ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
Edição 2021

PERSPECTIVA DE MATERIAIS COM ESTRUTURA DE PEROVSKITA PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS: UMA REVISÃO

III Congresso Online de Engenharia de Materiais. inscrições encerradas, 4ª edição, de 27/04/2021 a 30/04/2021
ISBN dos Anais: 978-65-89908-00-5

NUNES; Fabio Caixeta [1], CANEPPELE; Fernando de Lima [2]

RESUMO

1. RESUMO

Células solares com sensibilidade por corantes (DSSC), de ponto quântico (QDSC), orgânica (OSC) e perovskita (PSC) são as principais tecnologias fotovoltaicas emergentes. Estes dispositivos apresentam uma série de vantagens e propriedades eficientes para o futuro do armazenamento de energia, tais como baixo custo e fácil processamento. Dentre estas tecnologias, as PSC se destacam devido ao baixo custo combinado com eficiência em comparação com as células tradicionais. Nesta revisão, foi estudada uma visão abrangente sobre principais materiais utilizados nas PSC. Além disso, este estudo apresenta os principais estudos disponíveis para melhorar o desempenho destas células solares. Estes modelos apresentam as principais estratégias para contribuir para o aumento da estabilidade, durabilidade, e redução dos custos destes dispositivos. Estes esforços podem promover tecnologias emergentes para a comercialização.

2. ABSTRACT

Dye-sensitized (DSSC), quantum dot (QDSC), organic (OSC) and, perovskite (PSC) solar cells are the major emerging photovoltaic technologies. These devices have advantages and efficient properties for the future of energy storage, such as low cost and easy processing. Among these technologies, PSC has been highlighted due to the low cost combined with efficiency in comparison to traditional cells. In this review, a comprehensive overview of the materials of PSC. Besides, the main available research papers for improving the performance of these solar cells have been reviewed in detail. These models present the main strategies to contribute to the increase of stability, durability, and reduction of costs of these devices. These efforts can promote emerging technologies toward commercialization.

3. INTRODUÇÃO

A retomada das atividades econômicas após a pandemia do Covid-19, certamente, irá aumentar o consumo energético que pode equiparar ou até superar o consumo anterior ao da pandemia [1]-[3]. Neste contexto, as energias renováveis surgem como uma oportunidade para novos empreendimentos e como uma necessidade para o futuro. Muitos países têm direcionado recursos para fontes alternativas de energia, como a maremotriz, eólica e a solar, dentre outras [4].

As células solares (SC) formam os painéis fotovoltaicos (PV), que são dispositivos capazes de produzir energia elétrica a partir da incidência de luz solar [5]. Este processo ocorre com a utilização de materiais semicondutores, os quais devem atender a requisitos como alta eficiência, estabilidade e baixo custo [6]. Os PVs à base de silício são os mais tradicionais no mercado. No entanto, seu alto custo, robustez e o aspecto ambiental são limitações destes materiais [7]. O silício deve apresentar alta pureza para esta aplicação, que parece ter atingido seu limite com uma taxa de conversão (cerca de 27,6% para o silício cristalino), fazendo com que materiais alternativos

[1] Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo (FZEA/USP), fabiocaixeta@usp.br
[2] Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo (FZEA/USP), caneppele@usp.br

sejam candidatos a substituí-lo [8].

Apenas alguns estudos abordaram estas aplicações de novos materiais que apresentem alta eficiência energética e estabilidade. Recentemente, os estudos têm focado em materiais que não exijam grau de pureza elevado quanto ao do silício, e ainda, que sejam de mais fácil processabilidade [9]. É frequente uma relação entre processabilidade e custos de aplicação. A maior limitação, entretanto, está relacionada à durabilidade em condições de aplicação dos painéis [9],[10].

A evolução das células solares pode ser dividida em quatro gerações: Inicialmente, as células eram feitas à base de silício mono ou policristalino, compreendendo a cerca de 80% do mercado [11]. A 2ª geração surgiu ao utilizar semicondutores de filmes finos de diversos materiais, como silício amorfo (a-Si), telureto de cádmio (CdTe) e seleneto de índio e gálio e cobre (CIGS). Esta geração ficou marcada principalmente devido à redução de custos de processamento e maior flexibilidade quando comparados ao silício. Entretanto, a durabilidade e eficiência são limitações [9],[10]. A 3ª geração visa principalmente alinhar custos, eficiência energética e uma estrutura versátil para maior aplicabilidade dos PVs. A 4ª geração caminha em direção a utilização de filmes inorgânicos, como as estruturas híbridas de nanocristais e as estruturas de perovskita [11],[12].

