

ANAIS

EICTI 2017

6° Encontro de
Iniciação Científica

2° Encontro de Iniciação
ao Desenvolvimento
Tecnológico e Inovação

4 a 6 de outubro de 2017

Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA)
Av. Tarquínio Joslin dos Santos, nº 1000
Foz do Iguaçu, Paraná – Brasil



Realização:



Apoio:



CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS COM ESTRUTURA HÍBRIDA: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA

NOVAIS, Vinícius

Estudante do Curso de Engenharia Química, Bolsista IC-CNPq – ILATIT – UNILA

E-mail: vinicius.novais@aluno.unila.edu.br

MARCHESI, Luís Fernando Q. P.

Docente/pesquisador – UTFPR, Campus Ponta Grossa/PR.

E-mail: luismarchesi@utfpr.edu.br

SOUSA GÓES, Marcio

Docente/pesquisador – CICN/ILACVN – UNILA

E-mail: marcio.goes@unila.edu.br

1 INTRODUÇÃO

As células solares de Perovskita (CSPs) demonstra um grande potencial para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, sendo que a eficiência de conversão de energia desses dispositivos supera, em apenas 5 anos, os 22 % (NREL, 2017). A principal inovação nessa tecnologia, está em um dos componentes de sua estrutura, a camada absorvedora de Perovskita, (p.e., o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). Há diversas rotas de síntese deste material descritas na literatura, sendo a mais usual é da reação entre o iodeto de metilamônio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) e o iodeto de chumbo (PbI_2) que, por sua vez, a reação entre ambos para obtenção da fase perovskita não é trivial, em função principalmente de sua instabilidade. No presente trabalho, diferentes rotas de sínteses foram realizadas objetivando chegar em um material com estrutura adequada para aplicação como fotoânodo nas células solares.

2 METODOLOGIA

Todos os reagentes utilizados no experimento apresentam alta pureza. Inicialmente, o iodeto de metilamônio (MAI, sigla em inglês para *Methylammonium iodide*) foi preparado a partir da reação ácido-base entre a metilamina (CH_3NH_3) e o ácido iodídrico (HI). Quantidades isomolares destes compostos foram adicionados em um balão de fundo redondo de três vias, onde um fluxo constante de nitrogênio (N_2) foi passado. Em seguida, os reagentes foram misturados gota-a-gota, logo após, o balão teve suas vias tampadas e o fluxo de N_2 interrompido. O balão foi levado a um banho de gelo por 2h, e sob agitação. Após esse período, o balão foi aberto e a solução de cor escura obtida foi evaporada a 50 °C por 1 hora. Então o produto de fundo foi lavado cinco vezes com éter etílico e centrifugado para recuperação do sólido de cor amarelado. Em seguida, o produto foi seco a 60 °C em um frasco reator, onde foi inserido

uma válvula para sucção dos vapores gerados, criando um vácuo parcial e diminuindo a quantidade de umidade no mesmo. Foram feitas evaporações nesse sistema e em atmosfera ambiente para se avaliar as influências dos gases atmosféricos durante a secagem.

Então, uma quantidade estequiométrica do MAI (sintetizado na etapa anterior) e de Iodeto de Chumbo foram masserados em um cadinho 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 Raio X (DRX) para acompanhar a evolução da reação foram realizadas. Os dados de DRX para as amostras foram coletados no difratômetro PANalytical (Empyrean), de 20 a 80° (2 θ), varredura contínua, radiação de cobre ($\lambda_{k\alpha 1} = 1,5405\text{\AA}$, $\lambda_{k\alpha 2} = 1,5444\text{\AA}$, $I_{k\alpha 1}/I_{k\alpha 2} = 0,5$), fendas de divergência = 0,5 mm e recepção = 0,30 mm, potência no tubo dada por 40 kV X 40 mA.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As CSPs são conhecidas como células solares de 3ª geração, e se diferem das demais pela sua arquitetura, onde uma camada do material absorvedor de luz, Perovskita (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 TiO_2), e uma camada transportadora de vacâncias (usualmente CuSCN ou Spiro-OMeTAD). Sobre a camada do transportador de vacâncias, é colocado um contra eletrodo como Au ou Pt, com uma função catalítica para acelerar as trocas eletrônicas. O princípio dessa célula baseia-se na absorção da luz solar pela Perovskita e posterior separação e transporte das cargas geradas. Assim, a compreensão dos mecanismos que rege o funcionamento das células solares de estado de Perovskita é, então, de importância fundamental e acessível por meio de técnicas de caracterização dos materiais e dispositivos (FERNANDES, 2015).

O aspecto mais marcante desses dispositivos é sua elevada tensão de circuito aberto, sendo essa, a tensão máxima que uma célula pode gerar. Nas células fotoeletroquímicas convencionais, uma parte dos fótons de mais baixa energia são absorvidos, mas não possuem energia suficiente para elevar um elétron de sua banda de valência para banda de condução, devido ao grande tamanho de sua banda de GAP, que é a distância entre os orbitais HOMO e LUMO. Entretanto, problemas relacionados a sua estabilidade precisam ser otimizados para uma aplicação efetiva do dispositivo. Quando exposta a umidade, oxigênio, radiação UV e temperatura a longo prazo, as CSPs podem se degradar. Além disso, na literatura são relatados dispositivos com áreas muito pequenas, em torno de 0,1 cm², devido à dificuldade da produção de grandes filmes contínuos e uniformes de Perovskitas. A falta de uniformidade na camada da Perovskita 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).

