



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*SÍNTESIS DE PEROVSKITAS HÍBRIDAS CON BASE
DE COBRE CON POSIBLES APLICACIONES A
CELDA SOLARES.*

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

PRESENTA

FRANCISCO RAFAEL PÉREZ ANAYA



CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd.Mx., 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

PRESIDENTE: Dr. Baldomero Gómez Reyes
VOCAL: Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez
SECRETARIO: Dr. Diego Solis Ibarra
1er. SUPLENTE: Dr. Alfonso Ramón García Márquez
2°SUPLENTE: Q. I. Juan Rolando Vázquez Miranda

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM

Asesor del tema:

Dr. Diego Solis Ibarra

Supervisor técnico

M. en C. Claudia Carina Pareja-Rivera

Sustentante

Pérez Anaya Francisco Rafael

A mis abuelos: María Luisa, Rosa, Aurelio y Rafael

Agradecimientos

Mis más sinceros agradecimientos al Dr. Diego Solis Ibarra por todo el apoyo brindado, por su guía y oportunos consejos sin los cuales no se hubiera concebido este proyecto.

A la M. en C. Claudia Carina Pareja Rivera por la asesoría y apoyo brindado.

Al financiamiento otorgado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) y el CONACYT proyectos IA203116/27 y FC2015-2/829 respectivamente.

A mis padres Lilia y Anastasio, porque sin ustedes no hubiera sido posible nada de esto y a mis hermanos Gerardo, Lily y Miguel por su compañía y cariño a lo largo de los años. Así como a mi tía Margarita y mi prima Erika.

Al personal del Instituto de Investigaciones en Materiales, especialmente a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por su ayuda en la obtención de información cristalográfica por medio de estudios de difracción de rayos X de polvos, a la I.Q. Karla Eriseth Reyes Morales y al M. en C. José Raziél Álvarez Pérez por su apoyo en la realización de análisis térmicos y la M. en C. Brenda Casandra Vargas Rocha por la caracterización óptica.

De igual manera se agradece de manera especial la ayuda brindada por el personal del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMex-UNAM, especialmente a la M. en C. Alejandra Núñez Pineda y al Dr. Braulio Rodríguez por la obtención de datos de análisis elemental.

A mis compañeros de laboratorio especialmente a Priscila, Brenda y Paulina por su apoyo e invaluable asesoría.

Finalmente quiero agradecer a mis amigos de la carrera y del equipo de voleibol de la facultad que me apoyaron en los momentos más duros de estudio, especialmente a José Eduardo.

Índice

Índice.....	V
Lista de figuras.....	VII
Lista de tablas.....	IX
Resumen.....	X
Abstract.....	XI
Acrónimos.....	XII
Introducción.....	XIV
1 Antecedentes.....	2
1.1 Perovskitas.....	2
1.1.1 Perovskitas híbridas.....	3
1.1.2 Perovskitas bidimensionales.....	3
1.2 Uso de celdas solares a base de Perovskita.....	8
1.3 Problemática de materiales actuales.....	9
1.3.1 Materiales alternativos.....	9
1.3.2 Perovskitas híbridas de Cobre.....	10
2 Objetivos e hipótesis.....	14
2.1 Objetivos generales.....	14
2.2 Objetivos particulares.....	14
2.3 Hipótesis.....	14
3 Discusión de resultados.....	16
3.1 Síntesis de las perovskitas: $(BEA)_2CuBr_{4-x}Cl_x$ ($X = 0, 1, 2$).....	16
3.2 Caracterización estructural.....	17
3.2.1 Espectroscopía infrarroja.....	18

3.2.2	Difracción de rayos X de polvos.....	19
3.2.3	Difracción de rayos X de monocristal.....	21
3.3	Evaluación de las propiedades	27
3.3.1	Propiedades térmicas	27
3.3.2	Propiedades ópticas	30
4	Conclusiones.....	35
5	Sección experimental.....	37
5.1	Consideraciones generales.....	37
5.2	Método general para la síntesis de las perovskitas (BEA) ₂ CuBr _{4-x} Cl _x (x = 0, 1, 2).....	38
5.3	Proceso de cristalización.	39
5.3.1	Cristalización por evaporación de disolvente.....	39
5.3.2	Cristalización por difusión en fase vapor.	39
5.4	Síntesis del compuesto (BEA) ₂ CuBr ₄	40
5.5	Síntesis del compuesto (BEA) ₂ CuBr ₂ Cl ₂	40
5.6	Síntesis del compuesto (BEA) ₂ CuBr ₃ Cl.	40
5.7	Preparación de películas para espectroscopía UV-Vis	40
Anexos	42
	Anexo I: Espectros de Infrarrojo	42
	Anexo II: Análisis Térmicos.....	43
Referencias	46

Lista de figuras

- Figura 1. Relación de celdas solares por su composición con su eficiencia probada por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable del Departamento de Energía de Estados Unidos. Esquema correspondiente al mes de febrero del 2017. [6] XVII
- Figura 2. a) Imagen de octaedro conformado por un centro catiónico (M) y halogenuros en sus vértices (X). b) Estructura de perovskita tridimensional con cationes (A) insertados en los huecos. Idea de la imagen tomada de Dang, et al. 2016. [13] 2
- Figura 3. Representación esquemática de una perovskita tridimensional (a) y una perovskita híbrida bidimensional (b). En la figura R representa un grupo orgánico (alquilo o arilo), A⁺ representa un catión pequeño (e.g. metilamonio), M es un metal divalente y X es un halogenuro (Cl⁻, Br⁻ o I⁻). 4
- Figura 4. a) Representación de la estructura de perovskita de N¹-metiletil-1,2-diamonio con base de bromuro de plomo (NMEDAPbBr₄). De color rojo se observan las esferas representando a los bromuros, de color verde el plomo, de azul el nitrógeno y negro el carbono. b) Estructura de perovskita de cloruro de cadmio con propargil como catión orgánico. De color verde se observan los átomos de bromo y de azul los de cadmio, mientras que de color negro se ven los carbonos y de naranja los nitrógenos. 5
- Figura 5. a) Estructura de perovskita con catión monodentado de fórmula (C₉H₁₄N)₂PbI₄. b) Estructura de perovskita con catión bidentado de fórmula (C₆H₄N)PbI₄. Las esferas azules, rojas, negras y amarillas representan átomos de plomo, yodo, carbono y nitrógeno respectivamente. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por cuestiones de claridad. 7
- Figura 6. Evolución de la eficiencia de conversión energética (ECE) de las celdas solares de tipo perovskita (actualizado al 20/09/2016). 8
- Figura 7. Estructura de perovskita MA₂CuCl₂Br₂ (MA = metilamonio). Se puede observar la estructura inorgánica con el centro de cobre (esferas verdes agua), los cloruros (esferas verdes) y bromuros (esferas amarillas). Por otro lado se ven las

esferas blancas representan los átomos de carbono y las azules corresponden al nitrógeno.	12
Figura 8. Espectro de infrarrojo del compuesto 1	18
Figura 9. Espectros de IR del compuesto Bromuro de 2-Bromoetilamonio (superior) y el compuesto 1 (inferior).....	19
Figura 10. Conjunto de patrones de difracción de las perovskita sintetizadas. De color rojo el compuesto 1 , de color verde el 2 y por último el 3 de color negro.	20
Figura 11. Modelo de la estructura cristalina del compuesto 1 . Representación de colores: azul, átomos de Cobre; verde de los iones bromuro, negro los carbonos, y por último, de color rojo los iones amonio. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos con fines de claridad.	23
Figura 12. Vista superior de estructura de perovskita del compuesto 1 . En esta se puede observar el efecto de la distorsión Jahn-Teller en los octaedros y el arreglo alternado de los mismos. La imagen es apreciada desde la perspectiva del eje X. Representación de colores: azul, átomos de Cobre; verde de los iones bromuro, negro los carbonos, y por último, de color rojo los iones amonio. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos con fines de claridad.....	24
Figura 13. Estructura del compuesto 3 (BEA) ₂ CuBr ₃ Cl. Las posiciones de los cloruros no se pudieron determinar en la estructura inorgánica, situando bromuros (esferas rojas) en su lugar. El centro verde son cationes de Cu ²⁺ y de negro los carbonos.....	25
Figura 14. Patrones de difracción del compuesto 1 , abajo y de color verde se muestra el obtenido experimentalmente del material sintetizado y superior a ese, de color rojo, el patrón obtenido a partir de la estructura sugerida por la difracción de rayos x de monocristal.	26
Figura 15. Patrones de difracción del compuesto 3 . Al igual que la figura 14 se observa el patrón de difracción obtenido experimentalmente abajo (verde) mientras que arriba se muestra el obtenido de la estructura sugerida por la difracción de rayos x de monocristal (rojo).	27
Figura 16. Esquema de análisis termo gravimétrico del compuesto 1	29
Figura 17. Diagrama de calorimetría diferencial de barrido del compuesto 1	30

Figura 18. Espectros conjuntos de absorbancia de los compuestos sintetizados 1, 2 y 3 . Medidos en fase sólida. En los recuadros negros pueden observar los fenómenos de transición electrónica en los compuestos.	32
Figura 19. Esquema de proceso de cristalización en fase vapor para obtener cristales de perovskita útiles para análisis por medio de difracción de rayos X de monocristal.....	39
Figura 20. Espectro de infrarrojo del compuesto 2	42
Figura 21. Espectro de infrarrojo del compuesto 3	42
Figura 22. Esquema de análisis termo gravimétrico del compuesto 2	43
Figura 23. Esquema de análisis termo gravimétrico del compuesto 3	43
Figura 24. Diagrama de calorimetría diferencial de barrido del compuesto 2	44
Figura 25. Diagrama de calorimetría diferencial de barrido del compuesto 3	44

Lista de tablas

Tabla 1. Rendimiento obtenido de las Perovskitas $(\text{BEA})_2\text{CuBr}_{4-x}\text{Cl}_x$ ($X = 0, 1, 2$)	16
Tabla 2. Relación de solubilidad de perovskitas en varios disolventes	17
Tabla 3. Distancias interplanares y valor de 2θ de las señales presentes en los patrones de difracción de los compuestos 1, 2 y 3	21
Tabla 4. Parámetros de red del modelo 1 y 3	22
Tabla 5. Temperaturas de descomposición de las perovskita.....	30

Resumen

El presente trabajo de investigación aborda la síntesis, caracterización estructural y evaluación de las propiedades térmicas y ópticas de perovskitas híbridas a base de cobre con fórmula $(\text{BEA})_2\text{CuBr}_{4-x}\text{Cl}_x$ con $x = 0,1$ y 2 , y donde BEA es 2-bromoetilamonio.

En particular, este trabajo discute la síntesis y la caracterización de los compuestos antes mencionados, de donde se concluyó que se obtuvieron exitosamente los tres materiales antes mencionados. Dichos materiales fueron caracterizadas por IR, difracción de rayos X de polvos y difracción de rayos X de monocristal y análisis elemental, con lo que se demostró que los tres materiales son isoestructurales y tienen una estructura de tipo perovskita híbrida bidimensional.

La evaluación de las propiedades térmicas de los materiales se realizó mediante las técnicas de análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido, a partir de los datos obtenidos se determinó que estos compuestos presentan una temperatura de descomposición la cual oscila entre los 198°C y 205°C .

Para finalizar, se realizó la evaluación de las propiedades ópticas en forma de películas de los productos sintetizados, los cuales presentan una tendencia a disminuir la absorbancia con respecto a la introducción de cloruros en la estructura, dicha tendencia reveló que la presencia de estos aniones en la estructura disminuye la absorción de los compuestos, además de modificar otras propiedades como abatir el punto de descomposición de los materiales.

Las propiedades observadas en los compuestos sugieren que son buenos candidatos para su implementación en celdas solares. Dicha incorporación será evaluada en otro trabajo complementario al presente.

Abstract

The present research is on the synthesis, structural characterization and evaluation of the thermal and optical properties of copper-based hybrid perovskites of formula: $(\text{BEA})_2\text{CuBr}_{4-x}\text{Cl}_x$ with $x = 0, 1$ and 2 , and BEA being 2- bromoethylammonium.

The three perovskites named above were characterized and characterized by IR, powder X-ray diffraction, single-crystal X-ray diffraction and elemental analysis. All of these techniques allowed us to that these materials are isostructural and have a two-dimensional hybrid perovskite-type structure.

The evaluation of the thermal properties of the materials was carried out by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, from the obtained data it was shown that the decomposition temperature oscillates between 198°C and 205°C for all three compounds.

Finally, the evaluation of the optical properties of the materials in the form of films was made by UV-VIS absorption experiments. These experiments evidenced the tendencies to decrease of the absorbance with respect to the introduction of chlorides in the structure.

The optical properties as well as the stability of the materials obtained suggest that this materials are suitable candidates for implementation in solar cells. This incorporation will be evaluated in future work.

Acrónimos

2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
Å	Angstroms
A	Catión
AE	Análisis elemental
atm	Atmósferas
BEA	2-Bromoetilamonio
BEA-Br	Bromuro de 2-Bromoetilamonio
cm	Centímetros
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry por sus siglas en inglés)
ECE	Eficiencia de Conversión de Energía (PCE por sus siglas en inglés).
eV	Electrón-Volts
g	Gramos
GEI	Gases de Efecto Invernadero
I	Intensidad
I ₀	Intensidad inicial
IR	Espectroscopía Infrarroja
m	Medio (Medium)
M	Metal

MA	Metilamonio
MeOH	Metanol
mg	Miligramos
min	Minutos
mL	Mililitros
mmHg	Milímetros de mercurio
mmol	Milimol
nm	Nanómetros
NREL	Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL por sus siglas en inglés)
R	Representación de grupo alquílico en cadena orgánica
s	Corto (short)
T	Transmitancia
TGA	Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis por sus siglas en inglés)
Uv	Ultravioleta
Vis	Visible
w	Débil (weak)
X	Halógeno (Cl, Br)
XRD	Difracción de rayos X (X Ray Diffraction por sus siglas en ingles)
λ	Longitud de onda
$\tilde{\nu}$	Número de onda en espectroscopia infrarroja
W/g	Watts/ gramo

Introducción

A lo largo de la historia, la humanidad ha experimentado gran cantidad de pruebas que la han llevado a transformar y modificar el modo en que habita el planeta; pero ninguna de ellas ha sido tan radical como la que se observa en la actualidad. Teniendo su origen en el siglo XIX, específicamente a partir del inicio de la revolución industrial, y hasta nuestros días, esta novedosa forma de existir es originada por una serie de procesos encadenados que tienen como característica principal la generación de ciencia y tecnología, donde también se ha observado que conllevan una serie de desventajas implicadas en la sobreexplotación de dichos procesos a lo largo del tiempo.

Dentro de los factores contraproducentes se puede encontrar la modificación gradual, y en las últimas décadas radical, del medio ambiente a nivel global. Este proceso de cambio climático se origina por muchas causas relacionadas directamente con la actividad humana, que contamina el planeta a nivel superficial, de subsuelo y atmosférico. Para controlarlo se han establecido protocolos de control de emisiones de gases de efecto invernadero* (GEI) los cuales generan un incremento en la temperatura de la superficie terrestre y en la atmósfera. Aún no se ha logrado asentar un control eficaz de la situación, lo cual podría repercutir en los próximos años a los ecosistemas y el planeta en general. [1]

En la actualidad, la principal fuente de energía a nivel mundial son los combustibles fósiles. A pesar de ser una tecnología establecida y relativamente barata, la quema de éstos genera diversos gases de efecto invernadero; por esta razón, y por la creciente escasez de estos, existe un gran interés en la generación de energía a partir de fuentes renovables y limpias.

