

Estrategia para el mejoramiento del desempeño de celdas solares de perovskita basadas en carbono mesoporoso: Optimización de la capa transportadora de huecos.

Sarah Ramos-Reyes*, David Meneses-Rodríguez, Gerko Oskam

Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV-IPN, Antigua Carretera a Progreso km 6, Mérida, Yucatán 97310, México.

Fecha de recepción: 28 de noviembre de 2022 - Fecha de aceptación: 28 de septiembre de 2023

Resumen

Las celdas solares de perovskita basadas en carbono mesoporoso han despertado gran interés en los últimos años, por contar con un proceso sencillo de fabricación, bajo costo y tener el potencial para ser escalables. En este trabajo se estudió el efecto del espesor de la capa de carbono mesoporoso en celdas solares de perovskita fabricadas por la técnica de serigrafía.

Se analizaron los espesores obtenidos de tres pastas de carbono mesoporoso: pasta comercial Gwent Group (C2150317D3), pasta fabricada a partir de black carbon y grafito Nanografi (Turquía), y pasta comercial Solaronix (Elcocarb B/SP).

Se caracterizaron las celdas morfológicamente por microscopía electrónica de barrido (SEM), se analizó la composición elemental y la infiltración de la perovskita por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) y se caracterizaron eléctricamente las capas para correlacionar la conductividad con los diferentes espesores.

Los mejores resultados se presentaron para las pastas comerciales en aquellas capas con espesores de 10 μm y 28.9 μm , con los que se obtuvieron eficiencias alrededor del 2%, factores de llenado (FF) de 0.20-0.25, densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) mayor a 11 mA/cm^2 y voltaje de circuito abierto (V_{oc}) mayor a 0.90 V.

Palabras claves: Celdas solares de perovskita, carbono mesoporoso, técnica de serigrafía.

Strategy for improving the performance of perovskite solar cells based on mesoporous carbon: Optimization of the hole transporting layer.

Abstract

Mesoporous carbon-based perovskite solar cells have gotten great interest in recent years due to their simple manufacturing process, low cost, and potential for scalability. In this work, the effect

*sarah.ramos@cinvestav.mx

of the thickness of the mesoporous carbon layer on perovskite solar cells fabricated by screen printing was studied.

The thicknesses were analyzed for three mesoporous carbon pastes: commercial paste Gwent Group (C2150317D3), paste made from black carbon and graphite Nanografi (Turkey), and commercial paste Solaronix (Elcocarb B/SP).

The solar cells were morphologically characterized by scanning electron microscopy (SEM), elemental composition and perovskite infiltration were analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and the layers were electrically characterized to correlate conductivity with thicknesses.

The best results were obtained for the commercial pastes in layers with thicknesses of 10 μm and 28.9 μm , with efficiencies around 2%, fill factor (FF) of 0.20-0.25, short-circuit current density (J_{sc}) greater than 11 mA/cm^2 and open circuit voltage (V_{oc}) greater than 0.90 V.

Keywords: Perovskite solar cells, mesoporous carbon, screen-printing technique.

Introducción

La fotovoltaica se ha consolidado como una fuente de energía eléctrica adecuada mediante la conversión de la radiación solar en electricidad para el cumplimiento del creciente consumo mundial de energía con un menor impacto en el medio ambiente. El mercado actual de las celdas solares está dominado por el silicio cristalino, sin embargo, aún presenta restricciones debido al costo de producción de electricidad y sus complejos procesos de fabricación; esto ha impulsado a las tecnologías fotovoltaicas emergentes, como las celdas basadas en perovskitas, celdas de puntos cuánticos y celdas solares sensibilizadas por tinte (Ku et al., 2013; Moore y Wei, 2021).

Las perovskitas son un material abundante en la Tierra con estructura general ABX_3 , donde A es un catión orgánico, B un ion metálico divalente y X un haluro (Cl^- , Br^- , I^-), estas poseen propiedades optoelectrónicas y se han

implementado con éxito en diodos emisores de luz, sensores y dispositivos fotovoltaicos (Burgués-Ceballos et al., 2017).

