

HUGO GAJARDONI DE LEMOS

**Desenvolvimento de nanocompósitos à base de MXenes e polímeros condutores
intrínsecos para aplicações como HTL em células solares de perovskita**

Relatório de Pós-doutorado realizado na
Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Faculdade de Ciências, Departamento de
Física, Bauru

Supervisor(a): Prof. Dr. Carlos Frederico de
Oliveira Graeff

Fapesp - 2020/16470-0

Bauru

2025

1. Resumo do Projeto Proposto

Diante da crescente demanda energética e dos riscos relacionados a maior emissão de poluentes na atmosfera derivados dos combustíveis fósseis, é cada vez mais necessário a otimização de materiais e processos visando a geração de energia limpa e renovável. Dentre as atuais tecnologias, as células solares de perovskita (PSCs) tem atraído grande atenção pelo progressivo aumento de sua eficiência de conversão de energia, relativo baixo custo e facilidade de processamento. Apesar dos recentes avanços, esses dispositivos ainda não apresentam longa-vida útil e processabilidade em alta escala necessárias para sua disseminação no mercado. Parte dessas limitações está relacionada a baixa estabilidade da camada de transporte de buracos (HTL). O Spiro-OMeTAD, material atualmente mais utilizado como HTL, sofre processos de degradação decorrentes de reações com as camadas adjacentes, foto-oxidação, além de possuir alto custo.

Recentemente, uma nova e promissora classe de materiais bidimensionais consistindo de carbetos, nitretos ou carbonitretos de metais de transição (MXenes) tem atraído a atenção devido a suas propriedades físico-químicas únicas tais como alta mobilidade de carga, alta transmitância e superior estabilidade térmica [1,2]. Os MXenes apresentam formula química geral $M_{n+1}X_nT_x$, onde M está relacionado a um elemento metal de transição, tais como Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, etc; X representa um átomo de carbono e/ou nitrogênio; e T_x refere-se à grupos funcionais presentes na superfície e bordas da estrutura 2-D. Esses grupos funcionais (-O, -OH, -F) são introduzidos na estrutura do MXene durante sua síntese promovendo uma variação do potencial eletrostático na sua superfície e uma otimização da sua estrutura eletrônica [3]. Resultados teóricos e experimentais indicam que o tipo e concentração de determinados grupos funcionais podem afetar fortemente sua função de trabalho (WF) [4,5]. Essa propriedade tem atraído a atenção para o uso dessa classe de materiais em dispositivos fotovoltaicos onde ainda apenas poucos trabalhos na literatura foram documentados como em células solares orgânicas [6,7], de perovskita (PSCs) [8–11], silício [12] ou sensibilizadas por pontos quânticos [13].

A presença de grupos funcionais também facilita sua dispersão em diferentes solventes. Essa versatilidade permite que esses sejam combinados a outros materiais com propriedades adequadas à HTL. Os trabalhos envolvendo MXenes como camadas de transporte em PSCs são recentes e ainda pouco explorados. Dentre esses, grande parte foca no uso do $Ti_3C_2T_x$. Porém, a classe dos MXenes compreende dezenas de compostos,

onde muitos previstos teoricamente, ainda não foram sintetizados[14]. Da mesma forma, os polímeros condutores intrínsecos apresentam grande potencial para esta aplicação por sua fácil processabilidade e baixo custo. Estes compostos, podem ser facilmente incorporados na forma de tinta condutoras que são bastante vantajosas em métodos de fabricação envolvendo impressão de camadas. Portanto, esse projeto visa a incorporação de MXenes em nanocompósitos com polímeros condutores intrínsecos visando sua aplicação como HTL de PSCs. Assim, esta proposta busca contribuir diretamente para a área de Energia do Projeto Fapesp/CEPID – Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF).

2. Atividades realizadas no período

Nesta seção, será descrito as atividades desenvolvidas pelo pós-doutorando durante os primeiros 48 meses do projeto. No início das suas atividades, o pós-doutorando trabalhou ativamente na elaboração e correção da proposta do projeto temático a ser desenvolvido pelo grupo “Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos (LNMD) liderado pelo prof. Carlos Graeff, bem como parceiros externos (Projeto Temático Fapesp: 20/12356-8 - Otimização da estabilidade de células solares de perovskitas). A aprovação deste projeto permitiu a obtenção de novos equipamentos (simulador solar AAA Hyperion IV da Great Cell Energy, Spin-coater Osilla, sistema de tratamento UV-ozônio Ossila e sistema de deflecção fototermal (PDS – Sciencetech)), bem como a compra de reagentes, que são fundamentais na execução do projeto e que visa a otimização do processo de fabricação e estabilidade de dispositivos fotovoltaicos pelo grupo.