Os estudos mais avançados abordam o desenvolvimento de tecnologias emergentes como as células de multijunção (MJSC), DSSCs, QDs, OSCs e as PSCs, dentre outras. Com base nas propriedades destes materiais, os autores buscam combinar flexibilidade, transparência, baixo custo, estabilidade e eficiência, o que tem sido o grande desafio desta geração de células solares [18].

A aplicação de novos materiais para as células solares visa, em geral, maior proximidade à eficiência máxima de conversão de energia solar em elétrica de acordo com o limite teórico de Shockley−Queisser (SQ) [13]-[15]. Os materiais devem atender a requisitos básicos, como apresentar intervalo de banda entre 1,1 e 1,7 eV, serem atóxicos, processabilidade, conversão de energia eficiente, durabilidade, dentre outros [8].

Alguns estudos abordam, ainda, que a combinação de materiais pode ser promissora para o futuro das células solares. A combinação de dois materiais, por exemplo, permite a atuação sinérgica entre materiais orgânicos/inorgânicos, ou inorgânico/inorgânico para aumentar a eficiência, estabilidade e reduzir custos de produção [11],[16].

O principal objetivo deste trabalho é a apresentação e comparação de materiais alternativos ao silício para aplicações em PVs. Abordando principalmente as propriedades, vantagens e limitações destes potenciais materiais. As contribuições deste estudo, portanto, tem ampla aplicabilidade na sumarização de estudos prévios relacionados ao desenvolvimento ou aprimoramento de materiais com estrutura de perovskita aplicados aos PVs. Esta perspectiva é um passo importante para novos estudos que possam suprir às limitações e aperfeiçoar a estabilidade e eficiência energética desta fonte de energia renovável.

4. METODOLOGIA

Neste trabalho, foi utilizada uma abordagem narrativa dos principais materiais com estrutura de perovskita utilizados em tecnologias emergentes de PVs. Foram realizadas buscas com palavras-chave em bases de dados como: IEEE Xplore Digital Library, Scopus, Google Scholar e Science Direct, com a finalidade de ampliar os estudos publicados desde 2010 que investigam e avaliam PV produzidos a partir de novos materiais.

O foco deste estudo, portanto, é a comparação e sumarização de modelos atuais presentes na literatura, dando ênfase a uma abordagem qualitativa. Nota-se que há uma extensiva quantidade de publicações para testes de desempenho de materiais emergentes aplicados aos PVs. Entretanto, são poucos os estudos que organizam e comparam diversos materiais para esta finalidade.

Os resultados da busca foram divididos entre: uma análise qualitativa em relação aos materiais mais promissores no aprimoramento dos dispositivos. Comparação com outras tecnologias emergentes e as perspectivas para o futuro destes materiais e os desafios a serem superados.

[1] Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo (FZEA/USP), fabiocaixeta@usp.br
[2] Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo (FZEA/USP), caneppele@usp.br