En los últimos años las celdas solares de perovskita han atraído la atención de los investigadores debido a las propiedades que presentan, entre las que destacan, eficiencia de conversión de energía mayor a un 20%, que es cercana a la de los dispositivos de silicio cristalino disponibles en el mercado, exhiben una excelente movilidad de portadores, altos coeficientes de absorción, y son aptos para ser fabricados a bajo costo (Ibrahim et al., 2022; Worsley et al., 2021). Las celdas solares de perovskita pueden encontrarse en dos configuraciones; planares y mesoporosas, y en cuanto a su arquitectura, consiste para ambos casos en un material que funciona como transportador de electrones (ETL), un material absorbedor (perovskita), un material conductor de huecos (HTL) y el contraelectrodo (generalmente Au o Ag).

Existen celdas solares basadas en carbono mesoporoso cuyo proceso de fabricación es más sencillo que el de las celdas solares de perovskita en configuración n-i-p o p-i-n. El proceso de fabricación de este tipo de arquitectura involucra el uso de la técnica de serigrafía, infiltración de una solución de perovskita y su subsecuente cristalización. Entre las ventajas de estas celdas se tiene: bajo costo, cuentan con buena conductividad eléctrica y térmica, presentan alta resistencia mecánica y buena estabilidad química, todo esto indica que el carbono es una potencial opción para su producción (González et al., 2022; Ku et al., 2013).

La arquitectura estándar de una celda solar de perovskita basada en carbono mesoporoso consta de tres capas sobre un electrodo transparente (FTO), las cuales consisten en titania (TiO_2) compacta que sirve como capa de bloqueo, titania mesoporosa que se encarga del transporte de electrones, una capa intermedia aislante mesoporosa de zirconia (ZrO_2) que funciona como capa aislante y debe ser lo suficientemente gruesa para evitar cortocircuitos y a la vez delgada para permitir la penetración de la perovskita hasta la capa de titania, y finalmente una capa superior conductora de carbono mesoporoso (Raminafshar et al., 2018).

El carbono juega dos papeles fundamentales en estas celdas, el primero es como contraelectrodo que ayuda a construir el circuito completo, mientras que el segundo es como capa de extracción de carga que ayuda a eliminar huecos fotogenerados, esto debido a que su nivel de energía está ubicado convenientemente para absorber los huecos de

los materiales de perovskita. Por lo tanto, existe una estrecha relación entre el rendimiento del dispositivo y la capacidad de extracción de carga de la capa de carbono (Li et al., 2018; Raminafshar et al., 2018).

Para formular una pasta de carbono es importante el tamaño de partícula, la relación superficie/volumen del grafito y la elección de los solventes, todo esto tiene un impacto directo en la porosidad, viscosidad y la conductividad del electrodo resultante (González et al., 2022; Kajal et al., 2021).

Metodología

Las celdas solares fueron fabricadas sobre sustratos de vidrio Tec 15 de dimensiones 2.5 cm x 2.5 cm con un depósito de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), se les realizó un grabado con láser a 7 mm. La capa compacta de TiO_2 se depositó mediante spray pirólisis a partir de una solución de titanio (IV)-bis(acetilacetato) diisopropóxido diluido en isopropanol 10% en peso, haciendo uso de un aerógrafo sobre una placa de calentamiento a 400°C y dejando reposar por 30 minutos a 500°C.

Con la técnica de serigrafía se depositó pasta de TiO_2 (30NR-D, GreatCell Solar) diluida 1:1 en peso con terpineol (Sigma-Aldrich), posteriormente se depositó la capa de ZrO_2 (Solaronix) y finalmente el carbono (Gwent Group C2150317D3, Nanografi BC/G, normal y diluida con terpineol y Solaronix Elcocarb B/SP diluida). Durante el proceso de fabricación, entre la impresión de cada una de las capas, se realizó un tratamiento térmico comenzando con parrilla de calentamiento a 120°C por 30 minutos, seguido de un secado en mufla a 400°C - 550°C.

Se obtuvo la configuración vidrio/FTO/TiO₂-c/TiO₂-mp/ZrO₂-mp/carbono-mp. Las celdas fueron infiltradas con una solución de CH₃NH₃I (1.1 M), PbI₂ (1.1 M) y 5-AVAI (0.033 M) diluidos en γ -valerolactona, ya infiltradas, se colocaron en un horno de secado a 50°C por 3 horas para evaporar los solventes y conversión de la perovskita.