4 RESULTADOS

Na Figura 1 podemos observar 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 (2015), et al, podemos concluir que a fase pretendida do MAI foi obtida. A diferença de ambiente durante a síntese promoveu redução de fases secundárias.

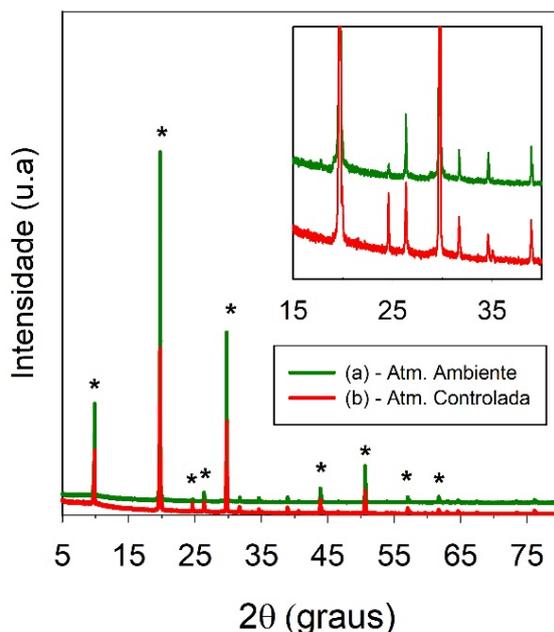


Figura 1. Difratograma de DRX do (*) Iodeto de metilamônio em diferentes ambientes de secagem. Em (a) em atmosfera ambiente e em (b) com controle de humidade

Após comprovar a eficácia da síntese do MAI, a etapa subsequente foi realizada, de forma sintetizar o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

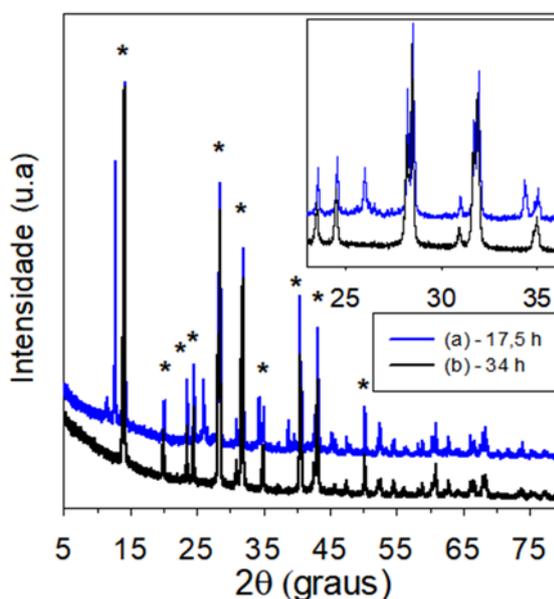


Figura 2. Difratogramas de DRX para o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, em diferentes tempos de moagem. (a) 17,5h e (b) 34h.

Na Figura 2 mostra o difratograma de DRX do mesmo material obtido após a variação de 17 horas (Fig. 2a) e 34 horas (Fig. 2b) de moagem. Pode-se observar (Fig. 2) que após 34 horas de moagem há uma redução significativa de fases secundárias. De acordo como trabalho de Liu, et. al. (2015) os picos observados na Figura 2b está de acordo com a formação do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos, mostram que mesmo com as adaptações realizadas, os materiais sintetizados neste trabalho apresentam as fases desejadas. Nos difratogramas de DRX do MAI, observamos que ao realizar a secagem em atmosfera controlada há os picos da fase e sem fases secundárias. Da mesma forma, a Perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ foi obtida, apesar de ser um material bastante instável, com bastante semelhança ao descrito na literatura bem como, relativa estabilidade por não se deteriorar durante o armazenamento.

AGRADECIMENTOS

V.N. agradece a bolsa de Iniciação Científica PIBIC-UNILA concedida. Ao Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento de Baterias Industriais (FPTI), ao Núcleo de Pesquisas em Hidrogênio (NUPHI/FPTI), ao Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (UNILA). Ao Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (UNILA). Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq Universal. Processo: 446320/2014-5).

6 PRINCIPAIS REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FERNANDES, S. L., **Desenvolvimento de células solares de perovskita baseadas em filmes de óxidos nanoestruturados** 2016. 132 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais), UNESP, Instituto de Química, Araraquara, 2016.

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. 5176-5183, 2015.

NREL, <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>. Acessado em 27 Ago. 2017.

PROCHOWICZ, D. et al. Mechano-synthesis of the hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: characterization and the corresponding solar cell efficiency. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 41, p. 20772-20777, 2015.

YANG, M. et al. Square-centimeter solution-processed planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells with efficiency exceeding 15%. **Advanced Materials**, v. 27, n. 41, p. 6363-6370, 2015.