*Gases de efecto invernadero que emitidos diariamente por actividades humanas: clorofluorocarbonos (CFC), dióxido de carbono (CO₂), Metano (CH₄), óxido nitroso (NO_x's), así como vapor de agua. [1,2]

La energía solar, eólica, e hidráulica son algunas de las opciones más conocidas y explotadas en la actualidad, pero es la energía solar la que promueve este trabajo de investigación buscando una alternativa a las celdas solares ya desarrolladas y empleadas hoy en día. [3]

La energía solar es la forma de energía más abundante en nuestro planeta, posee un gran potencial para ser explotada debido a su intensidad y abundancia. Se sabe que la radiación anual incidente en la tierra es superior a los 1500 hexawatt-hora [4], en otras palabras, el 0.3% de la superficie terrestre sería suficiente para obtener la energía necesaria para el planeta entero. [5]

Hasta el día de hoy se han desarrollado diversos dispositivos que aprovechan la radiación solar, pero estos tienden a ser costosos y no muy redituables a corto plazo, por lo que aún se investiga en ellos. Entre los más comunes y versátiles se encuentran las celdas solares o celdas fotovoltaicas, las cuales son capaces de convertir la radiación solar en electricidad de manera directa.

Estos dispositivos fueron desarrolladas inicialmente a finales de los años 50 como una alternativa energética al aplicarse en los viajes espaciales, en remplazo de los combustibles convencionales, tal es el caso del satélite "Vanguard" que fue puesto en órbita en 1958; pero fue hasta principios de la década de los 70's que se comenzó a analizar la posibilidad de sustitución los combustibles fósiles como principales generadores de energía. Una vez ahí, se encontró que era muy difícil su introducción en el área comercial y doméstica debido a sus elevados costos de producción. [2] Es por esto que actualmente el desarrollo de nuevas tecnologías con menores costos de producción y mayores eficiencias es un área de gran interés a nivel mundial.

Como punto primordial para conseguir este objetivo se analizan nuevos materiales con la intención de cumplir con las características mencionadas de economía y eficiencia. Actualmente, el material predominante en celdas fotovoltaicas es el silicio cristalino. Este material se ha utilizado desde finales del siglo pasado para producir dispositivos fotovoltaicos; siendo el máximo de eficiencia reportado del 25.3% (bajo la iluminación de un sol y 1.5 atm) como se ve en la Figura 1. Sin embargo, también

se ha encontrado que el silicio cristalino es un material con bajos coeficientes de absorción y altos costos de fabricación. [2]

Justo por razones como el alto costo de manufactura del silicio, así como del ensamblaje de dispositivos es que se investigan alternativas baratas y de mejor desempeño en absorción de energía y transferencia de carga para generar nuevos dispositivos fotovoltaicos. [2]

Recientemente, se comenzaron a desarrollar nuevos dispositivos fotovoltaicos que emplean materiales de tipo perovskita como materiales absorbentes, buscando así reemplazar al silicio cristalino, disminuir los costos de producción y ensamblaje de los mismos. Para esto se han utilizado perovskitas híbridas que han tenido un sorprendente desarrollo en los últimos años. [7] Hoy en día se conocen perovskitas de muy buen desempeño en absorción de energía solar a base de plomo, sin embargo, se debate su posible implementación a gran escala debido a su alta toxicidad y poca estabilidad frente a la humedad. Es por esto que se buscan materiales alternativos que puedan tener un desempeño similar pero no sean tóxicos o inestables a la humedad. [7,8 ,9 ,10 ,11]

Es en este contexto que el presente trabajo pretende explorar una nueva familia de perovskitas libres de plomo para su posible implementación en celdas solares con estabilidad y toxicidad mejorada.

Capítulo 1

Antecedentes

1 Antecedentes

1.1 Perovskitas

Originalmente el término perovskita fue acuñado para nombrar al mineral Titanato de Calcio (CaTiO_3) después de ser descubierto en los montes Urales de Rusia en 1839 por Gustav Rose, y recibiendo su nombre del mineralogista ruso Lev Perovski. [12] Hoy en día usamos el término perovskita para referirnos a compuestos o materiales que comparten la estructura cristalina con CaTiO_3 , aunque no necesariamente su composición.

La estructura perovskita fue reportada a mediados de los años 40 y se observó que la fórmula general AMX_3 , donde A es generalmente un catión voluminoso y electropositivo, M es un catión más pequeño, perteneciente a los metales de transición, o un elemento del bloque p y X es un óxido o un haluro. Su estructura ideal cristaliza con simetría cúbica en el grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (no. 221), donde el catión A se encuentra rodeado por 12 aniones formando un cubo-octaedro mientras que el catión M se sitúan en el centro de un octaedro MX_6 con vértices compartidos con el anión X (Figura 2). [8]

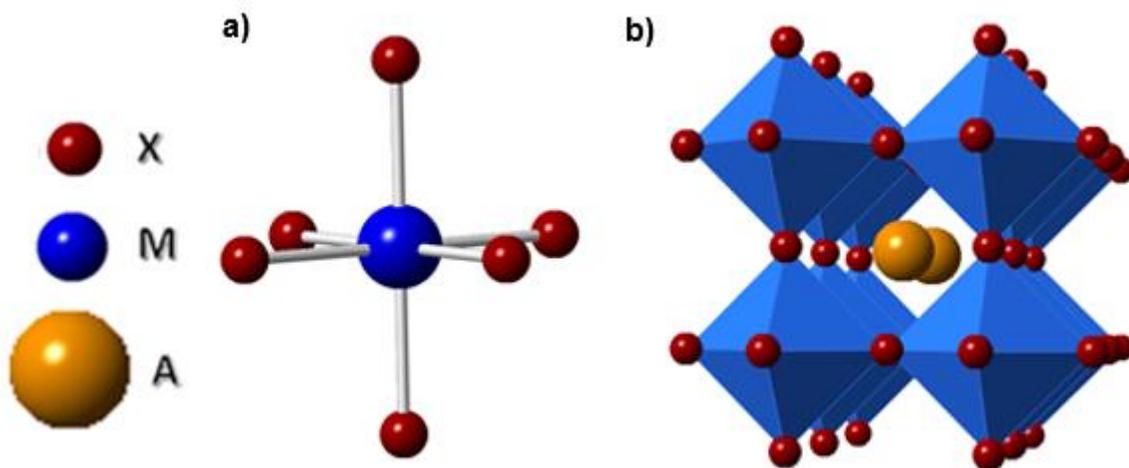


Figura 2. a) Imagen de octaedro conformado por un centro catiónico (M) y halógenos en sus vértices (X). b) Estructura de perovskita tridimensional con cationes (A) insertados en los huecos. Idea de la imagen tomada de Dang, et al. 2016. [13]

1.1.1 Perovskitas híbridas

Tradicionalmente, el catión A es de naturaleza inorgánica, siendo los más comunes metales alcalinos (Cs, Rb, K, Na, Li) o alcalinotérreos (Ba, Sr, Ca, Mg). Sin embargo, existe la posibilidad de reemplazar estos cationes por cationes orgánicos pequeños, como metilamonio o formamidinio, y es en estos casos que les llamamos perovskitas híbridas por la combinación de un esqueleto inorgánico combinado con un catión orgánico. [11,14]

A pesar de estos grandes avances en la ECE (Eficiencia de Conversión de Energía), estos materiales sufren de poca estabilidad frente a la humedad y presentan el inconveniente de que utilizan plomo, que es un metal altamente tóxico. [11,14]

1.1.2 Perovskitas bidimensionales

Generalmente las perovskitas tienen una estructura de tipo tridimensional (3D); esto se refiere a que la conectividad de los octaedros formados por MX_6 se conectan entre sí, en las tres dimensiones. Además de las perovskitas 3D, se ha observado el crecimiento cristalino en una o dos dimensiones; como si se hiciera un corte en la misma estructura sobre algún plano cristalográfico. [8] En la Figura 3 se puede contemplar un ejemplo de una perovskita 3D y una 2D.

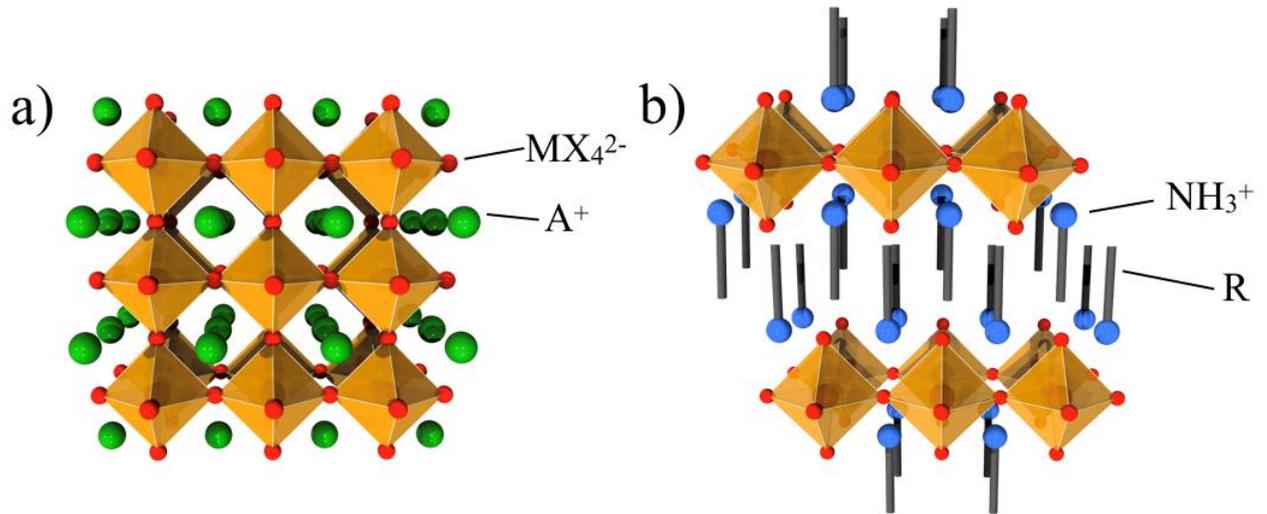


Figura 3. Representación esquemática de una perovskita tridimensional (a) y una perovskita híbrida bidimensional (b). En la figura R representa un grupo orgánico (alquilo o arilo), A^+ representa un catión pequeño (e.g. metilamonio), M es un metal divalente y X es un halogenuro (Cl^- , Br^- o I^-).

Las perovskitas bidimensionales (2D), son estructuras de tipo laminar. Entre las diferentes capas de perovskita y se puedan insertar especies químicas específicas, las cuales interactúan con los extremos de la perovskita, generando puentes entre ellas. Por ejemplo, y como se mencionará más adelante, se pueden integrar y acomodar cationes orgánicos de tamaño variable, dependiendo el espacio interlaminar, en la estructura 2D; esto debido a que el espacio al que debe ajustarse el catión es restringido por el armazón de la estructura de perovskita. [9]

Las especies que se han logrado introducir en los huecos de las estructuras laminares de perovskitas varían desde cationes metálicos (Cs^+) hasta cationes orgánicos robustos. La Figura 4 ejemplifica estos dos tipos de perovskita.

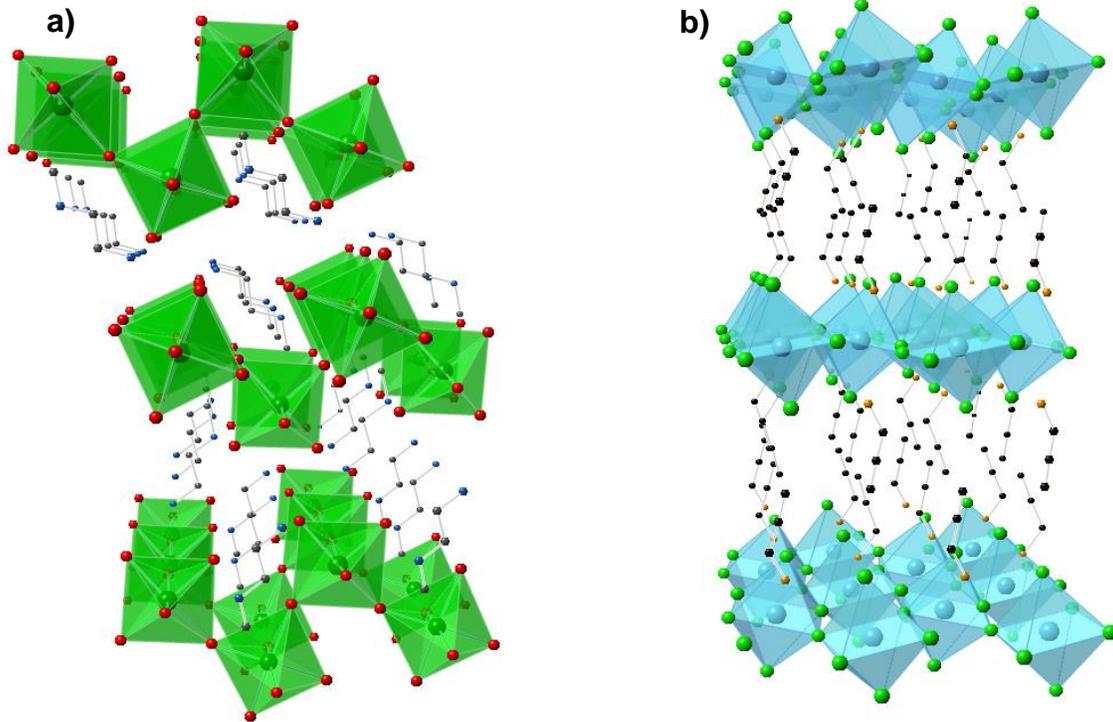


Figura 4. a) Representación de la estructura de perovskita de N¹-metiletil-1,2-diamonio con base de bromuro de plomo (NMEDAPbBr₄). De color rojo se observan las esferas representando a los bromuros, de color verde el plomo, de azul el nitrógeno y negro el carbono. b) Estructura de perovskita de cloruro de cadmio con propargil como catión orgánico. De color verde se observan los átomos de bromo y de azul los de cadmio, mientras que de color negro se ven los carbonos y de naranja los nitrógenos.

Las perovskitas híbridas bidimensionales poseen una estructura de tipo AMX₄ en donde A es el componente catiónico orgánico y MX₄ el componente aniónico inorgánico.

El sustrato inorgánico de la perovskita se compone de un octaedro que en el centro presenta un metal con un número de oxidación 2+ (Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cr²⁺, Pd²⁺, Cd²⁺, Ge²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Eu²⁺ o Yb²⁺) y que sus vértices son átomos de halogenuros (Cl⁻, I⁻, Br⁻) compartidos con un octaedro vecino. [8]

El componente orgánico de la perovskita generalmente es un catión orgánico de tipo amonio. Estos cationes amonio pueden presentarse como bienlazantes o monoenzlazantes, dependiendo la cantidad de iones amonio que posea la molécula orgánica (1 ion ó 2 respectivamente). A su vez, son los que van a interactuar de manera local con los halógenos terminales de la estructura inorgánica de la perovskita. [8,9]

La función principal de estas especies dentro de la estructura es la de estabilizar las cargas de la capa inorgánica de la perovskita, por interacciones electrostáticas para mantener la unión de las dos capas. El componente orgánico de la perovskita suele poseer una cadena alquílica o un grupo aromático de un solo anillo con uno o dos grupos amino en sus extremos, ya que estos grupos simples ayudan a definir el grado de interacción entre las capas inorgánicas y ayuda a definir las propiedades que poseen. Un factor importante a considerar de la molécula orgánica es la extensión de la sección transversal de la misma, ya que se requiere que esta sea estrecha para ajustarse al espacio generado entre las capas inorgánicas, así como para evitar posibles interacciones estéricas con los vecinos cercanos que puedan modificar o restringir la estructura. En casos extremos, cuando la molécula es demasiado grande no es posible generar la estructura de perovskita híbrida bidimensional. Con esto se concluye que la estructura y conformación de la molécula orgánica puede estabilizar o desestabilizar la estructura general de la perovskita. [8,9]

Aunque en la mayoría de los casos se sintetizan perovskitas híbridas con moléculas orgánicas simples se ha comenzado a investigar y reportar casos de perovskitas híbridas con moléculas orgánicas más complejas, como es el caso de oligotiofenos y oligofenilenos incorporados en la estructura de la perovskita. [8] También se han sintetizado perovskitas que incluyen cromóforos en su estructura para así modificar sus propiedades ópticas. [8,9] Sin embargo, es importante recalcar que de entre las perovskitas que se han investigado, las que hoy en día poseen la marca de mayor eficiencia son aquellas que contienen yoduros de plomo con cationes de metilamonio en su estructura. Dichas perovskitas poseen la siguiente composición: $(R-NH_3)_2 PbX_4$ y $(NH_3 - R - NH_3)_2 PbX_4$ ($X = Cl, Br$ o I) presentado en la Figura 5. [8]

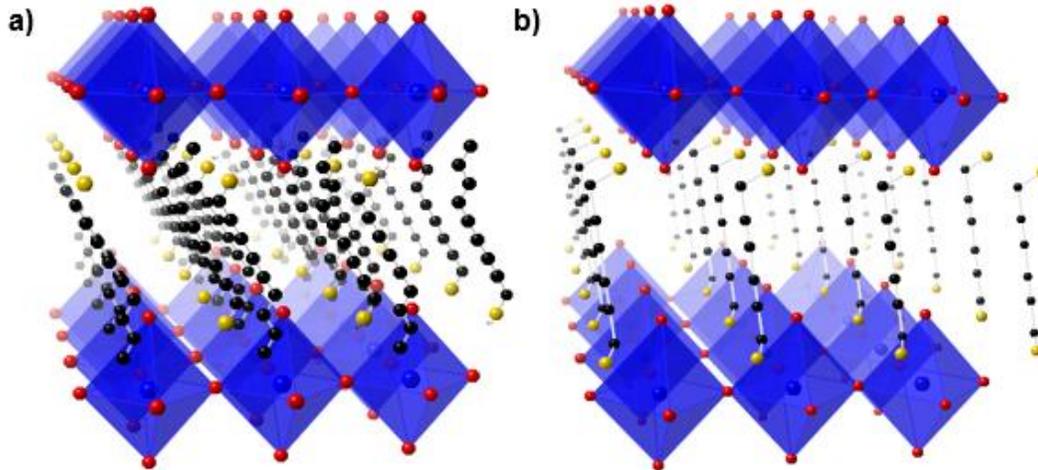


Figura 5. a) Estructura de perovskita con catión monodentado de fórmula $(C_9H_{14}N)_2PbI_4$. b) Estructura de perovskita con catión bidentado de fórmula $(C_6H_4N)PbI_4$. Las esferas azules, rojas, negras y amarillas representan átomos de plomo, yodo, carbono y nitrógeno respectivamente. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por cuestiones de claridad.