Finalmente se aplicó pintura de plata en los bordes de la celda para mejorar su conductividad al momento de realizar la caracterización fotoeléctrica, se obtuvieron

curvas I-V para medir la eficiencia de conversión de fotones en electricidad, haciendo uso de un simulador solar a 1 sol con una máscara de 0.49 cm², los datos obtenidos de corriente en un rango de voltaje de -0.2 mV a 1.1 V permiten calcular la eficiencia de la celda, su densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y factor de llenado (FF). Las curvas I-V fueron graficadas mediante el software OriginPro 9.1. El proceso completo de armado se presenta en la Figura 1.

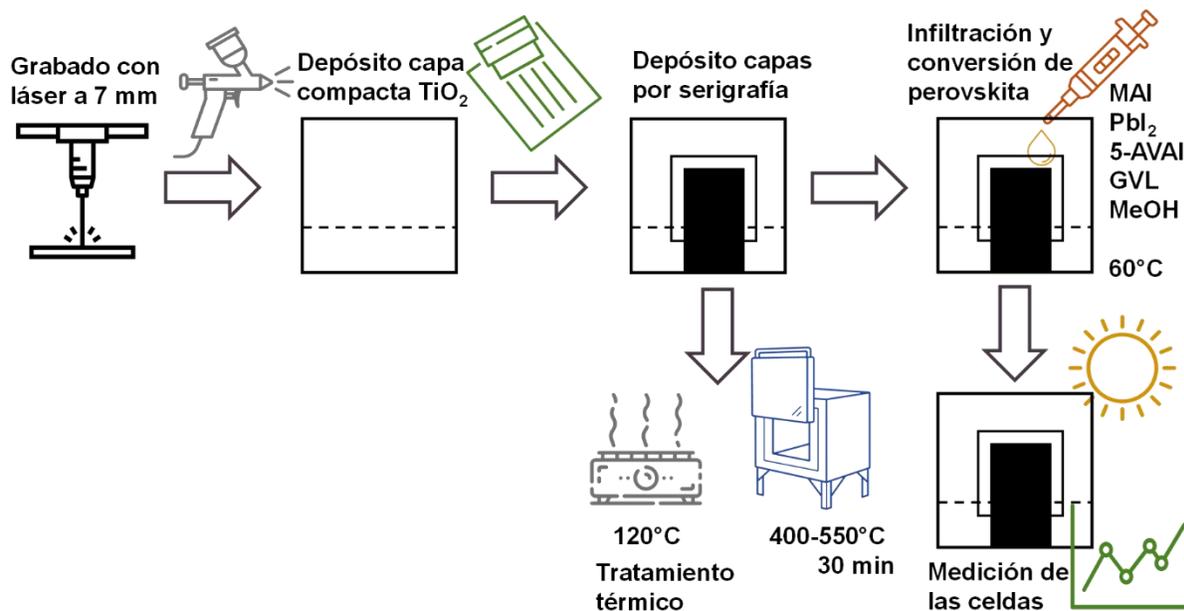


Figura 1. Procedimiento de armado de una celda de perovskita mesoporosa.

Se caracterizó la morfología de los componentes de la celda por microscopía electrónica de barrido (SEM), se analizó la composición elemental de los materiales presentes en esta, así como la infiltración realizada por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) y se midió la

resistencia y conductividad de las capas de carbono mesoporoso por el método de cuatro puntas.

Resultados y Discusión

El espesor de la capa de carbono mesoporoso es un parámetro importante para un correcto

funcionamiento. Por lo tanto, se realizaron pruebas de espesor depositando de 1-3 capas de cada pasta (Gwent Group, Nanografi y Solaronix) con el fin de encontrar la composición óptima.

Los dispositivos se caracterizaron analizando sus características corriente-voltaje, la Figura 2 presenta algunos de los gráficos obtenidos, mientras que en la Tabla 1 se muestran los datos fotovoltaicos extraídos de las mejores celdas.

Tabla 1. Resumen de los parámetros de una celda de perovskita para distintas pastas de carbono.