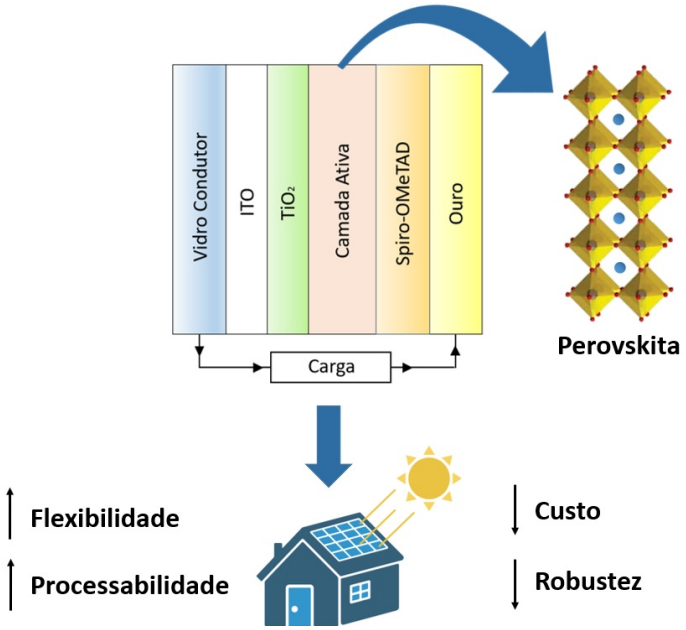
5. RESULTADOS

5.1 ESTRUTURA TÍPICA, FUNCIONAMENTO E PROPRIEDADES

As PSCs têm características únicas como o baixo custo aliado a alta eficiência e flexibilidade. Assim, formam estruturas mais facilmente processáveis e aplicáveis quando comparado aos painéis solares tradicionais [17],[18]. Além disso, as propriedades como seu alto coeficiente de absorção e alta mobilidade de cargas são apreciáveis nestas estruturas. O avanço nos estudos destes materiais relata um crescimento significativo na eficiência das PSCs, de 3,8 a 25,2% [15], [18].

A estrutura cristalina das perovskitas está diretamente relacionada com suas propriedades finais. A fórmula química destas estruturas é ABX3 [19],[20]. A Figura 1 apresenta a estrutura das PSCs.

Figura 1 – Estrutura básica de uma PSC e suas principais vantagens.



Fonte: Adaptado de [19],[20].

Seu mecanismo de funcionamento está em constante discussão na literatura, apesar do crescimento de pesquisas com estas estruturas de materiais. As particularidades relacionadas a alta capacidade de absorção e baixa energia de ligação do elétron excitado diferem as PSCs das demais células solares fotovoltaicas. Ocorre inicialmente a absorção de luz incidente. Em seguida, o fóton absorvido irá criar um par elétron-buraco na estrutura que tende a se difundir até ser coletado. Assim, o diferencial das PSCs está relacionado principalmente ao transporte de cargas [9].

A literatura reporta, no entanto, algumas limitações relacionadas principalmente a estabilidade destes dispositivos no ambiente de aplicação [20]. Além disso, seu mecanismo de transporte cargas a longo prazo pode apresentar instabilidade, o que vem sendo aprimorado pelos estudos recentes [10],[21]. Recentemente, as principais abordagens a respeito das PSCs estão associadas a produção em larga escala, estabilidade e eficiência. Defeitos estruturais que afetem a recombinação, transporte e estabilidade terão influência direta no desempenho das PSCs, portanto, os estudos visam minimizar estes defeitos [22],[23].

5.2 MATERIAIS TÍPICOS UTILIZADOS NAS CÉLULAS SOLARES

Os principais materiais utilizados nas PSC são aqueles que combinam alta eficiência e baixo custo. As perovskitas de halogeneto de Pb, por exemplo, são promissores principalmente devido a um alto coeficiente de absorção óptica [17]. Os recentes avanços no desempenho destes dispositivos ocorreram devido aos aprimoramentos interfaciais, controlando os defeitos e conferindo maior estabilidade [22].

[1] Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo (FZEA/USP), fabiocaixeta@usp.br
[2] Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo (FZEA/USP), caneppele@usp.br

Comparando com estruturas híbridas, as PSCs inorgânicas têm apresentado propriedades desejáveis como resistência ao calor, à luz UV e à umidade. Os dispositivos com estrutura de haleto de Pb de césio inorgânico (CsPbX3, onde X = Br, I ou mistura), por exemplo, tem apresentado eficiência de conversão de energia (PCE) próximo a 16% em pesquisas laboratoriais [10]. Mesmo com alto PCE, as perovskitas ainda apresentam instabilidades que podem ser atribuídas às degradações devido à umidade, distorções na estrutura cristalina, migração iônica, dentre outros fatores [10]. Na tentativa de tornar estes dispositivos mais estáveis os pesquisadores têm utilizado métodos de tratamento (por exemplo, processo de solução ou deposição física) e condições ambientais (por exemplo, diferentes solventes e pós-tratamentos) [10].

Nas estruturas de PSCs, geralmente, a camada de transporte de elétrons (ETL) utilizada é de SnO2 [18], ZnO [24], TiO2 [25] e fulerenos [26]. Por outro lado, na camada de transporte de buracos (HTL), utilizam-se orgânicos como o PEDOT:PPS [27] e *spiro-OMETAD* [28] ou inorgânicos como NiOx [29], CuSCN [30], dentre outros. Além disso, Au, Ag e Al são eletrodos amplamente utilizados nestes dispositivos [10]. Atualmente, por proporcionar maior estabilidade, há uma perspectiva de utilização de eletrodos derivados de carbono.

