

## SÍNTESE DA PEROVSKITA $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ POR MEIO DE ROTA ALTERNATIVA PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES

## SYNTHESIS OF PEROVSKITE $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ BY ALTERNATIVE ROUTE FOR APPLICATIONS IN SOLAR CELLS

## SÍNTESES DE LA PEROVSKITA $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ POR MEDIO DE RUTA ALTERNATIVA PARA APLICACIONES EN CÉLULAS SOLARES

Vinícius Campos de Novais<sup>1</sup>  
Nathalie Dunree Busti<sup>2</sup>  
Luis Fernando Quintino Pereira Marchesi<sup>3</sup>  
Marcio Sousa Góes<sup>4</sup>

211

**Resumo:** No presente trabalho apresentamos uma rota de síntese alternativa, de baixo custo, para produção de pós da perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  e um de seus precursores, o Iodeto de metilamônio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ). A técnica de Difração de Raios X foi utilizada para caracterização dos materiais sintetizados. Após 34 horas de maceração, foi obtida a fase  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , tendo boa estabilidade, por não se degradar durante o armazenamento, sugerindo sua potencial aplicação em células solares.

**Palavras-chave:** Perovskita. Célula solar. Difração de raios X.

**Abstract:** This work reports one alternative route for the production of perovskite powders  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  and one of its precursors reagents, methylammonium iodide ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ). The X-ray diffraction technique was used to characterize the synthesized materials. After 34 hours of the maceration process, the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  phase was obtained, having good stability, as it did not degrade during storage, suggesting its potential application in solar cells.

**Keywords:** Perovskite, Solar cells, X-Ray diffraction.

**Resumen:** En el presente trabajo presentamos una ruta de síntesis alternativa, de bajo costo, para producción de polvo de la perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  y uno de sus precursores, el Yoduro de metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ). La técnica de Difracción de Rayos X fue utilizada para la caracterización de los materiales. Después de 34 horas de maceración, se obtuvo la fase  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , con buena estabilidad, sin degradación durante el almacenamiento, sugiriendo su potencial aplicación en células solares.

**Palabras-clave:** Perovskita. Célula solar. Difracción de rayos X.

Envio 09/02/2018

Revisão 09/03/2018

Aceite 09/04/2018

<sup>1</sup> Graduando. Universidade Federal da Integração Latino-Americana. E-mail: [vinicius.novais@aluno.unila.edu.br](mailto:vinicius.novais@aluno.unila.edu.br)

<sup>2</sup> Engenheira. Universidade Federal da Integração Latino-Americana. E-mail: [nathalie.busti@aluno.unila.edu.br](mailto:nathalie.busti@aluno.unila.edu.br)

<sup>3</sup> Doutor. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. E-mail: [luismarchesi@utfpr.edu.br](mailto:luismarchesi@utfpr.edu.br)

<sup>4</sup> Doutor. Universidade Federal da Integração Latino-Americana. E-mail: [marcio.goes@unila.edu.br](mailto:marcio.goes@unila.edu.br)

## Introdução

Entre os desafios enfrentados pela ciência está o desenvolvimento de novas formas de geração de energia, de forma a substituir ou diminuir o uso principalmente dos combustíveis fósseis, uma vez que esses além de gerar poluentes atmosféricos em sua queima, possuem quantidade finita na crosta terrestre (Guarierio; Perola; Vasconcellos, 2011, p. 1). Dentre as alternativas estão as chamadas Células Fotovoltaicas (sistemas que convertem luz solar em eletricidade) (Sørensen, 2004, p. 339). Estes dispositivos chamam a atenção por possuírem um baixo custo de manutenção, uma fonte de alimentação “inesgotável” e pelo fato de não gerar poluentes durante seu funcionamento (Fahrenbruch; Bube, 2012, p. 1-25). A utilização desse tipo de tecnologia alia um desenvolvimento econômico e sustentável, gerando um menor impacto social e geográfico que outras fontes de energias alternativas, pois não necessitam de linhas de transmissão e utilização de grandes áreas para sua implementação.