Carbono	Capas	Espesor medio (μm)	Conductividad (S/cm)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	Eficiencia (%)
Gwent Group	1	8.1	130.6	13.8	0.95	0.20	2.6
	2	18.8	85.7	1.7	0.93	0.24	0.4
	3	28.9	74.1	11.7	0.91	0.25	2.6
Nanografi	2	21.1	44.7	6.6	0.77	0.27	1.4
Nanografi diluida 1:1	1	6.6	122.8	4.2	0.92	0.25	0.9
	2	15.6	54.3	4.3	0.89	0.22	0.8
Solaronix diluida 1:1	2	10.9	135.9	12.6	0.89	0.21	2.4

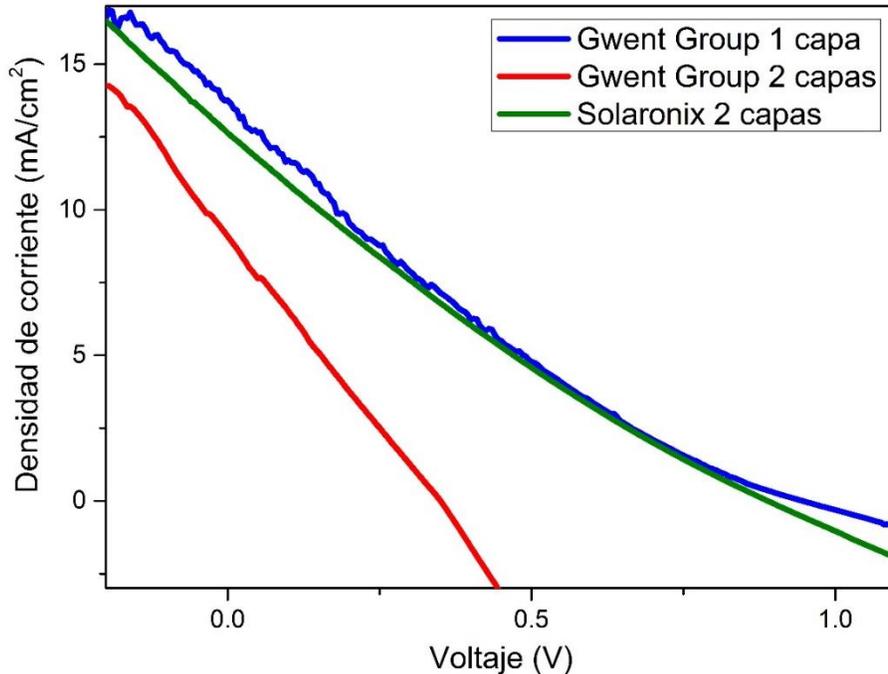


Figura 2. Curvas Corriente-Voltaje de las mejores celdas para las pastas Gwent Group para 1 y 3 capas y Solaronix diluida 1:1 con terpineol para 2 capas.

De la información presentada en las gráficas de la Figura 2 y tabla es posible observar que el parámetro de factor de llenado tiene un valor menor al ideal, que es lo más cercano posible a la unidad, y al ser este parte de la ecuación para obtener la eficiencia de una celda, resulta en una reducción del valor de ambos parámetros.

El factor limitante para lograr una alta eficiencia de las celdas de perovskita a base de carbono radica en un contacto deficiente en la interfaz carbono/perovskita, esto reduce grandemente el factor de llenado (Ibrahim et al., 2022)

Otro aspecto que influye en la eficiencia de una celda es el grosor de las capas de TiO_2 , ZrO_2 y carbono, estos se midieron por medio de microscopía electrónica de barrido. En la Tabla 1 se presentan los espesores obtenidos para las distintas pastas de carbono en la cantidad de capas depositadas, mientras que los espesores

de las primeras dos capas se muestran en la Figura 3.

Raminafshar et al. (2018) han obtenido eficiencias del 10.7% con capas de TiO_2 , ZrO_2 y carbono de $0.4 \mu\text{m}$, $1.7 \mu\text{m}$ y $25 \mu\text{m}$ de espesor respectivamente. De igual manera realizaron pruebas con espesores de carbono de $6.5 \mu\text{m}$, $15 \mu\text{m}$ y $54 \mu\text{m}$, la última prueba al ser una capa demasiado gruesa de carbono tuvo una influencia negativa en el factor de llenado. Las celdas con mejor eficiencia para este autor fueron la mencionada de $25 \mu\text{m}$ y la de espesor de $15 \mu\text{m}$, concordando esto con los resultados obtenidos en el presente trabajo para las 3 capas de pasta Gwent Group, 2 capas de pasta Nanografi y 2 capas de pasta Solaronix diluida. Kerremans et al. (2020) encontraron un espesor ideal para la capa de carbón de $10 \mu\text{m}$ y valores similares a los obtenidos en este trabajo para las primeras dos capas.

