. Configuración experimental utilizada para mediciones de luminiscencia en configuración de guía de onda. La luz láser se inyecta en la guía mediante un acoplamiento de prisma, como en la disposición típica utilizada para espectroscopía de línea-m: slits (S), rejilla (G), lente (L), espejo (M), divisor de haz (BS), diodo de referencia (D) [90].

Los espectros se tomaron con el espectrómetro Andor del ICN2.

3.3.5. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica experimental en la que el peso o, estrictamente hablando, la masa de una muestra se mide en función de su temperatura o tiempo. La muestra se calienta típicamente a una velocidad de calentamiento constante (medición dinámica) o se mantiene a una temperatura constante (medición isotérmica), pero también puede someterse a programas de temperatura no lineales. Los resultados generalmente se muestran como una curva de TGA en la que la masa o el porcentaje de masa se representa frente a la temperatura y / o el tiempo [91], como se muestra en la Figura 33.

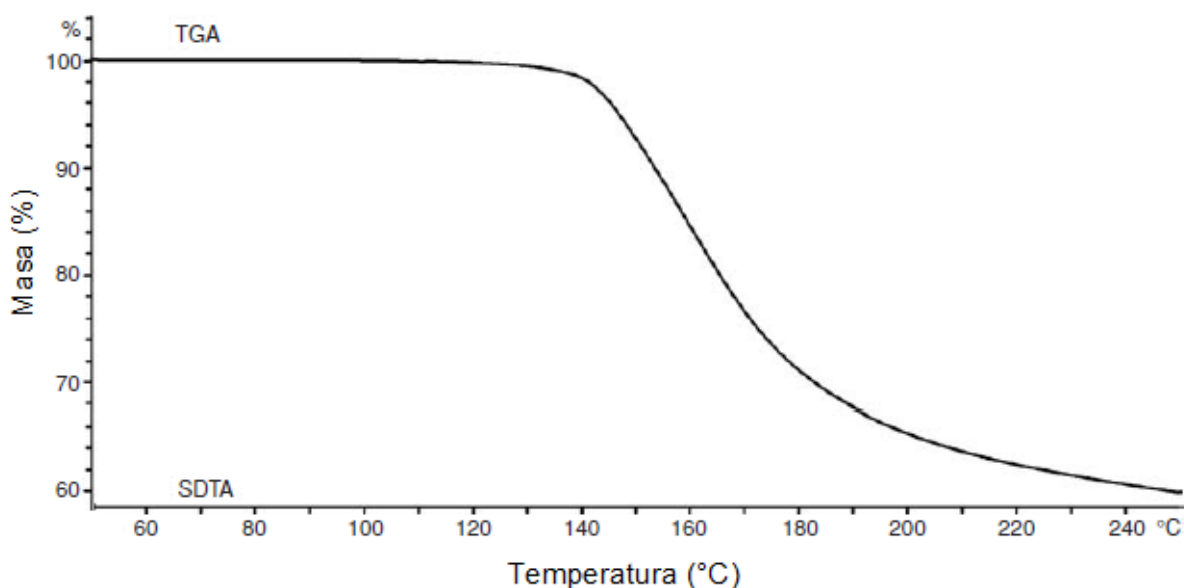


Figura 33. Curva TGA de ácido acético [91].

Para este análisis se empleó el analizador termogravimétrico Perkin Elmer modelo STA 6000, perteneciente a la Facultad de Ciencias de la UNI.

3.4. Técnicas de caracterización fotoelectroquímica

A continuación, se presentan las técnicas de caracterización que muestran el enfoque fotoelectroquímico de las celdas.

3.4.1. Curva característica de corriente - voltaje

Es una de las técnicas de caracterización más importantes para las celdas solares, con la cual, se determina la eficiencia de conversión global, mediante una relación de potencias. La curva característica de corriente - voltaje ($I-V$) es monitoreada bajo irradiación solar por cambios de carga externa desde cero (condiciones de corto circuito) a carga infinita (condiciones de circuito abierto). Un típico gráfico de curva $I-V$ se muestra en la Figura 34.

El punto de potencia máxima (P_{max}) es el producto corriente voltaje que tiene el máximo valor. La eficiencia de conversión de energía (η) de la celda solar es determinada por la razón entre

la potencia máxima generada y la potencia de luz incidente ($P_{in} = 1000 \text{ W/m}^2$), equivalente a la irradiancia por el área de la superficie donde incide la luz (S), según la ecuación 13.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{I \cdot S} \quad (13)$$

Donde FF es el factor de llenado, el cual relaciona la P_{max} con el voltaje a condiciones de circuito abierto (V_{oc}) y la corriente a condiciones de corto circuito (I_{sc}), de acuerdo con la ecuación 14.

$$FF = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (14)$$

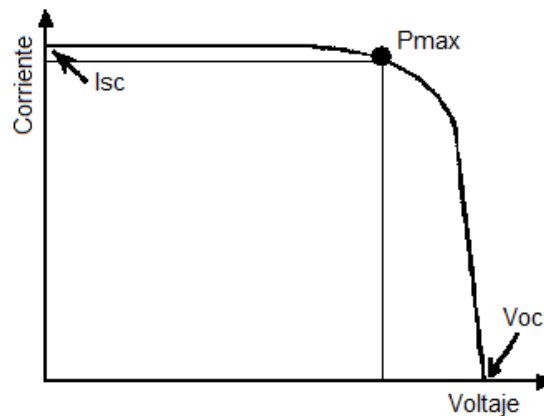


Figura 34. Curva I-V característica de una celda fotovoltaica.

Para este análisis se usó el equipo Steuernagel Solarkonstant KHS1200, calibrado con un piranómetro bolométrico Zipp & Konen CM-4. Las curvas $J-V$ fueron medidas usando un multímetro Keithley 2601, perteneciente al ICN2. Además, un segundo grupo de celdas se midieron con el equipo AAA Solar Simulator, conforme al espectro AM1.5G (SAN-EI Electric, XES-100S1), perteneciente al Instituto de Ciencias de los Materiales de Barcelona (ICMAB).

3.4.2. Eficiencia en la conversión fotón incidente a electrón generado

Este método, también conocido como IPCE (por sus términos en inglés *Incident Photocurrent Efficiency*) muestra cuan eficientemente una luz de longitud de onda específica es convertida a corriente, para esto, la longitud de onda es ajustada por un monocromador, se selecciona un filtro apropiado en la rueda de filtro para filtrar la luz de órdenes superiores que puedan pasar por el monocromador. El haz monocromático se divide en dos, donde una porción más pequeña de la luz se dirige a un fotodiodo de referencia. Su función es rastrear la intensidad de la luz, permitiendo la corrección de las fluctuaciones de la lámpara. La mayor parte de la luz se dirige a la abertura. La celda solar está montada detrás de la abertura. Las fotocorrientes del diodo de referencia y la celda solar se convierten en voltajes usando un amplificador de corriente y se registran simultáneamente para cada longitud de onda. El IPCE

se calcula después de que se completa el barrido completo. La Figura 35 muestra un esquema del equipo de IPCE [92].

De acuerdo con la ecuación 15, el IPCE se obtiene dividiendo el número de electrones generados en el circuito, entre el número de fotones monocromáticos incidentes a la celda.

$$IPCE = \frac{n_{electrones}}{n_{fotones}} = \frac{J/q}{P/h\nu} = \frac{J}{P} \cdot \frac{hc}{q\lambda} = \frac{J}{P} \cdot \frac{1240}{\lambda} \quad (15)$$

Donde:

q es la carga elemental de un electrón y en el desarrollo de la ecuación se normaliza (C)

λ la longitud de onda de la luz incidente (nm)

h la constante de Planck ($6,62607015 \times 10^{-34}$ kg·m²/s)

C la velocidad de la luz en el vacío (299792458 m/s)

J la fotocorriente expresada en A/m²

P es la irradiancia de la luz incidente expresada en W/m² [93].

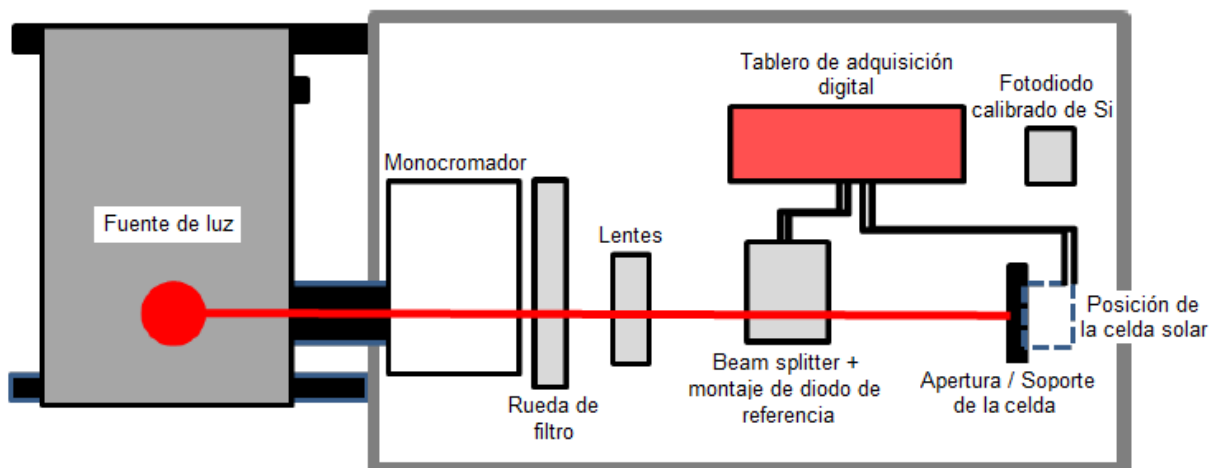


Figura 35. Esquema del equipo de IPCE [92].

Los análisis de IPCE se realizaron con un sistema de mediciones QE/IPCE de Oriel, a intervalos de 10 nm y entre 300 y 800 nm, perteneciente al ICN2.

3.4.3. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica (VC) consiste en aplicar por ciclos el potencial de un electrodo, que está sumergido en una solución sin agitar, y medir la corriente resultante. El potencial de este electrodo de trabajo se controla frente a un electrodo de referencia. El potencial de control que se aplica a través de estos dos electrodos puede considerarse una señal de excitación. Esta señal barre el potencial del electrodo entre dos valores, a veces llamados potenciales de conmutación. Se obtiene un voltamograma cíclico midiendo la corriente en el electrodo de

trabajo durante el barrido del potencial, la corriente puede considerarse la señal de respuesta a la señal de excitación potencial [94].

Para el análisis se empleó una celda electroquímica estándar de tres electrodos, donde el electrodo de trabajo fue un electrodo de carbón vítreo; electrodo Ag/AgCl inmerso en una solución 3 mol/L de KCl como electrodo de referencia y una varilla de platino como electrodo auxiliar o contraelectrodo, como se muestra en la Figura 36.

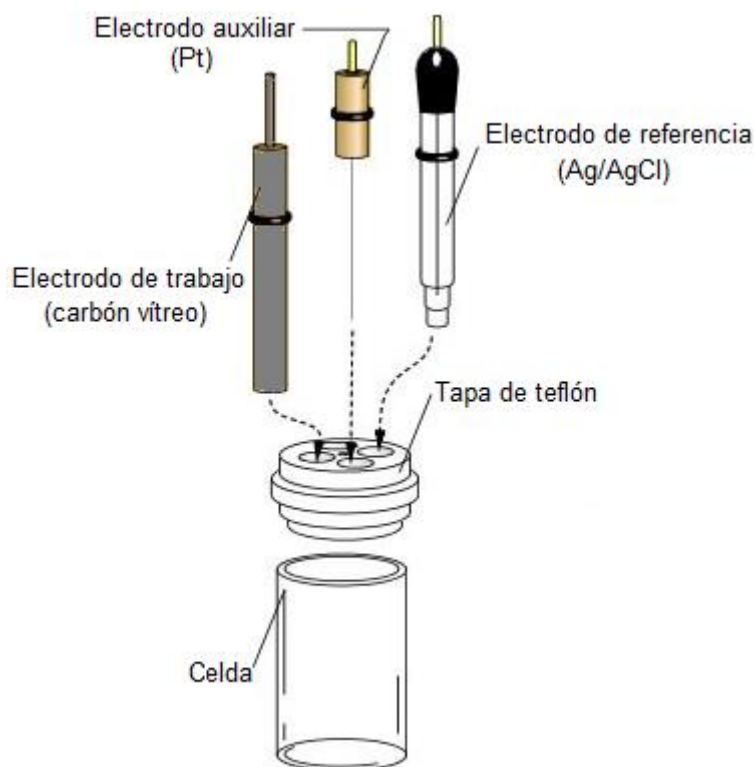


Figura 36. Esquema de una celda de tres electrodos [95].

A partir de los voltamogramas cíclicos se puede obtener información del mecanismo de almacenamiento de carga de un capacitor electroquímico, una curva de VC en forma rectangular es debida a procesos de doble capa eléctrica (DCE) ya que casi no presentan procesos farádicos. A partir de las curvas de VC, se pueden obtener los valores de capacitancia específica calculados mediante la ecuación 16.

$$C_{esp} = \frac{\int Idv}{(dv/dt)*\Delta V*m} \quad (16)$$

En esta ecuación $\int Idv$ corresponde a la integral de la corriente anódica o la corriente catódica en la curva de VC. La capacitancia específica se obtiene al tomar el cociente con la velocidad de barrido empleada dv/dt , y entre la masa del electrodo m y ΔV que es el voltaje aplicado durante la prueba de VC.

Las mediciones electroquímicas fueron llevadas a cabo en un potenciostato-galvanostato, marca Parstat 3000A con software VersaStudio.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

A continuación, se presentan las caracterizaciones realizadas a las celdas para mejorar sus eficiencias; y los resultados de los estudios efectuados, tanto a cada capa como a las celdas fabricadas.

4.1. Optimización de la eficiencia

Cuando se realizó la infiltración de la perovskita, por el método de *drop casting*, utilizando el método de precalentamiento, se aplicó este método con el objetivo de mejorar la eficiencia, sin embargo, para hallar la temperatura óptima a la que deben calentarse la solución y los sustratos, usando un *hot plate*, se repitió este procedimiento a 6 grupos de celdas a diferentes temperaturas, desde 30 °C (temperatura ambiente) hasta 90 °C. La Figura 37 muestra las eficiencias obtenidas a diferentes temperaturas, de 30 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C y 90 °C, se usaron 3 celdas para cada valor de temperatura; se observa que, en promedio la aplicación del método de precalentamiento mejoró las eficiencias de las celdas excepto para el grupo de 70 °C, que se redujo considerablemente por posible contaminación en las muestras; y en mayor medida la eficiencia aumentó en el grupo de celdas de 50 °C y 60 °C, el de 50 °C presenta resultados más cercanos que las del grupo de 60 °C, aunque en las de 60 °C se encuentran 2 celdas con los más altos valores de eficiencia.