Há diferentes tipos de dispositivos, sendo as Células Solares de Silício (cristalino ou amorfo) as que dominam o mercado (Machado; Miranda, 2015, p. 129). Ou seja, a grande maioria das células fotovoltaicas no mundo são fabricadas de silício cristalino que requer um grau de pureza do quartzo (material base) de 99,9999%, fato que requer altíssimas temperaturas para sua obtenção. Isso se deve ao princípio de funcionamento do dispositivo, que se baseia em uma junção de semicondutores do tipo p e n, onde outras impurezas no *bulk* do material diminui o transporte das cargas no interior do material (Green, 2001, p. 125-126). Segundo Silva (2015, p. 6), o Brasil possui jazidas de quartzo de alta pureza, mas ainda não desenvolveu a tecnologia necessária para obter silício com grau de pureza necessário para aplicação em células fotovoltaicas. Dessa forma, dispositivos fotovoltaicos que não requeiram de um elevado nível tecnológico para sua produção, são interessantes ao mercado nacional.

Há dispositivos artificiais com grande potencial de aplicação, entre eles as células fotoeletroquímicas sensibilizadas por moléculas eletroativas acopladas a nanoestruturas semicondutoras. Tais células são conhecidas como células solares sensibilizadas por corantes (CSSCs) (O'regan; Grätzel, 1991, p. 6845-6846). Especificamente as chamadas CSSCs já apresentam alguns produtos comerciais que apresentam aplicação em dispositivos com baixa potencial (kW) de armazenamento.

Recentemente, houve um avanço considerável nesta tecnologia que alcançou uma eficiência superior a 15% passando a ser, ou melhor, vislumbrando a ser um concorrente direto as células comerciais à base de silício. A vantagem é que, diferentemente dos sistemas convencionais, onde o semicondutor assume a função de absorção dos fótons e transporte das cargas, os pertencentes à nova geração, dividem essa função entre os diferentes materiais que os compõe (Góes, 2010, p. 23).

Um dos componentes dessas células é o eletrólito líquido, que possui a função de regenerar as cargas perdidas pelo corante, isso pode ocasionar em problemas de vedação em dispositivos comerciais desse tipo. Além disso, a maior perda de eficiência das CSSPs ocorre por recombinação ao longo do processo de transporte de cargas, nas interfaces dos componentes que fazem parte do dispositivo. Por exemplo, uma parte das cargas excitadas pelo corante, ao invés de ser difundida ao semicondutor, é transferida ao eletrólito, de forma que sua energia não é absorvida pelo circuito externo (Grätzel et al., 2005, p. 684-6842; Fabregat-Santiago et al., 2007, p.6550).

213

A busca pela resolução dos problemas citados acima, bem como de corantes mais baratos para aplicação nas CSSPs resultou no desenvolvimento das células solares de perovsquita (CSPs). As CSPs são dispositivos que tem como base uma perovsquita híbrida (orgânica-inorgânica)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) e vêm apresentando bons desempenhos, em função principalmente do alto coeficiente de absorção, baixo *bandgap*, longo tempo de vida (*lifetime*), alta mobilidade elétron-buraco, etc. (Stranks et al., 2013, p. 341). Em 2016 o *World Economic Forum* destacou as CSPs como uma das 10 tecnologias emergentes e que, apesar de ainda não estarem disponíveis comercialmente, possuem eficiência semelhante aos dispositivos a base de silício convencionais. Atualmente, a eficiência de conversão de energia dos mesmos em apenas cinco anos evoluiu de 14% para os atuais 22,7% (NREL, 2017).

Kojima e colaboradores (2009) foram pioneiros no uso da perovsquita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  como corante em uma CSP. Outros grupos de pesquisa avançaram e resultaram nas CSPs, como são conhecidas atualmente. As CSPs pertencem a 3ª geração das células solares, e se diferem das demais pela sua arquitetura, onde uma camada do material absorvedor de luz, a perovsquita (neste caso o orgânico-inorgânico  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), é colocado entre uma camada transportadora de elétrons (normalmente um semicondutor como o  $\text{TiO}_2$ ), e uma camada transportadora de

vacâncias (usualmente CuSCN ou *Spiro-OMeTAD*). Sobre a camada do transportador de vacâncias, é adicionado um contra eletrodo como Au ou Pt, com uma função catalítica para acelerar as trocas eletrônicas. (Burschka et al, 2013, p.315-317).