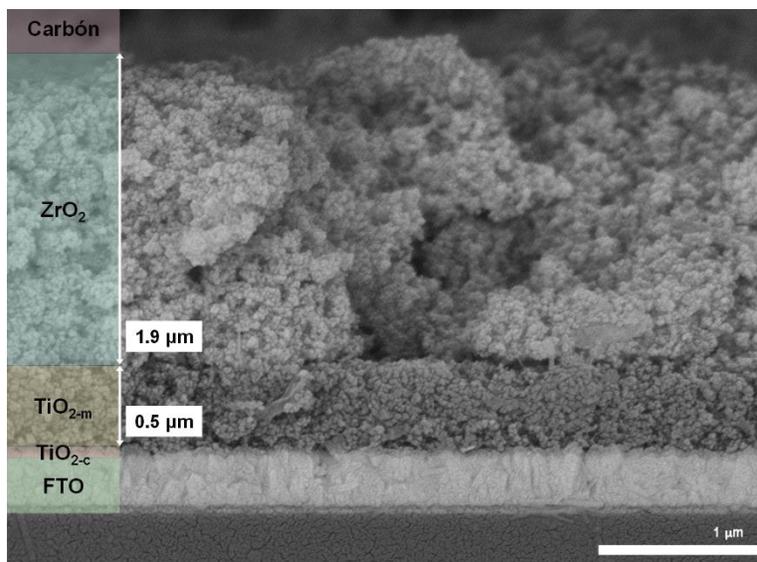


Figura 3. Imagen SEM de la composición de una celda de perovskita con carbono.

El V_{oc} varía según el espesor de la capa de zirconia mientras que el J_{sc} depende de la titania (Raminafshar et al., 2018), en este caso se tuvieron valores altos de estos parámetros, por lo que se deduce las capas de carbono contribuyeron a la baja eficiencia general de las celdas.

Se considera que el motivo principal que afectó a las capas de carbono es la falta de uniformidad en el depósito de estas. En la Figura 4 se presenta una imagen obtenida por SEM en donde se aprecia el grosor de 1 capa de pasta comercial y a pesar de tener un espesor general de $8.1 \mu\text{m}$ se puede apreciar que hay zonas de la muestra donde no es uniforme y el espesor es menor, lo que afecta la infiltración y formación de la perovskita.

La inhomogeneidad presente en la mayoría de las capas puede atribuirse a la técnica de serigrafía utilizada para el depósito, ya que a pesar de ser una técnica sencilla de aplicar y

contar con ventajas como bajos costos de producción y facilidad de escalamiento, implica una gran cantidad de parámetros que controlan el depósito, como son: la naturaleza de la pasta, el tamaño de la malla de la pantalla, la velocidad, ángulo y presión del rasero (Sarkar et al., 2015).

Otro aspecto observable en la Tabla 1 es la conductividad de las capas de carbono, la cual disminuye conforme el espesor de la película aumenta, teniendo las tres mejores celdas una conductividad alrededor de 100 S/cm . Una baja conductividad del carbono aumenta la resistencia en serie integral y conduce entonces a una pérdida del factor de llenado y de J_{sc} (Zhang et al., 2022). Sin embargo, este no es el caso para las celdas medidas ya que cumplen con la condición de conductividad alta y esto a la vez da un valor de resistencia de hoja que disminuye conforme aumenta el espesor, todo esto confirma el hecho de que el depósito fue el factor decisivo.

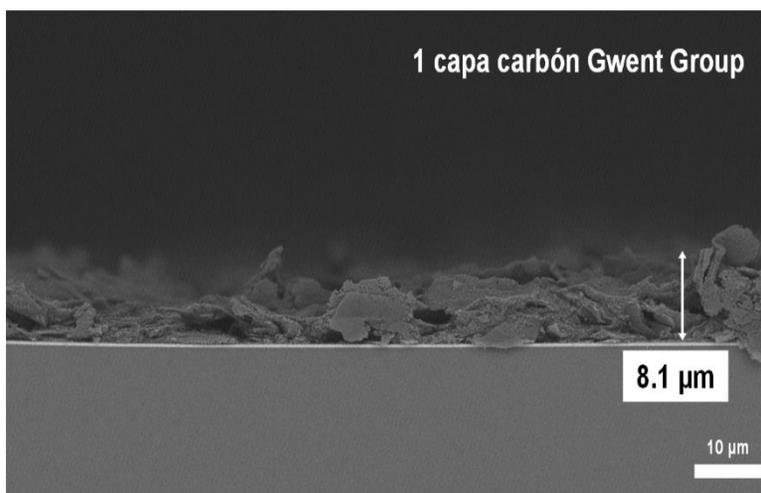


Figura 4. Imagen SEM de 1 capa de carbono comercial Gwent Group.