Ao analisar a estabilidade de PSCs com óxido de grafeno reduzido (rGO) como HTL, Kang *et al.* (2020) [21] notaram que devido à alta resistência química, o rGO atuou de forma eficiente como HTL e promoveu maior estabilidade quando comparado ao PEDOT:PSS, por exemplo. A PCE destes dispositivos foi de 3,28% para deposições de um passo. Os autores ressaltam ainda que esta aplicação pode resultar em economia de custos e aumentar a estabilidade das células, e ainda, espera-se utilizar combinações entre rGo/Au para otimizar o desempenho.

A estabilidade mecânica das PSC ainda é um grande desafio, visto que poucos estudos são direcionados ao controle da fragilidade destes materiais. Neste sentido, Li *et al.* (2015) incorporaram um reticulado orgânico com o objetivo de estabilizar a estrutura da PSC. Os autores observaram que o reticulado pode beneficiar a estabilidade mecânica e diminuir a fragilidade da estrutura [31].

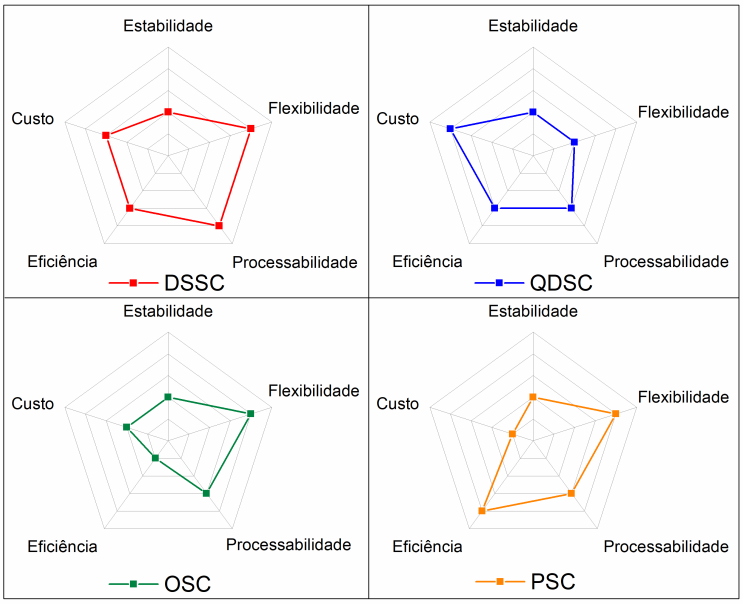
O estudo de Wen *et al.* (2020) [23] utilizou pontos quânticos de carbono (CQDs) como aditivos na solução de filmes de MaPbI3. Ao otimizar a concentração de CQDs, os autores notaram reduções de defeitos cristalinos, melhorias nas propriedades óticas, aumentos na cristalinidade e tamanho de grão do filme. A PCE máxima dos dispositivos modificados foi de 19,17%, representando um aumento de cerca de 18% em relação às PSCs tradicionais. Além disso, os dispositivos apresentaram melhorias em estabilidade, sendo que a PCE médio foi de 18,81 ± 0.45%. Recentemente, os estudos têm se direcionado aos materiais alternativos ao Pb com a finalidade de reduzir o impacto ambiental inerente da toxicidade do Pb [32]. Entretanto, a eficiência destes novos dispositivos ainda é um grande desafio para os pesquisadores.

5.3 COMPARAÇÃO ENTRE PSC E OUTRAS TECNOLOGIAS EMERGENTES DE CÉLULAS SOLARES

A Figura 2 apresenta uma comparação das principais tecnologias emergentes das células solares em função de parâmetros como: estabilidade, custo de processamento, flexibilidade, processabilidade e eficiência [9],[12],[15],[16],[33].

Figura 2 – Visão geral e comparação entre as principais tecnologias emergentes de células solares.

[1] Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo (FZEA/USP), fabiocaixeta@usp.br
[2] Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo (FZEA/USP), caneppele@usp.br



Fonte: O autor.

Dentre estas tecnologias, a estabilidade e eficiência a longo prazo ainda é uma grande limitação destes dispostivos. As PSCs se destacam por apresentarem os menores custos de processamento, processabilidade e flexibilidade. Além disso, apresenta alto nível de eficiência energética. Por outro lado, a maior processabilidade das DSSCs mantendo a característica de flexibilidade têm recebido destaque, além de não necessitar de alto nível de luminosidade. As OSCs podem apresentar transparência elevada e ser utilizada em aplicações que requerem esta propriedade. Por fim, a tecnologia mais recente, QDSC, está em desenvolvimento para aprimorar seu conjunto de propriedades, reduzindo custos de processamento, podendo ser produzida no futuro em escala comercial.