O mecanismo de funcionamento é objeto de estudo por diversos centros de pesquisa. Contudo, em linhas gerais, o funcionamento está baseado na absorção da luz solar pela perovsquita e posterior separação e transporte das cargas geradas, onde o elétron é conduzido pela camada mesoporosa de TiO<sub>2</sub> ao circuito externo e a vacância pelo *Spiro-OMeTAD*, onde posteriormente será regenerada por esse mesmo elétron. Segundo Snaith (2013, p. 3624), este dispositivo se destaca devido a: sua elevada tensão de circuito aberto (sendo essa, a tensão máxima que uma célula pode gerar); a utilização de filmes finos (ocasionando menor quantidade de materiais utilizados); possibilidade de aplicação em substratos flexíveis (maior versatilidade na aplicação).

Em dispositivos como as CSSPs, uma parte dos fótons (de menor energia) é absorvida, mas não possui energia suficiente para elevar um elétron de sua banda de valência para banda de condução, devido ao grande tamanho de sua banda proibida (*bandgap*), que é a distância entre esses respectivos orbitais, denominados HOMO (sigla em inglês para *highest occupied molecular orbital*) e LUMO (sigla em inglês para *lowest unoccupied molecular orbital*). No caso das CSPs, até mesmo os fótons de menor energia da luz visível são capazes de gerar o par elétron-vacância (Snaith; Schmidt-Mende, 2007, p.3189-3190).

Atualmente, nas CSSPs há desafios relacionados a sua estabilidade para uma aplicação efetiva do dispositivo. Os autores Niu, Guo e Wang (2015, p.4) propuseram equações que explicam a degradação desse material a longo prazo, quando exposto a umidade, oxigênio, radiação UV e temperatura. Além disso, na literatura são relatados dispositivos com áreas muito pequenas, em torno de 0,1 cm<sup>2</sup>, devido à dificuldade da produção de grandes filmes contínuos e uniformes de perovsquita. A falta de uniformidade na camada desse material leva a significativas perdas de eficiência, que dificulta a implementação e produção em larga escala de dispositivos com esse tipo de tecnologia (Yang et al., 2015, p. 6363-6365). Outro ponto, não menos importante, é que as etapas de síntese necessárias para chegar a perovsquita requerem condições “especiais” em laboratório devido instabilidade dos precursores envolvidos.

Em virtude disso, essa etapa do trabalho objetivou desenvolver uma rota de síntese, de baixo custo, para a perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , de forma a incentivar as pesquisas com esse material, pois, por meio das adaptações realizadas, foi possível produzi-la com um baixo custo de reagentes e sem equipamentos para controle de atmosfera, como a caixa seca (*glove-box*) e o forno a vácuo.

### **Materiais e métodos**

Todos os reagentes utilizados no experimento apresentam alta pureza. Todo o processo de síntese foi feito de maneira a diminuir a complexidade na obtenção do material de interesse. Inicialmente, o iodeto de metilamônio (MAI, sigla em inglês para *Methylammonium iodide*) foi preparado a partir da reação ácido-base entre uma mistura isomolar entre a metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ) e o ácido iodídrico (HI). Para isso, foi preparado um sistema, como mostrado na Fotografia 1, onde um balão de fundo redondo de três vias foi ambientado com um fluxo constante de gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), foi adicionado uma barra magnética para agitação e o sistema foi colocado em um banho de gelo.

215

Fotografia 1 - Aparato montado para síntese de Iodeto de Metilamônio.