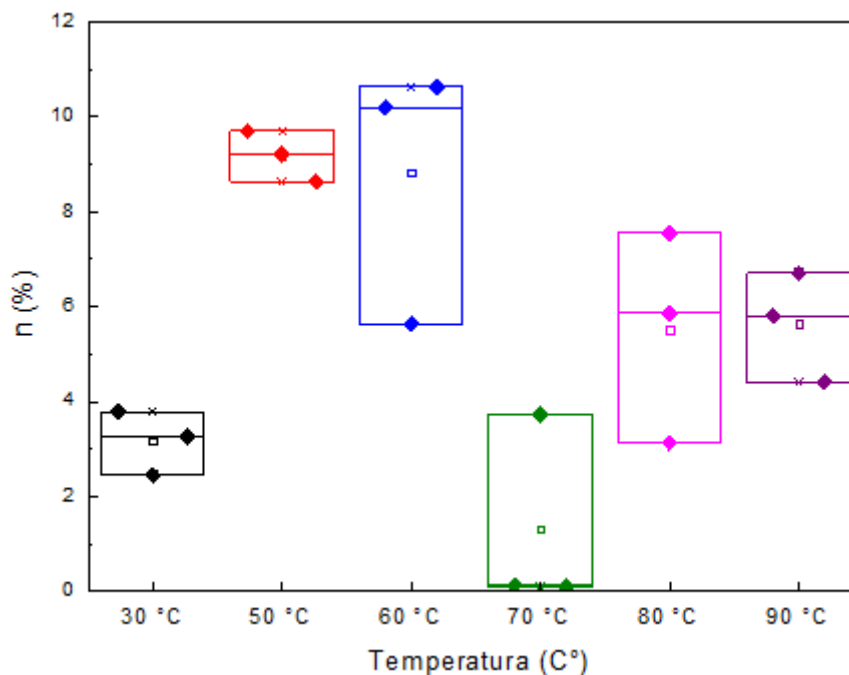


Figura 37. Eficiencias obtenidas a partir del precalentamiento a diferentes temperaturas de infiltración de la perovskita.

Como los mejores resultados fueron para las celdas precalentadas a 50 °C y 60 °C, se repitió el método aplicando estas temperaturas a dos grupos, de 8 celdas cada uno, para verificar el valor de la temperatura óptima. La Figura 38 muestra que el PCE es superior para el grupo de

60 °C, por tanto, se estableció calentar los sustratos y la solución a 60 °C para la infiltración de la solución de perovskita en las siguientes preparaciones de celdas.

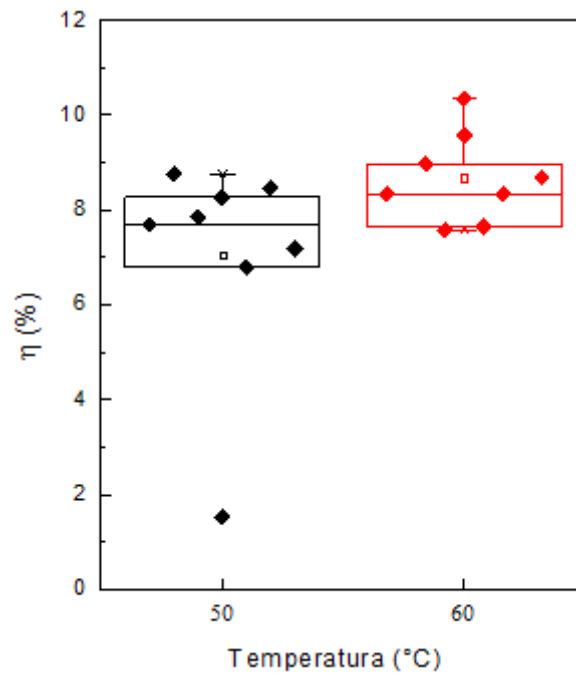


Figura 38. Eficiencias de las celdas con precalentamiento a 50 °C y 60 °C.

La infiltración de la solución de perovskita con precalentamiento reduce la entrada de oxígeno y humedad durante el depósito de la perovskita debido al aumento de la presión de vapor del disolvente a temperaturas más altas que la del medio ambiente [96]. Sin embargo, a partir de ciertas temperaturas las eficiencias empiezan a reducirse, posiblemente a una cobertura superficial incompleta, lo que conduce a pequeños agujeros y grosor no homogéneo de la película, y por tanto a una baja absorción de esas películas, dando como resultado una fotocorriente más baja [97].

Técnicas aplicadas a las capas antes de fabricar las celdas

A continuación, se presentan los resultados de los análisis realizados a algunas capas de las celdas, con el objetivo de encontrar explicaciones de los procesos que se dan en las celdas.

4.2. Difracción de rayos X

El difractograma de la Figura 39 corresponde a la estructura anatasa del compuesto TiO_2 , donde se observan las reflexiones correspondientes a los planos (0 1 1), (0 0 4) y (1 1 2). También se indican las reflexiones pertenecientes al $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO), empleado como sustrato conductor. El tamaño promedio de los cristales, calculado según la ecuación (11), para la fase anatasa fue de 20 nm.

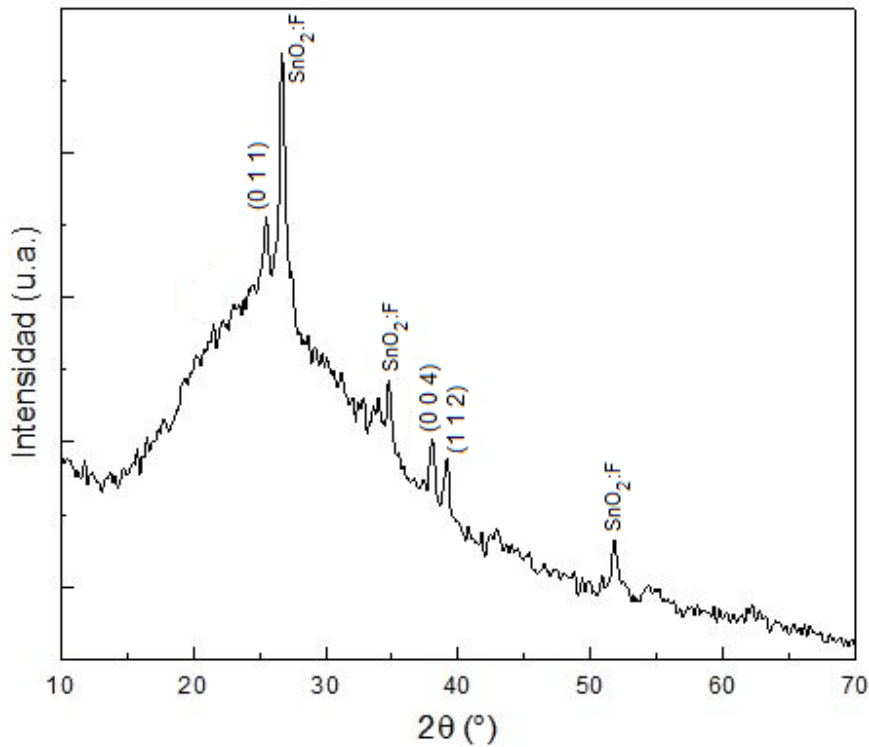


Figura 39. Difractograma de la capa de TiO_2 por *screen printing*.

La Figura 40 muestra celdas tetragonales que corresponden a la fase anatasa de TiO_2 , donde se muestran los planos de intersección identificados en el difractograma de la película de TiO_2 . Dichos planos son (0 0 4), (1 1 2) y (0 1 1).

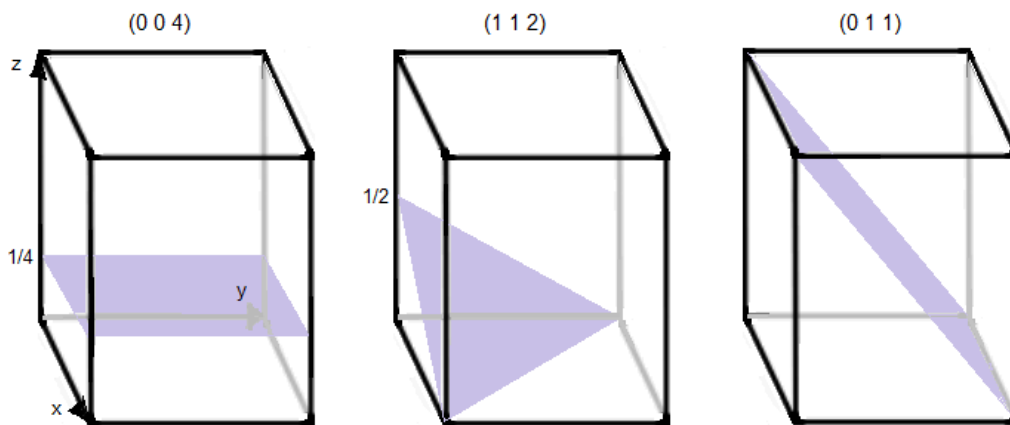


Figura 40. Celda tetragonal y los planos de intersección (0 0 4), (1 1 2) y (0 1 1).

La Figura 41 muestra el patrón de difracción de la película de ZrO_2 . Los picos de difracción corresponden a los planos (1 0 0), (1 1 -1), (1 1 1), (0 2 0) y (2 2 0) de la estructura monoclinica del ZrO_2 , además se indican las reflexiones pertenecientes al SiO_2 , debido al vidrio que sirvió de soporte. Además, se obtuvo que el tamaño promedio de los cristales de ZrO_2 fue de 10 nm.

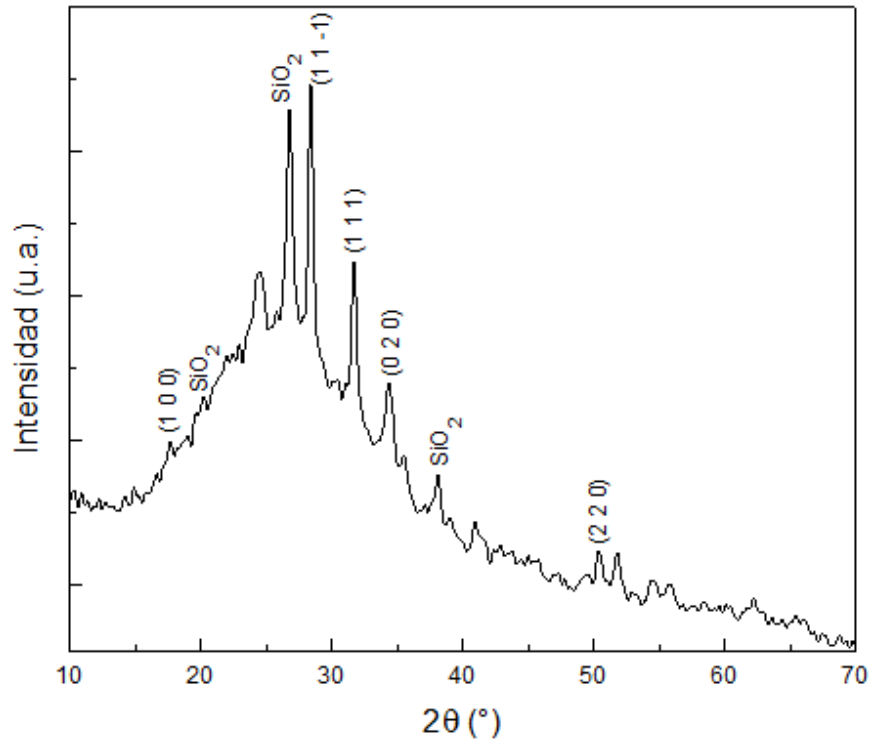


Figura 41. Difractograma de la capa de ZrO_2 por screen printing.

La Figura 42 muestra celdas monoclinicas que corresponden al ZrO_2 , donde se muestran los planos de intersección identificados en el difractograma de la película de ZrO_2 . Los planos son (1 0 0), (1 1 -1), (1 1 1), (0 2 0) y (2 2 0).

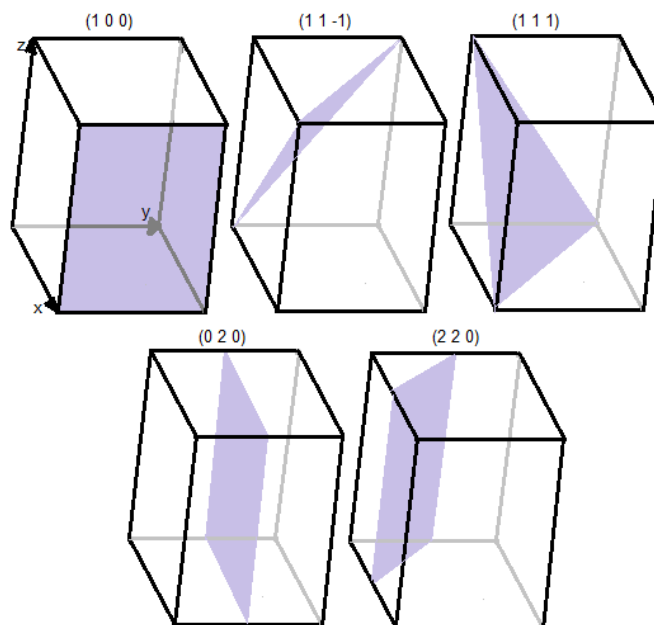


Figura 42. Celdas monoclinicas del ZrO_2 y los planos (1 0 0), (1 1 -1), (1 1 1), (0 2 0) y (2 2 0).

El difractograma de la Figura 43 muestra los índices (0 0 2) y (0 0 4) correspondientes al carbono grafito, los cuales presentan los planos de difracción de su red cristalina. La muestra

presenta estructura cristalina hexagonal donde la máxima orientación de los cristales coincide con el eje (0 0 2); y el promedio de tamaño de los cristales fue de 100 nm.