El sintetizar materiales híbridos tiene como objetivo principal unir dos fases (orgánica e inorgánica), en un solo compuesto para aprovechar las propiedades características de cada uno y, en un cierto punto, combinarlas dentro de un solo material. De los compuestos orgánicos se puede destacar su diversidad estructural, facilidad de procesamiento, sus propiedades plásticas y alta eficiencia de luminiscencia como propiedades para ser acopladas con las de su contraparte inorgánica, entre las que podemos enlistar su buena movilidad electrónica, la ajustabilidad de su ancho de banda energética (generando así materiales con propiedades de conducción metálica, semiconductores y aislantes), además de sus propiedades magnéticas, mecánicas y térmicas.

Dentro de las muchas propiedades útiles de estos materiales, como las ya mencionadas, también se encuentran que son materiales de una síntesis relativamente sencilla y rápida, además de ser de fácil cristalización. Además de esto, la producción es barata y eficiente, los productos son fácilmente caracterizables por técnicas como difracción de rayos X de polvos o monocristal, y con ello se les puede relacionar íntegramente las propiedades específicas del material con su estructura cristalina. [8,9]

1.2 Uso de celdas solares a base de perovskita.

El potencial de las perovskitas para generar materiales con interesantes propiedades fotovoltaicas ha sido un tema de increíble desarrollo durante las últimas décadas, sin embargo, el primer informe de una celda solar de perovskitas híbridas se remonta al 2009, donde fue reportada una celda con eficiencia del 3.8%. [7] Es a partir de este informe que se inicia el estudio de perovskitas híbridas como material absorbente para celdas solares, implementando una serie de experimentos para conseguir una mayor eficiencia de conversión de energía (PCE por sus siglas en inglés). En los siguientes 8 años que trascurren desde el primer reporte hasta hoy, se puede presumir que se ha alcanzado una eficiencia de más del 22%. Este fenómeno se aprecia en la Figura 6. [6]

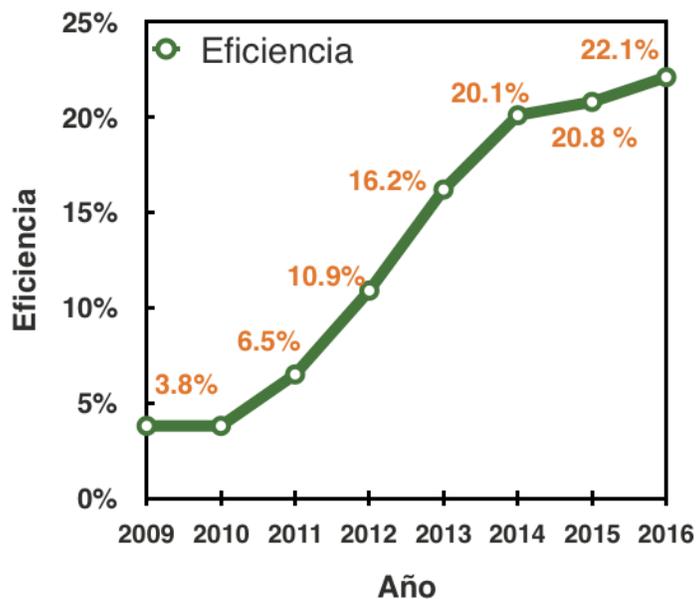


Figura 6. Evolución de la eficiencia de conversión energética (ECE) de las celdas solares de tipo perovskita (actualizado al 20/09/2016).

La perovskita híbrida que ha servido como la base para todos estos avances es el triyodoplumbato de metil amonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) mejor conocido como MAPbI_3 (MA= metil amonio). Este compuesto posee una serie de características particulares que lo hacen muy útil para generar materiales solares absorbentes; entre ellos se encuentra un ancho de banda de 1.55 eV, alta tolerancia a defectos, una gran longitud de difusión de portadores de carga, excelentes movilidades de portadores de carga y un bajo costo de síntesis. [10]

Así también se descubrió que este tipo de perovskitas híbridas presentan un comportamiento ambivalente que permite el transporte de electrones y huecos entre las terminales de la celda. En experimentos posteriores se demostró que la inadecuada absorción de la película de perovskita era la responsable del bajo rendimiento y a través de técnicas como la deposición de vapor de doble fuente o ingeniería de interface se logran eficiencias superiores al 15%.

Las deficiencias en los dispositivos de perovskita pronto fueron abatidas y las eficiencias se incrementaron de manera importante gracias a la síntesis de placas de perovskitas más gruesas y densas. Sin embargo, el compuesto aún presenta algunas desventajas entre las que se encuentran los bajos niveles de estabilidad en atmósferas hidratantes. [7,10]

Debido a esto se han desarrollado métodos de síntesis específicos que tienen como objetivo el incrementar la eficiencia de los dispositivos. Entre ellos se pueden mencionar pasos de depósito de cationes orgánicos dentro de estratos específicos de la celda o pasos de recocido de la misma capa de la celda. [7] La eficiencia de este tipo de materiales tiene relación con el método de síntesis de la perovskita, la capa de transporte de huecos, e incluso el crecimiento de cristales de perovskita en presencia de distintos iones orgánicos o el depósito de los componentes de la reacción en sustratos cristalinos. [7,10]

Estos últimos puntos son de importancia cuando se habla de la comercialización de los dispositivos y equipos basados en estos materiales, ya que llevarlos a una escala industrial requiere una producción de bajo costo y un buen desempeño de los materiales, ofreciendo eficiencias atractivas al mercado. [11]

1.3 Problemática de materiales actuales.

1.3.1 Materiales alternativos.

Como se mencionó en la sección anterior, el mejor absorbente para las perovskitas híbridas es el MAPbI_3 . Este compuesto a base de plomo posee el récord actual (22.1%) [6] entre las perovskitas de mayor absorción de energía solar, haciendo este material atractivo para dispositivos fotovoltaicos. Sin embargo, el compuesto

también presenta un importante factor de descomposición en presencia de agua y oxígeno, e incluso a la exposición prolongada a la luz. [11]

Las perovskitas con plomo (como MAPbI_3) han mostrado tener excelentes propiedades fotovoltaicas, sin embargo, la toxicidad de este metal, ha impulsado la investigación en posibles materiales alternativos. [11,14] La mayoría de estos esfuerzos se han realizado buscando metales que mantengan una configuración ns^2 como alternativa al plomo eliminando el incipiente riesgo de toxicidad. Entre los metales que se han estudiado para generar perovskitas en celdas solares encontramos el estaño, germanio, antimonio, bismuto y cobre. [11] La principal motivación para usar estos metales es disminuir la toxicidad de los compuestos, aunque hasta la fecha, no se han obtenido buenas eficiencias en comparación al plomo.

1.3.2 Perovskitas híbridas de Cobre

El caso del cobre nos interesa en particular porque se ha observado que presenta propiedades interesantes como posible reemplazo del plomo en perovskitas. El cobre es un metal amigable con el medio ambiente pues además de ser abundante en la corteza terrestre presenta una baja toxicidad. [15,16] De manera adicional, el cobre es un candidato atractivo debido a que se ha reportado una gran diversidad de perovskitas bidimensionales (2D) con dicho metal. [14] Las perovskitas 2D de cobre poseen buenas características para ser incorporado en una celda solar, como lo son la buena estabilidad en ambiente y la capacidad de formar compuestos con altos coeficientes de absorción en la región del visible. [13]

Como una propiedad interesante se conoce que las perovskitas híbridas de cobre presentan una distorsión de tipo Jahn-Teller alrededor del átomo de cobre, lo que favorece interacciones intra e interplanares, además de proveer flexibilidad al compuesto. [14,17]

En un principio, la síntesis de perovskitas de cobre se limitó a materiales con cloruro como único halogenuro, sin embargo estas perovskitas presentan un ancho de banda (band gap) muy grande (alrededor de 3.9 eV) y bajas conductividades, esto los hace de poco valor para dispositivos fotovoltaicos. [14]

Buscando valores de ancho de banda más pequeños, adecuados para dispositivos fotovoltaicos, se comenzó a considerar perovskitas con bromuros como halógeno exclusivo, sin embargo, dichos materiales resultaron ser susceptibles a la fotooxidación. Recientemente se ha buscado compuestos con mezclas de cloruros y bromuros en la capa inorgánica, con estos se obtuvo un aumento en la estabilidad, además de variabilidad en cuanto a sus características en comparación con la perovskita original de bromuro exclusivo (e.g. color). Entre las funciones que cumple en el compuesto, la presencia de grupos Cl^- son de vital importancia debido al rol de estabilización que ejerce sobre la reducción del Cu^{2+} y mejora la cristalización de la perovskita, la cual se logra al evaporar el disolvente, autoensamblándose dentro de su estructura. [14]

A pesar de existir una gran diversidad de perovskitas 2D, la implementación de perovskitas de cobre como materiales absorbentes en celdas solares solo se ha reportado en un par de ocasiones. [14,16] Los compuestos que se han utilizado para esto tienen la fórmula $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_{4-x}\text{Cl}_x$ donde $x = 0, 1, 2,3$ y 4 . [14] Desafortunadamente, estos compuestos presentan una baja estabilidad térmica y además una ligera intolerancia a atmósferas húmedas.

En las perovskitas híbridas de cobre, el ion Cu^{2+} presenta una coordinación octaédrica distorsionada. Además al reemplazar bromuros por cloruros se observa un incremento en el tamaño de la celda unitaria por acción de un efecto de radio iónico mayor del Br^- comparado con el Cl^- . Estructuralmente el ion cloruro ocupa preferencialmente la posición ecuatorial, mientras que el bromuro la posición apical de la esfera de coordinación octaédrica.

Actualmente se han desarrollado celdas fotovoltaicas a base de perovskitas de Cu como la que se observa en la Figura 7. Cortecchia et al hablan de una celda a base de perovskita con metilamonio como catión orgánico, sin embargo se habla de inestabilidad del catión metálico (Cu^{2+} a Cu^+) y demás características que arrojan una celda con una pobre eficiencia de 0.017%. [14]

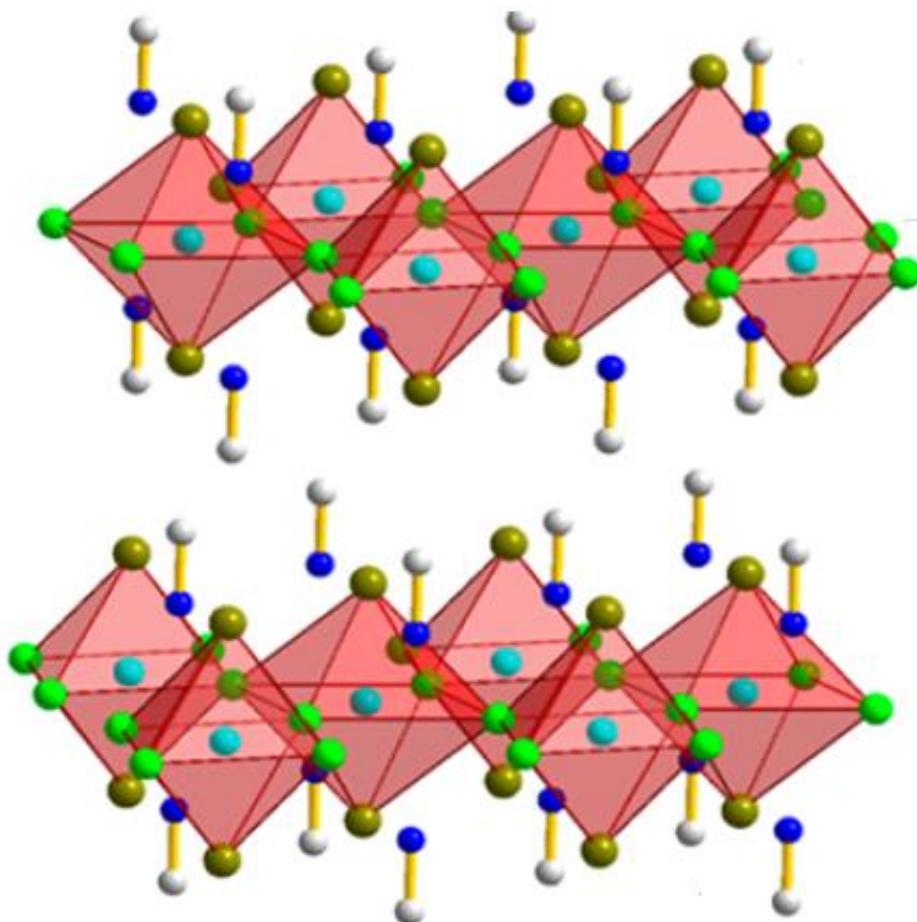


Figura 7. Estructura de perovskita $MA_2CuCl_2Br_2$ (MA = metilamonio). Se puede observar la estructura inorgánica con el centro de cobre (esferas verdes), los cloruros (esferas verdes) y bromuros (esferas amarillas). Por otro lado se ven las esferas blancas representan los átomos de carbono y las azules corresponden al nitrógeno.

También Li, Zhong et al hablan de una celda generada con materiales de cobre, específicamente $C_6H_4NH_2CuBr_2$, el cual presenta características que lo hacen más útil para su uso en celdas, como estabilidad a la humedad y algunas características electrónicas mejoradas con respecto a los materiales de Cortecchia, sin embargo aún en la celda generada a base de este compuesto se observa la reducción del centro metálico cuando el dispositivo se encuentra en funcionamiento. La eficiencia reportada para esta celda fue de 0.46%, sin embargo se pueden lograr mayores eficiencias modificando estructuralmente el diseño de la celda en la que se utilice el material. [16] En general, la poca eficiencia de estas celdas puede deberse a la poca conductividad de los materiales, a su descomposición en presencia de humedad y/o mucho tiempo expuestos a la luz, entre otros. [16]

Capítulo 2

Objetivos e hipótesis

2 Objetivos e hipótesis

2.1 Objetivos generales

Incorporar el catión orgánico 2-bromo-etilamonio (BEA) para formar perovskitas híbridas de cobre tipo $(\text{BEA})_2\text{CuBr}_{4-x}\text{Cl}_x$ ($X = 0, 1, 2$), y estudiar el efecto del grupo orgánico, la concentración de los halógenos en la estructura y las propiedades ópticas de los materiales obtenidos.

