



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

EDUARDO MANTOVANI BERTOLETTI

**ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DE PEROVSKITAS HÍBRIDAS DE IODETO DE
CHUMBO E METILAMÔNIO SUBSTITUÍDO EM PARTES COM GUANIDÍNIO**

Ilha Solteira

2022

EDUARDO MANTOVANI BERTOLETTI

**ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DE PEROVSKITAS HÍBRIDAS DE
IODETO DE CHUMBO E METILAMÔNIO SUBSTITUÍDO EM PARTES
COM GUANIDÍNIO**

**Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - Unesp
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Bacharel em Engenharia Mecânica.**

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges Araújo

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

B546e Bertoletti, Eduardo Mantovani.
Estudo do envelhecimento de perovskitas híbridas de iodeto de chumbo e metilamônio substituído em partes com guanidínio / Eduardo Mantovani Bertoletti. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2023
35 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2023

Orientador: Eudes Borges de Araújo

Inclui bibliografia

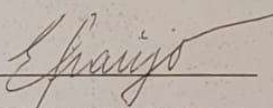
1. Perovskita. 2. Degradação. 3. Estabilidade.


Raiane da Silva Santos
Supervisora Técnica de Arquivo
Regist. Técnico de Biblioteca, Arquivamento de acervo e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRM/SP - 9998

EDUARDO MANTOVANI BERTOLETTI

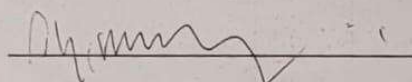
ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DE PEROVSKITAS HÍBRIDAS DE IODETO DE
CHUMBO E METILAMÔNIO SUBSTITUÍDO EM PARTES COM GUANIDÍNIO

BANCA EXAMINADORA



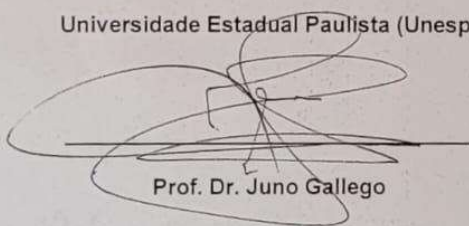
Prof. Dr. Eudes Borges Araújo

Universidade Estadual Paulista (Unesp)



Prof. Dr. Keizo Yukimitu

Universidade Estadual Paulista (Unesp)



Prof. Dr. Juno Gallego

Universidade Estadual Paulista (Unesp)

Ilha Solteira, 24 de janeiro de 2023

Dedico este trabalho aos meus pais e irmão, que sempre me apoiaram na minha graduação e nada disso seria possível sem eles. Dedico também a toda minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, que me deram suporte em tudo que precisei todos esses anos. Agradeço a minha vó, que sempre viajava para me ajudar com o apartamento e a todos os familiares que contribuíram um pouquinho nesse tempo.

Agradeço aos professores pelos ensinamentos e aos colegas por todo o tempo juntos; a graduação fica mais fácil dessa forma.

Agradeço ao meu orientador, Eudes, pela oportunidade e confiança de fazer uma Iniciação Científica e, em seguida, um TCC na área.

Agradeço, também, a UNESP por ter propiciado Bolsa Reitoria para desenvolver Iniciação Científica.

Ainda, ao Fernando, que abriu essa oportunidade, e sempre foi parceiro de laboratório e de tênis.

RESUMO

A atual necessidade por descarbonização e geração de energia da forma mais sustentável possível, fomenta diversas pesquisas nesse contexto, inclusive o desenvolvimento de células solares mais baratas e mais eficientes. Relacionado a isso, um material que tem tido muito destaque nos últimos anos é a perovskita híbrida de iodeto de chumbo e metilamônio (MAPbI_3), que, ao longo de dez anos, teve melhoria de eficiência de suas células solares de 3,8 para 25,7% de eficiência, atraindo olhares da comunidade científica. Apesar disso, esse material está sujeito a diversas formas de degradação, inviabilizando uma aplicação em larga escala em um futuro próximo. Para minimizar a degradação, uma alternativa utilizada é o uso de sistemas de cátions orgânicos mistos, como o guanidínio (GA), em que essa troca já se mostrou resultar em propriedades aprimoradas para o material e maior estabilidade. Em sua maioria, estes sistemas são testados em condições forçadas de degradação e pouco se é estudado sobre condições não forçadas. A partir dessas considerações, esta proposta de trabalho prevê o estudo sistemático de diferentes composições do sistema $(\text{MA,GA})\text{PbI}_3$ e os efeitos do tempo e da temperatura na estrutura cristalina, nas suas propriedades elétricas e optoeletrônicas. As medidas foram feitas em condições controladas de exposição a agentes degradantes, inclusive no escuro (sem exposição à luz). Foram medidos e estudados alguns dados provenientes da Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Eletrometria para obtenção de resultados e conclusões. Nesse sentido, chegou-se aos resultados de cada método a fim de análise. Assim, conclui-se que a amostra com 10% de substituição de guanidínio é a mais estável em questão de microestrutura.

Palavras – chave: Perovskita, Degradação, Estabilidade

ABSTRACT

The current need for decarbonization and energy generation in the most sustainable way possible, encourages several researches in this context, including the development of cheaper and more efficient solar cells. Related to this, a material that has been very prominent in recent years is the hybrid perovskite of lead methylammonium iodide (MAPbI₃), which, over ten years, has improved the efficiency of its solar cells from 3.8 to 25,7% efficiency, attracting the attention of the scientific community. Despite this, this material is subject to various forms of degradation, making large-scale application unfeasible in the near future. To minimize degradation, an alternative used is the use of mixed organic cation systems, such as guanidinium (GA), which addition has already shown to result in improved properties for the material. Most of these systems are tested in forced conditions of degradation and little is studied about non-forced conditions. From these considerations, this work proposal foresees the systematic study of different compositions of the (MA,GA)PbI₃ system and the effects of time and temperature on the crystalline structure, on its electrical and optoelectronic properties. The measures were made under controlled conditions of exposure to degrading agents, including no light exposure. Some data from X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy and Electrometry were acquired and studied to obtain results and conclusions. In this way, the results were reach by each method to be analyzed. Thus, the conclusion is that the sample with 10% of guanidium has the greater stability looking for microstructure.

Keywords: Perovskite, Degradation, Stability

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Evolução comprovada das eficiências células solares de perovskitas híbridas e de silício.....	13
Figura 2	- Representação tridimensional de uma perovskita híbrida, exemplos de alguns cátions e respectivos bandgaps.....	15
Figura 3	- Lei de Bragg	16
Figura 4	- Amostras sinterizadas	19
Figura 5	- Difratoograma das amostras iniciais	21
Figura 6	- (a) Picos utilizados para o cálculo dos parâmetros de rede (b) Parâmetros de rede	22
Figura 7	- Imagens iniciais do MEV (escala de 1 micron)	23
Figura 8	- DRX das amostras ao longo do tempo	25
Figura 9	- Variação do parâmetro de rede pelo tempo	26
Figura 10	- MEVs das amostras	27
Figura 11	- Porcentagem relativa de iodo ao longo do tempo considerando o erro do equipamento	28
Figura 12	- Medidas elétricas das amostras, transformadas em densidade de corrente x campo elétrico	29
Figura 13	- Condutividades Ôhmicas ao longo do tempo	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Análise do EDS em % de massa	24
Tabela 2	- Proporções definidas para as soluções	33
Tabela 3	- Informações sobre as sínteses das amostras	33
Tabela 4	- Pesagem das amostras	33
Tabela 5	- Datas das medidas IxV	34
Tabela 6	- Datas das medidas de Difração de Raios-X	34
Tabela 7	- Datas das medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura	34
Tabela 8	- Parâmetros de rede do material ao longo dos meses	35