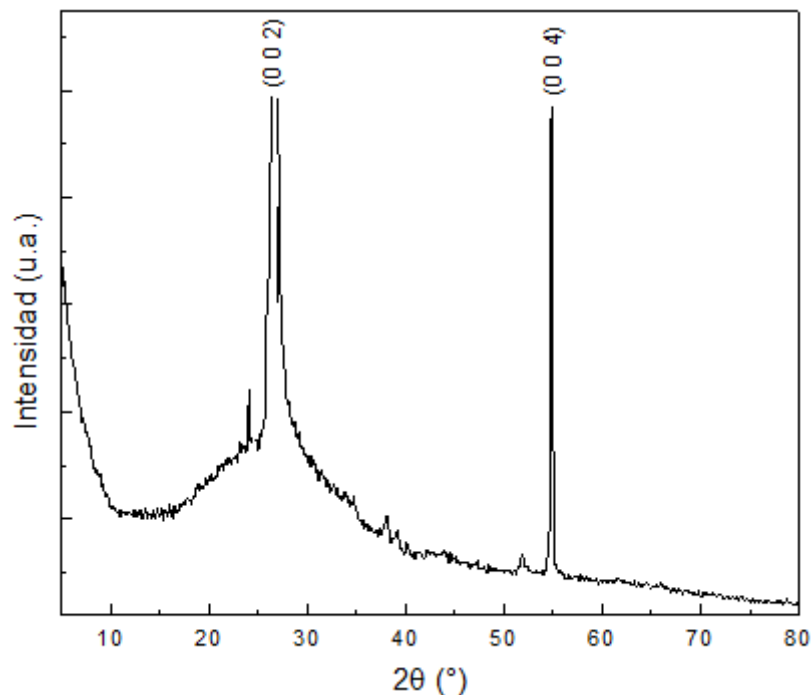


Figura 43. Difractograma de la capa de carbono por *screen printing*.

También, se observó la presencia de estructura amorfa, atribuidas a estructuras de carbono turbostráticas. El carbono turbostrático se considera generalmente como una variante del grafito, y tanto el grafito como el carbono turbostrático están apilados por capas de grafeno⁸ con diferente grado de orden de apilamiento. El grafito es una estructura de apilamiento ordenada, pero las capas de grafeno del carbono turbostrático pueden distribuirse aleatoriamente entre sí y tienen más espacio entre los planos debido a la disposición desordenada de las moléculas de carbono [98, 99], como se observa en la Figura 44. Además, la estructura turbostrática presenta una mayor área superficial que la del grafito, por lo que podría aportar en la conductividad de electrones.

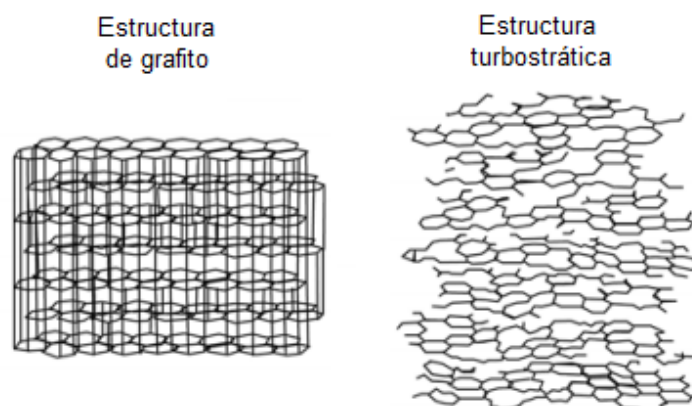


Figura 44. Estructura del grafito y turbostrática del carbono [98].

⁸ Material compuesto por la agrupación de átomos de carbono que se posicionan hexagonalmente.

4.3. Análisis de termogravimetría

Con el análisis termogravimétrico (TGA) se evaluó la estabilidad térmica y la temperatura de descomposición de la muestra de carbón. La muestra se analizó desde 38 °C a 800 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min bajo atmósfera oxidante.

La Figura 45 presenta la curva TGA de una muestra de carbón en atmósfera oxidante, donde se observa que la muestra sufre una leve pérdida de masa debido al desprendimiento y conversión a CO y CO₂, es decir, se produjo una combustión completa e incompleta, cercana al 5 % entre 100 y 600 °C; a partir de los 600 °C se inició la degradación termo-oxidativa de la muestra, hasta alcanzar su descomposición de 75 % a los 800 °C.

Tanto el CO₂ como el CO se identificaron como productos de reacción primaria de la oxidación de carbono. El mecanismo de reacción que conduce a la formación de estas especies gaseosas implica la quimisorción de oxígeno y la posterior desorción de los productos:



Donde C_f es un sitio de carbono libre, que suelen ser sitios de borde y defectos en el grafito; y C(O)_{ads} es un sitio con un átomo de oxígeno quimisorbido. La reacción (17) implica la quimisorción disociativa de O₂ en los sitios activos, y las reacciones (18) y (19) indican la desorción de las especies de oxígeno adsorbido para formar productos gaseosos [100].

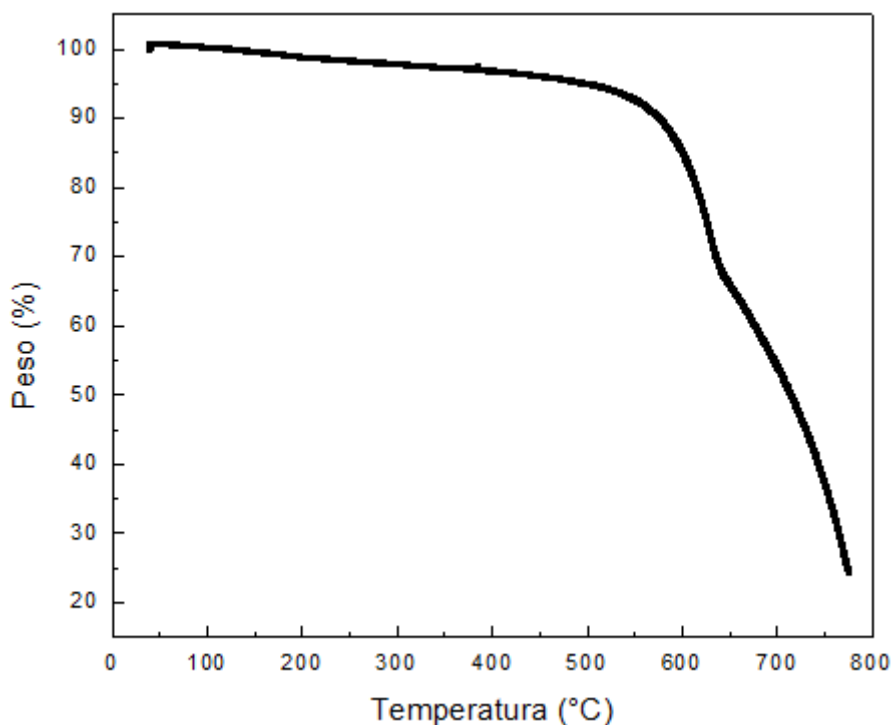


Figura 45. Curva TGA de una muestra de carbón en atmósfera oxidante.

4.4. Voltametría cíclica

El electrodo de carbón vítreo fue modificado empleando una dispersión de la pasta de carbono. Para obtener la dispersión se pesó 2 mg de la pasta de carbono y se agregó 20 μL de Nafion, 500 μL de H_2O y 50 μL de etanol. Para favorecer la dispersión de la pasta de carbono en el agente dispersante se colocó en ultrasonido durante 1 hora. Luego se tomó 10 μL de esta dispersión y se depositó sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo, posteriormente fue secado con una lámpara de IR. Un esquema de este proceso se muestra en la Figura 46.

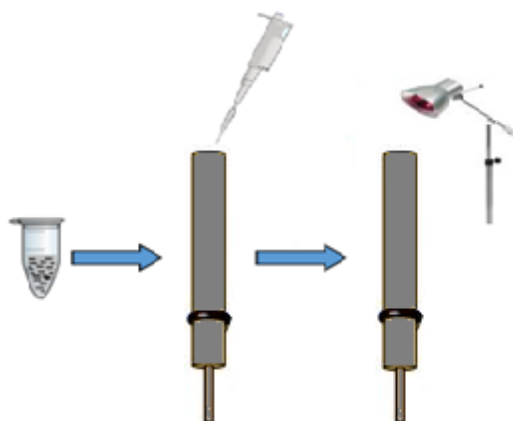


Figura 46. Esquema de la modificación de un electrodo de carbón vítreo con la pasta de carbono. En el dial se tiene dispersión de la pasta de carbono, de la cual se adiciona 10 μL al electrodo; y finalmente se seca con una lámpara IR.

La VC se realizó a diferentes velocidades de barrido (1, 3, 5, 10, 25, 50, 75, 100, 250, 500, 750 y 1000 mV/s), y 3 ciclos en cada una de ellas, en un intervalo de potencial de 0,5 V a 0,7 V, teniendo como electrolito soporte al H_2SO_4 . La VC presentó un voltamograma de tipo rectangular, mostrando un comportamiento capacitivo electroquímico típico de un capacitor de doble capa eléctrica, como se observa en la Figura 47. De estas respuestas se evaluó el área superficial electroactiva, y se observó que a la velocidad de 1000 mV/s se presenta el mayor valor de área, lo que indica que existe mayor difusión de los iones del electrolito por la capa de carbono. Además, a partir de un ciclo de la prueba de VC se calculó la capacitancia específica empleando la Ec. (13), que se reportan en la Tabla 2.

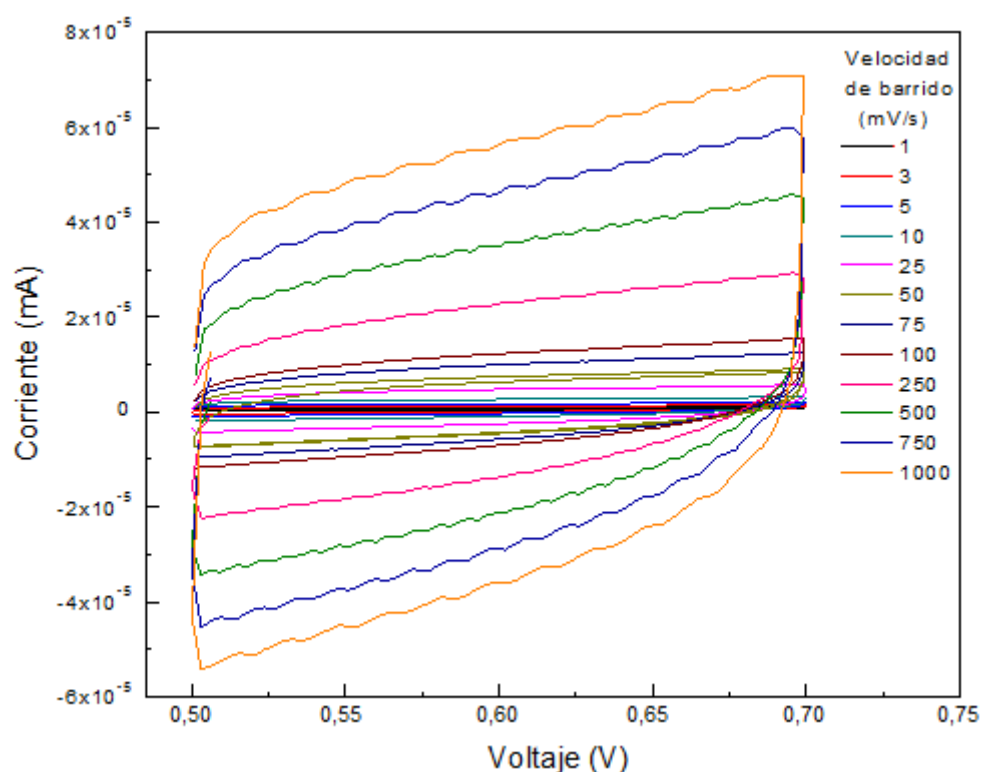


Figura 47. Voltograma cíclico a diferentes velocidades de barrido.

Tabla 2. Capacitancia específica de la pasta de carbono a diferentes velocidades de barrido.

Velocidad de barrido mV/s	Capacitancia Específica F/g
1	6,385
3	5,436
5	4,914
10	4,225
25	3,345
50	2,682
75	2,375
100	2,175
250	1,682
500	1,350
750	1,225
1000	1,147

En la VC del carbono frente a diferentes velocidades, se halló que a la velocidad de 1 mV/s se obtuvo una capacitancia específica de 6,385 F/g, atribuido a un almacenamiento de carga principalmente por el proceso de DCE. Progresivamente se incrementaron las velocidades de barrido hasta 1000 mV/s en la cual se obtuvo 1,147 F/g de capacitancia específica, lo que representa una disminución considerable en la carga de sus electrodos, indicando que el material presenta una mejor conducción.

Conforme la velocidad de barrido se incrementa, la resistencia óhmica del electrolito a la migración en los poros aumenta, dando lugar a una capacitancia menor [101], lo que se observa en la Figura 48.

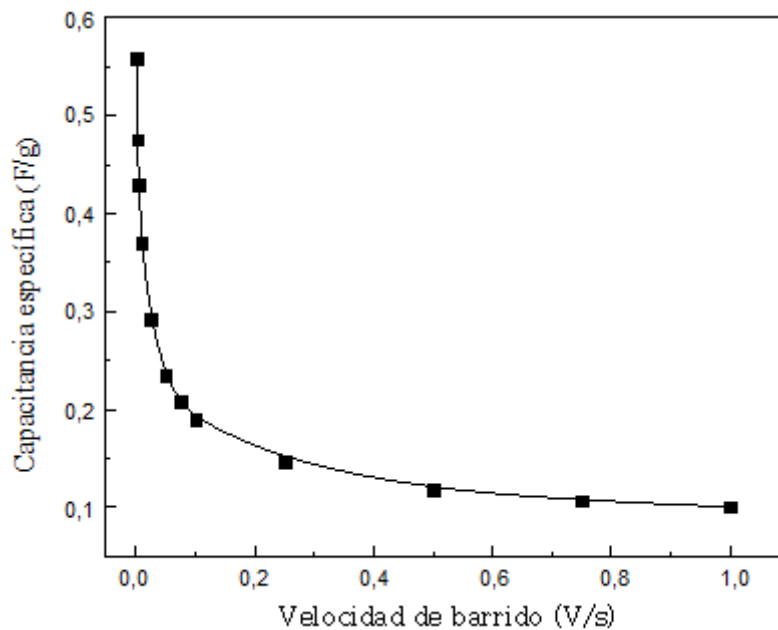


Figura 48. Capacitancia específica vs velocidad de barrido de la pasta de carbono.