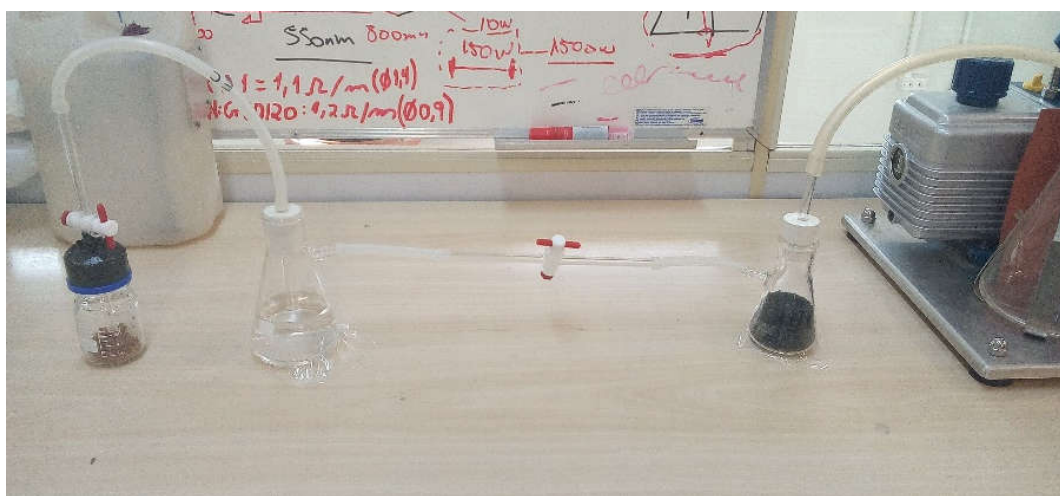


Fonte: Os autores, 2017.



Em seguida, os reagentes foram misturados gota-a-gota e, logo após, o balão teve suas vias fechadas, o fluxo de  $N_2$  interrompido e foi iniciada a agitação. Após esse período, o balão foi aberto e a solução de cor escura obtida foi evaporada a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  por uma hora. Em seguida, o produto de fundo foi lavado cinco vezes com éter etílico e centrifugado para recuperação do sólido de cor amarelado. Posteriormente, para realização da secagem definitiva do produto, sem que o mesmo fosse exposto a atmosfera ambiente foi adaptado um sistema, onde, foi inserido uma válvula de vidro em um frasco reator de 250 mL. O MAI foi colocado no frasco e aquecido a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  em banho maria e para sucção dos gases gerados foi utilizado uma bomba de vácuo. Foram feitas evaporações nesse sistema em atmosfera ambiente para se avaliar as influências dos gases atmosféricos durante a secagem.

Fotografia 2 - Aparato para secagem do MAI em atmosfera controlada



216

Fonte: Os autores, 2017.

Nota: O aparato inclui um sistema de tratamento dos vapores para não danificar a bomba de vácuo utilizada.

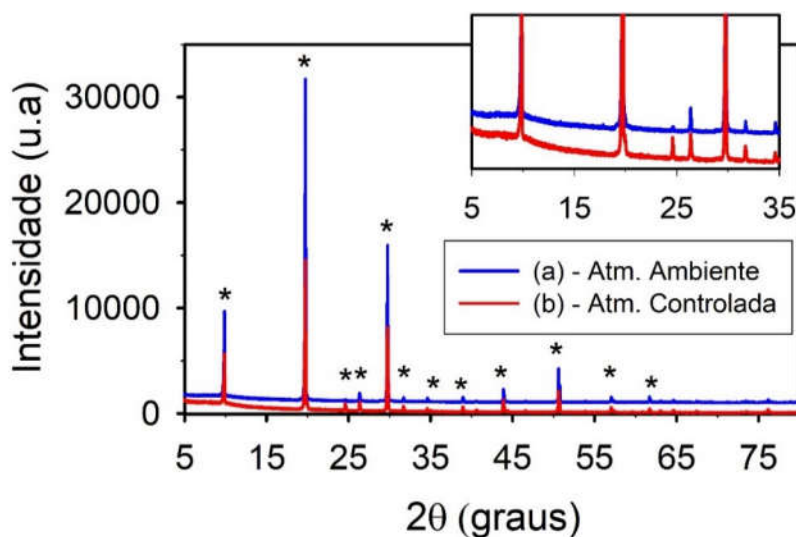
Posteriormente, para o preparo da perovsquita, quantidades isomolares do MAI sintetizado e de Iodeto de Chumbo, foram macerados manualmente em um almofariz de ágata por 30 minutos. Após total homogeneização dos pós, a mistura foi levada a um moinho de bolas onde foram mesclados com pausas para homogeneização da amostra e medidas de Difração de Raios X (DRX). Os dados de DRX para as amostras foram coletados no difratômetro