SUMÁRIO

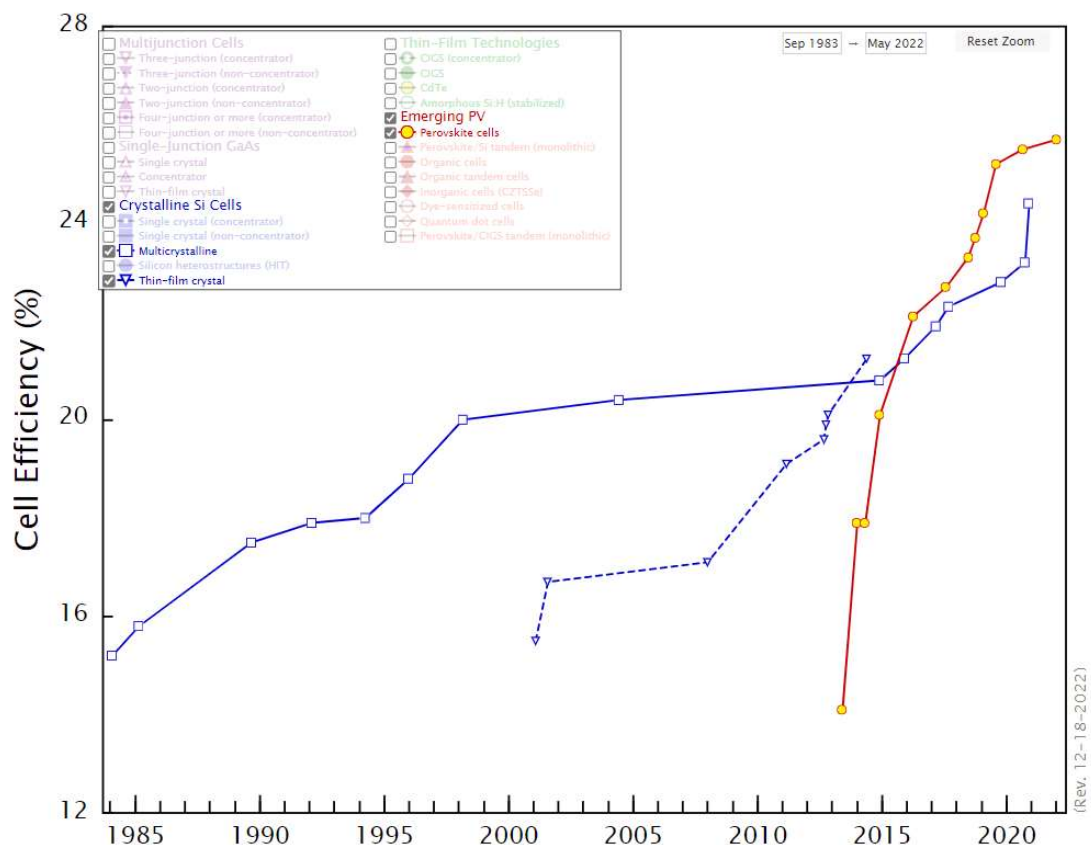
1 INTRODUÇÃO.....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 PEROVSKITAS	15
2.2 PORTADORES DE CARGA E BANDGAP	16
2.2.1 Parâmetros de Rede	16
3 MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1 SÍNTESE	18
3.2 ARMAZENAMENTO	19
3.3 CARACTERIZAÇÕES	19
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	21
4.1.1 Difração de Raios X	21
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	23
4.1.3 EDS	24
4.2 ENVELHECIMENTO	25
4.2.1 Difração de Raios-X	25
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	27
4.2.3 Eletrômetro	27
4.2.4 EDS	28
4.2.5 Eletrômetro	29
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	31
6 REFERÊNCIAS.....	32
7 APÊNDICE A - INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE AS SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES	33

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a demanda por energia elétrica cresce a cada dia e o futuro caminha para deixar de lado os combustíveis fósseis e apostar totalmente na energia verde, dessa forma, as mais diversas fontes energéticas são buscadas. A energia fotovoltaica, gerada a partir da absorção da luz solar por painéis, cuja limitação é apenas eficiência e preço, é uma ótima opção nesse meio. Um material promissor para esta aplicação, de descoberta recente, é o iodeto de chumbo e metilamônio MAPbI_3 , com grande melhoria de eficiência nos últimos anos; o único problema, porém, é a baixa estabilidade deste sistema, ou seja, a rápida degradação, que ocorre irreversivelmente durante as primeiras mil horas de operação [1].

As perovskitas de haleto encontram-se entre os materiais mais promissores e estudados atualmente para aplicações optoeletrônicas, devido a excelentes características intrínsecas que as fazem ótimas nestes casos. A aplicação fotovoltaica é um bom exemplo quanto a isso, pois a grande melhoria de eficiência obtida nesses dispositivos em pouco tempo, revela a grande caixinha de surpresas destas matérias; desde 2009, foi obtido um aumento de eficiência de 3,8% a incríveis 25,7% [1], em cerca de 13 anos, contra 24,4% [1] das células comuns feitas de silício policristalino e 21,2% [1] de filmes finos de silício.

Figura 1 – Evolução comprovada das eficiências células solares de perovskitas híbridas e de silício



Fonte: [1]

Outras aplicações e dispositivos conhecidos são LEDs, detectores de radiação, lasers, baterias, transistores, sensores e geradores termoelétricos, confirmando uma infinidade de utilizações. Esta pluralidade pode ser explicada pelas múltiplas composições possíveis de serem feitas com as perovskitas híbridas.

Outros fatores favoráveis a essas perovskitas advêm do fato de poderem ser sintetizadas a temperatura ambiente (as de silício necessitam de altíssimas temperaturas) e também por possuírem bandgap apropriado para condução (1,56 e V [2]), alta taxa de absorção de radiação na faixa visível (até 800nm), baixa presença de traps e alta mobilidade de portadores.

Como já exposto, esta classe de materiais sofre pela baixa estabilidade, afetada por vários fatores. Cita-se como responsáveis: o contato deles com umidade, oxigênio, altas temperaturas, campos magnéticos e até a própria luz. Há várias estratégias para melhoria da estabilidade, como a prevista neste trabalho.

Para atenuar o fato da degradação, um método utilizado é a substituição parcial do cátion metilamônio por guanidínio, fazendo um sistema de cátions mistos. Entre os cátions mais comuns, denota-se o metilamônio, guanidínio e formamidínio.

Em relação a isso, propõe-se o estudo do sistema $\text{GA}_{1-x}\text{MA}_x\text{PbI}_3$ ao longo do tempo para análise da degradação e estudo das propriedades optoeletrônicas deste.

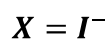
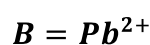
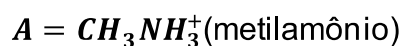
Vale ressaltar que este trabalho visa estudar a variação de microestrutura e propriedades intrínsecas do material ao longo do tempo, não sendo feito um dispositivo a partir dele. O alvo aqui será a mudança micro do material e o entendimento do que acontece com ele, levando em consideração que um material estável é aquele que menos muda durante certo período. A execução do projeto procurou trazer avanços significativos na área do conhecimento.

Com base nestas considerações, neste trabalho tem-se por finalidade sintetizar pastilhas do sistema $\text{GA}_{1-x}\text{MA}_x\text{PbI}_3$, para o aprendizado de diferentes técnicas para estudo da microestrutura do material e de propriedades intrínsecas e ainda estudar o envelhecimento de perovskitas de iodeto de metilamônio parcialmente substituído com guanídinio, avaliando a degradação ao longo do tempo. O material foi estudado em forma de pastilhas produzidas no próprio laboratório do Departamento de Física e Química (DFQ), utilizando materiais e métodos disponíveis. Para esta análise, utilizaram-se métodos como Eletrometria, Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios X. Com isso, a partir da pesquisa, esperou-se amenizar a degradação da perovskita.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

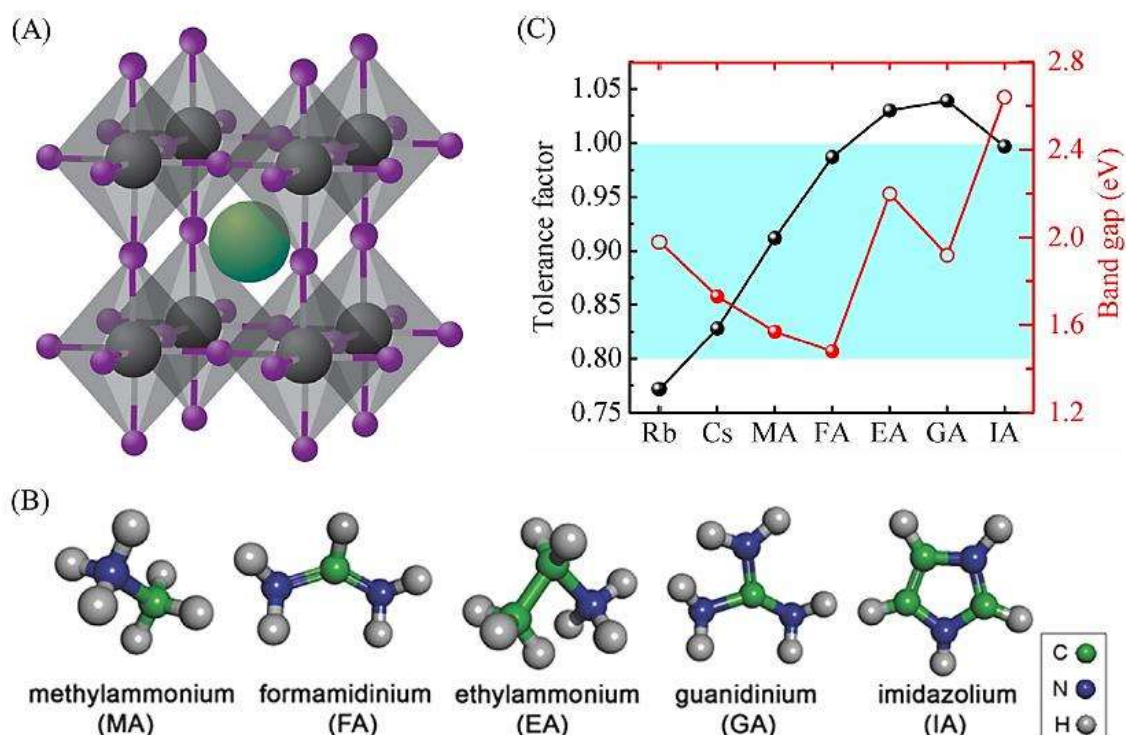
2.1 PEROVSKITAS

A estrutura cristalina denominada de perovskita foi descoberta pelo alemão Gustav Rose, em 1839, nos Montes Urais na Rússia. A estrutura uma perovskita híbrida tem por característica apresentar arranjos na forma ABX_3 , em que os octaedros BX_6 são ligados pelos vértices, sendo A, um cátion orgânico; B, um cátion inorgânico; e, X, um haleto. No caso do iodeto de metilamônio, temos:



A Figura 2 retrata tridimensionalmente uma perovskita híbrida (A), juntamente com alguns cátions orgânicos (B) e a curva de bandgap em relação aos componentes (C).

Figura 2 – Representação tridimensional de uma perovskita híbrida, exemplos de alguns cátions e respectivos bandgaps.



Fonte: [2]

Como já dito, estas perovskitas têm um grande potencial na construção de células solares. Os valores de eficiência podem ser comparados aos de célula de silício, sendo assim uma tecnologia muito promissora pelo avanço obtido em pouco tempo de estudo [3]. Tudo isso por algumas características que favorecem bastante estas perovskitas, como o alto coeficiente de absorção, alta mobilidade de portadores de carga, bandgap favorável e baixa presença de traps.

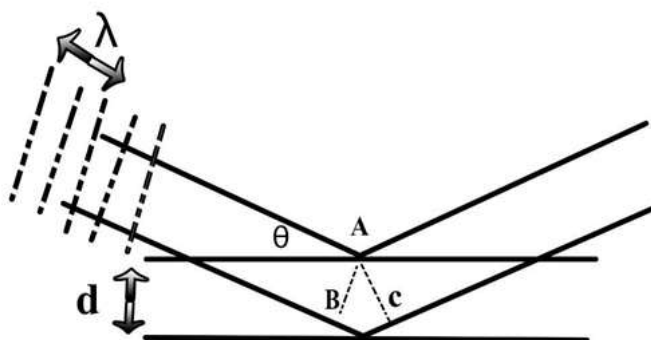
Apesar de tantos atributos, a perovskita híbrida de iodeto e metilamônio apresenta grandes problemas de estabilidade, segregando os precursores e tendo enorme perda de eficiência em pouco tempo. O MAPbI₃, devido à baixa estabilidade, segrega-se em MAI e PbI₂ quando em contato com o ar. Altas temperaturas também causam o fenômeno, gerando grande perda de absorção da luz [3].

2.2 PORTADORES DE CARGA E BANDGAP

2.2.1 Parâmetros de Rede

Utilizando os difratogramas obtidos com difração de raios X, pode-se obter os ângulos dos respectivos planos da perovskita¹. A Lei de Bragg, neste caso (figura 3), permite que seja calculada a distância interplanar em que incidem os raios X:

Figura 3 – Lei de Bragg



Fonte: [6] com alteração.

A Lei de Bragg é dada pela equação

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

¹ Com auxílio de um software, foi possível fazer a deconvolução dos picos e obter esses valores.

n = múltiplo inteiro;

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

d = distância interplanar;

θ = ângulo de incidência;

Para as composições presentes neste trabalho, temos células cúbicas e tetragonais, cujas equações que relacionam aos índices h, k, l com a distância interplanar, a saber:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \text{ (tetragonal)}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \text{ (cúbica)}$$

d = distância interplanar;

h, k, l = índices de Miller (x,y,z)

a, c = parâmetros de rede

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE

Em um primeiro momento, foram calculadas as quantidades necessárias de cada componente para a preparação de cinco composições do sistema $GA_{1-x}MA_xPbI_3$, com x variando de 0,0 a 0,4. Os dados referentes às massas das amostras, temperaturas e tempos de sinterização e datas encontram-se nas tabelas do Apêndice A.

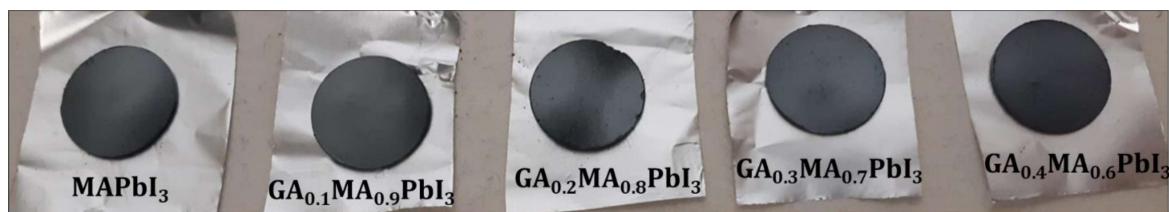
Para garantir a homogeneidade entre as amostras, foi utilizado o seguinte procedimento:

- Transferir a solução do frasco para um béquer. Para transferir toda a solução do frasco inicial, inserir mais 2 ml de dimetilformamida (DMF) e 1 ml de dimetilsulfóxido (DMSO) no frasco, misturar um pouco e verter para o béquer. Ligar em agitação 4-5 no marcador de 80-90°C. Depois de 10-12h com a capela fechada restará uma mistura pastosa amarelada/preta. Transferir o conteúdo para uma placa de Petri e colocar na estufa na marca de 80-100°C. Durante as primeiras 3-4h, deixar o sólido secando. Após esse tempo, a cada 2h, quebrar os grânulos formados para expor o volume interno, que ainda estarão amareladas. Após totalizar 10h de secagem + quebra dos grânulos, fazer a moagem do pó em grau e pistilo e peneirar (usar a peneira de 250 μm) até passar todo o pó. Voltar o pó para a estufa e deixar por mais 2h, espalhando o pó uma ou duas vezes dentro desse intervalo.

Após a obtenção dos pós, foi feita a pesagem para aproximadamente 0,3 g/pastilha e então a prensagem. Em seguida, a sinterização em forno com aquecimento de 5 K/min, até 120°C e resfriamento no próprio forno até 40°C. A Tabela 4 (Apêndice A) mostra a massa total de pó obtida e a massa de cada pastilha, utilizando balança de precisão, juntamente com a data da prensagem.

Ao fim dos processos, obtiveram-se as pastilhas presentes na Figura 4, cujas medidas têm por volta de 0,5mm de espessura e 2cm de diâmetro.

Figura 4 – Amostras sinterizadas



Fonte: Próprio autor

3.2 ARMAZENAMENTO

Para o armazenamento das amostras ao longo do tempo sem efeitos externos não controlados, elas foram guardadas em um porta amostras tampado, recoberto com filme PVC, papel toalha e folha de alumínio em um dessecador em uma sala com temperatura controlada de 20 a 25°C. Vale ressaltar que todas as amostras foram tratadas da mesma forma para que não houvesse divergência de armazenamento entre elas, acarretando diferentes intensidades de exposição a agentes externos.

As caracterizações a seguir foram realizadas cada uma com sua programação ao longo de seis meses, de novembro de 2020 de abril de 2021, e com os intervalos definidos de acordo com as Tabelas de 5 a 7, no Apêndice A.

3.3 CARACTERIZAÇÕES

De acordo com cada método, foi traçado um objetivo e uma forma de garantir o mínimo de interferências, seja externa (luz e ruído) ou interna (própria excitação do material), e também o máximo de isonomia nos processos.

Para a técnica de Difração de Raios-X (DRX), as medidas foram realizadas a partir de um Difractômetro de Raios X Rigaku Ultima IV, com radiação CuK α ($\lambda = 1.5406$ Å), a 40 kV e 20 mA, em um scan contínuo (2° min⁻¹), medindo o ângulo de difração 2 θ de 10 a 60° com temperatura controlada de 24 a 25 °C. As instruções eram:

- Scan contínuo a 2°.min⁻¹ com 2 θ entre 10 e 60°. Usar a mesma amostra e fazer a medida na mesma face.

As medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram feitas a partir de um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO LS15 (SEM), com um feixe de tungstênio, operando entre 10 a 20kV, e as de Espectroscopia de Raios X por Energia

Dispersiva (EDS), em um x-act da Oxford Instruments INCA, com ampliação de 500x, as instruções eram:

- Obter imagens de diferentes fragmentos da mesma amostra. Fazer o recobrimento somente logo antes de obter as respectivas imagens (de preferência no mesmo dia). Superfície: uma análise de C, N, I e Pb em 500x no EDS e quatro imagens em ampliação de 40000x (fazer mapeamento de cada elemento – C, N, I e Pb – em uma dessas regiões). Seção transversal: duas imagens em 200x deixando explícita a espessura da amostra. Nas amostras submetidas à impedância, fazer também 4 imagens em 200x para avaliar o diâmetro dos eletrodos.

Para o Eletrômetro, as instruções eram:

- Ligar o eletrômetro e o computador. Aguardar 30 minutos. Lixar os contatos elétricos, colocar um pedaço de material isolante (plástico, borracha etc.) na parte de cima da garra (em contato com a face em que estão depositados os eletrodos). Inserir a amostra no porta amostra, fechar a caixa e aguardar 20 minutos antes de iniciar as medidas. A diferença de potencial será aplicada com step de 0,1V e bias de 1,0s. Fazer esse procedimento em três eletrodos.
 - Realizar três corridas de -6 a +6V e +6 a -6V, respectivamente. As duas primeiras devem ser descartadas. Aguardar 10 minutos.
 - Realizar uma corrida de 0 a +20V e salvar os dados. Realizar uma corrida de 0 a -20V, não havendo necessidade de salvar os dados. Aguardar 10 minutos.
 - Realizar uma corrida de 0 a +40V, usando passo de 0,2V, e salvar os dados.

Estes métodos foram utilizados e seguidos à risca em cada uma das cinco composições ao longo dos seis meses de experimento.

A programação das caracterizações foi diferente dependendo do método utilizado. As datas de realização destas encontram-se nas Tabelas de 5 a 7 no Apêndice A.

Os dados obtidos no eletrômetro e no DRX foram tratados em um software para a plotagem de gráficos para serem analisados e discutidos. As imagens do MEV também foram obtidas e revisadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

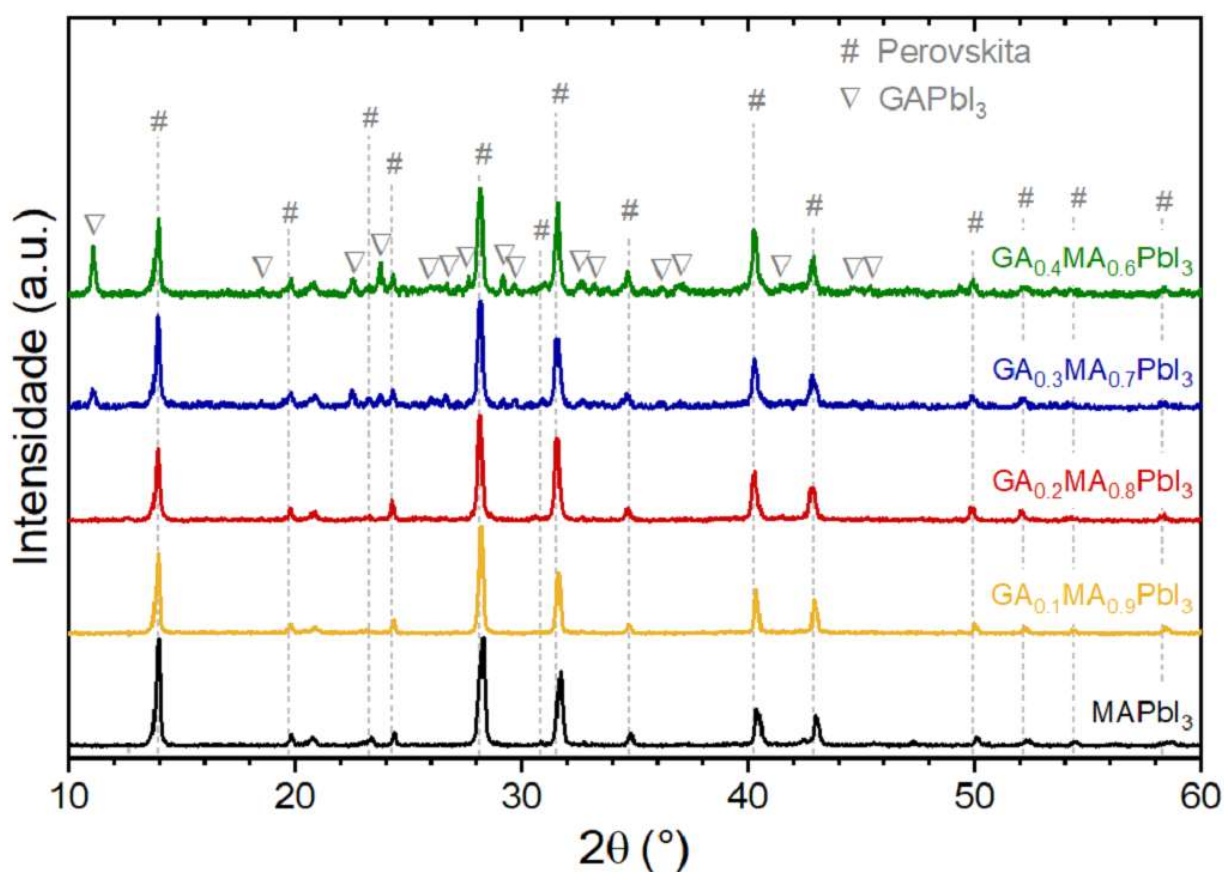
Os resultados a seguir serão apresentados de acordo com cada método e comparados ao final. É importante ressaltar que todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente e seguiram padrões rígidos para garantir homogeneidade do processo.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1 Difração de Raios X

As medições iniciais do DRX encontram-se na Figura 5.

Figura 5 – Difratoograma das amostras iniciais



Fonte: Próprio autor

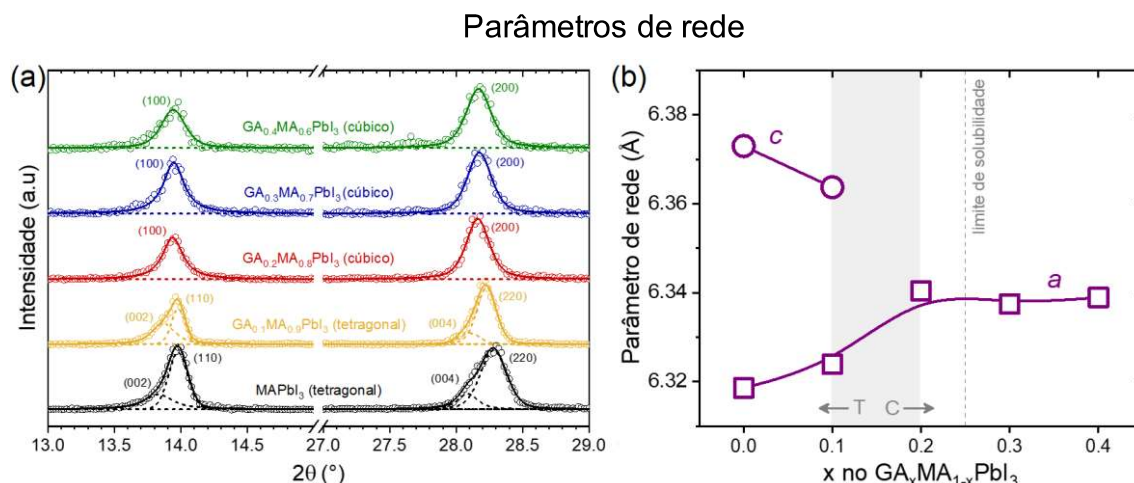
A partir do difratograma, podemos ver o pico de perovskita em todas as composições, sendo um indício da boa síntese das amostras. Vemos ainda alguns

pequenos picos distribuídos ao longo do difratograma com a legenda GAPbI₃, isto significa que houve a precipitação de GAPbI₃ no material.

Para as composições 0, 0,1 e 0,2, não há a presença destes picos, diferentemente do que ocorre em 0,3 e 0,4, em que temos a presença de vários deles. Na literatura [8], temos o limite de solubilidade do material em 0,25, ou seja, em todas as composições que tivermos $GA > 0,25$, certamente teremos a presença de GAPbI₃ precipitado.

Como sabemos, as composições 0 e 0,1 apresentam células unitárias tetragonais e as demais, cúbicas. A partir disso, utilizando a mesma técnica e procedimento, pôde-se realizar o cálculo dos parâmetros de rede das composições

Figura 6 – (a) Picos utilizados para o cálculo dos parâmetros de rede (b)



Fonte: Próprio autor

Os picos das amostras tetragonais utilizados para os cálculos foram (0 0 2), (1 1 0), (0 0 4) e (2 2 0), enquanto as demais têm picos (1 0 0) e (2 0 0). Vale ressaltar que foram calculados dois parâmetros de rede a e dois c para as duas primeiras e dois parâmetros a para as demais. Os valores finais obtidos foram as médias desses.