A modo de comparación se realizó VC a una muestra de nanotubos de carbono (NTC) en un medio de H_2SO_4 0,5 M, bajo las mismas condiciones de medición que se aplicó a la pasta de carbono. La Figura 49 muestra la VC de ambas muestras, a la velocidad de barrido de 5 mV/s, se obtuvo un valor de 4,914 F/g para la pasta de carbono y 29,689 F/g para los NTC, es decir, el valor de capacitancia específica de los NTC es mucho más grande que la obtenida con la pasta de carbono, esto se debería a una mayor infiltración del electrolito hacia los poros más profundos. Además, se observó que la intensidad de corriente obtenida con el NTC fue mayor que la pasta de carbono en todo el rango de velocidades, esto estaría relacionado con el área superficial [102].

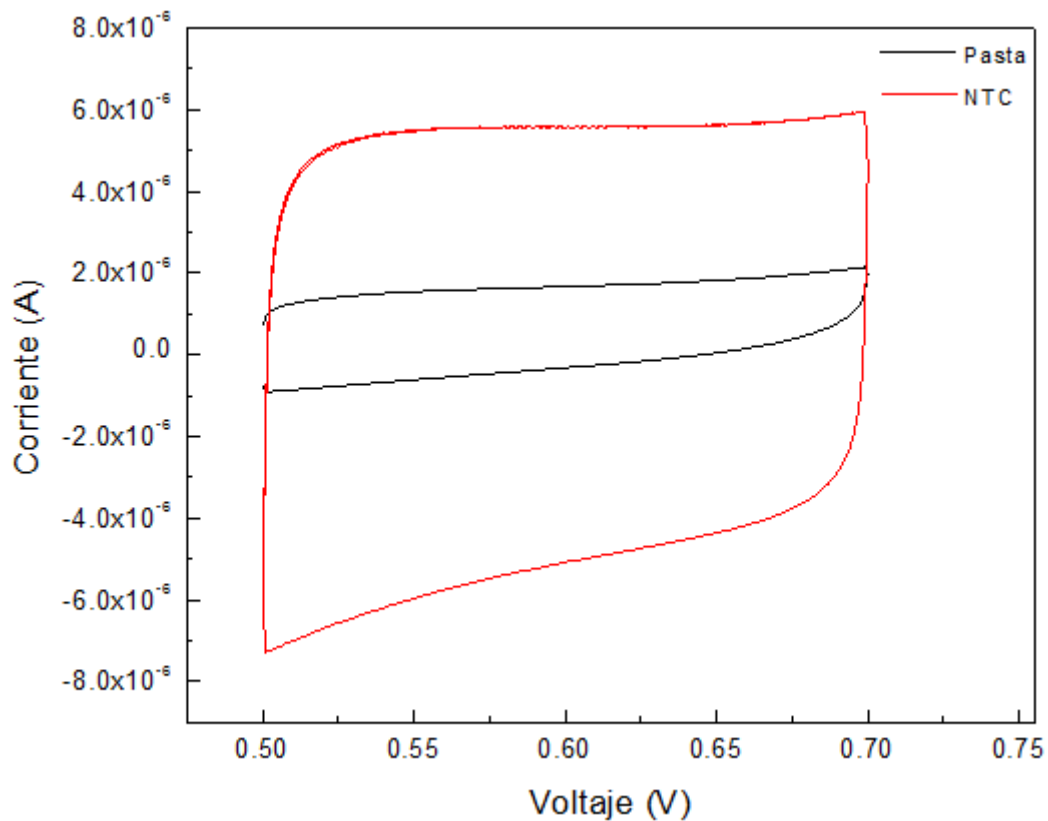


Figura 49. VC a 5 mV/s de la pasta de carbono y de los NTC. La línea roja es la VC de los NTC y la negra es la VC de la pasta de carbono.

Con el área obtenida a partir de la menor velocidad de barrido, 5 mV/s, se obtuvo el área específica partiendo de la capacitancia; estos resultados se muestran en la Tabla 3, los resultados obtenidos del área por gramo, (A/m), se calcularon para la pasta de carbono y NTC; y fueron obtenidos por las siguientes ecuaciones, considerando la capacitancia del carbón vítreo de $15 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [103]:

$$\text{Pasta de carbono: } (A/m) = \frac{4,914 F}{1 g} \times \frac{1 \text{cm}^2}{15 \mu\text{F}} \times \frac{1 \text{m}^2}{10^4 \text{cm}^2} = 32,76 \frac{\text{m}^2}{g}$$

$$\text{NTC: } (A/m) = \frac{29,689 F}{1 g} \times \frac{1 \text{cm}^2}{15 \mu\text{F}} \times \frac{1 \text{m}^2}{10^4 \text{cm}^2} = 197,93 \frac{\text{m}^2}{g}$$

Tabla 3. Resultados de la capacitancia y área a velocidad de barrido 5 mV/s.

	Capacitancia a 5 mV/s	Área/m * m ² /g
Pasta de Carbono	16,46 F/g	32,76
Nanotubo de carbón	5,43 F/g	197,93

*Considerando la capacitancia del carbón vítreo de $15 \mu\text{F}/\text{cm}^2$

Técnicas aplicadas a las celdas después del método de precalentamiento

A continuación, se muestran las técnicas de caracterización realizadas a las celdas fabricadas aplicando el método de precalentamiento, y a modo de comparación, a las celdas que se fabricaron sin aplicar esta técnica.

Difracción de rayos X

Las medidas de difracción de rayos X (DRX) se realizaron en los dispositivos para caracterizar el crecimiento de perovskita cuando se realizó la infiltración a 30 °C y 60 °C, y los resultados se presentan en la Figura 50. Los picos (110), (220) y (310) se atribuyen a la estructura de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [104], y se observa que a 60 °C las intensidades de los picos son más altas que en el dispositivo infiltrado a 30 °C, lo que indica un tamaño mayor de cristal, lo cual incrementa la cristalinidad.

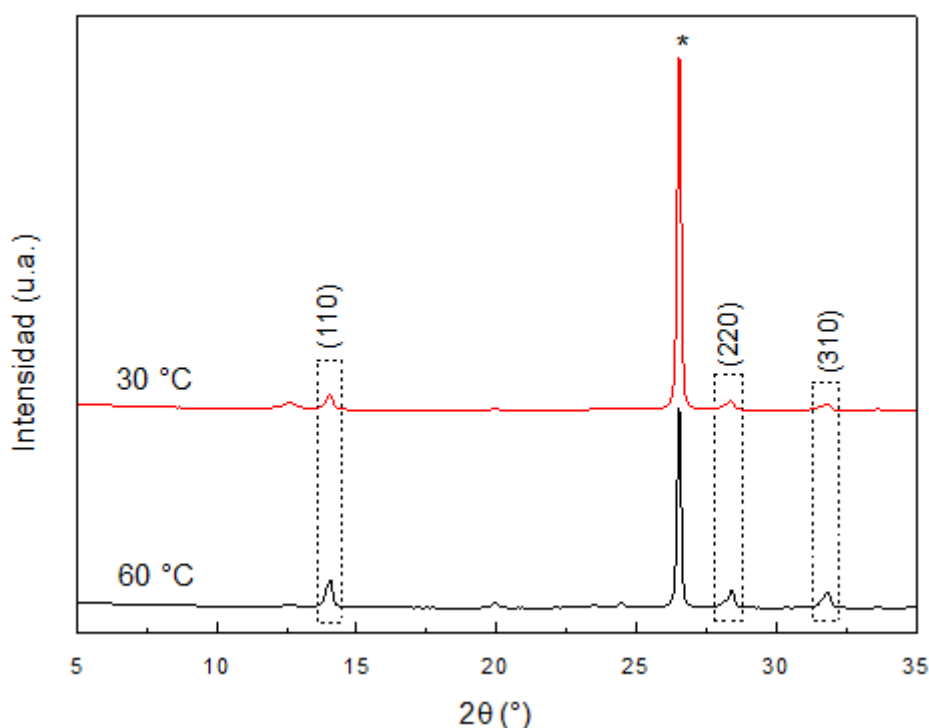


Figura 50. Los patrones de difracción de rayos X de los dispositivos con infiltración de la perovskita a temperaturas de 30 °C y 60 °C, los picos (110), (220) y (310) pertenecen a la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y el * representa el pico del carbono.

4.5. Espectroscopía UV-visible

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) se realizó sobre la estructura $\text{m-TiO}_2 / \text{ZrO}_2$, en la cual la solución de perovskita se infiltró en las 2 capas para evitar la interferencia causada por la capa de carbono al realizar la caracterización. Debido al calentamiento del dispositivo a 60 °C, la absorción de la perovskita aumentó considerablemente (Figura 51). Teniendo en cuenta que las dos muestras muestran un pico a 750 nm, que coincide con el resultado de la fase de perovskita tetragonal típica de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [105] y un bandgap de 1,65 eV.

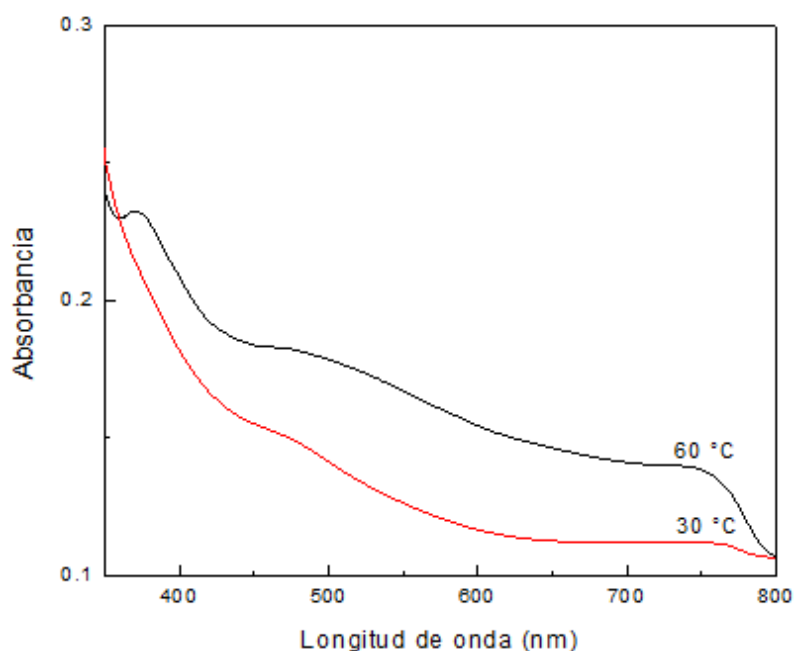


Figura 51. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) de la solución de perovskita infiltrada en la capa de m-TiO₂/ZrO₂ a 30 °C y 60 °C.

4.6. Espectroscopía de fotoluminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia de la estructura TiO₂/ZrO₂ se midieron para correlacionar la calidad de absorción de la perovskita debido a la cristalización inducida por el calentamiento de los sustratos durante la infiltración de la perovskita. Debido al calentamiento, la intensidad pico a 783 nm aumentó significativamente (Figura 52), pero no se observó ningún desplazamiento distinguible en los espectros de estado estacionario, es decir, no hubo cambio de *bandgap*.

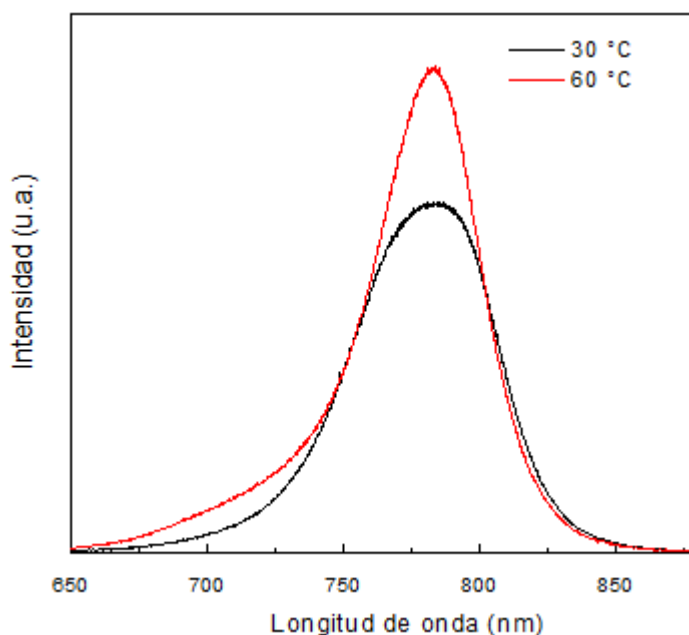


Figura 52. Espectros de fotoluminiscencia en estado estacionario de la solución de perovskita infiltrada en la capa de m-TiO₂ a 30 °C y 60 °C.

4.7. Microscopía electrónica de barrido

Una imagen de MEB de la sección transversal de la celda solar mesoscópica impresa basada en perovskita de triple capa presenta la Figura 53, en la cual, se muestra que las capas mesoporosas de TiO_2 y ZrO_2 tienen espesores de ~ 150 y 400 nm, respectivamente, que se depositaron en una lámina de vidrio cubierta con FTO. La solución de perovskita se infiltró entre las capas mesoporosas mediante el método de *drop casting*, a través de la capa de carbono de $20 \mu\text{m}$ de espesor impresa sobre la parte superior de la capa de ZrO_2 .

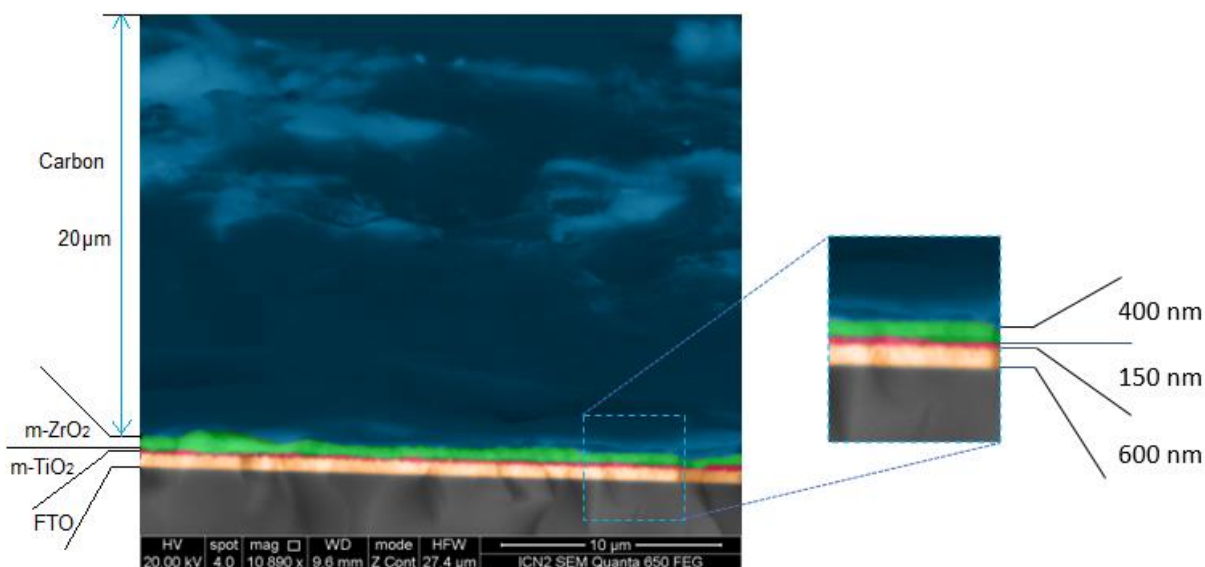


Figura 53. Micrografía de un corte transversal de la perovskita infiltrada en la estructura $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{carbono}$.