De la caracterización por EDS es posible identificar que la infiltración de la solución de

perovskita no se llevó a cabo de manera uniforme debido a las variaciones detectadas

en los espesores de las capas de carbono. En la Figura 5 se observa que el plomo y yodo, los principales elementos en la perovskita utilizada, se encuentran principalmente presentes en las capas inferiores de la celda y en una menor cantidad en la capa de carbono

pasta Nanografi, el plomo y yodo no recorrieron todas las capas de la celda de la forma esperada debido a las variaciones en el espesor del carbono, lo cual impidió una correcta infiltración.

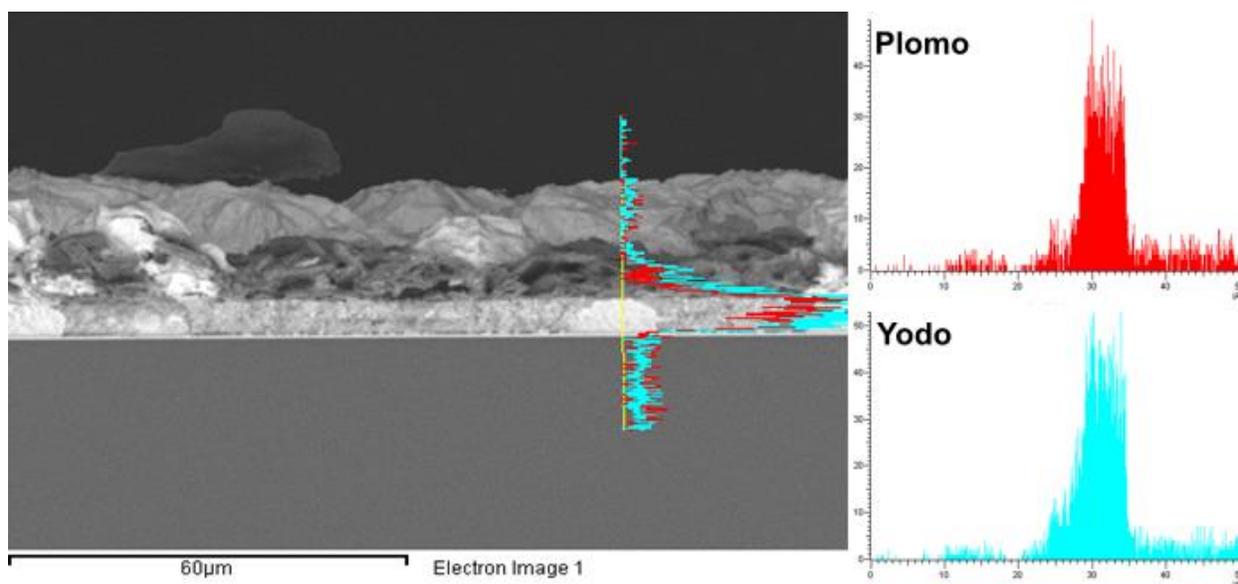


Figura 5. Análisis por EDS celda infiltrada con 1 capa de carbono Nanografi en un punto de la celda.

Conclusiones

Se encontró que las pastas de carbón comercial Solaronix y Gwent Group presentaron los mejores resultados con espesores de la capa de carbono alrededor de los 10 μm y cercano a los 25 μm , siendo este el rango de espesores ideal para estudiar distintas pastas. Dependiendo de la pasta de carbono y empleada y considerando que los parámetros de depósito sean los ideales se encontró que el uso de 2 o 3 capas es lo ideal en la mayoría de los casos y en aquellos que no, es posible se deba a una mala impresión de la capa de carbono.

Se obtuvieron eficiencias alrededor del 2%, factores de llenado de 0.20-0.25, J_{sc} mayor a 11 mA/cm^2 y V_{oc} mayor a 0.90 V.