2.2 Objetivos particulares

- Sintetizar las perovskitas híbridas: $(\text{BEA})_2\text{CuBr}_{4-x}\text{Cl}_x$ con $x = 0, 1$ y 2 .
- Caracterizar los materiales obtenidos empleando difracción de rayos-X de polvos y monocristal, espectroscopía infrarroja y análisis elemental.
- Delimitar la estabilidad térmica de los compuestos por medio de análisis termogravimétrico y calorimetría de barrido diferencial.
- Determinar las propiedades ópticas de los compuestos por espectroscopía ultravioleta-visible, con la finalidad de calcular su ancho de banda.

2.3 Hipótesis

Los átomos de halógeno en el 2-bromoetilamonio (BEA) formarán interacciones de tipo enlace de halógeno dentro de perovskitas híbridas que modificarán sus propiedades ópticas y su estabilidad térmica, lo que hará a estos materiales candidatos atractivos para su incorporación en celdas solares. Adicionalmente, la concentración de cloruros en las capas inorgánicas modificarán las propiedades ópticas y de estabilidad térmica en los materiales obtenidos.

Capítulo 3

Discusión de resultados

3 Discusión de resultados

A lo largo de la presente sección, se discuten los resultados más sobresalientes de la investigación realizada, la cual se dividió en tres partes principales. Primero se habla sobre los aspectos más importantes de la síntesis de los compuestos de interés. Por otra parte, su caracterización estructural a través de técnicas cristalográficas y espectroscópicas. Y se finaliza con la evaluación de sus propiedades térmicas y ópticas.

3.1 Síntesis de las perovskitas: $(\text{BEA})_2\text{CuBr}_{4-x}\text{Cl}_x$ ($X = 0, 1, 2$)

Como se encuentra descrito en los antecedentes, las perovskitas cuentan con la capacidad de auto ensamblaje. Por esa razón se planteó la preparación de los compuestos de tipo perovskita $(\text{BEA})_2\text{CuBr}_{4-x}\text{Cl}_x$ ($X = 0, 1, 2$).

Para esta parte del proyecto se inició con la cocrystalización en metanol de bromuro de 2-bromoetilamonio con CuBr_2 y/o CuCl_2 (dependiendo el compuesto a sintetizar) en proporciones estequiométricas de 2:1, 2:1 y 2:0.5:0.5 (BEA-Br:CuBr₂, BEA-Br:CuCl₂ y BEA-Br:CuBr₂:CuCl₂) respectivamente. Las condiciones de reacción fueron las mismas para todas las síntesis: temperatura ambiente (23°C) y presión atmosférica (580 mmHg) por 5 minutos. Este tiempo es necesario para permitir que las perovskitas se autoensamblen y precipiten al evaporarse el disolvente.

La síntesis presentó rendimientos superiores al 70% (Tabla 1), obteniendo en todos los casos polvos cristalinos de color violeta metálico oscuro y en algunos casos láminas delgadas de la misma tonalidad. Estos rendimientos se atribuyen a pérdidas por manipulación y parte de los reactivos que no se han podido acoplar en la formación de las perovskitas.

Tabla 1. Rendimiento obtenido de las Perovskitas $(\text{BEA})_2\text{CuBr}_{4-x}\text{Cl}_x$ ($X = 0, 1, 2$)

Perovskita	Cantidad (Rendimiento)
$(\text{BEA})_2\text{CuBr}_4$ (1)	0.4403 g (88.06%)
$(\text{BEA})_2\text{CuBr}_2\text{Cl}_2$ (2)	0.3620 g (72.4%)
$(\text{BEA})_2\text{Cu Br}_3\text{Cl}$ (3)	0.3675 g (73.5%)

Como se mencionó anteriormente, el resultado de la síntesis son compuestos cristalinos que tienden a formar láminas o acumularse como polvo. Estas fases cristalinas son ineficaces para la caracterización por difracción de rayos X de monocristal, útiles para realizar la caracterización estructural de los productos; por esta razón se llevó a cabo la búsqueda de las condiciones de cristalización para obtener los monocristales. Para ello se recurrió a la técnica de cristalización por difusión de vapor. Esta técnica requirió que se realizaran una serie de pruebas de solubilidad a las perovskitas en distintos disolventes (Tabla 2). En este análisis se mencionan los casos del nitrometano y acetona que presentaron solubilidades incongruentes; se encontró un cambio de color de la perovskita (azul y verde respectivamente), esto se asocia a la coordinación del disolvente y la presencia de perovskita en disolución. El tolueno y el hexano se presentaron como posibles antisolventes para el crecimiento de monocristales.

Tabla 2. Relación de solubilidad de perovskitas en varios disolventes

Disolvente	Solubilidad de perovskita
Metanol	Si
Acetonitrilo	Si
Acetona	Si (cambio de color)
Hexano	No
Tolueno	No
Nitrometano	Si (cambio de color)

A partir de esto, se preparó una mezcla tolueno-metanol para obtener cristales por medio de difusión en fase vapor para el análisis de rayos X de monocristal, la cual fue efectiva para el producto **1 y 2**. Sin embargo, no fue posible obtener cristales de buena calidad para **3**.

3.2 Caracterización estructural

La caracterización de los productos de síntesis fue a partir de espectroscopía IR, difracción de rayos X de polvos y monocristal, todo esto para hacer una aproximación de la estructura cristalina de los materiales sintetizados.

3.2.1 Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja se utiliza para comprobar la presencia del componente orgánico (BEA) en la estructura cristalina de las perovskitas, donde se buscan las señales características para metilenos y aminas primarias.

En la Figura 8 se presenta el espectro del compuesto **1**, las vibraciones de los C–H se ven presentes a $\bar{\nu} = 2950 \text{ cm}^{-1}$ del estiramiento del enlace intensidad media, en $\bar{\nu} = 1500 \text{ cm}^{-1}$ la vibración de tijera a intensidad media-baja. La presencia de la amina, por la vibración asimétrica del N–H se encuentra una banda ancha a $\bar{\nu} = 3500 \text{ cm}^{-1}$ de intensidad baja. Las señales representativas de las vibraciones C–Br aparecen cercanas a los $\bar{\nu} = 650 \text{ cm}^{-1}$. En esta zona aparecen siempre las interacciones Cu-halógeno.

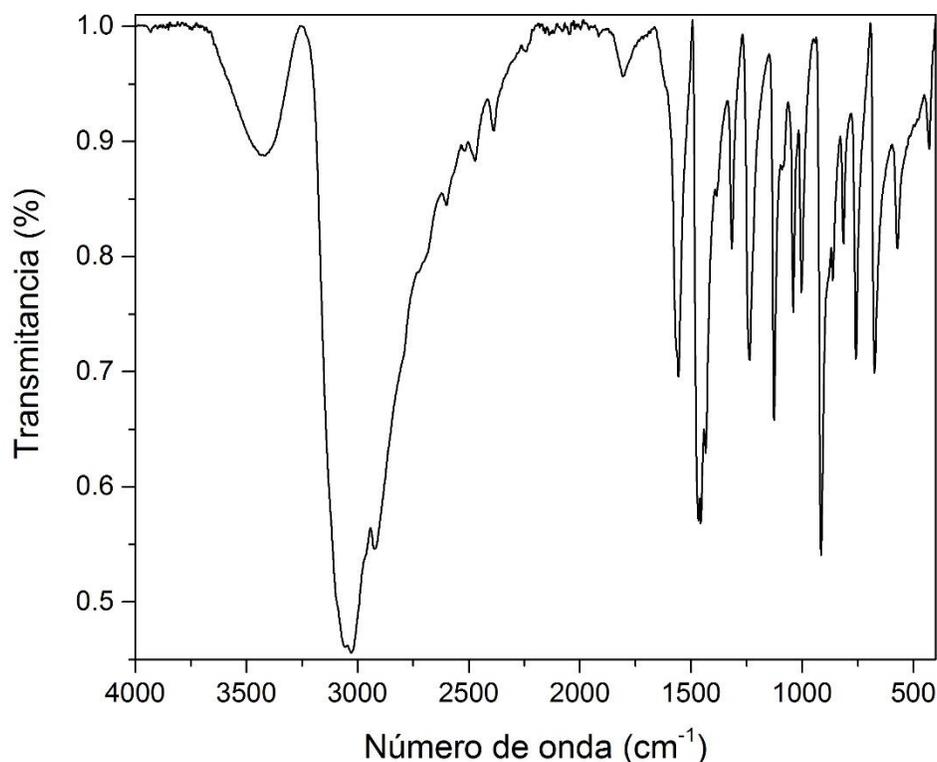


Figura 8. Espectro de infrarrojo del compuesto **1**.

Una comparación con el espectro de IR del compuesto BEA-Br (Figura 9) corrobora la presencia de la misma especie orgánica (BEA) en los tres productos sintetizados: **1**, **2** y **3**. Debido a la similitud, los espectros de los compuestos **2** y **3** se presentan en la sección de anexos. Este espectro fue comparado con la literatura [23] y se

pudo observar que existe una disminución de la intensidad de la señal del N–H, además de un ensanchamiento y un pequeño corrimiento hacia $\bar{\nu} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ debido a la restricción de la vibración, esto se ve por la formación de un puente de hidrógeno entre la amina con un cloruro de la red inorgánica en las perovskitas.

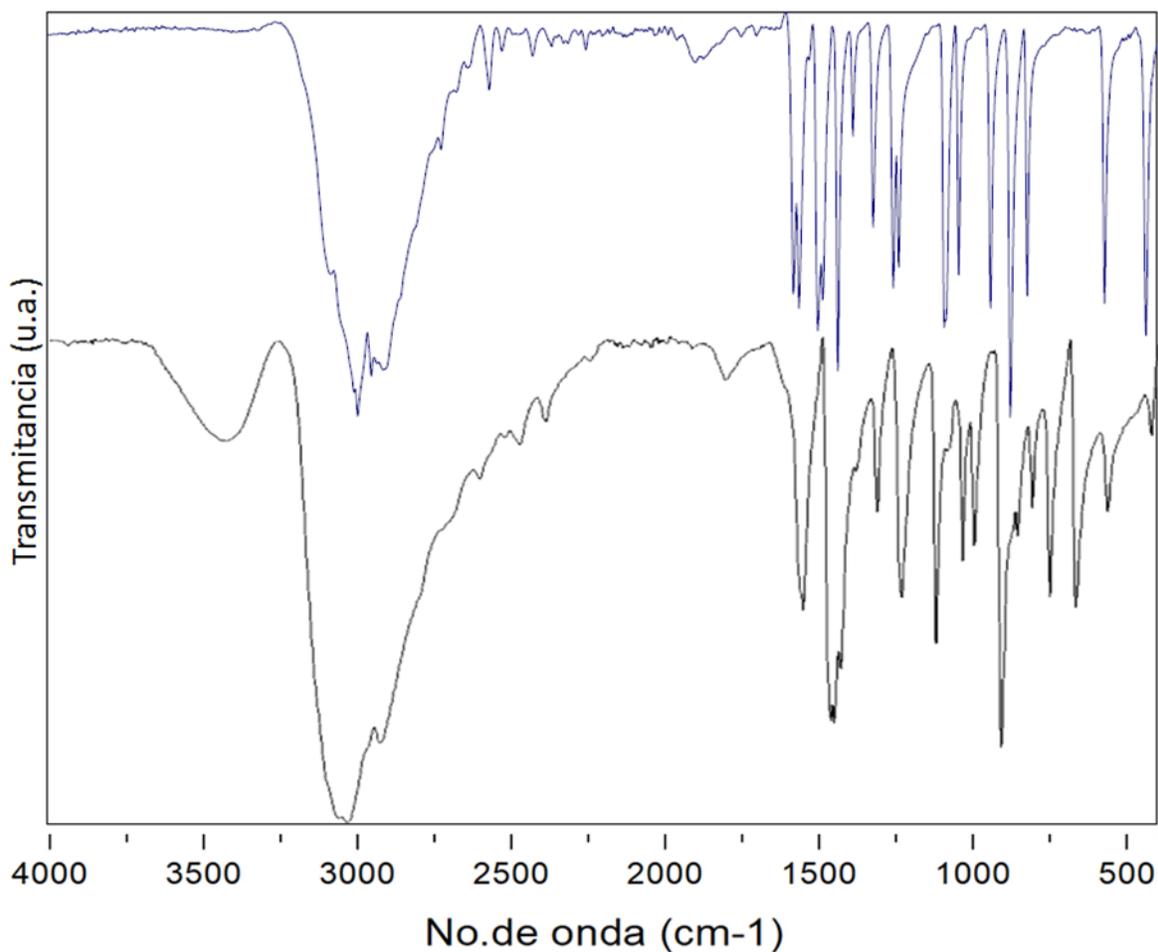


Figura 9. Espectros de IR del compuesto Bromuro de 2-Bromoetilamonio (superior) y el compuesto 1 (inferior).

3.2.2 Difracción de rayos X de polvos.

La técnica de difracción de rayos x es de las más utilizadas para la determinación de estructuras cristalinas de los compuestos. Se tienen dos tipos de técnicas la primera es XRD de monocristal, donde se puede visualizar la estructura de un compuesto, obteniendo datos sobre las posiciones de los átomos, ángulos y distancias de enlace. La segunda es XRD de polvos, se utiliza cuando se tienen compuestos sean finamente molidos de materiales cristalinos, y brinda información

sobre los arreglos cristalinos. En estas técnicas se pueden observar señales cada vez que los planos cristalográficos cumplen la ley de Bragg.

Para este trabajo se aprovechó la naturaleza cristalina de los compuestos sintetizados, para conocer su información cristalográfica. XRD de polvos se utilizó para determinar la similitud entre estos ellos en relación a su estructura y composición.

Los tres compuestos fueron sometidos a este análisis y se observan los resultados que se muestran en la Figura 10. A partir de un análisis comparativo de las señales en los patrones de difracción se determinó que los materiales son isoestructurales entre sí.

Adicionalmente, es posible apreciar la excelente correlación entre los trazos para los ángulos 2θ (Tabla 3); por lo que se puede decir que se tienen parámetros de red aproximados y mismo arreglo cristalino independientemente de la proporción de halogenuros.

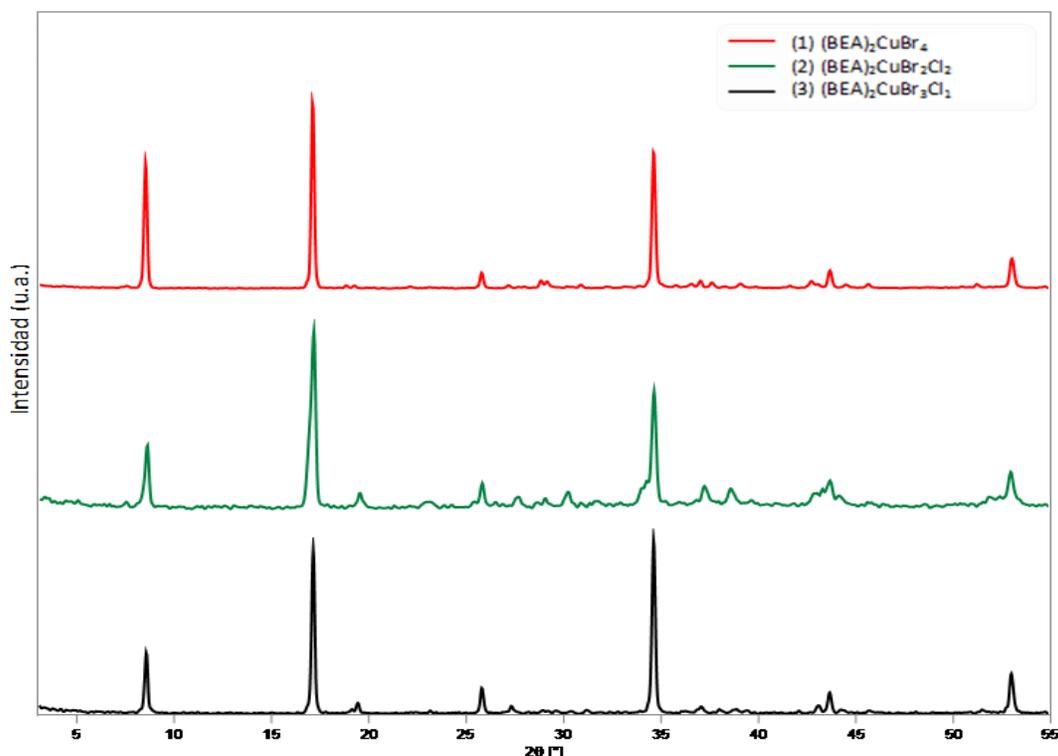


Figura 10. Conjunto de patrones de difracción de las perovskita sintetizadas. De color rojo el compuesto 1, de color verde el 2 y por último el 3 de color negro.