4.8. Curva característica densidad de corriente - voltaje

La Figura 47 muestra los valores de eficiencias de 3 *batches* preparados con el método de precalentamiento a 60°C . Y la Figura 54 muestra las curvas J - V de la mejor celda de dichos *batches*. La medida fue realizada sobre un área de $0,079 \text{ cm}^2$, bajo irradiación solar AM 1.5 simulada a una intensidad de 100 mW/cm^2 medido a temperatura ambiente.

A continuación, se muestran los valores obtenidos de las celdas preparadas en la Tabla 4.

Tabla 4. Valores característicos de 3 *batches* de celdas fabricadas con el método de precalentamiento a 60°C .

	η (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)
1	4,29	0,74	20,01	29,09
2	5,28	0,73	19,84	36,48
3	10,02	0,73	18,46	74,39
4	7,52	0,75	20,40	48,82
5	6,75	0,77	19,70	44,53

6	8,44	0,79	21,36	50,27
7	9,54	0,69	20,16	68,91
8	6,47	0,76	20,08	42,48
9	5,12	0,69	19,21	38,34
10	12,69	0,81	21,44	73,13
11	6,67	0,67	18,63	53,16
12	8,74	0,68	20,65	62,44
13	10,00	0,70	19,91	71,78
14	10,38	0,73	21,37	66,36
15	9,03	0,71	18,27	69,73
16	6,06	0,74	20,15	40,63
17	4,96	0,73	19,00	35,84
18	5,84	0,71	19,28	42,59

El promedio de eficiencia de este grupo de celdas resultó 7,65 % y la mejor celda obtuvo una eficiencia de 12,69 %.

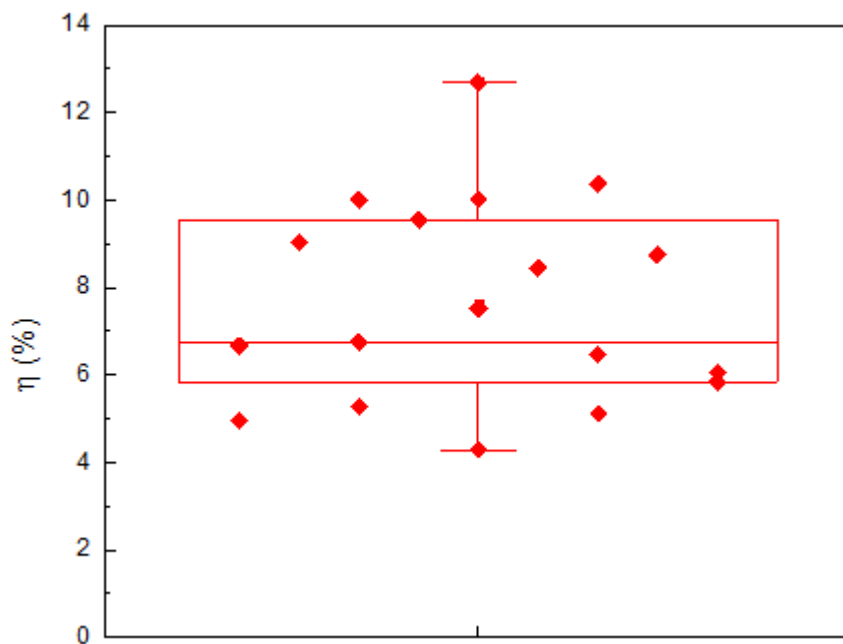


Figura 54. Eficiencias de las celdas fabricadas con el método de precalentamiento a 60 °C.

La Figura 55 muestra las curvas J - V de la mejor celda.

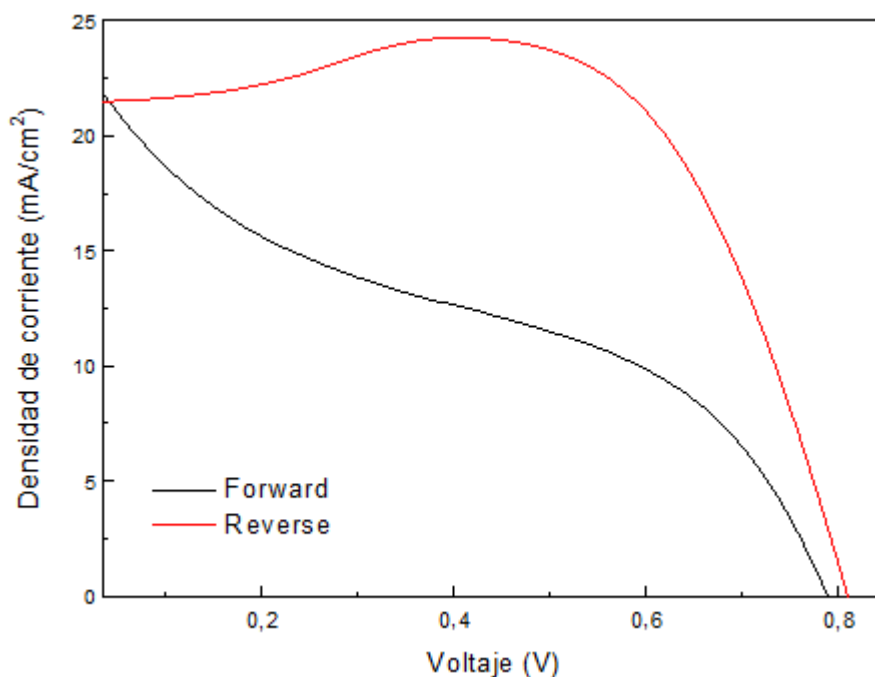


Figura 55. Curvas características J-V de la mejor celda.

Por otro lado, como parte de una colaboración de investigación con el grupo del profesor Hongwei Han (Universidad de Ciencia y Tecnología de Huazhong, China), se entregaron celdas prefabricadas, en el laboratorio del ICN2 se infiltró la perovskita usando la técnica de precalentamiento, y se colocaron los contactos. A continuación, se muestra la Tabla 5 con los valores característicos de las celdas mencionadas.

Tabla 5. Valores característicos de las celdas del grupo de Hongwei Han con el método de precalentamiento a 60 °C.

	η (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)
1	12,41	0,94	22,92	57,55
2	11,39	0,93	20,97	58,63
3	14,14	0,95	23,87	62,64

La Figura 56 muestra las curvas características J-V de la mejor celda del grupo del profesor Hongwei.

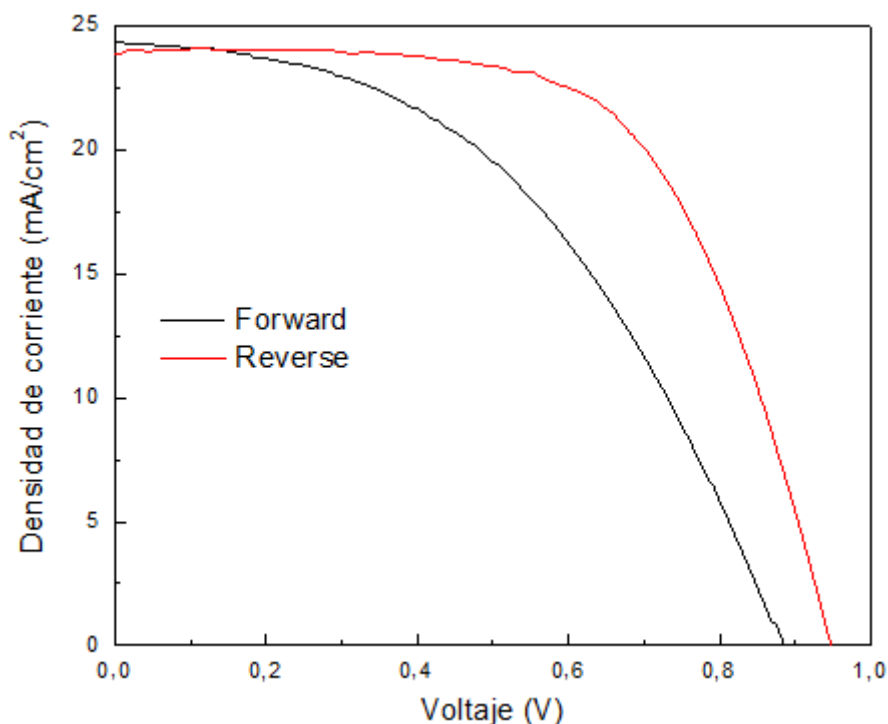


Figura 56. Curvas características J - V de la mejor celda del grupo de Hongwei Han.

4.9. Eficiencia en la conversión fotón incidente a electrón generado

La Figura 57 muestra el IPCE de la mejor celda de los *batches* de celdas fabricadas en el ICN2 con el método de precalentamiento a 60 °C, la cual presenta un máximo de 47,5 % para una longitud de onda de 375 nm, y una fotocorriente integrada de 9,24 mA/cm².

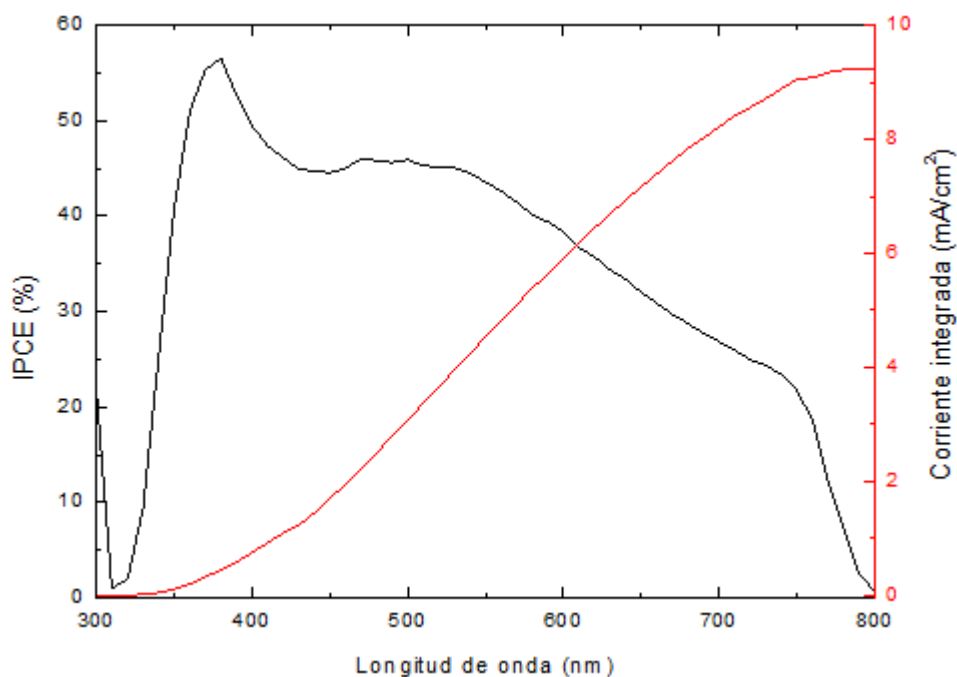


Figura 57. IPCE de la mejor celda de los *batches* de celdas fabricadas con el método de precalentamiento a 60 °C.

Continuando con la comparación las celdas prefabricadas con el grupo del profesor Hongwei, la Figura 58 muestra el IPCE de la mejor celda obtenida.

Esta celda muestra un máximo de 67,9 % de eficiencia para una longitud de onda de 450 nm y una fotocorriente integrada de 15,55 mA/cm². La densidad de fotocorriente obtenida por la medida *J-V* es mayor que la obtenida por IPCE, esto se debe a los efectos de absorción de luz de la celda solar bajo la prueba de *J-V*, mientras que no se aplica iluminación blanca en la prueba de IPCE.

La curva IPCE de la Figura 57 tiene valores altos en el rango de 350 a 400 nm, estos valores pueden atribuirse a una buena colección de portadores en la región UV, luego disminuyen gradualmente debido a una baja longitud de difusión, posiblemente por algunos electrones y agujeros atrapados en la interfaz; y defectos internos y superficiales de cada componente que promueven la recombinación. Mientras que la curva IPCE de la Figura 58 mantiene una forma cuadrada, con altos valores entre 350 y 750 nm, lo cual puede ser atribuido a que han optimizado algunos parámetros en su superficie y estructura para evitar trampas de electrones y agujeros en la interfaz; y defectos internos y superficiales en cada componente.

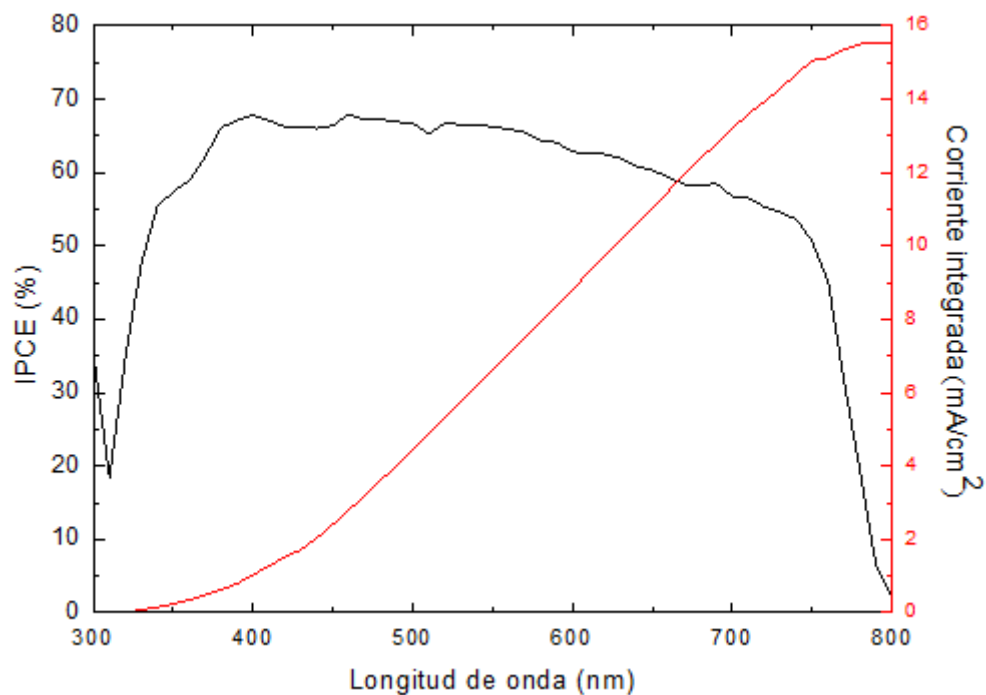


Figura 58. IPCE de la mejor celda del grupo de Hongwei Han.