PANalytical (Empyrean), de 5 a 80° (2θ), varredura contínua, radiação de cobre ( $\lambda_{k\alpha 1} = 1,5405\text{Å}$ ,  $\lambda_{k\alpha 2} = 1,5444\text{Å}$ ,  $I_{k\alpha 1}/I_{k\alpha 2} = 0,5$ ), fendas de divergência = 0,5 mm e recepção = 0,30 mm, potência no tubo dada por 40 kV X 40 mA.

### Resultados e discussões

Na Figura 1 observam-se os difratogramas de DRX dos pós de MAI sintetizado, em atmosfera ambiente (a) e controlada (b). Comparando a posição dos picos e suas intensidades relativas com as medidas apresentadas no trabalho de Liu e colaboradores (2015, p. 5179), pode-se concluir que a fase pretendida do MAI foi obtida.

Figura 1 - Difratograma de DRX do (\*) Iodeto de metilamônio em diferentes ambientes de secagem.



217

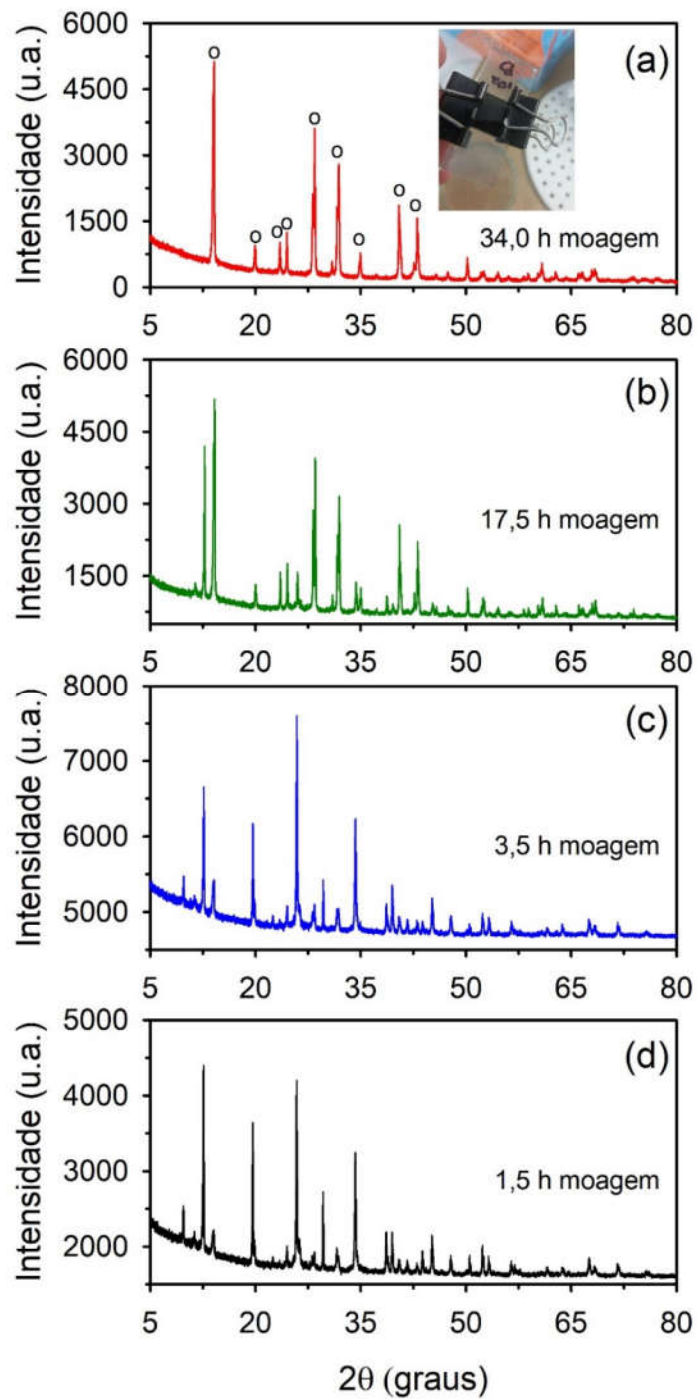
Fonte: Os autores, 2017.