Tabla 3. Distancias interplanares y valor de 2θ de las señales presentes en los patrones de difracción de los compuestos **1**, **2** y **3**

Compuesto	Br ₄	Br ₂ Cl ₂	Br ₃ Cl
1	8.5310° (10.356 Å)	8.6350° (10.231 Å)	8.5730° (10.305 Å)
2	17.1050° (5.179 Å)	17.1749° (5.158 Å)	17.1410° (5.169 Å)
3	19.2735° (4.601 Å)	19.5375° (4.540 Å)	19.4338 (4.564 Å)
4	25.7836 (3.452 Å)	25.8213 (3.447 Å)	25.7930 (3.451 Å)
5	28.8317° (3.094 Å)	29.0428° (3.072 Å)	28.9287° (3.084 Å)
6	34.6055° (2.590 Å)	34.6405° (2.587 Å)	34.6133° (2.589 Å)
7	43.6704° (2.071 Å)	43.6704° (2.071 Å)	43.6562° (2.072 Å)
8	53.0135° (1.726 Å)	52.9462° (1.728 Å)	52.9784° (1.727 Å)

3.2.3 Difracción de rayos X de monocristal.

En la sección experimental se mencionó que para obtener cristales adecuados para la caracterización de difracción de rayos X de monocristal, todas las perovskitas se redisolviéron y se recristalizaron por medio de la técnica de evaporación por difusión de vapor. A pesar de que se obtuvieron cristales que a simple vista parecían de buena calidad, la calidad de su difracción era mala, mostrando señales de ser cristales gemelos. Se probaron diversos cristales de cada una de las muestras, sin embargo todos mostraron este comportamiento. Cabe mencionar que dicho comportamiento es común en estructuras laminares.

A pesar de calidad de los datos no fue óptima, fue posible desarrollar un modelo de la estructura de los materiales **1** y **3** (Figuras 11-13). El modelo revela una estructura monoclinica en el grupo espacial $P2_1/c$ (no. 14) para ambos compuestos. Los parámetros de red se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros de red del modelo 1 y 3

Compuesto	Parámetros de Red	
	1	3
a	12.3896 Å	11.8701 Å
b	8.1030 Å	8.1812 Å
c	7.6421 Å	7.3695 Å
α	90.00°	90.00°
β	104.06°	99.56°
γ	90.00°	90.00°

En la Figura 11 se muestra la representación estructural del cristal con base en el modelo propuesto para el material **1**, donde se presenta una estructura de tipo perovskita híbrida 2D, que cuenta con capas inorgánicas de bromuro de cobre (compuesto **1**) o bromuro y cloruro de cobre (compuesto **3**). Estas capas están interconectadas por medio de interacciones electrostáticas con los cationes orgánicos (BEA). Se puede notar que hay dos cationes orgánicos alternados de forma longitudinal entre las capas inorgánicas y también que se tiene la presencia de dos tipos de puente de halógeno, uno perpendicular a las capas inorgánicas, que se forma entre los bromos del catión BEA y los halógenos apicales de las laminas inorgánicas, y el segundo tipo de puente de halógeno que se genera es paralelo a las capas inorgánicas y se forma entre halógenos de moléculas de BEA contiguas. Adicionalmente, se observan puentes de hidrógenos, entre las aminas y los halógenos ubicados en las estructuras inorgánicas.

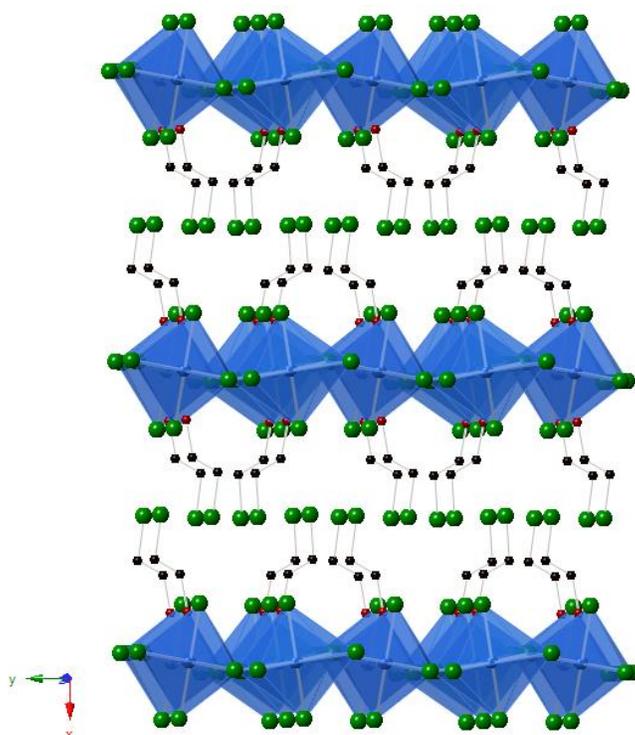


Figura 11. Modelo de la estructura cristalina del compuesto 1. Representación de colores: azul, átomos de Cobre; verde de los iones bromuro, negro los carbonos, y por último, de color rojo los iones amonio. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos con fines de claridad.

Las capas orgánicas e inorgánicas se acomodan alineándose entre sí de manera que haya dos cationes orgánicos por cada octaedro en la estructura; mientras que las capas inorgánicas se desplazan con respecto a las capas adyacentes en una configuración escalonada. La separación de las capas inorgánicas (espacio que ocupan los cationes orgánicos) es equivalente a $\sim 8 \text{ \AA}$ de bromuro a bromuro o $\sim 12 \text{ \AA}$ de cobre a cobre.

En la Figura 12 se observa que el Cu^{2+} tiene una coordinación octaédrica altamente distorsionada. Esta estructura puede asociarse al arreglo CuX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), la orientación de estos se presentan de manera alternada, con una fuerte distorsión del tipo Jahn-Teller: dos de los cuatro enlaces Cu-Br situados en la posición ecuatorial (contenidos dentro del plano inorgánico) son altamente alargados en comparación con las otras cuatro distancias Cu-Br cortas (3.2 \AA contra 2.4 \AA). Esta distorsión permite un mayor grado de flexibilidad en el enlace de hidrógeno entre el catión orgánico y las láminas inorgánicas.

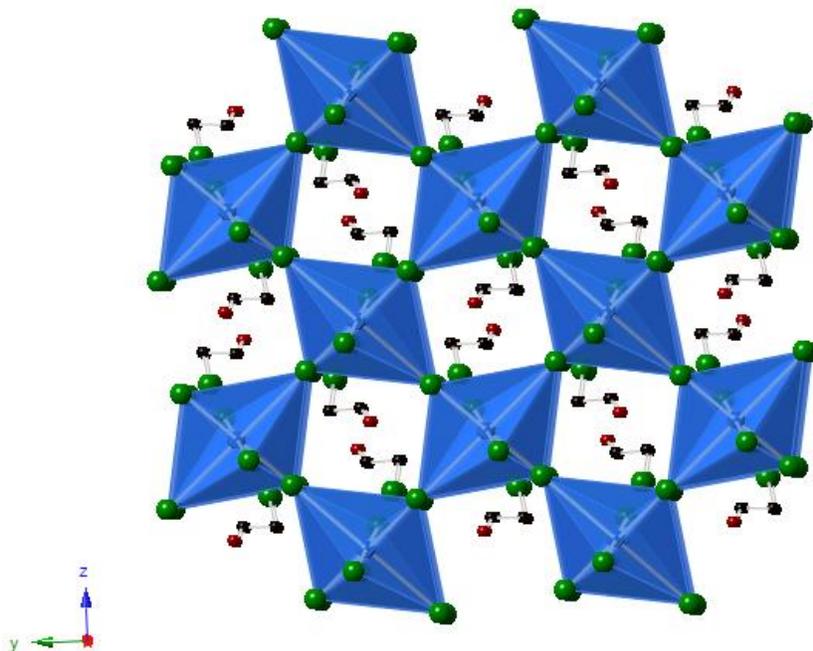


Figura 12. Vista superior de estructura de perovskita del compuesto **1**. En esta se puede observar el efecto de la distorsión Jahn-Teller en los octaedros y el arreglo alternado de los mismos. La imagen es apreciada desde la perspectiva del eje X. Representación de colores: azul, átomos de Cobre; verde de los iones bromuro, negro los carbonos, y por último, de color rojo los iones amonio. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos con fines de claridad.

La estructura del compuesto **3**, representada en la Figura 13, es isoestructural al compuesto **1** y únicamente se tiene una variación en algunos parámetros de red, debido a la sustitución de un átomo de Br^- por Cl^- . En esta estructura se presentan únicamente iones bromuro pues el modelo propuesto no logra ubicar los cloruros dentro de la capa inorgánica, pero cristalográficamente se nota la modificación leve de las dimensiones de la celda unitaria.

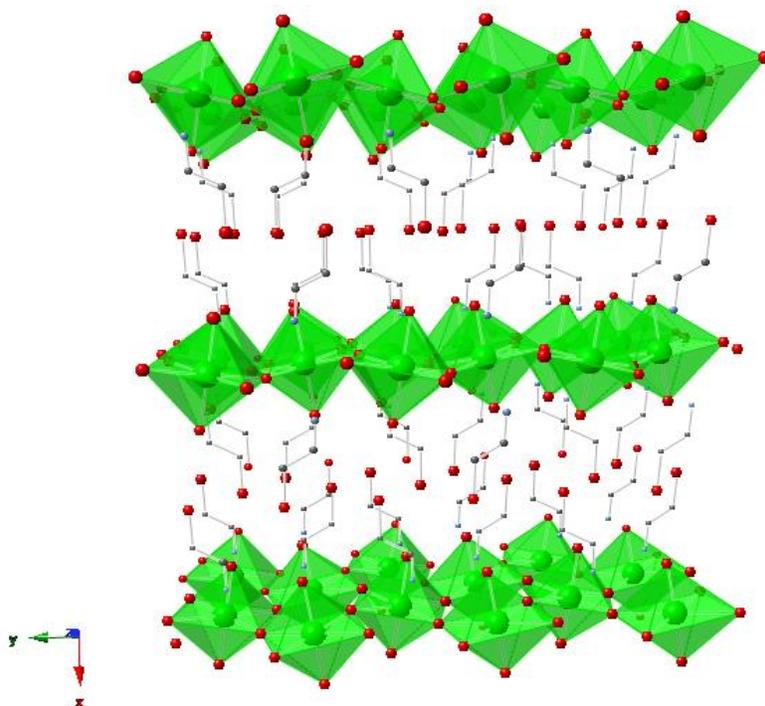


Figura 13. Estructura del compuesto **3** $(\text{BEA})_2\text{CuBr}_3\text{Cl}$. Las posiciones de los cloruros no se pudieron determinar en la estructura inorgánica, situando bromuros (esferas rojas) en su lugar. El centro verde son cationes de Cu^{2+} y de negro los carbonos.

Para cerciorarnos de que los modelos obtenidos por monocristal fueran representativos del bulto del material obtenido (polvo microcristalino) se compararon los patrones de polvos obtenidos experimentalmente con los patrones calculados para las estructuras de **1** y **3** (Figuras *Figura 14* y *Figura 15*).

En las figuras *Figura 14* *Figura 15* se pueden apreciar las comparaciones de los patrones experimentales y calculados de los compuestos **1** y **3** respectivamente. En dichas figuras se pueden observar que las principales señales en los patrones obtenidos directamente de los materiales sintetizados (verde) coinciden con las señales en los patrones obtenidos a partir de las estructuras resueltas (rojo). Esto nos indica que la estructura obtenida a partir de la difracción de monocristal es la misma a la de los polvos obtenidos originalmente, confirmando así la presencia de la estructura de perovskita a lo largo de la muestra.

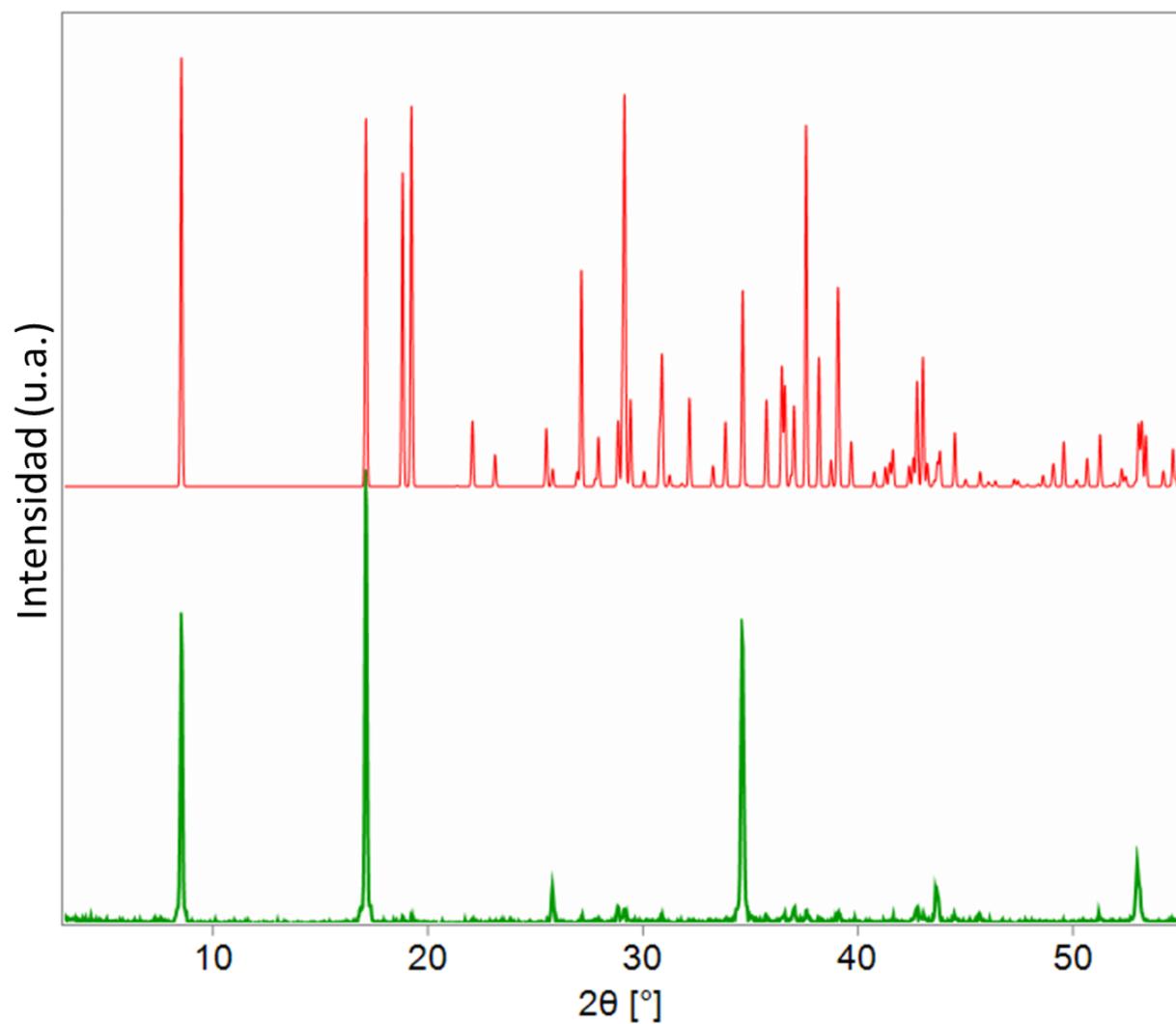


Figura 14. Patrones de difracción del compuesto 1, abajo y de color verde se muestra el obtenido experimentalmente del material sintetizado y superior a ese, de color rojo, el patrón obtenido a partir de la estructura sugerida por la difracción de rayos x de monocristal.