5. CONCLUSIONES

Se prepararon celdas solares de perovskita usando carbono como contraelectrodo. Usando una configuración de triple capa mesoporosa, utilizando los óxidos semiconductores TiO_2 y ZrO_2 , como capa conductora de electrones y capa espaciadora, respectivamente; y para la preparación de la perovskita se usó el aditivo 5-AVAI.

Se implementó un método de precalentamiento simple en la infiltración de la perovskita para fabricar las celdas solares. Este método de precalentamiento evapora la humedad absorbida y el oxígeno del sustrato, así como el solvente, formando así un entorno para filtrar la entrada de moléculas de agua y oxígeno del medio ambiente en la superficie de la perovskita.

Usando películas de perovskita hechas con el método de precalentamiento a $60\text{ }^\circ\text{C}$, se obtuvieron PSCs con mayor eficiencia que sin usar el método, es decir, con el procedimiento inicial, obteniendo la mayor eficiencia de conversión de $12,69\%$.

Además, se estudió su eficiencia de conversión fotón incidente a electrón generado, cuyo espectro de acción de la fotocorriente mostró un máximo de $47,5\%$ para una longitud de onda de 475 nm , y una fotocorriente integrada de $9,24\text{ mA/cm}^2$.

A modo de comparación, se realizó algunas caracterizaciones a las películas de las celdas en las que se aplicó el método de precalentamiento a $60\text{ }^\circ\text{C}$, y a las celdas que recibieron el procedimiento inicial, para un mejor entendimiento del incremento de eficiencias de las celdas. Se obtuvo por DRX que las primeras obtuvieron una mayor cristalinidad, lo cual ayudó a una mejor infiltración de la perovskita; por espectroscopía UV-vis la absorción de la perovskita en las películas de TiO_2 y ZrO_2 aumentó considerablemente en las que se aplicó el método, coincidiendo ambas muestras con un pico a 750 nm y verificando la fase de perovskita tetragonal típica de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con un bandgap de $1,65\text{ eV}$. Y por espectroscopía de fotoluminiscencia, se obtuvo que la intensidad pico a 783 nm aumentó significativamente, indicando una mejora en la absorción de la perovskita debido a la cristalización inducida por el calentamiento.

También, se caracterizó estructuralmente, por difracción de rayos X, las películas de los óxidos usados para la preparación de las celdas, se verificó que pertenecen a los materiales TiO_2 en su fase anatasa y estructura cristalina tetragonal, de ZrO_2 con estructura monoclinica, y del carbono, con estructura trigonal; y el tamaño promedio de sus cristales fue de 20 nm , 10 nm y 100 nm , respectivamente.

Asimismo, se caracterizó por MEB un corte transversal de una celda, con lo que se obtuvo los espesores de las capas mesoporosas, las de TiO_2 , ZrO_2 y carbono, mostrando espesores de $\sim 150\text{ nm}$, 400 nm y $20\text{ }\mu\text{m}$ de espesor, respectivamente.

Además, el estudio por voltametría cíclica del carbono mostró que la pasta de carbono utilizada en la fabricación de las celdas es un material adecuado como contra electrodo, ya

que presentó una buena actividad electroactiva y alto valor de área superficial por gramo, de aproximadamente 33 m²/g.

Usando celdas prefabricadas del grupo del profesor Hongwei (China), hechas con el método de precalentamiento, se obtuvieron CPSC de alta eficiencia, la mejor eficiencia resultó en 14,14 %.

Por el análisis de IPCE de estas celdas, el espectro de acción presentó una forma cuadrada, donde la fotocorriente mostró un máximo de 67,9 % de eficiencia para una longitud de onda de 450 nm y una fotocorriente integrada de 15,55 mA/cm². Debido a la optimización de algunos parámetros, como trampas de electrones y agujeros en la interfaz, y disminución de defectos internos y superficiales en cada componente.

Este tipo de celdas fabricadas por el método de *screen printing* es una tecnología prometedora, adecuada para el desarrollo y comercialización futura.

Referencias bibliográficas

1. Enerdata. *Global energy statistical yearbook 2019*. Electricity production data 2019.
2. IRENA, *REthinking Energy*, 2014.
3. Cifarelli, L., et al., *World energy resources*. EPJ Web of Conferences, 2015. 98: p. 01001.
4. IEA, *Data and statistics*, in *International Energy Agency* 2017: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tables/?country=WORLD&energy=Electricity&year=2017>.
5. REN21, *Renewables 2019 Global Status Report*, in *Paris REN21 Secretariat*, 2019: ISBN 978-3-9818911-7-1.
6. CIIFEN. *Efecto invernadero*. 2017.
7. VijayaVenkataRaman, S., S. Iniyan, and R. Goic, *A review of climate change, mitigation and adaptation*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012. 16(1): p. 878-897.
8. Horn, M., *Experiencias de electrificación fotovoltaica en el Perú*, in *Identificación de estrategias para la electrificación rural en Honduras* 2001: Tegucigalpa.
9. Admasu, A.A., *Solar pv based rural electrification in rema rural village*, 2010, Royal Institute of Technology.
10. REN21, *Renewables 2018 Global Status Report*, 2018: <http://www.ren21.net/status-of-renewables/global-status-report/>.
11. EPIA, *Global market outlook. For Photovoltaics 2014-2018*, 2014, European Photovoltaic Industry Association: Brussels.
12. Park, N.-G., et al., *Towards stable and commercially available perovskite solar cells*. *Nature Energy*, 2016. 1(11).
13. IEA, *Energy supply security. Emergency response of IEA countries 2014*, 2014: Paris.
14. Greenpeace. <https://www.greenpeace.org/international/>.
15. Green, M.A., et al., *Solar cell efficiency tables (Version 53)*. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2019. 27(1): p. 3-12.
16. Jordan, D.C. and S.R. Kurtz, *Photovoltaic degradation rates - An analytical review*. NREL/JA-5200-51664. *Progress in photovoltaics: Research and applications*, 2012.
17. Grätzel, M., *Dye-sensitized solar cells*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2003. 4(2): p. 145-153.
18. O'Regan, B. and M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. *Nature*, 1991. 353.
19. Sun, L., *Perovskite solar cells: Crystal crosslinking*. *Nat Chem*, 2015. 7(9): p. 684-5.
20. Park, N.-G., *Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology*. *Materials Today*, 2015. 18(2): p. 65-72.
21. Kojima, A., et al., *Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009. 131: p. 6050-51.

22. NREL, *Best research cells-efficiencies*, 2020.
23. Häberlin, H., *Photovoltaics. System design and practice*, ed. Wiley. 2012.
24. Liu, J., M. Yao, and L. Shen, *Third generation photovoltaic cells based on photonic crystals*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019. 7(11): p. 3121-3145.
25. Shockley, W. and H.J. Queisser, *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*. *Journal of Applied Physics*, 1961. 32(3): p. 510-519.
26. Conibeer, G., *Third-generation photovoltaics*. *Materials Today*, 2007. 10(11): p. 42-50.
27. Sinke, W.C., *Development of photovoltaic technologies for global impact*. *Renewable Energy*, 2019. 138: p. 911-914.
28. Dobrzanski, L., et al., *Monocrystalline silicon solar cells applied in photovoltaic system*. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2012. 53: p. 7-13.
29. Becker, C., et al., *Polycrystalline silicon thin-film solar cells: Status and perspectives*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013. 119: p. 112-123.
30. Friedrich, J., *Methods for bulk growth of inorganic crystals: Crystal growth*, in *Reference module in materials science and materials eEngineering*. 2016, Elsevier.
31. Sørensen, B., *4 - The energy conversion processes*, in *Renewable Energy (Fifth Edition)*, B. Sørensen, Editor. 2017, Academic Press: Boston. p. 357-567.
32. Bayod-Rújula, A.A., *Chapter 8 - Solar photovoltaics (PV)*, in *Solar Hydrogen Production*, F. Calise, et al., Editors. 2019, Academic Press. p. 237-295.
33. Gould, R.D., S. Kasap, and A.K. Ray, *Thin Films*, in *Springer handbook of electronic and photonic materials*, S. Kasap and P. Capper, Editors. 2017, Springer International Publishing: Cham.
34. Soppe, W., H. Rieffe, and A. Weeber, *Bulk and surface passivation of silicon solar cells accomplished by silicon nitride deposited on industrial scale by microwave PECVD*. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2005. 13(7): p. 551-569.
35. Hoex, B., et al., *Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al₂O₃*. *Applied Physics Letters*, 2006. 89(4): p. 042112.
36. Feldmann, F., et al., *Passivated rear contacts for high-efficiency n-type Si solar cells providing high interface passivation quality and excellent transport characteristics*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014. 120: p. 270-274.
37. Mishima, T., et al., *Development status of high-efficiency HIT solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011. 95(1): p. 18-21.
38. Gershenfeld, N.A. and I.L. Chuang, *Bulk spin-resonance quantum computation*. *Science*, 1997. 275(5298): p. 350-6.
39. Richter, A., M. Hermle, and S.W. Glunz, *Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells*. *Journal of photovoltaics*, 2013. 3(4): p. 1184.
40. Cheng, P. and X. Zhan, *Stability of organic solar cells: challenges and strategies*. *Chem Soc Rev*, 2015.

41. Hagfeldt, A., et al., *Dye-Sensitized Solar Cells*. Chem Rev, 2010. 110(2).
42. Nozik, A.J., *Quantum dot solar cells*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2002. 14(1): p. 115-120.
43. Sista, S., et al., *Highly efficient tandem polymer photovoltaic cells*. Adv Mater, 2010. 22(3): p. 380-3.
44. Werner, J., B. Niesen, and C. Ballif, *Perovskite/silicon tandem solar cells: Marriage of convenience or true love story? - An overview*. Advanced Materials Interfaces, 2018. 5(1): p. 1700731.
45. Rhodes, C., *Perovskites and their potential use in solar energy applications*. Science Progress, 2014. 97(3).
46. Mitzi, D., *Synthesis, structure and properties of organic-inorganic perovskites and related materials*. John Wiley & Sons, Inc., ed. P.i.I. Chemistry. Vol. 48. 1999, New York.
47. Martin A. Green, Anita Ho-Baillie, and H.J. Snaith, *The emergence of perovskite solar cells*. Nature photonics, 2014. 8.
48. Petrović, M., V. Chellappan, and S. Ramakrishna, *Perovskites: Solar cells & engineering applications – materials and device developments*. Solar Energy, 2015. 122: p. 678-699.
49. Gratzel, M., *The light and shade of perovskite solar cells*. Nat Mater, 2014. 13(9): p. 838-42.
50. Li, Y., et al., *Characterization of intrinsic hole transport in single-crystal spiro-OMeTAD*. npj Flexible Electronics, 2017. 1(1): p. 2.
51. Liang, L., et al., *All that glitters is not gold: Recent progress of alternative counter electrodes for perovskite solar cells*. Nano Energy, 2018. 52: p. 211-238.
52. Marchioro, A., et al., *Unravelling the mechanism of photoinduced charge transfer processes in lead iodide perovskite solar cells*. Nature photonics, 2014. 8: p. 250-255.
53. Im, J.H., et al., *6.5 % efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell*. Nanoscale, 2011. 3(10): p. 4088-93.
54. Kim, H.S., et al., *Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9 %*. Sci Rep, 2012. 2: p. 591.
55. Michael M. Lee, et al., *Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites*. Scienceexpress, 2012: p. 1-6.
56. Burschka, J., et al., *Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells*. Nature, 2013. 499(7458): p. 316-9.
57. Liu, M., M.B. Johnston, and H.J. Snaith, *Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition*. Nature, 2013. 501(7467): p. 395-398.
58. Jeon, N.J., et al., *Solvent engineering for high performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells*. Nature Materials, 2014.
59. Jeon, N.J., et al., *Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells*. Nature, 2015. 517(7535): p. 476-80.

60. Yang, W.S., et al., *High performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange*. Science, 2015. 348: p. 167-171.
61. Saliba, M., et al., *Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency*. Energy Environ Sci, 2016. 9(6): p. 1989-1997.
62. Kim, H.S., A. Hagfeldt, and N.G. Park, *Morphological and compositional progress in halide perovskite solar cells*. Roy. Soc. of Chem., 2018.
63. Snaith, H.J., *Perovskites: The emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2013. 4(21): p. 3623-3630.
64. Song, Z., et al., *Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications*. Journal of Photonics for Energy, 2016. 6(2): p. 022001.
65. Wilks, R.G. and M. Bär, *Perovskite solar cells: Danger from within*. Nature Energy, 2017. 2(1).
66. Zhou, H., et al., *Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells*. Science, 2014. 345(6196): p. 542-546.
67. Mei, A., et al., *A hole-conductor-free fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability*. Science, 2014. 345: p. 295-299.
68. Grancini, G., et al., *One year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering*. Nat Commun, 2017. 8: p. 15684.
69. Krebs, F.C., *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009. 93(4): p. 394-412.
70. Etgar, L., et al., *Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ heterojunction solar cells*. Journal of the American Chemical Society, 2012. 134(42): p. 17396-17399.
71. Hu, R., et al., *Carbon materials for enhancing charge transport in the advancements of perovskite solar cells*. Journal of Power Sources, 2017. 361: p. 259-275.
72. Kajal, P., K. Ghosh, and S. Powar, *Manufacturing techniques of perovskite solar cells, in Applications of solar energy*. 2018, Springer Nature Singapore. p. 341-364.
73. Duan, M., et al., *Printable carbon-based hole-conductor-free mesoscopic perovskite solar cells: From lab to market*. Materials Today Energy, 2018. 7: p. 221-231.
74. Wei, J., et al., *Hysteresis analysis based on the ferroelectric effect in hybrid perovskite solar cells*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014. 5(21): p. 3937-3945.
75. W. Tress, et al., *Understanding the rate-dependent J – V hysteresis, slow time component, and aging in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: the role of a compensated electric field*. Energy & Environmental Science, 2015. 8(995).
76. Heo, J.H., et al., *Hysteresis-less inverted CH₃NH₃PbI₃ planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency*. Energy & Environmental Science, 2015. 8.
77. Fan, Z., et al., *Ferroelectricity of CH₃NH₃PbI₃ perovskite*. J Phys Chem Lett, 2015. 6(7): p. 1155-61.