6. CONCLUSÕES

As PSC apresentam uma perspectiva favorável principalmente devido às estimativas de menores custos de fabricação, possibilidade de novas aplicações e menores danos ao meio ambiente. Para garantir a competitividade com dispositivos convencionais, no entanto, é fundamental um aprimoramento em estabilidade e eficiência destas tecnologias, garantindo maior ciclo de vida. Neste sentido, os pesquisadores modelos que apresentem estas melhorias, se baseando em novos materiais para os dispositivos, ou em modificações estruturais dos componentes, visando superar as limitações de cada célula. De maneira geral, os avanços nos estudos das PSCs podem torna-las viáveis comercialmente no futuro, destacando-se devido ao seu desempenho. Entretanto, sua estabilidade precisa ser aprimorada para ser utilizada comercialmente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] AGDAS, D.; P. BAROOAH, P. Impact of the COVID-19 pandemic on the U.S. electricity demand and supply: an early view from data. **IEEE Access**, vol. 8, pp. 1–1, 2020.

[2] CARMON, D. et al. Readiness of Small Energy Markets and Electric Power Grids to Global Health Crises: Lessons from the COVID-19 Pandemic. **IEEE Access**. vol. 8, pp. 127234–127243, 2020.

[3] GILLINGHAM, K. T. et al. The Short-run and Long-run Effects of Covid-19 on Energy and the Environment. **Joule**, vol. 4, no. 7, pp. 1337–1341, Jul. 2020.

[4] TANG H. et al. MXene–2D layered electrode materials for energy storage, **Prog. Nat. Sci. Mater. Int.**, vol. 28, no. 2, pp. 133–147, 2018.

[5] LEE, T.D.; EBONG, A.U. A review of thin film solar cell technologies and challenges. **Renew. Sustain. Energy Rev.** vol. 70, pp. 1286–1297, 2017.

[1] Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo (FZEA/USP), fabiocaixeta@usp.br
[2] Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo (FZEA/USP), caneppele@usp.br

[6] NAYAK, P. K. et al. Photovoltaic solar cell technologies: analysing the state of the art. **Nat. Rev. Mater.**, vol. 4, no. 4, pp. 269–285, 2019.

[7] WU et al. Improving CNT-Si solar cells by metal chloride-to-oxide transformation. ***Nano Res.***, vol. 13, no. 2, pp. 543–550, 2020.

[8] REGMI, G. et al. Perspectives of chalcopyrite-based CIGSe thin-film solar cell: a review. **J. Mater. Sci. Mater. Electron.**, vol. 31, no. 10, pp. 7286–7314, 2020.

[9] OLALERU, S.A. et al. Perovskite solar cells: The new epoch in photovoltaics. **Sol. Energy**, vol. 196, pp. 295–309, 2020.

[10] MA, T. et al. The development of all-inorganic CsPbX3 perovskite solar cells. **J. Mater. Sci.**, vol. 55, no. 2, pp. 464–479, 2020.

[11] RIGHINI, G.C.; ENRICHI, F. Solar cells' evolution and perspectives: a short review in **Solar Cells and Light Management: Materials, Strategies and Sustainability**. Amsterdam, NL: Elsevier, 2020, pp. 3–32.

[12] SAHU, A. et al. A review on quantum dot sensitized solar cells: Past, present and future towards carrier multiplication with a possibility for higher efficiency. **Sol. Energy**, vol. 203, pp. 210–239, 2020.

[13] SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. **J. Appl. Phys**., vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961.

[14] MARTI, A. Limiting Efficiency of Heterojunction Solar Cells. **IEEE J. Photovoltaics**, vol. 9, no. 6, pp. 1590–1595, 2019.

[15] HAIDER, M.; YANG, J. L. Efficient and stable perovskite–silicon two-terminal tandem solar cells. **Rare Met.**, vol. 39, no. 7, pp. 745–747, 2020.

[16] ROHATGI, A. et al., 26.7% Efficient 4-Terminal Perovskite-Silicon Tandem Solar Cell Composed of a High-Performance Semitransparent Perovskite Cell and a Doped Poly-Si/SiOx Passivating Contact Silicon Cell. **IEEE J. Photovoltaics**, vol. 10, no. 2, pp. 417–422, 2020.