e

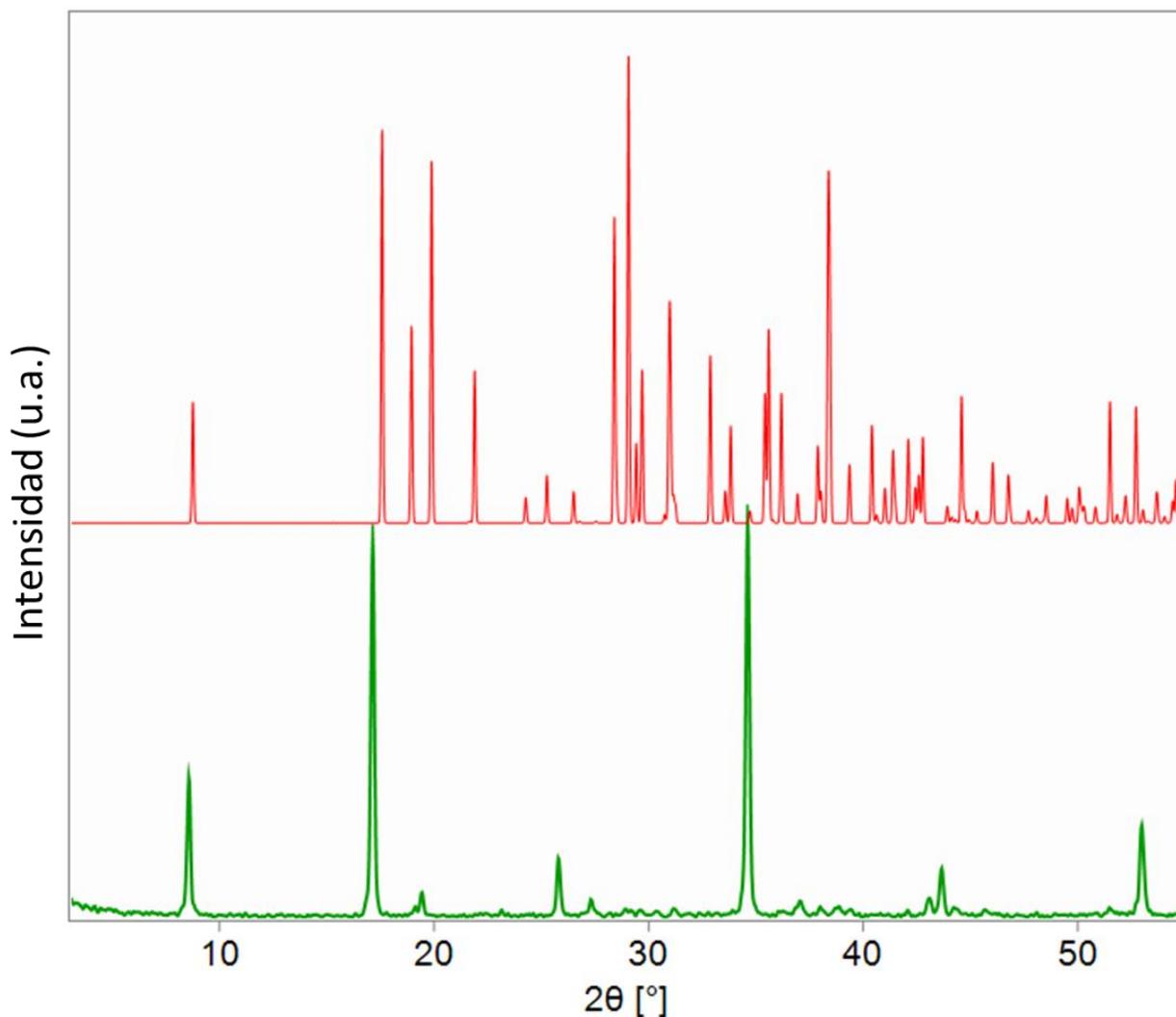


Figura 15. Patrones de difracción del compuesto **3**. Al igual que la figura 14 se observa el patrón de difracción obtenido experimentalmente abajo (verde) mientras que arriba se muestra el obtenido de la estructura sugerida por la difracción de rayos x de monocristal (rojo).

3.3 Evaluación de las propiedades

3.3.1 Propiedades térmicas

Los análisis térmicos comprenden la evaluación de la estabilidad térmica de los compuestos sintetizados al ser sometidos a una rampa de calentamiento o enfriamiento. Estas técnicas también pueden emplearse en la química de materiales para determinar la estabilidad térmica de compuestos con posible aplicación tecnológica. A su vez son ampliamente usadas en la industria para identificar la

presencia de transiciones de fase (sólido-líquido o sólido-sólido), así como la determinación de temperatura de fusión o descomposición.

Entre las técnicas más empleadas para tales fines se encuentra la Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico (DSC y TGA, ambas por sus siglas en inglés). La primera permite obtener información de la temperatura a la cual ocurren procesos de absorción de calor o endotermas (por ejemplo fusión, desolvatación o descomposición) lo cual se puede observar en los experimentos. Por otra parte, TGA permite cuantificar cambios de la masa de la muestra sólida con respecto al cambio de temperatura.

En este trabajo fueron utilizadas las dos técnicas de manera paralela para realizar la caracterización completa de la estabilidad térmica de todos los materiales sintetizados.

3.3.1.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

En los análisis de TGA se observan tendencias relacionadas con la proporción de los halógenos (Cl y Br). El gráfico del TGA en dominio de temperatura (desde 0 a 500 °C) realizado para el compuesto **1** (Figura 16), se observa el inicio de la descomposición en el intervalo de 220-225 °C, que es progresiva hasta los 425° C donde se tiene la pérdida de la mayor masa del material. Para todos los materiales sintetizados se tiene una pérdida por descomposición alrededor del 65-68%. Los análisis para los compuestos **2** y **3** se muestran en el anexo II.

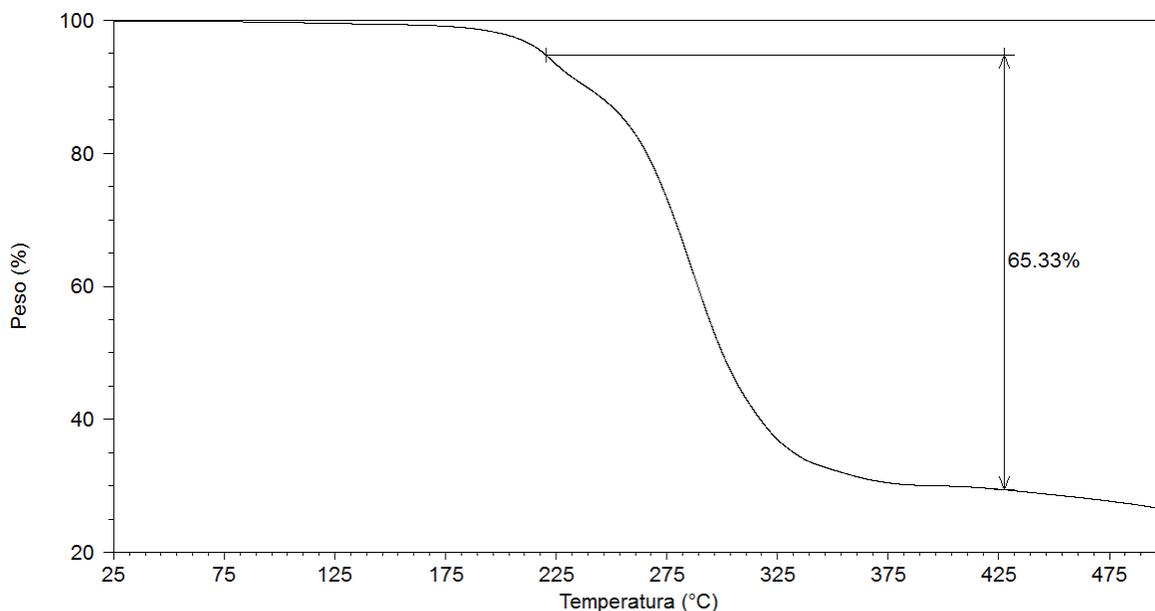


Figura 16. Esquema de análisis termo gravimétrico del compuesto 1.

Entre los materiales **2** y **3**, la temperatura de descomposición coincide con una mayor presencia de bromuros. Se puede identificar que al incrementar la proporción de bromuros en la estructura, se tiene mayor temperatura de descomposición.

La resistencia de estos materiales a altas temperaturas es favorable, ya que el objetivo principal es su incorporación en dispositivos fotovoltaicos, principalmente en celdas solares, en donde deberán soportar temperaturas de hasta 70° C por su constante exposición a la luz y evitar su descomposición.

3.3.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

En el caso de las calorimetrías diferenciales de barrido se puede determinar que en los tres casos la temperatura de descomposición es cercana a los 195°C, con poca diferencia entre sí. La Figura 17 corresponde a este estudio y los otros dos análisis se encuentran en la sección de anexos.

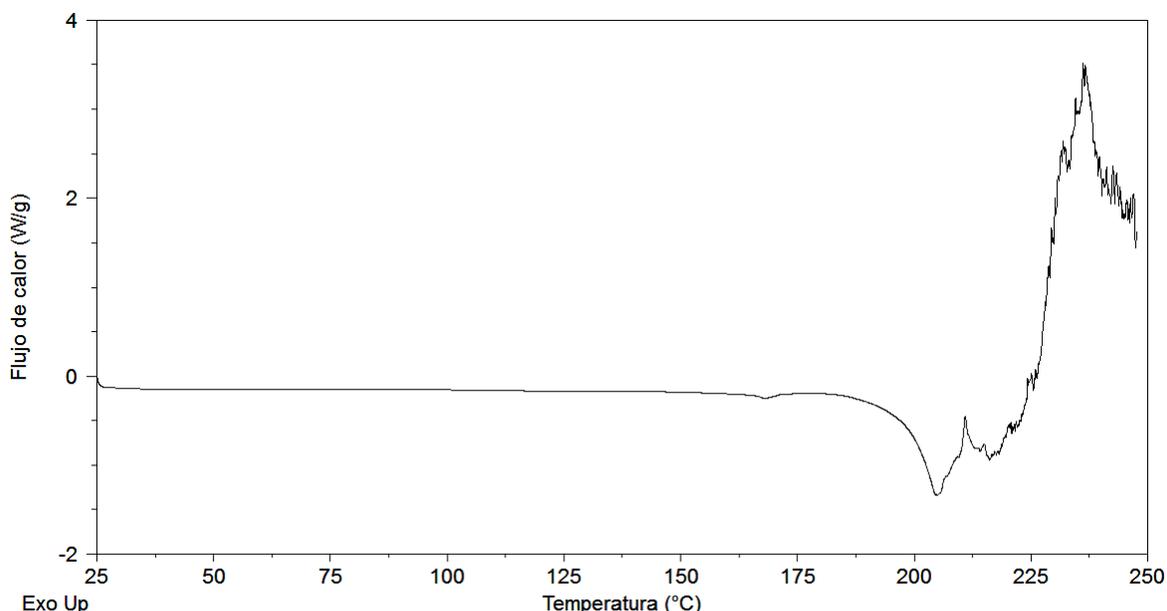


Figura 17. Diagrama de calorimetría diferencial de barrido del compuesto 1.

Como patrón de los estudios se observa que la temperatura de descomposición de los compuestos se abate a razón de tener una mayor composición de cloruros en la estructura, presumiblemente por la interacción de los puentes de halógeno en las mismas. A manera de comparación con los análisis termogravimétricos se concluye que se trata de la temperatura de descomposición debido a la cercanía con la que convergen ambas temperaturas en los dos estudios. La Tabla 5 representa las temperaturas de descomposición arrojadas por los análisis.

Tabla 5. Temperaturas de descomposición de las perovskita

Perovskita		Temperatura de descomposición (°C)
(BEA)₂CuBr₄	1	204°
(BEA)₂CuBr₂Cl₂	2	198°
(BEA)₂Cu Br₃Cl	3	199°

3.3.2 Propiedades ópticas

3.3.2.1 UV-Vis

La técnica de espectroscopía de UV-Vis es una técnica que utiliza la luz en los intervalos del espectro visible y adyacentes (ultravioleta y cercano al infrarrojo) para someter a las moléculas a transiciones electrónicas. El instrumento utilizado para

realizar los análisis es denominado espectrómetro y es el encargado de medir la luz al pasar por una muestra o compuesto y compararla con la intensidad de luz antes de pasar por la misma. La relación de estas intensidades, la inicial (I_0) y la que pasó por la muestra (I) se denomina transmitancia (T) y se expresa habitualmente en porcentaje (%). La absorbancia se basa en transmisión.

$$A = -\log(I/I_0) = \log(T)$$

En la espectrometría de transmisión se mide un único haz de luz y se observa la transmisión de las longitudes de onda mientras las demás son absorbidas.

En esta sección se presentan los espectros de absorbancia obtenidos a partir de los compuestos **1, 2** y **3** de la síntesis. Los compuestos analizados en la Figura 18 corresponden a comportamientos típicos para complejos de cobre de tipo CuX_4^{2-} . [14]

3.3.2.2 Absorbancia

Esta medición se realizó con el fin de describir las propiedades ópticas de los compuestos. En la Figura 18 se aprecia el análisis realizado a los productos sintetizados y es posible observar que existen varios fenómenos dentro del rango del UV-Vis. Para analizar mejor estos fenómenos se recurrió al artículo de Cortecchia et al, [14] que también trabajan con perovskitas híbridas de halogenuros de cobre pero metil amonio como catión orgánico, modulando la relación de halogenuros dentro de la estructura (Br/Cl). En dicho artículo se reportan datos de estructura electrónica de sus compuestos calculados teóricamente por métodos computacionales (DFT usando incluso interacciones tipo Coulomb en el sitio) para determinar propiedades como el ancho de banda (band gap) y transiciones que ocurren en los mismos. Aun cuando existen ciertas variaciones entre las perovskitas (del artículo y de este trabajo) se pueden analizar similitudes que pueden corresponder a ambos casos. En primer lugar se denota la presencia de tres señales dentro del espectro de absorción de los compuestos **1, 2** y **3**; los cuales, según Cortecchia et al [14] corresponden a transiciones electrónicas dentro de la

estructura inorgánica de la perovskita. Los primeros dos, que aparecen a menor longitud de onda (350 y 510 nm aprox.) corresponden a transiciones de los orbitales p halogenuros a los orbitales d del Cu ($\text{Cl, Br}_p\sigma \rightarrow \text{Cu}_d_{x^2-y^2}$ y $\text{Cl, Br}_p\pi \rightarrow \text{Cu}_d_{x^2-y^2}$), los cuales son dependientes de la presencia y relación Br/Cl. El último fenómeno que ocurre aparece a mayor longitud de onda (700-900 nm) y corresponde a transiciones electrónicas dentro de los orbitales d del Cu^{2+} , esta relación es completamente independiente a la relación de halogenuros dentro de la estructura. De manera general, se observa cierta tendencia a disminuir la absorbancia del compuesto con respecto a la introducción de cloruros en la estructura. La disminución de la absorción también se observa en los casos de Cortecchia, y se puede entender como el incremento en el ancho de banda prohibida debido a la incorporación de cloruros en la capa inorgánica. [14]

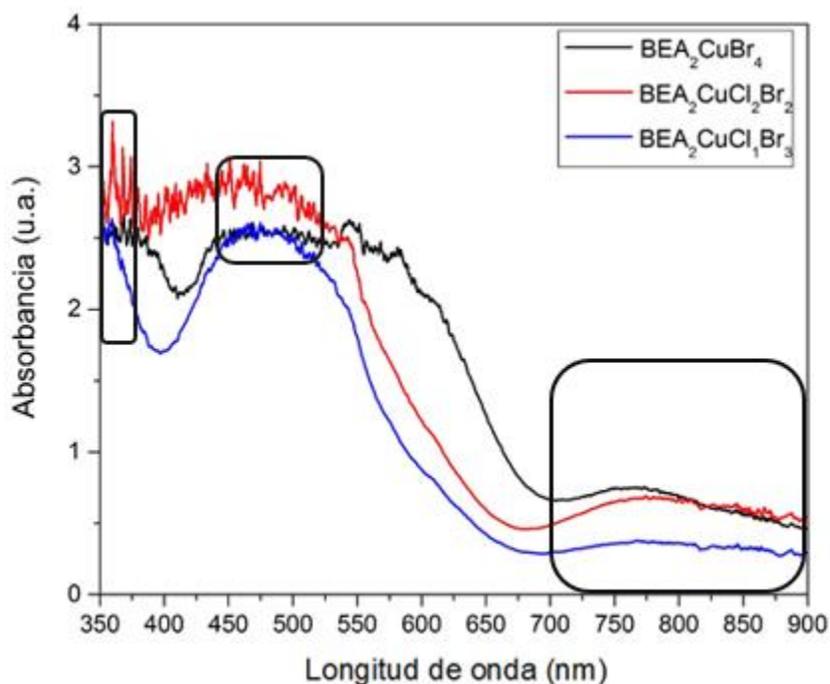


Figura 18. Espectros conjuntos de absorción de los compuestos sintetizados 1, 2 y 3. Medidos en fase sólida. En los recuadros negros pueden observar los fenómenos de transición electrónica en los compuestos.