A Figura 6 mostra os parâmetros de rede do material em sua representação pseudocúbica, assim, notamos a diminuição do parâmetro c com o aumento de GA, acarretando numa “contração” da célula unitária e um aumento do parâmetro a ao longo do tempo.

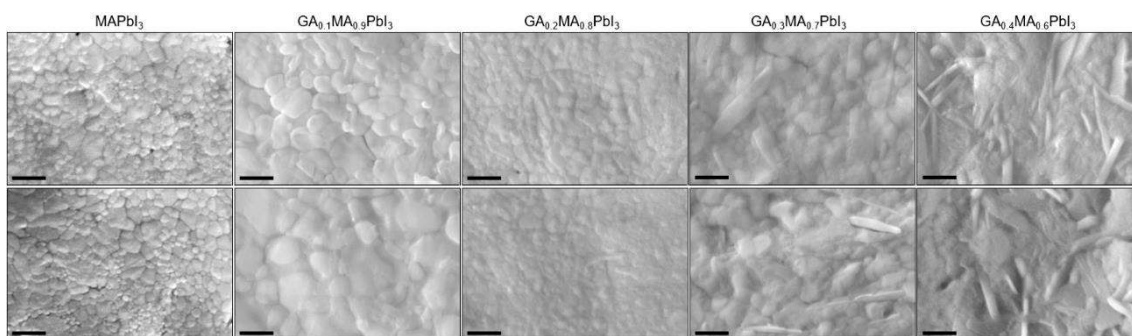
A partir da amostra 0,2, partindo para a 0,3, notamos uma certa constância no aumento deste parâmetro, que pode ser explicada pelo limite de solubilidade de 0,25.

O guanidínio é incorporado a amostra, porém não implica no aumento da célula, mesmo com seu raio maior que o do metilamônio, pois se precipita.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 7 mostra as imagens iniciais obtidas pelo MEV logo após a síntese das pastilhas.

Figura 7 – Imagens iniciais do MEV (escala de 1 micron)



Fonte: Próprio autor

O que se nota de mais interessante aqui é a diferença de tamanho de grão de uma amostra para outra, sendo que temos grãos menores em 0,0 e 0,2 e maiores em 0,1. Nas amostras 0,3 e 0,4, são vistos bastões que, na literatura [8], são retratados como GAPbI₃ precipitado. Como temos o limite de solubilidade de 0,25, na amostra 0,3 é factível que haja precipitação desse componente, o que também já foi visto na difração de raios X, confirmando a observação.

4.1.3 EDS

As composições em massa foram estimadas a partir da análise de espectroscopia de raios-X dispersiva de energia.

A partir das imagens obtidas pelo MEV, pode-se usar o EDS para realizar uma previsão de quanto há de cada componente no material, logo após a síntese. As informações estão contidas na Tabela 1:

Tabela 1 – Análise do EDS em % de massa

Composição	% Massa de C	% Massa de N	% Massa de I	% Massa de Pb	Razão molar de I/Pb
MAPbI ₃	3.42 ± 0.57	2.10 ± 0.63	61.81 ± 0.72	32.67 ± 0.58	3.09 ± 0.07
GA _{0.1} MA _{0.9} PbI ₃	4.13 ± 0.54	2.64 ± 0.63	60.07 ± 0.66	33.16 ± 0.53	2.96 ± 0.06
GA _{0.2} MA _{0.8} PbI ₃	3.06 ± 0.54	2.42 ± 0.60	60.53 ± 0.68	33.98 ± 0.55	2.91 ± 0.06
GA _{0.3} MA _{0.7} PbI ₃	2.67 ± 0.55	2.89 ± 0.62	60.95 ± 0.68	33.49 ± 0.55	2.97 ± 0.06
GA _{0.4} MA _{0.6} PbI ₃	3.15 ± 0.55	3.90 ± 0.64	59.33 ± 0.68	33.62 ± 0.55	2.88 ± 0.06

Fonte: Próprio autor

Pela proporção molar de iodo para chumbo que é vista na fórmula molecular, podemos constatar que a proporção real está correta inicialmente na amostra, visto que os valores, acrescidos do desvio, são três, com uma pequena variação na amostra 0,4, ocasionado pela precisão do aparelho.

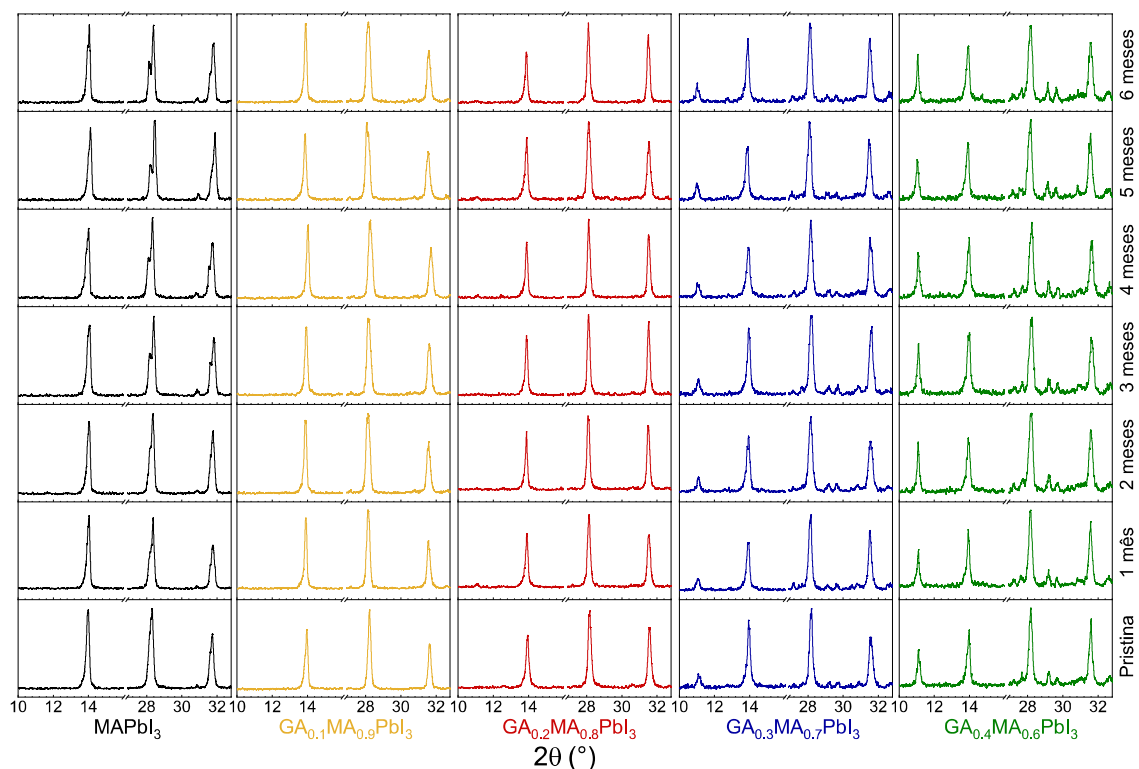
A partir de todas as caracterizações, pode-se dizer que foi realizado um bom processo de síntese e as amostras se comportaram como esperado, constatado pelo DRX, MEV e EDS.

4.2 ENVELHECIMENTO

4.2.2 Difração de Raios-X

As medições do DRX ao longo dos seis meses encontram-se na Figura 8.

Figura 8 – DRX das amostras ao longo do tempo



Fonte: Próprio autor

Na figura 8, temos todas as medidas de DRX ao longo do tempo, dando uma boa noção do comportamento das amostras.

Olhando para as amostras, cuja substituição de guanidínio foi feita de 10 em 10%, observamos que, inicialmente e mesmo ao longo do tempo, as amostras 0,0 e 0,1 não apresentam presença de um pico relevante de GAPbI₃. Para as demais amostras, temos este timidamente aparecendo em 0,2 e de forma pronunciada em 0,3 e 0,4, inclusive aumentando ao longo do tempo, o que nos mostra uma segregação contínua ao longo do tempo de GAPbI₃.

O fato deste pico aparecer alguns meses sim e outros não em 0,2, significa que o material está perto do limite de solubilidade e não é tão estável quanto a 0,1 e a precisão do aparelho não é capaz de pegar valores tão baixos, gerando um erro. A apresentação do pico realmente em 0,3 se dá de acordo com o que era esperado pela literatura [8] (limite de solubilidade de 0,25).