78. van Reenen, S., M. Kemerink, and H.J. Snaith, *Modeling anomalous hysteresis in perovskite solar cells*. J Phys Chem Lett, 2015. 6(19): p. 3808-14.
79. Bass, K.K., et al., *Influence of moisture on the preparation, crystal structure, and photophysical properties of organohalide perovskites*. Chem. Commun, 2014. 50.
80. Eperon, G.E., et al., *Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells*. Energy & Environmental Science, 2014. 7(3): p. 982-988.
81. Jian Gong, S.B. Darling, and F. You, *Perovskite photovoltaics: Life-cycle assessment of energy and environmental impacts*. Energy & Environmental Science, 2015. 137.
82. Steffen, B., et al., *Navigating the clean energy transition in the COVID-19 crisis*. Joule, 2020.
83. Gavrilović, T.V., D.J. Jovanović, and M.D. Dramićanin, *Chapter 2 - Synthesis of multifunctional inorganic materials: From micrometer to nanometer dimensions*, in *Nanomaterials for Green Energy*, B.A. Bhanvase, et al., Editors. 2018, Elsevier. p. 55-81.
84. Ilegbusi, O.J., S.M.N. Khatami, and L.I. Trakhtenberg, *Spray pyrolysis deposition of single and mixed oxide thin films*. Materials Sciences and Applications, 2017. 08(02): p. 153-169.
85. Perednis, D. and L.J. Gauckler, *Thin film deposition using spray pyrolysis*. Journal of Electroceramics, 2005. 14: p. 103–111.
86. Cullity, B.D., *Elements of X-ray diffraction*. Second ed. Metallurgy and materials ed. Addison-Wesley. 1978.
87. Reimer, L., *Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis*. Second, ed. Springer. 1998.
88. Toledo, M., *FastTrack UV/VIS Spectroscopy Speed up your measurements*, in *UV/VIS Spectrophotometers*, M. Toledo, Editor 2017.
89. Swinehart, D.F., *The Beer-Lambert Law*. Journal of Chemical Education, 1962. 39(7): p. 333.
90. Righini, G. and M. Ferrari, *Photoluminescence of rare-earth-doped glasses*. Rivista del nuovo cimento, 2006. 28(12).
91. Bottom, R., *Thermogravimetric analysis*, in *Principles and Applications of Thermal Analysis*, P. Gabbott, Editor. 2008, Blackwell Publishing.
92. *IPCE operation manual*, Dyenamo, Editor 2019.
93. Kay, A., *Solar cells based on dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ electrodes*, in *Chimie1994*, École Polytechnique de Lausanne.
94. Kissinger, P. and W. Heineman, *Cyclic Voltammetry*. Journal of Chemical Education, 1983. 60(9).
95. ALS. *VC-4 Voltammetry cell*. 2020.
96. Cheng, Y., et al., *18 % High-efficiency air-processed perovskite solar cells made in a humid atmosphere of 70 % RH*. Solar RRL 2017. 1: p. 1700097-104.
97. Sveinbjörnsson, K., et al., *Ambient air-processed mixed-ion perovskites for high-efficiency solar cells*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. 4.

98. Schimmelpfennig, S. and B. Glaser, *One step forward toward characterization: some important material properties to distinguish biochars*. J Environ Qual, 2012. 41(4): p. 1001-13.
99. Li, Z.Q., et al., *X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon*. Carbon, 2007. 45(8): p. 1686-1695.
100. Jiang, W., et al., *Thermal analysis of the oxidation of natural graphite - effect of particle size*. Thermochimica Acta, 2000. 351.
101. Bruce, N.C. and A. García-Valenzuela, *Capacitance measurement of Gaussian random rough surfaces with planar and corrugated electrodes*. Measurement Science and Technology, 2005. 16(3): p. 669-676.
102. Shen, J., et al., *The fabrication of nanoelectrodes based on a single carbon nanotube*. Nanotechnology, 2009. 20(24): p. 245307.
103. Zhao, X., et al., *Carbon nanosheets as the electrode material in supercapacitors*. Journal of Power Sources, 2009. 194(2): p. 1208-1212.
104. Song, Z., et al., *Impact of processing temperature and composition on the formation of methylammonium lead iodide perovskites*. Am. Chem. Soc., 2015. 27: p. 4612-19.
105. Baikie, T., et al., *Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications*. J. Mat. Chem. A, 2013. 1(18): p. 5628.

ANEXOS

A. Ficha técnica de la pasta de TiO₂



SAFETY DATA SHEET according to 1907/2006/EC, Article 31

Page 1/6

30NRD Titania Paste

Revision 2
Revision date 2017-07-06

SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking	
1.1. Product identifier	
Product name	30NRD Titania Paste
Other means of identification	Dispersive Titania Paste
1.2. Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against	
Product Use	[SU3] Industrial uses: Uses of substances as such or in preparations at industrial sites; [SU24] Scientific research and development; [PC21] Laboratory chemicals;
1.3. Details of the supplier of the safety data sheet	
Company	Greatcell Solar Materials Pty Ltd
Address	28 Faunce Street Queanbeyan NSW 2620 Australia
Web	www.greatcellsolar.com
Telephone	+61 2 6299 1592 (AEST)
Fax	+61 2 6299 1698
Email	information@greatcellsolar.com
1.4. Emergency telephone number	
Emergency telephone number	+61 2 6299 1592 (AEST) 9.00 am - 5.00 pm Mon - Fri
SECTION 2: Hazards identification	
2.1. Classification of the substance or mixture	
2.1.1. Classification - 1999/45/EC	Xi; R36/37/38 Symbols: Xi: Irritant.
Main hazards	Irritating to eyes, respiratory system and skin.
2.1.2. Classification - EC 1272/2008	Skin Irrit. 2: H315; STOT SE 3: H335;
2.2. Label elements	
Hazard pictograms	
Signal Word	Warning
Hazard Statement	Skin Irrit. 2: H315 - Causes skin irritation. STOT SE 3: H335 - May cause respiratory irritation.
Precautionary Statement: Prevention	P261 - Avoid breathing dust/fume/gas/mist/vapours/spray. P264 - Wash thoroughly after handling. P271 - Use only outdoors or in a well-ventilated area. P280 - Wear protective gloves/protective clothing/eye protection/face protection.

30NRD Titania Paste

Revision 2
Revision date 2017-07-06

2.2. Label elements

Precautionary Statement: Response	P302+P352 - IF ON SKIN: Wash with plenty of soap and water. P304+P340 - IF INHALED: Remove person to fresh air and keep comfortable for breathing. P312 - Call a POISON CENTER/doctor/physician if you feel unwell. P321 - Specific treatment (see supplemental first aid instructions on this label). P332+P313 - If skin irritation occurs: Get medical advice/attention.
Precautionary Statement: Storage	P403+P233 - Store in a well-ventilated place. Keep container tightly closed. P405 - Store locked up.
Precautionary Statement: Disposal	P501 - Dispose of contents/container to an approved waste disposal plant

2.3. Other hazards

Other hazards	None.
---------------	-------

SECTION 3: Composition/information on ingredients

3.2. Mixtures

67/548/EEC / 1999/45/EC

Chemical Name	Index No.	CAS No.	EC No.	REACH Registration Number	Conc. (%w/w)	Classification	M-factor.
Terpineol		98-56-6	202-680-6		60 - 60% Xi; R36/37/38		
Titanium Dioxide		13463-67-7	236-675-6		10 - 20%		

EC 1272/2008

Chemical Name	Index No.	CAS No.	EC No.	REACH Registration Number	Conc. (%w/w)	Classification	M-factor.
Terpineol		98-56-6	202-680-6		60 - 60%	Skin Irrit. 2: H315; STOT SE 3: H336;	
Titanium Dioxide		13463-67-7	236-675-6		10 - 20%		
2-(2-BUTOXYETHOXY) ETHYL ACETATE		124-17-4	204-685-9		10 - 20%		
Ethyl Cellulose		9004-67-3			1 - 10%		
4-Hydroxybenzoic acid		99-96-7	202-804-9		0 - 0.6%	Skin Irrit. 2: H315; Eye Irrit. 2: H319; STOT SE 3: H336;	

SECTION 4: First aid measures

4.1. Description of first aid measures

Inhalation	Move the exposed person to fresh air. Seek medical attention.
Eye contact	Rinse immediately with plenty of water for 15 minutes holding the eyelids open. Seek medical attention if irritation or symptoms persist.
Skin contact	Wash off immediately with plenty of soap and water. Remove contaminated clothing. Seek medical attention if irritation or symptoms persist.
Ingestion	Seek medical attention if irritation or symptoms persist. DO NOT INDUCE VOMITING. Never give anything by mouth to an unconscious person.

4.2. Most important symptoms and effects, both acute and delayed

Inhalation	Irritating to respiratory system. Inhalation may cause coughing, tightness of the chest and irritation of the respiratory system.
Eye contact	Irritating to eyes.
Skin contact	Irritating to skin.
Ingestion	Ingestion may cause nausea and vomiting.

4.3. Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

Inhalation	No data is available on this product.
Eye contact	No data is available on this product.
Skin contact	No data is available on this product.

30NRD Titania Paste

Revision 2
Revision date 2017-07-06**4.3. Indication of any immediate medical attention and special treatment needed**

Ingestion	No data is available on this product.
-----------	---------------------------------------

SECTION 5: Firefighting measures**5.1. Extinguishing media**

	Water spray. Alcohol resistant foam. Carbon dioxide (CO ₂). Dry chemical.
--	---

5.2. Special hazards arising from the substance or mixture

	Carbon oxides.
--	----------------

5.3. Advice for firefighters

	Wear suitable respiratory equipment when necessary.
--	---

SECTION 6: Accidental release measures**6.1. Personal precautions, protective equipment and emergency procedures**

	Avoid breathing dust/fume/gas/mist/vapours/spray. Ensure adequate ventilation of the working area. Wear suitable protective equipment. Evacuate personnel to a safe area.
--	---

6.2. Environmental precautions

	Do not allow product to enter drains. Prevent further spillage if safe.
--	---

6.3. Methods and material for containment and cleaning up

	Absorb with inert, absorbent material. Sweep up. Transfer to suitable, labelled containers for disposal. Clean spillage area thoroughly with plenty of water.
--	---

6.4. Reference to other sections

	For disposal see section 13.
--	------------------------------

SECTION 7: Handling and storage**7.1. Precautions for safe handling**

	Avoid contact with eyes and skin. Ensure adequate ventilation of the working area. Adopt best Manual Handling considerations when handling, carrying and dispensing.
--	--

7.2. Conditions for safe storage, including any incompatibilities

	Keep container tightly closed and in a well-ventilated place. Keep in a cool place away from light.
--	--

7.3. Specific end use(s)

	Research development and manufacture of dye sensitised solar cells.
--	---

SECTION 8: Exposure controls/personal protection**8.1. Control parameters**

	No data is available on this product.
--	---------------------------------------

8.1.1. Exposure Limit Values


Titanium Dioxide	WEL 8-hr limit ppm: -	WEL 8-hr limit mg/m ³ : -
	WEL 15 min limit ppm: -	WEL 15 min limit mg/m ³ : -
	WEL 8-hr limit mg/m ³ total inhalable dust: 10	WEL 15 min limit mg/m ³ total inhalable dust: -
	WEL 8-hr limit mg/m ³ total respirable dust: 4	WEL 15 min limit mg/m ³ total respirable dust: -

8.2. Exposure controls

30NRD Titania Paste

Revision 2
Revision date 2017-07-06

8.2. Exposure controls

	
8.2.1. Appropriate engineering controls	Ensure adequate ventilation of the working area. Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practice.
8.2.2. Individual protection measures	Wear chemical protective clothing.
Eye / face protection	Approved safety goggles.
Skin protection - Handprotection	Chemical resistant gloves (PVC).
Respiratory protection	Wear suitable respiratory equipment when necessary.

SECTION 9: Physical and chemical properties

9.1. Information on basic physical and chemical properties

Appearance	Paste
Colour	Off white
Odour	Characteristic
Miscible in	Alcohol
Partition coefficient	No data available
Autoignition temperature	No data available
Viscosity	No data available
Explosive properties	No data available
Oxidising properties	No data available
pH	No data available
Melting point	No data available
Freezing Point	No data available
Evaporation rate	No data available
Flammability (solid, gas)	No data available
Vapour pressure	No data available
Vapour density	No data available
Relative density	No data available
Water solubility	No data available
Fat Solubility	No data available
Initial boiling point	> 214 °C
Flash point	≥ 90 °C

9.2. Other information

Conductivity	No data available
Surface tension	No data available
Benzene Content	No data available
Lead content	No data available
VOC (Volatile organic compounds)	No data available
Gas group	Not applicable.

SECTION 10: Stability and reactivity

10.1. Reactivity

	Stable under normal conditions.
--	---------------------------------

10.2. Chemical stability

30NRD Titania Paste

Revision 2
Revision date 2017-07-06

10.2. Chemical stability	
	Stable under normal conditions.
10.3. Possibility of hazardous reactions	
	No data is available on this product.
10.4. Conditions to avoid	
	Keep away from heat.
10.5. Incompatible materials	
	Strong oxidising agents. Strong reducing agents.
10.6. Hazardous decomposition products	
	No data is available on this product. In the event of fire: see section 5.
SECTION 11: Toxicological information	
11.1. Information on toxicological effects	
	No data is available on this product.
SECTION 12: Ecological information	
12.1. Toxicity	
	No data available
12.2. Persistence and degradability	
	No data available.
12.3. Bioaccumulative potential	
	No data available.
Partition coefficient	
	30NRD Titania Paste No data available
12.4. Mobility in soil	
	No data available.
12.5. Results of PBT and vPvB assessment	
	No data available.
12.6. Other adverse effects	
	No data available.
SECTION 13: Disposal considerations	
13.1. Waste treatment methods	
	Contact a licensed waste disposal company.
General information	
	Dispose of in compliance with all local and national regulations.
SECTION 14: Transport information	
14.1. UN number	
	The product is not classified as dangerous for carriage.
14.2. UN proper shipping name	
	The product is not classified as dangerous for carriage.