Nota: (a) em atmosfera ambiente; (b) com controle de humidade.

Esses resultados não apresentam diferenças acentuadas na posição dos picos de Bragg, em função das condições do ambiente, isto é, neste processo de síntese não houve degradação do composto mediante a variação do ambiente de exposição do material.

Após comprovar a eficácia da síntese do MAI, a etapa subsequente foi realizada de forma a sintetizar o  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Na Figura 2 mostra-se o difratograma de DRX do mesmo material obtido após a variação no tempo de moagem (Fig. 2).

Figura 2 - Difratoformas de DRX para o (°)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , em diferentes tempos de moagem.



218

Fonte: Os autores, 2017.



Nota: (a) 34 h; (b) 17,5 h; (c) 3,5 h e (d) 1,5 h. Imagem inserida em (a) é o filme de perovskita preparado como o material sintetizado.

Os tempos de moagem de 1,5 e 3,5 h apresentaram pouca variação evidenciando que o tempo de moagem nesses casos foi pouco efetivo. Basicamente, há picos de  $\text{PbI}_2$  (p.e.,  $12,7^\circ$ ,  $25,9^\circ$ ,  $34,3^\circ$  e  $39,5^\circ$  ( $2\theta$ )),  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  e outras fases não identificadas (de acordo com nosso banco de dados ICSD). Após mais de 17 h de moagem observa-se que os picos de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  já são evidentes, mas com a presença de outras fases secundárias. Na Figura 2a observa-se que após 34 horas de moagem há uma redução significativa de fases secundárias. De acordo com o trabalho de Liu, et. al. (2015) os picos observados na Figura 2a estão de acordo com a formação do  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $2\theta$ , em  $14,05^\circ$ ,  $28,45^\circ$  e  $31,88^\circ$ ). De acordo com o trabalho de Niu, Guo e Wang (2015, p. 4), na presença de água, este material (cor preta), se degrada retornando aos reagentes iniciais, que em muitos casos é evidenciado pela perda da cor característica do material. Entretanto, neste trabalho mesmo durante as pausas da maceração para homogeneização do pó, bem como durante as medidas de DRX, não foi observado esse efeito (variação da cor), o que caracteriza uma boa estabilidade do material formado, mesmo em atmosfera ambiente. Nossos primeiros procedimentos para o preparo do filme (Imagem inserida, Figura 2a), a partir do pó sintetizado, se mostraram promissores, uma vez que apresentou boa estabilidade, não aparentando degradação após a vedação dos filmes. Apesar disso se faz necessário, para melhor homogeneização do filme melhorar, o controle de temperatura durante a secagem dos filmes, pois o excesso da mesma ou a falta de homogeneidade em sua distribuição pode ser a causa das trincas no filme.

219

### Considerações finais

Os resultados obtidos mostraram que mesmo com as adaptações realizadas os materiais sintetizados neste trabalho apresentaram as fases desejadas. Nos difratogramas de DRX do MAI, observou-se que ao realizar a secagem em atmosfera controlada a presença dos picos da fase principal, sem a presença de fases secundárias. Desse modo, a perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  foi obtida nas condições laboratoriais empregadas, com uma estabilidade considerável.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento de Baterias Industriais (FPTI), ao Núcleo de Pesquisas em Hidrogênio (NUPHI/FPTI) e ao Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (CICN/ILACVN/UNILA) pelo apoio e cooperação. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq Universal. Processo: 446320/2014-5) e Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Chamada Pública FA 09/2016 / Edital PRPPG 42/2016. PBA). V.N. agradece a bolsa de Iniciação Científica PIBIC-UNILA concedida.