Como es apreciable a lo largo de este estudio la presencia y relación de los halogenuros dentro de la estructura modifican en un cierto grado las propiedades de los compuestos, aunque en algunos casos no es tan perceptible debido a la cercanía en valores entre los compuestos. Térmicamente existe una mayor

estabilidad a la descomposición por parte del compuesto **1**, con 4 bromos en su estructura, mientras que le sigue el compuesto **3** y luego el **2** (con 3 y 2 bromuros respectivamente); aunque esta variación fue de un valor muy pequeño (Ver Tabla 5). Ópticamente sugerimos que el orden de absorción por parte de los compuestos es el siguiente: **1**, **2** y **3**, aunque este orden también puede someterse a interpretación debido a que los fenómenos de los compuestos **2** y **3** siguen un comportamiento similar, e incluso tienden a alternarse en absorción conforme se desplaza la longitud de onda del estudio. Finalmente pero no de menor importancia se tiene que cristalográficamente y a pesar de solo poder resolverse de manera particular las estructuras de los compuestos **1** y **3** si hay variaciones dentro de la estructura cristalina independientemente que en las estructuras aparezcan únicamente bromuros en la perovskita. Estos patrones de comportamiento son acordes hasta cierto punto dentro de este grupo de perovskitas cuando se observa su comparación con las perovskitas híbridas reportadas por Cortecchia et al [14] donde se sigue un comportamiento similar aun cuando en ese estudio se maneja metilamonio como catión orgánico y en este 2- bromo etilamonio.

Capítulo 4

Conclusiones

4 Conclusiones

Se obtuvieron tres compuestos de tipo perovskita híbrida con fórmulas $(\text{BEA})_2\text{CuBr}_{4-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 1, 2$; BEA = bromo-etilamonio) por medio de su autoensamblaje en metanol como disolvente. Para todos los materiales se obtuvieron con rendimientos superiores al 70%.

Los productos se caracterizaron por medio de espectroscopia infrarroja, análisis elemental y por difracción de rayos X de polvos comprobando que los tres son isoestructurales.

Mediante la difusión en fase vapor se obtuvieron cristales de **1** ($[\text{BEA}]_2\text{CuBr}_4$) y ($[\text{BEA}]_2\text{CuBr}_3\text{Cl}$), que fueron analizados por métodos de difracción de rayos X de monocristal. Aunque no fue posible obtener una estructura cristalina dada la baja calidad de los cristales, fue posible corroborar que los compuestos **1**, **2** y **3** tienen una estructura de tipo perovskita híbrida, donde se observan los octaedros de CuX_6 formando láminas inorgánicas bidimensionales con bicapas de cationes orgánicos de 2-bromoetilamonio intercaladas entre las capas inorgánicas.

Térmicamente los compuestos presentan estabilidad de 195 a 205°C, para después alcanzar su punto de fusión y posteriormente, cerca de los 230 °C se descomponer.

Las propiedades ópticas de los productos, como el ancho de banda (band gap), no pudieron ser determinadas debido a que existen varios fenómenos que ocurren cuando los compuestos son irradiados en este intervalo de longitud de onda, sin embargo se puede apreciar que existe la tendencia a disminuir la absorción de luz visible (aumento en el band gap) con la introducción de cloruros en la estructura de los mismos.

Por último mencionaremos que las características presentadas por los compuestos sintetizados son afines al objetivo principal de buscar su ensamblaje en dispositivos fotovoltaicos, específicamente celdas solares. Tanto su estabilidad térmica, accesibilidad económica de síntesis y compatibilidad ambiental son reflejo de estas características, aunque ópticamente aún se realizan estudios para comprobar si estas cualidades también son de utilidad en miras de cumplir dicha meta.

Capítulo 5

Sección experimental

5 Sección experimental

5.1 Consideraciones generales

Los reactivos fueron obtenidos de Sigma-Aldrich (Números de catálogo CuCl₂: 222011 y CuBr₂: 221775), excepto el Bromuro de 2-Bromoetilamonio y el metanol, los cuales tienen la marca Fluka y Tecsiquim respectivamente. Los reactivos fueron usados sin purificación previa.

Los espectros IR se obtuvieron en el espectrómetro Bruker ALPHA FT-IR equipado con un módulo de reflectancia atenuada (ATR) con una ventana de $\tilde{\nu}$ 4,000-450 cm⁻¹ usando la muestra pura, únicamente se informan las bandas correspondientes a fragmentos representativos (e.g. NH, OH). Los análisis elementales fueron obtenidos en el CCIQS UAEMéx-UNAM en un analizador elemental por combustión Elemental Vario MICRO Cube, usando un estándar de Sulfanilamida.

La espectroscopia de reflectancia se realizó con una lámpara de halógeno HL-2000 Ocean Optics, un detector Ocean Optics USB 4000-Vis-NIR, en el rango de λ 360-1,049 nm usando la muestra pura.

Los experimentos de difracción de rayos-X de polvos se midieron en un difractómetro de polvos Siemens D5000 con geometría Bragg-Brentano, la fuente de radiación fue por un tubo sellado de cobalto con radiación Co-K α ($\lambda = 1.79030 \text{ \AA}$), con una ventana de análisis de 3–45°, tamaño de paso de 0.02°, tiempo de paso de 2 segundos a temperatura ambiente.

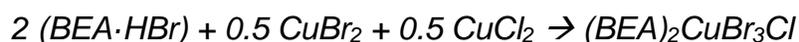
Las estructuras de rayos-X fueron determinadas a –100 °C bajo un flujo de nitrógeno en un difractómetro Bruker Smart APEX. La fuente de radiación fue un tubo sellado de molibdeno con radiación MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Los datos fueron integrados usando SAINT y SADABS. [18] Las estructuras fueron resueltas mediante métodos directos (SHELXS-97) [19,20] y los datos fueron refinados por matrices de mínimos cuadrados contra F² usando OLEX2. [21]

Los análisis termogravimétrico se realizaron en el equipo TA Instruments Q5000 IR, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en un intervalo de temperatura de

25°-500 °C bajo atmosfera de nitrógeno de alta pureza empleando charolas de aluminio. Mientras que el análisis de calorimetría diferencial de barrido se realizó en el equipo TA Instruments Q2000 en un intervalo de temperatura de temperatura ambiente (25 °C) a 250 °C y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

5.2 Método general para la síntesis de las perovskitas $(BEA)_2CuBr_{4-x}Cl_x$ ($x = 0, 1, 2$).

Las perovskitas tienen la capacidad de ser autoensambladas, por lo que los compuestos $(BEA)_2CuBr_{4-x}Cl_x$ ($X = 0, 1, 2$) fueron obtenidos de acuerdo a las siguientes reacciones químicas:



Experimentalmente se realizaron los compuestos basándose en las siguientes indicaciones:

En un vial de 5 mL se colocó la masa indicada (pág. 37) del Bromuro de 2-Bromoetilamonio (BEA-Br, QP) y su proporción correspondiente del halogenuro de cobre ($CuBr_2$ y/o $CuBr_2$) en una relación molar adecuada, indicada en la síntesis particular. Posteriormente, se adicionó 4 mL de metanol (CH_3OH , 99.8%), y se colocó en una parrilla de calentamiento con agitación magnética por 10 minutos. Se concentró la mezcla de reacción a una temperatura de 80°C hasta llegar a 0.5 mL de disolución. Finalmente, esta solución se dejó evaporar a temperatura ambiente para cristalizar. De manera general, el compuesto se presentó como un polvo microcristalino o pequeñas láminas cristalinas.

De estos productos se tomaron algunos miligramos para realizar un proceso de cristalización por difusión en fase vapor (200 mg para el compuesto **1**, 200 mg para el compuesto **2** y 300 mg para el compuesto **3**).

5.3 Proceso de cristalización.

Para tratar de obtener cristales y realizar estudios de difracción de rayos X de monocristal, se implementó la recristalización, donde se utilizaron diferentes métodos para crecer los cristales.

5.3.1 Cristalización por evaporación de disolvente.

En un vial de 4 mL se redisolvió 0.1 g de la perovskita en 3 mL de metanol. Se recubrió la boca del vial con Parafilm y se le hicieron algunos agujeros para permitir la evaporación lenta del disolvente.

5.3.2 Cristalización por difusión en fase vapor.

Este proceso de cristalización se realizó al redissolver una pequeña cantidad de muestra de perovskita en metanol buscando la sobresaturación de la perovskita. La perovskita se depositó en un vial de 4 mL, el cual fue introducido en un vial de 20 mL con 4 mL del tolueno. Posteriormente se tapó para llegar al equilibrio, para difundir el antisolvente[†] del vial grande al pequeño, donde se formaron cristales. El proceso se demuestra en la Figura 19.

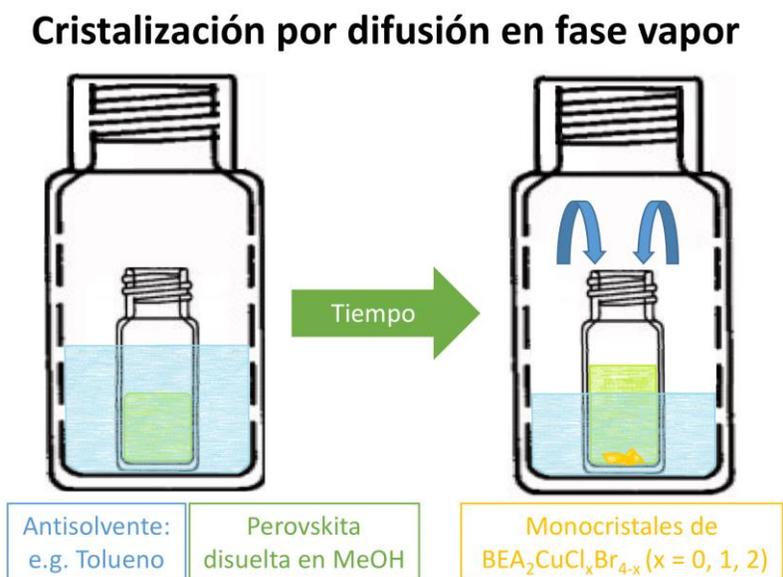


Figura 19. Esquema de proceso de cristalización en fase vapor para obtener cristales de perovskita útiles para análisis por medio de difracción de rayos X de monocristal.

[†] Disolvente en el que el compuesto es menos soluble

5.4 Síntesis del compuesto (BEA)₂CuBr₄.

Ver procedimiento general: 0.3237 g de BEA-Br (1.58 mmol) y 0.1764 g de CuBr₂ (0.79 mmol). Se obtuvo un sólido en forma de láminas finas de color púrpura oscuro brillante (0.4403 g, 88.06%).

Análisis elemental (%) Calculado para C₄H₁₄N₂Cu₁Br₆ (632.95 g·mol⁻¹) C 7.58, H 2.21, N 4.42; Encontrado: C 7.60, H 2.09, N 4.42. IR (ATR) v 3,300 cm⁻¹ (w, NH), 2,900cm⁻¹ (s, -CH₂-) y 1,600cm⁻¹ (m, -CH₂-).

5.5 Síntesis del compuesto (BEA)₂CuBr₂Cl₂.

Ver procedimiento general: 0.3767 g de BEA-Br (1.84 mmol) y 0.1236 g de CuBr₂ (0.92 mmol). Se obtuvo un sólido en forma de láminas finas de color púrpura oscuro brillante (0.3620 g, 72.4%). Análisis elemental (%) Calculado para C₄H₁₄N₂Cu₁Br₄Cl₂ (544.05 g·mol⁻¹) C 8.82, H 2.57, N 5.15; Encontrado: C 8.15, H 2.46, N 4.68. IR (ATR) v 3,300 cm⁻¹ (w, NH), 2,900cm⁻¹ (s, -CH₂-) y 1,600cm⁻¹ (m, -CH₂-).

5.6 Síntesis del compuesto (BEA)₂CuBr₃Cl.

Ver procedimiento general: 0.3482 g de BEA-Br (1.7 mmol), 0.0571 g de CuCl₂ (0.43 mmol) y 0.0949 g de CuBr₂ (0.43 mmol). Se obtuvo un sólido en forma de láminas finas de color púrpura oscuro brillante (0.3675 g, 73.5%). Análisis elemental (%) Calculado para C₄H₁₄N₂Cu₁Br₅Cl (588.5 g·mol⁻¹) C 8.15, H 2.38, N 4.76; Encontrado: C 8.19, H 2.30, N 4.65. IR (ATR) v 3,300 cm⁻¹ (w, NH), 2,900cm⁻¹ (s, -CH₂-) y 1,600cm⁻¹ (m, -CH₂-).

5.7 Preparación de películas para espectroscopía UV-Vis

Para realizar estas películas se disolvió 0.01g de cada compuesto en 100 µL de metanol, en un vial de 4 mL. Se tomó una gota de la disolución con una pipeta Pasteur y se depositó en un portaobjetos de cuarzo, esta se esparció procurando formar una película delgada. Una vez formada, se deja evaporar el disolvente y al compuesto depositado (en película) se le mide la absorbancia.

Anexos

Anexos

Anexo I: Espectros de Infrarrojo

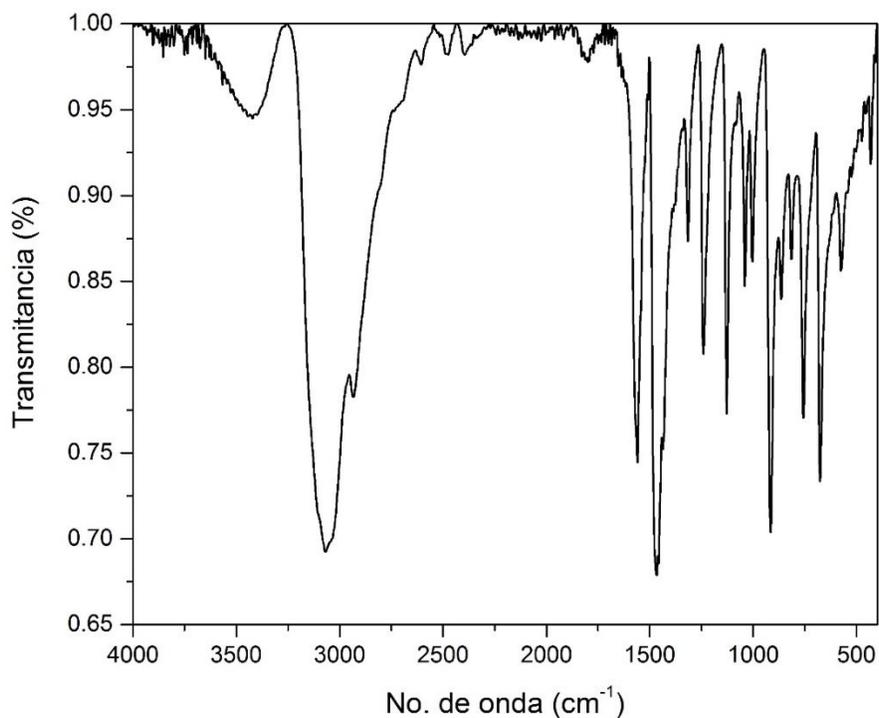


Figura 20. Espectro de infrarrojo del compuesto 2.