Vê-se também que o pico de GAPbI₃ aumenta com o tempo nas amostras 0,3 e 0,4 indicando que mais desse material se precipita conforme a passagem do tempo, significando uma forma de degradação.

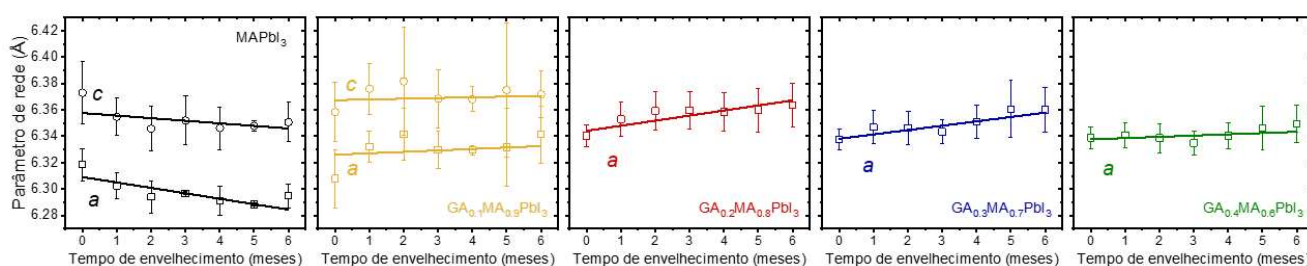
Também é interessante notar a ausência do pico de PbI₂ em todas as amostras, visto que seria comum ocorrer essa degradação em perovskitas de chumbo, exceto

na 0,2, cuja pequena magnitude aparece desde a amostra intocada. A conhecida degradação da perovskita sob exposição à luz não foi considerada no presente trabalho, uma vez que todas as amostras foram envelhecidas no escuro.

A partir dos picos dos difratogramas, assim como feito anteriormente nas caracterizações iniciais, foram calculados os parâmetros de rede de cada um deles ao longo do tempo. Os resultados encontram-se no anexo A deste trabalho.

A partir destes dados, para cada composição, foi feito um gráfico da variação do parâmetro de rede pelo tempo, em que se obteve as curvas demonstradas na Figura 9:

Figura 9 - Variação do parâmetro de rede pelo tempo



Fonte: Próprio autor.

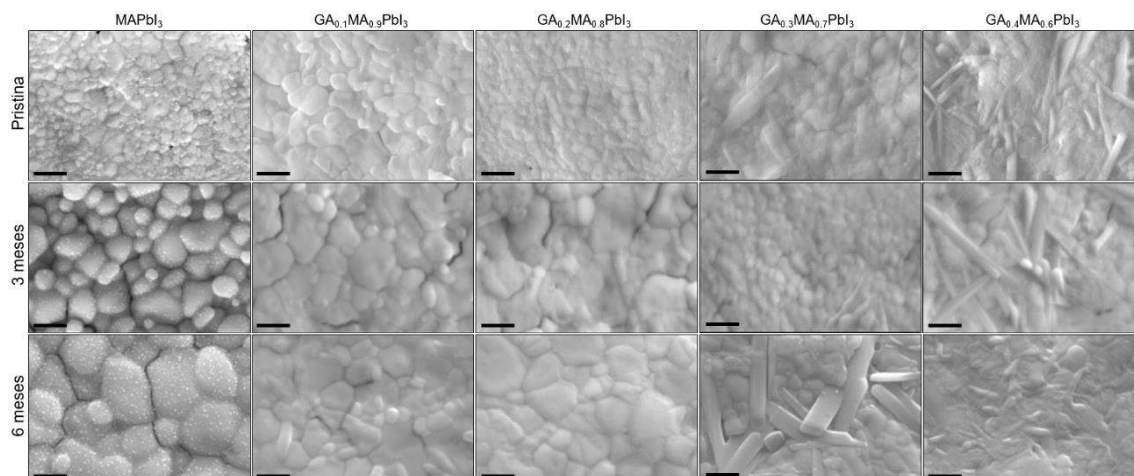
Aqui, é importante salientar que temos as duas primeiras amostras com estruturas cristalinas tetragonais, por isso os parâmetros a e c, e as três últimas têm estruturas cristalinas cúbicas, então sendo necessário apenas o parâmetro a.

Em todas as composições, pode-se observar um comportamento linear dos parâmetros de rede, sendo que houve uma queda em ambos os parâmetros de 0,0, fazendo com que seja a única célula a diminuir de volume ao longo do tempo. Nas demais, houve um comportamento linear, com coeficiente angular positivo, ou seja, aumento de volume da célula unitária.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 10 mostra as imagens obtidas no MEV de todas as amostras ao longo dos seis meses.

Figura 10 – MEVs das amostras



Fonte: Próprio autor

A partir da Figura 10, vê-se que os grãos da amostra 0,0 crescem visivelmente durante o período, o que pode significar uma forma de degradação, visto que há uma alteração na estrutura. Se pensarmos em um aparelho projetado para trabalhar de certa forma, essa alteração de tamanho de grão poderia ser considerada uma degradação do material, pois alteraria os parâmetros de funcionamento de um sistema otimizado.

Não se nota grande diferença no tamanho de grão da amostra 0,1 ao longo do meses e um pouco mais acentuado na amostra 0,2, indicando mais estabilidade neste quesito para estas amostras, principalmente a primeira delas.

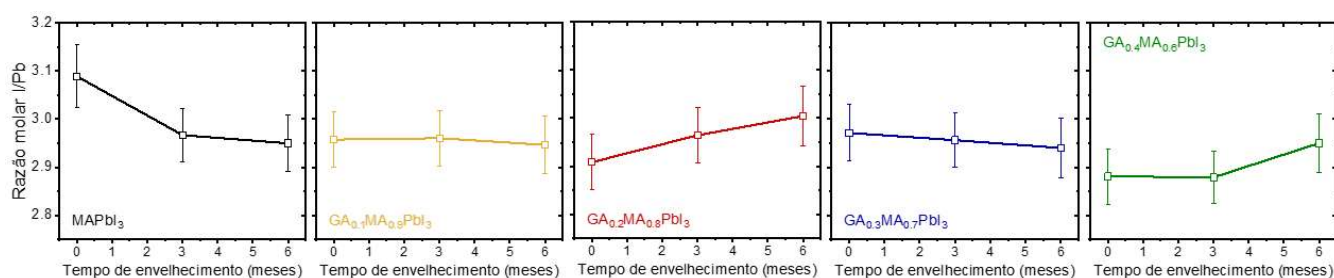
Por fim, a amostra 0,3 apresenta alguns bastões que aumentam em número ao longo do tempo, o que também vale para a amostra 0,4 que apresenta mais bastões que a anterior, também como era esperado por ter teoricamente mais GAPbI_3 precipitado devido a sua composição.

Em geral, os resultados mostram menores aumentos de grão nas amostras que contêm guanidínio, significando que estas apresentam maior estabilidade neste quesito. As caracterizações apresentadas atestam boa qualidade das amostras e a síntese trouxe aos materiais as propriedades esperadas.

4.2.4 EDS

A seguir, pode-se ver a porcentagem relativa de iodeto de chumbo em cada composição passados os seis meses.

Figura 11 – Porcentagem relativa de iodo ao longo do tempo considerando o erro do equipamento



Fonte: Próprio autor

Na amostra 0,0, vê-se uma razão de iodo em relação ao chumbo caindo de forma acentuada nos primeiros três meses e depois se mantendo em queda com menor assiduidade.