### Referências

BURSCHKA, J. et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. **Nature**, v. 499, n. 7458, p.316-9, jul. 2013. Springer Nature.

FABREGAT-SANTIAGO, F. et al. Correlation between photovoltaic performance and impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells based on ionic liquids. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 17, p. 6550-60, 2007

FAHRENBRUCH, A.; BUBE, R. Survey of basic concepts. In: **Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion**. Stanford: Academic Press, 1983. Cap. 1. p. 1-25. (978-0-12-247680-8).

GRÄTZEL, M. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 20, p.6841-51, out. 2005. American Chemical Society (ACS).

GREEN, M. A. Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, New Jersey, v. 9, n. 2, p. 123-135, 2001.

GÓES, M. S. **Análise de Nanoestruturas Por Espectroscopia de impedância Para Células Fotoelétróquímicas**. 2010. 134 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara, 2010.

GUARIERIO, L. L. N.; PEROLA, C.; VASCONCELLOS, M. C. S. Poluentes Atmosféricos Proveniente da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão. **Revista Virtual de Química**, Salvador, v. 3, n. 5, p.1-12, 16 nov. 2011. ISSN 1984-6835.

KOJIMA, A. et al. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 131, n. 17, p.6050-6051, 6 maio 2009. American Chemical Society (ACS).

LIU, Y. et al. Two-Inch-Sized Perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X = Cl, Br, I) Crystals: Growth and Characterization. **Advanced Materials**, v. 27, n. 35, p. 5179, 2015.

MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. Photovoltaic Solar Energy: A Briefly Review. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p.126-143, 2015. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

NIU, G.; GUO, X.; WANG, L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 17, p.8970-80, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC).

NREL. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>>. Acesso em: 29 dez. 2017.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p.737-740, out. 1991. Springer Nature.

PROCHOWICZ, D. et al. Mechano-synthesis of the hybrid perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>: characterization and the corresponding solar cell efficiency. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 41, p. 20775-77, 2015.

SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. **Journal of Applied Physics**, v. 32, n. 3, p.510-519, mar. 1961. AIP Publishing.

SILVA, R. M. **Energia Solar no Brasil: dos incentivos aos desafios**. Brasília: Núcleo de Estudos e Pesquisas/CONLEG/Senado, fev. 2015. Texto para Discussão, 166. Disponível em: <[www.senado.leg.br/estudos](http://www.senado.leg.br/estudos)>. Acesso em: 6 jan. 2018.

221

SNAITH, H. J. Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 4, n. 21, p. 3624-6, 7 nov. 2013.

SNAITH, H. j.; SCHMIDT-MENDE, L. Advances in Liquid-Electrolyte and Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 19, n. 20, p.3187-3200, 25 set. 2007.

STRANKS, S. D. et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. **Science**, v. 342, n. 6156, p. 341-4, 2013.

SØRENSEN, B. **Renewable energy - its physics, engineering, use, environmental impacts, economy and planning aspects**. 3. ed. New York: Elsevier, 2004.

WORLD ECONOMIC FORUM'S META-COUNCIL ON EMERGING TECHNOLOGIES (Suíça) (Org.). **Top 10 Emerging Technologies of 2016**. 2016. Disponível em: <[www3.weforum.org/.../GAC16\\_Top10\\_Emerging\\_Technologies\\_2016\\_report.pdf](http://www3.weforum.org/.../GAC16_Top10_Emerging_Technologies_2016_report.pdf)>. Acesso em: 09 jan. 2018.

YANG, M. et al. Square-centimeter solution-processed planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells with efficiency exceeding 15%. **Advanced Materials**, v. 27, n. 41, p. 6363-5, 2015.