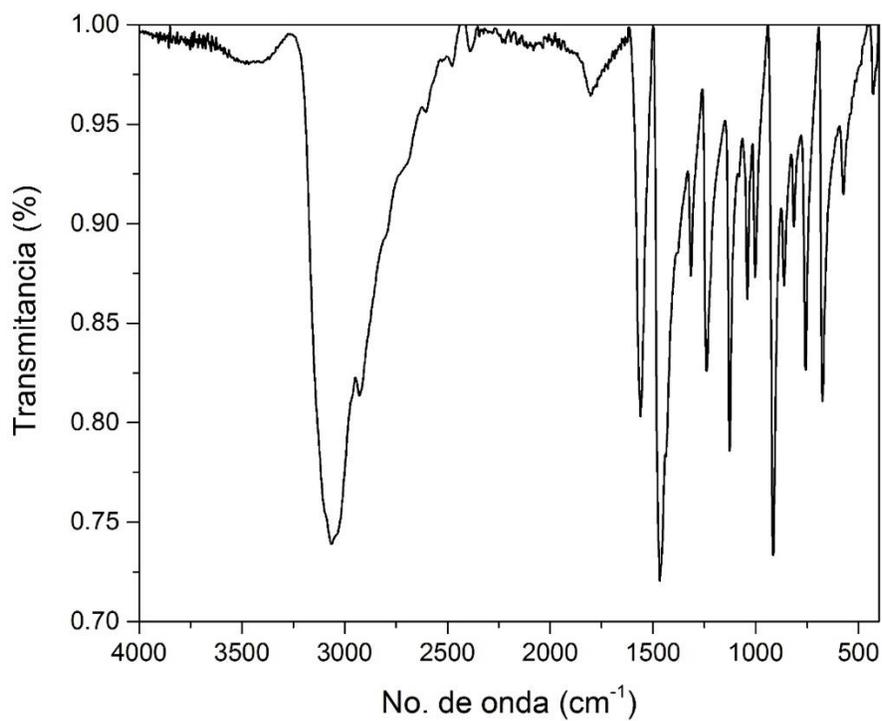


Figura 21. Espectro de infrarrojo del compuesto 3.

Anexo II: Análisis Térmicos

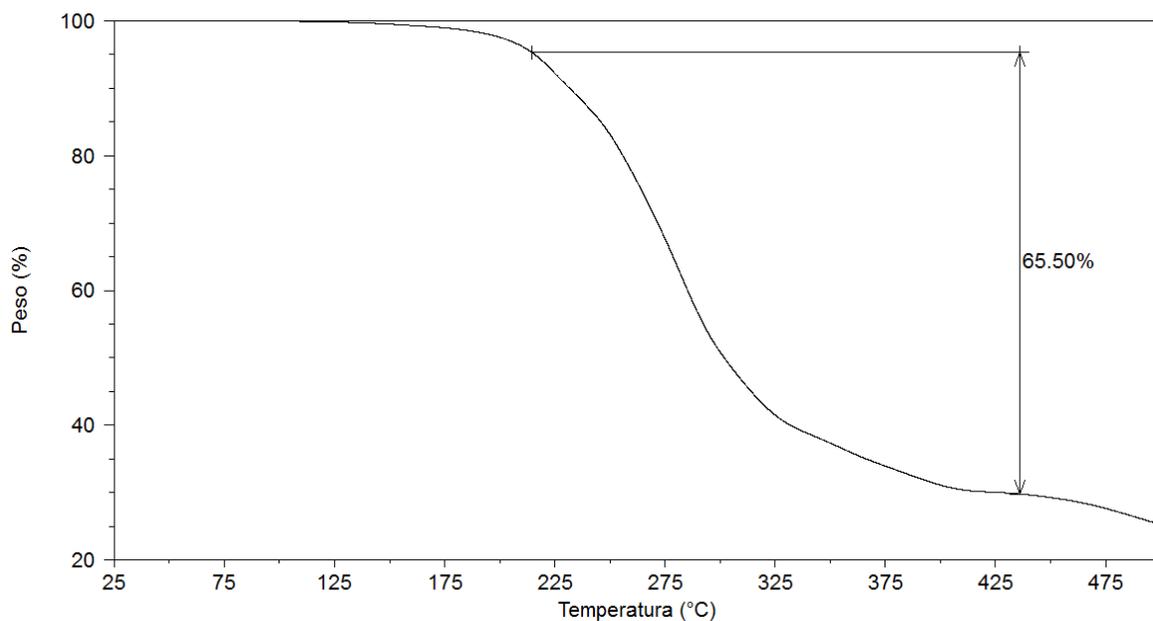


Figura 22. Esquema de análisis termo gravimétrico del compuesto **2**.

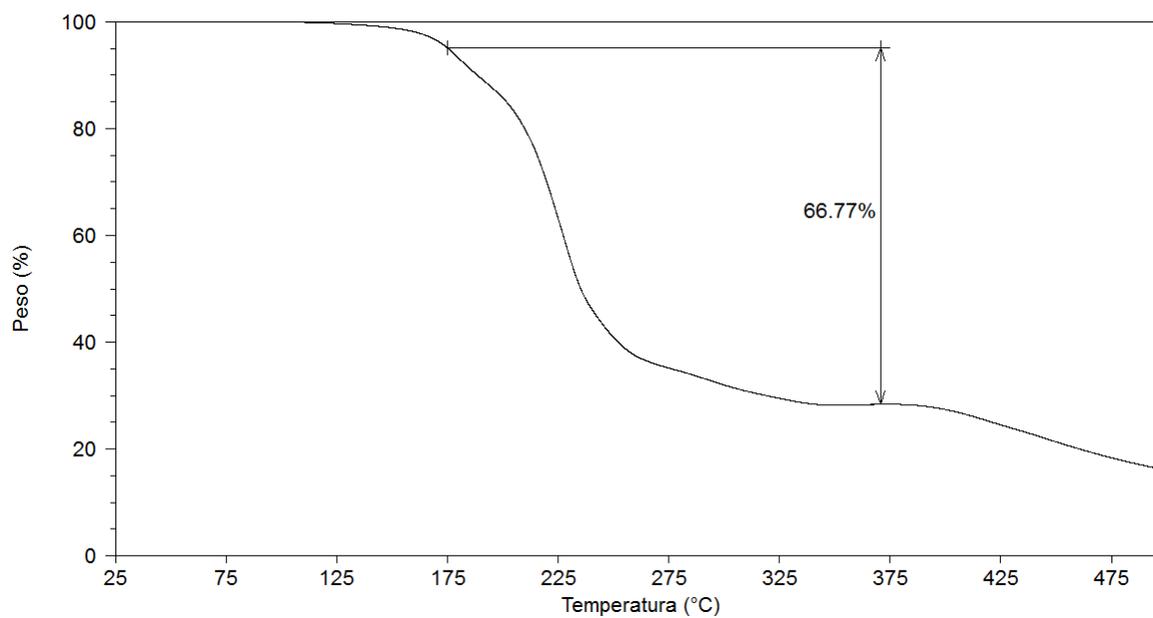


Figura 23. Esquema de análisis termo gravimétrico del compuesto **3**.

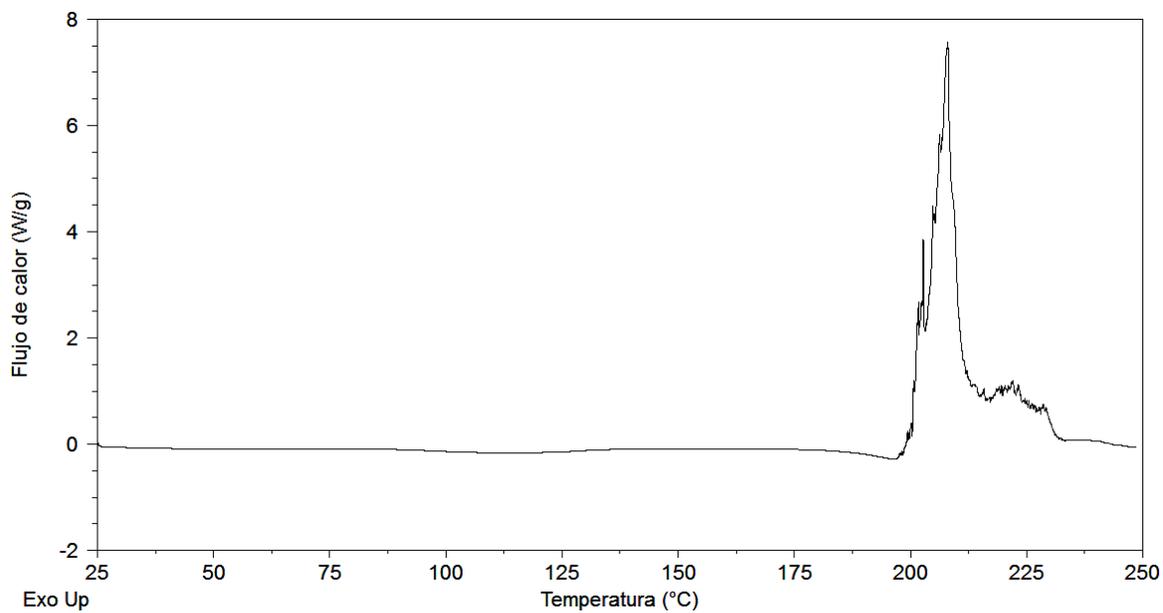


Figura 24. Diagrama de calorimetría diferencial de barrido del compuesto **2**.

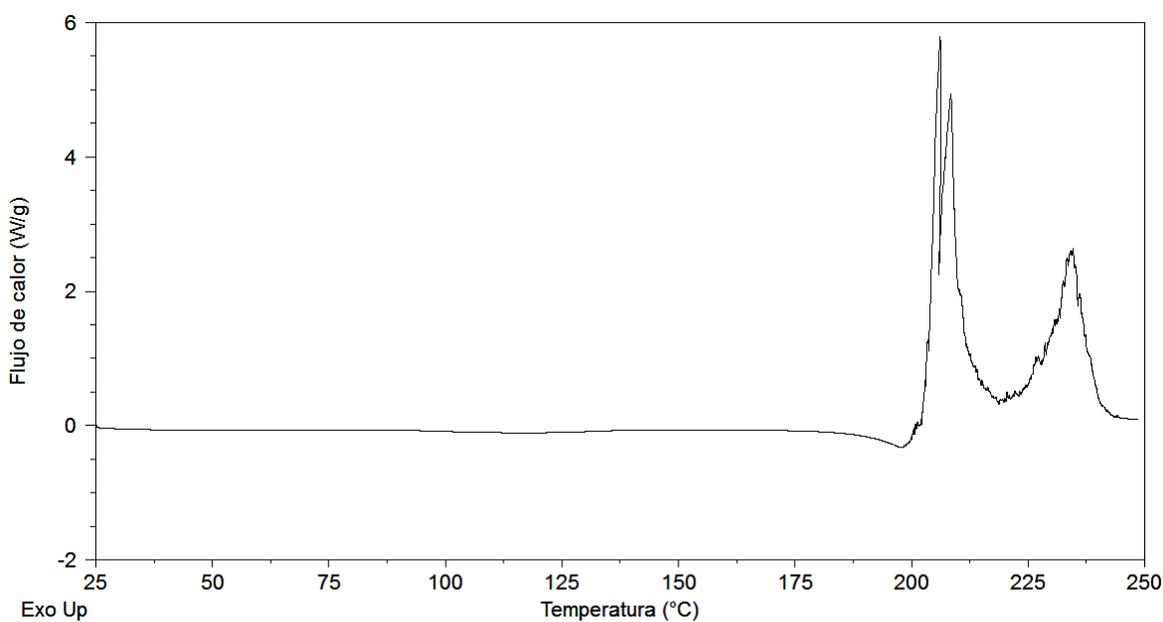


Figura 25. Diagrama de calorimetría diferencial de barrido del compuesto **3**.

Referencias

Referencias

1. Valtueña, A. **Enciclopedia de Ecología y Salud**. España: Safeliz, S.L. 2002
2. Jha, A. **Solar Cell. Technology and Applications**. E.U.A.: CRC.2009
3. Sosa-Rodríguez, F. **Política del cambio climático en México: Avances, obstáculos y retos. Realidad, datos y espacio. Revista Internacional de Estadística y Geografía**, 2, pp. 4–23. 2015, mayo-agosto
4. W. A. Hermann. **Quantifying global energy resources. Energy**, 2006, **31**, 1685–1702.
5. J. Ondraczek, N. Komendantova and A. Patt. **WACC the dog: The effect of financing costs on the levelized cost of solar PV power. Renewable Energy**, 2015, **75**, 888–898.
6. Tabla de eficiencias de celdas solares del Centro Nacional de Energía Renovable (NREL por sus siglas en ingles).<https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>
Consultado el 20 de febrero de 2017.
7. Meng, L.; Jingbi Y.; Tzung-Fao G.; Yang, Y. **Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells. Acc. Chem. Res.** 2016, **49**, 155–165.
8. Mitzi, D.B.; Chondroudis, K.; Kagan, C.R. **Organic-Inorganic electronics. IBM J. Res. & Dev.** 2001, **45**,29–41.
9. Mitzi, D.B. **Templating and structural engineering in organic-inorganic perovskites. J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 2001, 1–12.
10. Docampo, P.; Bein, T. **A Long Term View on Perovskite Optoelectronics. Acc. Chem. Res.** 2016, **49**, 339–346.
11. Ganose, A.; Savory, N.; Scalon, O. **Beyond methylammonium lead iodide: prospects for the emergent fields of n^2 containing solar absorbers. Chem. Commun.**, 2017,**53**, 20–44.
12. Perovskite mineral data:
(<http://webmineral.com/data/Perovskite.shtml#.WIK3632DrEk>) Consultado el 21 de Marzo de 2017.
13. Dang, Y. Ju, D. Wang, L and Tao, X. **Recent progress in the synthesis of hybrid halide perovskite single crystals. CrystEngComm**, 2016,**18**, 4476–4484.
14. Cortecchia, D., Dewi, H., Yin, J. Bruno, A. Chen, S. Baikie, T, Boix, P. Gätzel, M. Mhaisalkar, S. Soci, C. Mathews, N. **Lead-Free $MA_2CuCl_xBr_{4-x}$ Hybrid Perovskites. Inorg. Chem.** 2016, **55**, 1044–1052.
15. M. Lyu, J.-H. Yun, P. Chen, M. Hao, L. Wang. **Addressing Toxicity of Lead: Progress and Applications of Low-Toxic Metal Halide Perovskites and Their Derivatives. Adv. Energy Mater.** 2017, **7**, 1602512–XXX.

16. Xiaolei Li, Xiangli Zhong, Yue Hu, Bochao Li, Yusong Sheng, Yang Zhang, Chao Weng, Ming Feng, Hongwei Han, and Jinbin Wang. **Organic–Inorganic Copper (II)-Based Material: A Low-Toxic, Highly Stable Light Absorber for Photovoltaic Application.** *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, **8** (8), 1804–1809.
17. Gupta, S. Pandey, T and Kumar Singh, S. **Suppression of Jahn–Teller Distortions and Origin of Piezochromism and Thermochromism in Cu–Cl Hybrid Perovskite.** *Inorg. Chem.* 2016 **55** (13), 6817–6824.
18. Bruker, *SAINT and SADABS* (Bruker AXS, 2007).
19. Kabsch, W. **XDS.** *Acta Crystallogr. D.* 2010. **66**, 125–132.
20. Sheldrick, G. M. **Crystal structure refinement with SHELXL.** *Acta Crystallogr. C.* 2015. **71**, 3–8.
21. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. & Puschmann, H. **OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program.** *J. Appl. Crystallogr.* 2009. **42**, 339–341.
22. Vargas, B. Ramos, E. Pérez-Gutierrez, E. Alonse, J. Solis, D. **A Direct Bandgap Copper-Antimony Halide Perovskite.** *J. Am. Chem. Soc.* 2017, **139**, 9116–9119.
23. http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi. Consultado el 28 de Agosto de 2017.