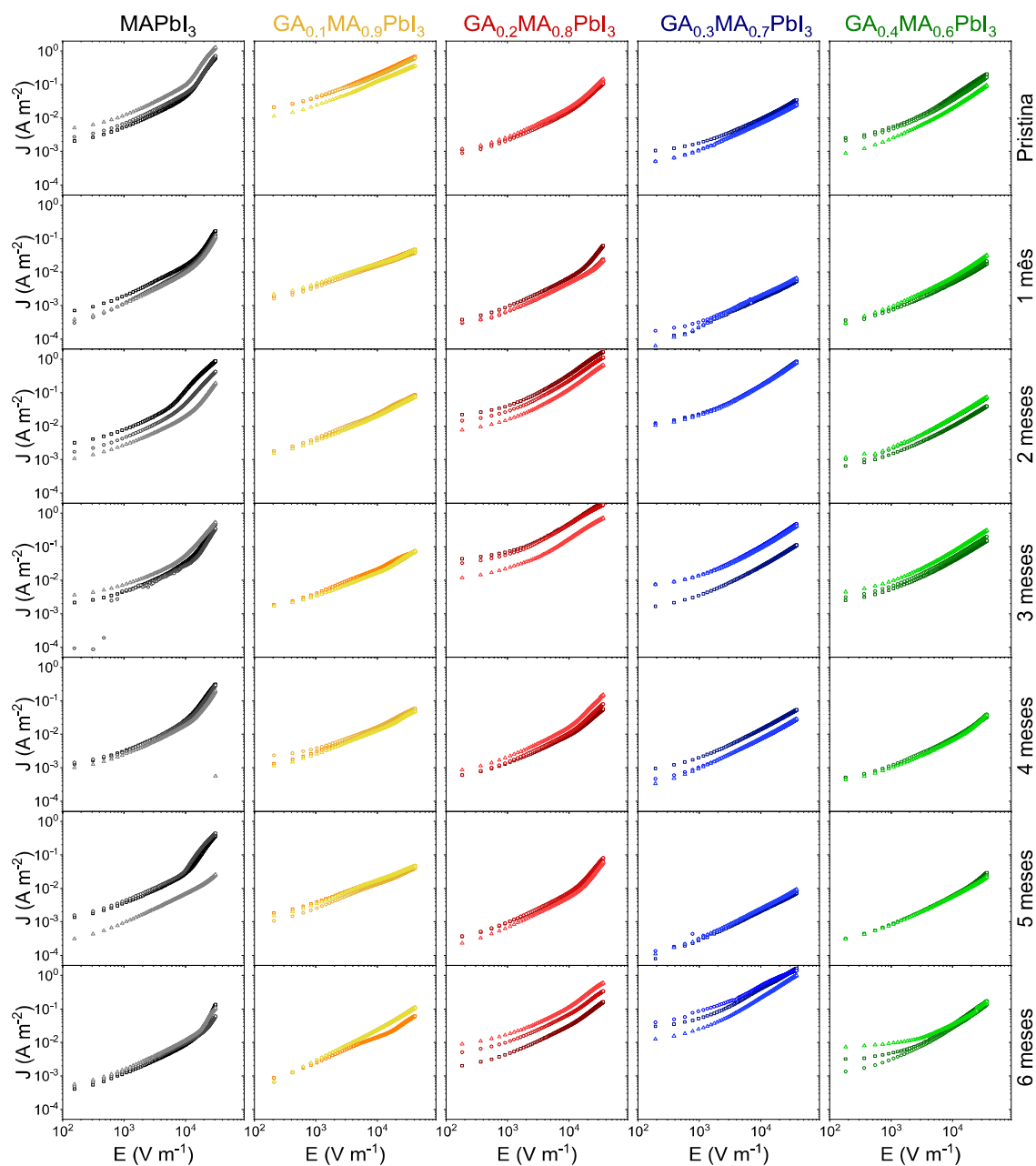
Em 0,1, nota-se uma constância desta razão, o que implica na não deterioração da amostra. Para 0,2, tem-se que a razão cresce ao longo do tempo, isto é, aumenta-se a quantidade de chumbo em relação ao iodo; não que seja colocado iodo na amostra, mas que haja a deterioração maior de chumbo. Na mostra 0,3, há uma leve queda na razão ao longo do tempo. Em 0,4, há uma constância inicialmente, seguida de uma alta na razão.

4.2.5 Eletrômetro

Com as amostras devidamente apresentadas a partir da microestrutura e dos difratogramas, podem-se apresentar as medidas elétricas.

Após realizar as medidas no eletrômetro, os dados foram plotados com auxílio de um software de análise gráfica. A Figura 12, a seguir mostram as medições de 0 a 20V que foram transformadas em campo elétrico (E), dividindo-se a tensão pela espessura da pastilha; assim como a corrente elétrica foi transformada em densidade de corrente (J), dividindo-se a corrente elétrica pela área da pastilha. O foco dessas medidas se deu na parte ôhmica de condução.

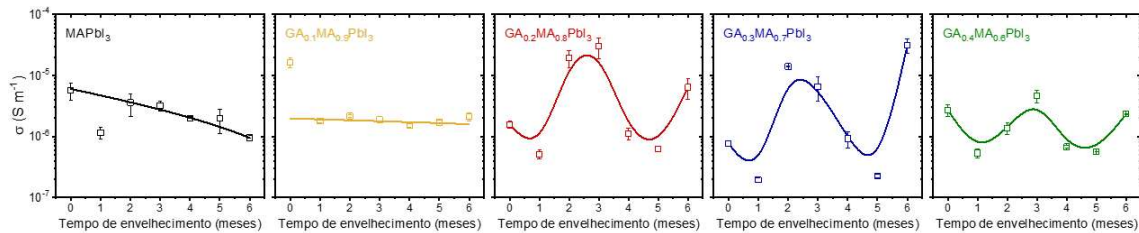
Figura 12 – Medidas elétricas das amostras, transformadas em densidade de corrente x campo elétrico



Fonte: Próprio autor

Sabendo-se que o coeficiente angular de uma curva $J \times E$ (parte ôhmica) é a condutividade ôhmica da amostra, utilizou-se o ajuste linear de curvas para encontrar estes valores.

Figura 13 – Condutividades Ôhmicas ao longo do tempo



Fonte: Próprio autor

Plotando-se estas condutividades e fazendo um ajuste com curvas que servem apenas de guia para os olhos, nota-se alguns aspectos interessantes. Os gráficos estão em escala logarítmica.

A amostra 0,0 tem grande diminuição na condutividade ôhmica ao longo tempo, cerca de 10 vezes. Enquanto a 0,2, 0,3 e 0,4 diminuem e aumentam ao longo do tempo em até quase duas ordens de grandeza no mesmo período; e, a amostra 0,2 se provou a mais estável neste quesito, variando pouco após o primeiro mês.

Em 0,0 e 0,1, vemos o segundo ponto e o primeiro, respectivamente, fugindo bastante em valor absoluto da curva proposta. Isso pode ter ocorrido por algum erro de medida no momento da execução.

5 CONCLUSÃO

Com todos os resultados em vista, pode-se ter um panorama geral sobre a degradação do MAPbI₃.

Para as medições do DRX, é notado que as amostras 0,0 e 0,1 não têm nenhuma segregação de GAPbI₃, sendo a primeira por não ter guanidínio e a segunda por estar distante do limite de solubilidade ($x=0,25$). A amostra 0,2, por sua vez, apresenta em alguns meses um pequeno pico de GAPbI₃, o que pode ser explicado por estar perto do limite de solubilidade e pelo aparelho não ter tamanha resolução. Para as amostras 0,3 e 0,4, aparecem os picos de GAPbI₃, tendo uma amplitude menor em 0,3 e em ambos aumentando com o passar do tempo.

Em relação ao MEV, nota-se um crescimento qualitativo dos grãos de MAPbI₃ e pequenas variações em relação as outras amostras, com destaque para a amostra 0,1. Para as amostras 0,3 e 0,4, aparecem alguns bastões nas imagens que aumentam em número com o tempo. Esta é a forma típica do GAPbI₃ e este resultado atesta boa qualidade das amostras e medições por apresentar dados que complementam o DRX.

Observando-se o EDS, ele garante que as amostras são estequiométricas e mostra que, a amostra que mais perde iodo ao longo do tempo é a 0,0 e a que tem maior estabilidade nesse quesito é a 0,1, tendo uma variação média para as outras.

Com todos estes dados, garante-se, de todas as formas, que são amostras muito boas (em relação à estequiometria e microestrutura) e os resultados são confiáveis.

Pelas medidas elétricas, vemos, a partir da condutividade ôhmica, que a amostra 0,1 é bem estável, juntamente com a 0,0, o que não acontece com as outras três.

A fim de análise, por todos os métodos, a amostra $x=0,1$ mostra-se a mais estável por não apresentar segregação de fase, pouca variação de tamanho de grão, pouca segregação de iodeto de chumbo e pouca variação de condutividade ôhmica, todas essas análises ao longo tempo. Assim, a pesquisa mostra-se eficaz e demonstra que acrescentando-se guanidínio no MAPbI₃ na ordem de 10%, as características do material são alteradas e para melhor no quesito degradação.