Las capas de titanía y zirconia presentaron el espesor ideal para obtener buenos valores de J_{sc} y V_{oc} , lo cual indica que se tienen ya definidos los parámetros para estas pastas y se debe trabajar en cambiar la última capa que es el carbono.

Para tener homogeneidad en el depósito de las pastas es necesario trabajar en optimizar los parámetros de impresión por serigrafía del carbón, ya que hay muchos factores que

influyen posteriormente en los valores de corriente medidos.

Reconocimientos

Al CONACYT por el apoyo económico brindado CVU: 1141836 y al Laboratorio

Nacional de Nano y Biomateriales, Cinvestav-IPN; financiado por los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 y 204822.

Referencias

- Burgués-Ceballos, I., Savva, A., Georgiou, E., Kapnisis, K., Papagiorgis, P., Mousikou, A., Itskos, G., Othonos, A., & Choulis, S. A. (2017). The influence of additives in the stoichiometry of hybrid lead halide perovskites. *AIP Advances*, 7(11). <https://doi.org/10.1063/1.5010261>
- González, L. M., Ramirez, D., & Jaramillo, F. (2022). Current status and trends of carbon-based electrodes for fully solution-processed perovskite solar cells. *Journal of Energy Chemistry*, 68, 222–246. <https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2021.11.020>
- Ibrahim, A. H., Saad, L., Said, A. A., Soliman, M., & Ebrahim, S. (2022). The impact of annealing process on the grain morphology and performance of mesoporous n-i-p carbon-based perovskite solar cells. *AIP Advances*, 12(1). <https://doi.org/10.1063/5.0062247>
- Kajal, P., Lew, J. H., Kanwat, A., Rana, P. J. S., Nutan, G. V., Koh, T. M., Mhaisalkar, S. G., Powar, S., & Mathews, N. (2021). Unveiling the role of carbon black in printable mesoscopic perovskite solar cells. *Journal of Power Sources*, 501, 230019. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2021.230019>
- Kerremans, R., Sandberg, O. J., Meroni, S., Watson, T., Armin, A., & Meredith, P. (2020). On the Electro-Optics of Carbon Stack Perovskite Solar Cells. *Solar RRL*, 4(2), 1–8. <https://doi.org/10.1002/solr.201900221>
- Ku, Z., Rong, Y., Xu, M., Liu, T., & Han, H. (2013). Full printable processed mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ heterojunction solar cells with carbon counter electrode. *Scientific Reports*, 3. <https://doi.org/10.1038/srep03132>
- Li, K., Chen, H., Liu, H., Yuan, Y., Gao, Y., Yang, B., & Zhou, C. (2018). Dependence of power conversion properties of the hole-conductor-free mesoscopic perovskite solar cells on the thickness of carbon film. *Organic Electronics*, 62(August), 298–303. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.08.013>
- Moore, K., & Wei, W. (2021). Applications of carbon nanomaterials in perovskite solar cells for solar energy conversion. *Nano Materials Science*, 3(3), 276–290. <https://doi.org/10.1016/J.NANOMS.2021.03.005>
- Raminafshar, C., Dracopoulos, V., Mohammadi, M. R., & Lianos, P. (2018). Carbon based perovskite solar cells constructed by screen-printed components. *Electrochimica Acta*, 276, 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.178>

- Sarkar, K., Braden, E. V., Bonke, S. A., Bach, U., & Müller-Buschbaum, P. (2015). Screen-Printing of ZnO Nanostructures from Sol-Gel Solutions for Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem*, 8(16), 2696–2704. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500450>
- Worsley, C., Raptis, D., Meroni, S., Doolin, A., Garcia-Rodriguez, R., Davies, M., & Watson, T. (2021). γ -Valerolactone: A Nontoxic Green Solvent for Highly Stable Printed Mesoporous Perovskite Solar Cells. *Energy Technology*, 9(7), 1–10. <https://doi.org/10.1002/ente.202100312>
- Zhang, H., Li, Y., Tan, S., Chen, Z., Song, K., Huang, S., Shi, J., Luo, Y., Li, D., & Meng, Q. (2022). High-efficiency (>20%) planar carbon-based perovskite solar cells through device configuration engineering. *Journal of Colloid and Interface Science*, 608, 3151–3158. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.050>