30NRD Titania Paste

Revision 2
Revision date 2017-07-06

14.3. Transport hazard class(es)	
	The product is not classified as dangerous for carriage.
14.4. Packing group	
	The product is not classified as dangerous for carriage.
14.5. Environmental hazards	
	The product is not classified as dangerous for carriage.
14.6. Special precautions for user	
	The product is not classified as dangerous for carriage.
14.7. Transport in bulk according to Annex II of MARPOL 73/78 and the IBC Code	
	The product is not classified as dangerous for carriage.
Further information	
	The product is not classified as dangerous for carriage.

SECTION 15: Regulatory information

15.1. Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture	
Regulations	<p>No data available.</p> <p>COMMISSION REGULATION (EU) No 453/2010 of 20 May 2010 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC.</p> <p>REGULATION (EC) No 1907/2006 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC.</p>

15.2. Chemical safety assessment	
	No data available.

SECTION 16: Other information

Other information	
Revision	This document differs from the previous version in the following areas: 1 - Product Use. 2 - Precautionary Statement: Response. 2 - Precautionary Statement: Storage.
Text of risk phrases in Section 3	R36/37/38 - Irritating to eyes, respiratory system and skin.
Text of Hazard Statements in Section 3	Skin Irrit. 2: H315 - Causes skin irritation. STOT SE 3: H335 - May cause respiratory irritation. Eye Irrit. 2: H319 - Causes serious eye irritation.

Further information	
	The information supplied in this Safety Data Sheet is designed only as guidance for the safe use, storage and handling of the product. This information is correct to the best of our knowledge and belief at the date of publication however no guarantee is made to its accuracy. This information relates only to the specific material designated and may not be valid for such material used in combination with any other materials or in any other process.

B. Ficha técnica de la pasta de ZrO₂



Page 1

Safety data sheet according to 1907/2006/EC, Article 31

Printing date 09.06.2015



Version number 1

Revision: 09.06.2015

1 Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

- Product identifier
- Trade name: **Zr-Nanoxide ZT/SP**
- Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against
No further relevant information available.
- Application of the substance / the preparation : Preparation
- Details of the supplier of the safety data sheet
- Manufacturer/Supplier:
SOLARONIX SA
Rue de l'Ouriette 129, CH-1170 Aubonne, Switzerland
info@solaronix.com
T +41 21 821 22 80
www.solaronix.com
F +41 21 821 22 89
info@solaronix.com
- Emergency telephone number:
France (ORFILA 24h/24) - Tel : +33 (0)1 45 42 59 59
Ireland - Tel : 00 353 1 8092568 - 00 353 1 8379964 (24h/24)
EU Tel : 112

2 Hazards identification

- Classification of the substance or mixture
- Classification according to Regulation (EC) No 1272/2008 :
 GHS07
Skin Irrit. 2 H315 Causes skin irritation.
- Classification according to Directive 67/548/EEC or Directive 1999/45/EC : Not applicable.
- Information concerning particular hazards for human and environment:
The product has to be labelled in the latest valid version according to the calculation procedure of the "General Classification guideline for preparations of the EU".
- Classification system:
The classification is according to the latest editions of the EU-lists, and extended by company and literature data.
- Label elements
- Labelling according to Regulation (EC) No 1272/2008
The product is classified and labelled according to the CLP regulation.
- Hazard pictograms
 GHS07
- Signal word Warning
- Hazard statements
H315 Causes skin irritation.
- Precautionary statements
P280 Wear protective gloves/protective clothing/eye protection/face protection.
P264 Wash thoroughly after handling.

(Contd. on page 2)

Safety data sheet
according to 1907/2006/EC, Article 31

Printing date 09.06.2015

Version number 1

Revision: 09.06.2015

Trade name: **Zr-Nanoxide ZT/SP**

(Contd. of page 1)

- P321 Specific treatment (see on this label).
- P362 Take off contaminated clothing and wash before reuse.
- P332+P313 If skin irritation occurs: Get medical advice/attention.
- P302+P352 IF ON SKIN: Wash with plenty of soap and water.

- **Other hazards**
- **Results of PBT and vPvB assessment**
- **PBT:** Not applicable.
- **vPvB:** Not applicable.

3 Composition/information on ingredients

- **Chemical characterization:** Mixtures
- **Description:** Mixture: consisting of the following components.

- **Dangerous components:**

8000-41-7	terpineol (isomers mixture)	 Xi R38  Skin Irrit. 2, H315	10-25%
-----------	-----------------------------	---	--------

- **Additional information:** For the wording of the listed risk phrases, refer to section 16.

4 First aid measures

- **Description of first aid measures**
- **After excessive inhalation:** Supply fresh air; consult a doctor in case of complaints.
- **After skin contact:** Generally the product does not irritate the skin.
- **After eye contact:** Rinse opened eye for several minutes under running water.
- **After swallowing:** If symptoms persist consult a doctor.
- **Information for doctor:**
- **Most important symptoms and effects, both acute and delayed :**
No further relevant information available.
- **Indication of any immediate medical attention and special treatment needed :**
No further relevant information available.

5 Firefighting measures

- **Suitable extinguishing agents:**
CO₂, powder or water spray. Fight larger fires with water spray or alcohol resistant foam.
- **Special hazards arising from the substance or mixture :**
No further relevant information available.
- **Advice for firefighters**
- **Protective equipment:** No special measures required.

6 Accidental release measures

- **Personal precautions, protective equipment and emergency procedures :** Not required.
- **Environmental precautions:** Do not allow to enter sewers/ surface or ground water.
- **Methods and material for containment and cleaning up:**
Absorb with liquid-binding material (sand, diatomite, acid binders, universal binders, sawdust).
- **Reference to other sections :**
See Section 7 for information on safe handling.
See Section 8 for information on personal protective equipment.

(Contd. on page 3)

Safety data sheet
according to 1907/2006/EC, Article 31

Printing date 09.06.2015

Version number 1

Revision: 09.06.2015

Trade name: Zr-Nanoxide ZT/SP

See Section 13 for disposal information.

(Contd. of page 2)

7 Handling and storage

- **Handling:**
- **Precautions for safe handling :** No special precautions are necessary if used correctly.
- **Information about fire - and explosion protection:** No special measures required.
- **Conditions for safe storage, including any incompatibilities**
- **Storage:**
- **Requirements to be met by storerooms and receptacles:** No special requirements.
- **Information about storage in one common storage facility:** Not required.
- **Further information about storage conditions:** None.
- **Specific end use(s) :** No further relevant information available.

8 Exposure controls/personal protection

- **Additional information about design of technical facilities:** No further data; see section 7.
- **Control parameters**

 · **Ingredients with limit values that require monitoring at the workplace:**
1314-23-4 zirconium dioxide (50-100%)

WEL (Great Britain)	Short-term value: 10 mg/m ³ Long-term value: 5 mg/m ³ as Zr
MAK (Switzerland)	Long-term value: 5e mg/m ³ als Zr berechnet

- **Additional information:**
As a basis for the production of this document, the most current valid lists were used.
- **Exposure controls**
- **Personal protective equipment:**
- **General protective and hygienic measures:** Wash hands before breaks and at the end of work.
- **Respiratory protection:** Not required.
- **Protection of hands:**
The glove material has to be impermeable and resistant to the product/ the substance/ the preparation.
- **Gloves material :**
The selection of suitable gloves does not only depend on the material, but also on further marks of quality which may vary from manufacturer to manufacturer. As the product is a preparation of several substances, the resistance of the glove material can not be calculated in advance and has therefore to be checked before use.
- **Eye protection:** Goggles recommended during refilling

(Contd. on page 4)

Safety data sheet
according to 1907/2006/EC, Article 31

Printing date 09.06.2015

Version number 1

Revision: 09.06.2015

Trade name: **Zr-Nanoxide ZT/SP**

(Contd. of page 3)

9 Physical and chemical properties

· Information on basic physical and chemical properties	
· General Information	
· Appearance:	
Form:	Liquid
Colour:	According to product specification
· Odour:	Characteristic
· Odour threshold:	Not determined.
· pH-value:	Not determined.
· Change in condition	
Melting point/Melting range:	Undetermined.
Boiling point/Boiling range:	Undetermined.
· Flash point:	Not applicable.
· Flammability (solid, gaseous):	Not applicable.
· Ignition temperature:	Not applicable.
· Decomposition temperature:	Not determined.
· Self-igniting:	Product is not self igniting.
· Danger of explosion:	Product does not present an explosion hazard.
· Explosion limits:	
Lower:	Not determined.
Upper:	Not determined.
· Vapour pressure:	Not determined.
· Density:	Not determined.
· Relative density :	Not determined.
· Vapour density :	Not determined.
· Evaporation rate :	Not determined.
· Solubility in / Miscibility with water:	
	Not miscible or difficult to mix.
· Segregation coefficient (n-octanol/water):	
	Not determined.
· Viscosity:	
Dynamic:	Not determined.
Kinematic:	Not determined.
· Solvent content:	
VOC (EC)	0.00 %
· Other information :	No further relevant information available.

10 Stability and reactivity

- Reactivity
- Chemical stability
- Thermal decomposition / conditions to be avoided:
No decomposition if used according to specifications.
- Possibility of hazardous reactions : No dangerous reactions known.

(Contd. on page 5)

Safety data sheet
according to 1907/2006/EC, Article 31

Printing date 09.06.2015

Version number 1

Revision: 09.06.2015

Trade name: Zr-Nanoxide ZT/SP

(Contd. of page 4)

- **Conditions to avoid** : No further relevant information available.
- **Incompatible materials**: No further relevant information available.
- **Hazardous decomposition products**: No dangerous decomposition products known.

11 Toxicological information

- **Information on toxicological effects**
- **Acute toxicity**:
- **Primary irritant effect**:
- **On the skin**: No irritant effect.
- **On the eyes**: No irritant effect.
- **Sensitization**: No sensitizing effects known.

12 Ecological information

- **Toxicity**
- **Aquatic toxicity**: No further relevant information available.
- **Persistence and degradability** : No further relevant information available.
- **Behaviour in environmental systems**:
- **Bioaccumulative potential** : No further relevant information available.
- **Mobility in soil** : No further relevant information available.
- **Additional ecological information**:
- **General notes**:
Water hazard class 2 (German Regulation) (Self-assessment): hazardous for water



Do not allow product to reach ground water, water course or sewage system.

- Danger to drinking water if even small quantities leak into the ground.
- **Results of PBT and vPvB assessment**
- **PBT**: Not applicable.
- **vPvB**: Not applicable.
- **Other adverse effects** : No further relevant information available.

13 Disposal considerations

- **Waste treatment methods**
- **Recommendation** :
Must not be disposed of together with household garbage. Do not allow product to reach sewage system.
- **Uncleaned packaging**:
- **Recommendation**: Disposal must be made according to official regulations.

14 Transport information

- **UN-Number**
- **ADR, ADN, IMDG, IATA** Not classified as hazardous for transport

(Contd. on page 6)

Safety data sheet
according to 1907/2006/EC, Article 31

Printing date 09.06.2015

Version number 1

Revision: 09.06.2015

Trade name: Zr-Nanoxide ZT/SP

(Contd. of page 5)

· UN proper shipping name · ADR, ADN, IMDG, IATA	Not classified as hazardous for transport
· Transport hazard class(es) · ADR, ADN, IMDG, IATA · Class	Not classified as hazardous for transport
· Packing group · ADR, IMDG, IATA	Not classified as hazardous for transport
· Environmental hazards: · Marine pollutant:	No
· Special precautions for user	Not applicable.
· Transport in bulk according to Annex II of MARPOL73/78 and the IBC Code	Not applicable.
· UN "Model Regulation":	-

15 Regulatory information

- **Chemical safety assessment:** A Chemical Safety Assessment has not been carried out.

16 Other information

This information is based on our present knowledge. However, this shall not constitute a guarantee for any specific product features and shall not establish a legally valid contractual relationship.

· **Relevant phrases**

H315 Causes skin irritation.

R38 Irritating to skin.

· **Abbreviations and acronyms:**

ADR: Accord européen sur le transport des marchandises dangereuses par Route (European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road)

IMDG: International Maritime Code for Dangerous Goods

IATA: International Air Transport Association

GHS: Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals

VOC: Volatile Organic Compounds (USA, EU)

68

C. Ficha técnica de la pasta de carbono

SunChemical[®]

a member of the DIC group



Gwent Electronic Materials Ltd.
Monmouth House, Mamhilad Park
Pontypool, Torfaen, NP4 0HZ.
United Kingdom
+44 1495 750505
GBPP-Sales@sunchemical.com

PRODUCT INFORMATION SHEET

C2130814D2

Carbon Paste

PRODUCT DESCRIPTION

This product is a Carbon paste. It is designed as a screen printable conductive paste for use in a variety of applications.

Product Benefits

This is a highly conductive Carbon Paste which also gives a tough, physically resistant printed film, good flexibility and adhesion. This paste gives good impedance results with a working range of 100kHz to 500Hz.

PROCESSING

Screen Printing Equipment

Semi-Automatic, manual

Ink Screen Life

>3 hours

Screen Types

The paste is suitable for use with polyester or stainless steel meshes in the range of 156 to 230 tpi

Typical Drying Conditions

Dry at 130°C for 30 minutes in a box oven.

Jet drying, infra-red, high speed and reel-to-reel equipment can be used successfully

Clean Up Solvent

Ethoxy Propanol

Substrate

Polyester, PVC or Ceramic

Storage

The product should be kept sealed, in its container, and stored at room temperature (20°C)

Shelf Life

In a sealed container, stored correctly, the shelf life is minimum 6 months from despatch.

PHYSICAL PROPERTIES

Solids Content at 130°C, 60 minutes	34.0-38.0%
Viscosity Haake RS1 C20/2° TiL at 230 sec ⁻¹ at 25°C.	5.5 - 10.0 Pas
Coverage Printed through 230 stainless steel mesh with 13 micron emulsion	1g of paste will cover approximately 400 sq cm.
Sheet Resistivity Printed through 230 stainless steel mesh with 13 micron emulsion	< 10 ohms/sq normalised to 25µm
Cured Thickness Printed through a 230 stainless steel mesh with 13 micron emulsion	Typical 15 microns
Impedance Results Printed using GEM Design with a print thickness of 15 µm	Working Range: 100kHz - 500Hz 6144 RctΩ at 2947Hz Cured @ 130°C 1529 RctΩ at 2330Hz Cured @ 60°C

SAFETY AND HANDLING

These pastes are intended for industrial use by trained personnel. It is important for workers to avoid overexposure to chemicals contained in these products.

Read the Material Safety Data Sheet (MSDS) and product labels before using the products.

Keep product container closed when not in use to prevent solvent evaporation and spilling hazard

Issued by Gwent Group Nov 2018
Issue 10