6 REFERÊNCIAS

- [1] NREL- *Interactive Best Research-Cell Efficiency Chart*. Disponível em: <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html>. Acesso em: 19 de dez. de 2022.
- [2] ZHANG, C-X, SHEN, T, GUO, D, TANG, L-M, YANG, K, DENG, H-X. Reviewing and understanding the stability mechanism of halide perovskite solar cells. *InfoMat*. 2: 1034– 1056, 2020.
- [3] DE MARCO, Nicholas et al. Guanidinium: A Route to Enhanced Carrier Lifetime and Open-Circuit Voltage in Hybrid Perovskite Solar Cells. *Nano Lett*, 16, 2, 1009-1016, 2016.
- [4] KUBICKI, Dominik J. et al. *Formation of Stable Mixed Guanidinium-Methylammonium Phases with Exceptionally Long Carrier Lifetimes for High Efficiency Led Iodide-Based Perovskite Photovoltaics*. J. Am. Chem. Soc, 140, 9, 3345-3351, 2018.
- [5] Jue Gong, Peijun Guo, Savannah E. Benjamin, P. Gregory Van Patten, Richard D. Schaller, Tao Xu, Cation engineering on lead iodide perovskites for stable and high-performance photovoltaic applications. *Journal of Energy Chemistry*, 27, 4, 1017-1039, 2095-4956, 2018.
- [6] JODLOWSKI, A.D., ROLDÁN CARMONA, C., GRANCINI, G. et al. Large guanidinium cation mixed with methylammonium in lead iodide perovskites for 19% efficient solar cells. *Nat Energy* 2, 972-979, 2017.
- [7] UFJ - Universidade Federal de Jataí. Laboratório de Difração de Raios X. Disponível em: <https://fisica.jatai.ufg.br/p/19216-laboratorio-de-difracao-de-raios-x>. Acesso em: 15 de dez. de 2021.
- [8] A. D. Jodlowski, C. Roldán-Carmona, G. Grancini, M. Salado, M. Ralaiarisoa, S. Ahmad, N. Koch, L. Camacho, G. de Miguel and M. K. Nazeeruddin, *Nat. Energy*, 2017, 2, 972.

7 APÊNDICE A - INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE AS SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES

As Tabelas 2 até 8 a seguir mostram a quantidade de reagentes utilizados para as amostras, a forma de tratamento deles e as datas das sínteses e caracterizações realizadas.

Tabela 2 – Proporções definidas para as soluções

COMPOSIÇÃO	Vol. PbI ₂ [μl]	Vol. MAI [μl]	Vol. GAI [μl]	DATA
MAPbI ₃	4000 (3,0 mmol)	2000 (3,0 mmol)	-	25/08/20
MA _{0.9} GA _{0.1} PbI ₃	4000 (3,0 mmol)	1800 (2,7 mmol)	200 (0,3 mmol)	18/09/20
MA _{0.8} GA _{0.2} PbI ₃	4000 (3,0 mmol)	1600 (2,4 mmol)	400 (0,6 mmol)	18/09/20
MA _{0.7} GA _{0.3} PbI ₃	4000 (3,0 mmol)	1400 (2,1 mmol)	600 (0,9 mmol)	22/09/20
MA _{0.6} GA _{0.4} PbI ₃	4000 (3,0 mmol)	1200 (1,8 mmol)	800 (1,2 mmol)	22/09/20

Fonte: Próprio autor

Tabela 3 – Informações sobre as sínteses das amostras

COMPOSIÇÃO	Temperatura de evaporação	Tempo de evaporação	Temperatura de secagem	Tempo de secagem	DATA (término da síntese)
MAPbI ₃	65 – 75°C	12h	80 – 90 °C	22h	27/09/20
MA _{0.9} GA _{0.1} PbI ₃	70 – 80°C	10h	80 – 90 °C	11h	24/10/20
MA _{0.8} GA _{0.2} PbI ₃	70 – 80°C	10h	85 – 100°C	12h	25/10/20
MA _{0.7} GA _{0.3} PbI ₃	70 – 80°C	11h	85 – 100°C	11h	26/10/20
MA _{0.6} GA _{0.4} PbI ₃	70 – 80°C	10h	95 – 110°C	10h	27/10/20

Fonte: Próprio autor

Tabela 4 – Pesagem das amostras

COMPOSIÇÃO	m. total [g]	A1 [g]	A2 [g]	A3 [g]	A4 [g]	A5 [g]	A6 [g]
MAPbI ₃	1,783 ₁	0,300 ₃ 28/09/20	0,299 ₅ 28/09/20	0,299 ₉ 28/09/20	0,300 ₂ 28/09/20	0,250 ₂ 02/11/20	0,251 ₀ 03/11/20
MA _{0.9} GA _{0.1} PbI ₃	1,695 ₉	0,250 ₈ 24/10/20	0,249 ₂ 24/10/20	0,249 ₆ 24/10/20	0,252 ₈ 25/10/20	0,250 ₅ 02/11/20	0,251 ₀ 03/11/20
MA _{0.8} GA _{0.2} PbI ₃	1,595 ₀	0,250 ₇ 28/10/20	0,250 ₂ 28/10/20	0,250 ₃ 28/10/20	0,250 ₈ 23/11/20	0,250 ₅ 02/11/20	0,249 ₀ 03/11/20
MA _{0.7} GA _{0.3} PbI ₃	1,737 ₉	0,250 ₃ 26/10/20	0,249 ₂ 26/10/20	0,249 ₂ 26/10/20	0,250 ₂ 28/11/20	0,249 ₄ 02/11/20	0,250 ₁ 03/11/20
MA _{0.6} GA _{0.4} PbI ₃	1,757 ₀	0,250 ₅ 28/10/20	0,249 ₉ 28/10/20	0,249 ₀ 28/10/20	0,249 ₂ 28/11/20	0,249 ₀ 02/11/20	0,249 ₀ 03/11/20

Fonte: Próprio autor

Tabela 5 – Datas das medidas IxV

COMPOSIÇÃO	ELETRÔMETRO						
	PRISTINE	1 MÊS	2 MESES	3 MESES	4 MESES	5 MESES	6 MESES
MAPbl ₃	03/11/20	25/11/20	29/12/20	29/01/21	26/02/21	25/03/21	25/04/21
MA _{0.9} GA _{0.1} Pbl ₃	31/10/20	24/11/20	26/12/20	25/01/21	24/02/21	24/03/21	24/04/21
MA _{0.8} GA _{0.2} Pbl ₃	02/11/20	24/11/20	28/12/20	26/01/21	25/02/21	24/03/21	24/04/21
MA _{0.7} GA _{0.3} Pbl ₃	02/11/20	24/11/20	28/12/20	28/01/21	25/02/21	24/03/21	24/04/21
MA _{0.6} GA _{0.4} Pbl ₃	03/11/20	25/11/20	29/12/20	28/01/21	25/02/21	25/03/21	25/04/21

Fonte: Próprio autor

Tabela 6 – Datas das medidas de Difração de Raios-X

COMPOSIÇÃO	DRX						
	PRISTINE	1 MÊS	2 MESES	3 MESES	4 MESES	5 MESES	6 MESES
MAPbl ₃	29/09/20	31/10/20	01/12/20	26/12/20	22/01/21	24/02/21	27/03/21
MA _{0.9} GA _{0.1} Pbl ₃	25/10/20	01/12/20	26/12/20	22/01/21	24/02/21	26/03/21	26/04/21
MA _{0.8} GA _{0.2} Pbl ₃	29/10/20	01/12/20	26/12/20	22/01/21	24/02/21	26/03/21	26/04/21
MA _{0.7} GA _{0.3} Pbl ₃	27/10/20	01/12/20	26/12/20	22/01/21	24/02/21	26/03/21	26/04/21
MA _{0.6} GA _{0.4} Pbl ₃	29/10/20	01/12/20	26/12/20	22/01/21	24/02/21	26/03/21	26/04/21

Fonte: Próprio autor

Tabela 7 – Datas das medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura

COMPOSIÇÃO	MEV/EDS		
	PRISTINE	3 MESES	6 MESES
MAPbl ₃	29/09/20	16/12/2020	24/03/21
MA _{0.9} GA _{0.1} Pbl ₃	29/10/20	19/01/2021	26/04/21
MA _{0.8} GA _{0.2} Pbl ₃	29/10/20	19/01/2021	26/04/21
MA _{0.7} GA _{0.3} Pbl ₃	29/10/20	19/01/2021	26/04/21
MA _{0.6} GA _{0.4} Pbl ₃	29/10/20	19/01/2021	26/04/21

Fonte: Próprio autor

Tabela 8 – Parâmetros de rede do material ao longo dos meses

Composição//Mês	Pristine		1		2		3		4		5		6	
	a = b	c	a = b	c	a = b	c	a = b	c	a = b	c	a = b	c	a = b	c
MAPbI ₃	8,94	12,75	8,91	12,69	8,90	12,70	8,90	12,69	8,92	12,73	8,87	12,66	8,90	12,70
GA0,1MA0,9	8,92	12,72	8,96	12,75	8,98	12,79	8,96	12,74	8,91	12,68	8,98	12,81	8,97	12,74
GA0,2MA0,8	6,34	6,34	6,35	6,35	6,36	6,36	6,36	6,36	6,36	6,36	6,36	6,36	6,36	6,36
GA0,3MA0,7	6,34	6,34	6,35	6,35	6,35	6,35	6,34	6,34	6,35	6,35	6,37	6,37	6,36	6,36
GA0,4MA0,6	6,34	6,34	6,34	6,34	6,34	6,34	6,33	6,33	6,33	6,33	6,36	6,36	6,35	6,35

Fonte: Próprio autor