[17] XIAO, Z.; YAN, Y. Progress in Theoretical Study of Metal Halide Perovskite Solar Cell Materials. **Adv. Energy Mater.**, vol. 7, no. 22, pp. 1–20, 2017.

[18] JU, S. et al. Fabrication of perovskite solar cell with high short-circuit current density (JSC) using moth-eye structure of SiOX. **Nano Res.**, vol. 13, no. 4, pp. 1156–1161, 2020.

[19] CASTRO, E. et al. Progress in fullerene-based hybrid perovskite solar cells. **J. Mater. Chem. C**, vol. 6, no. 11, pp. 2635–2651, 2018.

[20] SALIBA, M. et al. Perovskite Solar Cells: From the Atomic Level to Film Quality and Device Performance. **Angew. Chemie - Int. Ed.**, vol. 57, no. 10, pp. 2554–2569, 2018.

[21] KANG, A. K.; ZANDI, M. H.; GORJI, N. E. Fabrication and Degradation Analysis of Perovskite Solar Cells with Graphene Reduced Oxide as Hole Transporting Layer. **J. Electron. Mater.**, vol. 49, no. 3, pp. 2289–2295, 2020.

[22] PARK, N. G. Research Direction toward Scalable, Stable, and High Efficiency Perovskite Solar Cells. **Adv. Energy Mater.**, vol. 10, no. 13, pp. 1–14, 2020.

[23] WEN, Y. et al. Improving the power conversion efficiency of perovskite solar cells by adding carbon quantum dots. **J. Mater. Sci.**, vol. 55, no. 7, pp. 2937–2946, 2020.

[24] YIN, X. et al. Ternary Oxides in the TiO2-ZnO System as Efficient Electron-Transport Layers for Perovskite Solar Cells with Efficiency over 15%. **ACS Appl. Mater.** Interfaces, vol. 8, no. 43, pp. 29580–29587, 2016.

[25] TAVAKOLI, M. M. et al. Surface Engineering of TiO2 ETL for Highly Efficient and Hysteresis-Less Planar Perovskite Solar Cell (21.4%) with Enhanced Open-Circuit Voltage and Stability. **Adv. Energy Mater.**, vol. 8, no. 23, 2018.

[26] GATTI, T. The Renaissance of fullerenes with perovskite solar cells. **Nano Energy**, vol. 41,

[1] Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo (FZEA/USP), fabiocaixeta@usp.br
[2] Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo (FZEA/USP), caneppele@usp.br

pp. 84–100, Aug. 2017.

[27] TOZLU, C. Effect of TiO2 modification with amino-based self-assembled monolayer on inverted organic solar cell. **Appl. Surf. Sci.**, vol. 422, pp. 1129–1138, 2017.

[28] LUO, W. et al., Dopant-free Spiro-OMeTAD as hole transporting layer for stable and efficient perovskite solar cells. **Org. Electron.**, vol. 74, pp. 7–12, Jun. 2019.

[29] SAI GAUTAM, G. Novel Solar Cell Materials: Insights from First-Principles. **J. Phys. Chem. C**, vol. 122, no. 48, pp. 27107–27126, 2018.

[30] LV, Y. Enhanced efficiency and stability of fully air-processed TiO2 nanorods array-based perovskite solar cell using commercial available CuSCN and carbon. **Sol. Energy**, vol. 173, pp. 7–16, Jul. 2018.

[31] LI, X. et al. Improved performance and stability of perovskite solar cells by crystal crosslinking with alkylphosphonic acid ω-ammonium chlorides. **Nature Chem**, vol. 7, pp. 703–711, 2015.

[32] WADI, M. A. et al., Evolution of Pb-Free and Partially Pb-Substituted Perovskite Absorbers for Efficient Perovskite Solar Cells. **Electron. Mater. Lett.**, vol. 15, no. 5, pp. 525–546, 2019.

[33] Xue, R. et al. Organic Solar Cell Materials toward Commercialization, **Small**, vol. 14, no. 41, pp. 1–24, 2018.

PALAVRAS-CHAVE: Células Solares, Materiais semicondutores, Célula Solar de Perovskita, Energia de Conversão Fotovoltaica

[1] Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo (FZEA/USP), fabiocaixeta@usp.br
[2] Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo (FZEA/USP), caneppele@usp.br