O pós-doutorando também teve aprovada duas propostas de iniciação científica sob sua própria supervisão e vinculadas ao projeto temático mencionado (Fapesp: 22/09093-0 – Síntese e caracterização de MXenes visando aplicações em armazenamento e conversão de energia; e Fapesp: 22/08848-8 - Síntese e caracterização de filmes finos baseados em estruturas híbridas de Perovskita/MXenes). Esses projetos foram finalizados em dezembro de 2023 com resultados bastante satisfatórios sendo que um dos alunos continua trabalhando no grupo (Fapesp: 24/03707-2) e será futuro aluno de mestrado (Fapesp: 24/23751-6). Além disso, é importante salientar que durante este período o pesquisador realizou um estágio no exterior BEPE (Fapesp: 23/12467-2).

Como descrito na seção anterior, o uso de materiais da classe dos MXenes em dispositivos de armazenamento e conversão de energia tem-se mostrado promissores como pode ser visualizado pelo crescente número de trabalhos publicados ao longo dos últimos anos. O pós-doutorando teve a oportunidade de trabalhar com esses materiais durante o estágio no exterior de seu projeto de doutorado. Esse conhecimento tem sido transferido para os outros pesquisadores do grupo, contribuindo na execução de diferentes projetos (Fapesp: 21/03379-7, 22/09093-0, 22/08848-8, 20/12356-8 e 22/10998-8) e tornando o LNMD um dos grupos pioneiros do estudo e aplicação de MXenes no Brasil.

A seguir serão apresentados a descrição de experimentos e discussão de projetos desenvolvidos até o momento.

Síntese de Ti_3C_2 MXene

O $Ti_3C_2T_x$ MXene foi obtido pela exfoliação química da sua fase precursora MAX (Ti_3AlC_2) pelo método MILD (“*minimally intensive layer delamination*”). Esta estratégia foi adotada por ser um método de exfoliação menos agressivo, evitando assim o uso de ácido fluorídrico (HF). Neste método, fluoreto de lítio (LiF) e ácido clorídrico (HCl) são utilizados como agentes exfoliantes em temperatura ambiente, promovendo a delaminação das estruturas 2D com um número reduzido de defeitos. Imagem de MEV da fase precursora mostra a presença de uma estrutura compacta e lamelar característica do Ti_3AlC_2 [15] (Fig 1-a). O tratamento ácido resulta em remoção da camada interlamelar de Al, promovendo assim um maior espaçamento entre camadas de carbeto. Além disso, há a formação de grupos funcionais -OH, -O e -F, como também a intercalação de íons de Li^{+1} , o que facilita a exfoliação da estrutura multilamelar em poucas camadas (Fig. 1-b). O processo de exfoliação também pode ser observado pela análise de DRX (Fig. 1-c). O difratograma do Ti_3AlC_2 apresenta estreitos picos característicos da estrutura cristalina do carbeto[1]. O $Ti_3C_2T_x$, por outro lado, apresenta perda da intensidade dos picos e variação para menores valores de 2θ . Por exemplo, o pico referente ao plano (002) varia de 9.6° (Ti_3AlC_2) para 6.9° ($Ti_3C_2T_x$) após exfoliação. Estes resultados indicam um aumento do espaçamento interlamelar devido a presença dos grupos funcionais e dos íons de Li^{+1} confinados na estrutura[16,17]. Dessa forma, o método MILD permite a obtenção de grandes estruturas 2D com tamanhos de $1\ \mu m$ possuindo bordas sem deformações e livre defeitos[16] (Fig. 1-d). Imagens de MET de alta resolução (HRTEM) e difração de

elétrons da área selecionada (SAED) confirma a presença da característica simetria hexagonal do $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [18] (Fig. 1-e).

A análise de XPS foi realizada para avaliar a composição química e os estados de oxidação do $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Espectro de alta-resolução do Ti 2p pode ser deconvolvido em 5 picos com seus respectivos satélites, em acordo com trabalhos da literatura [19]. Fig 1-f apresenta picos em 454.9 (461), 455.6 (461.3) and 457.3 (463) relacionados aos estados Ti^{+1} , Ti^{+2} e Ti^{+3} ligado aos átomos de C e grupos O tais como, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$ or $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ [20,21]. Além disso, o espectro exibe os picos em 459.2 (464.9) e 460.1 eV (465.8 eV) associados ao TiO_2 e C-Ti-F_x, (e.g., $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$), respectivamente.

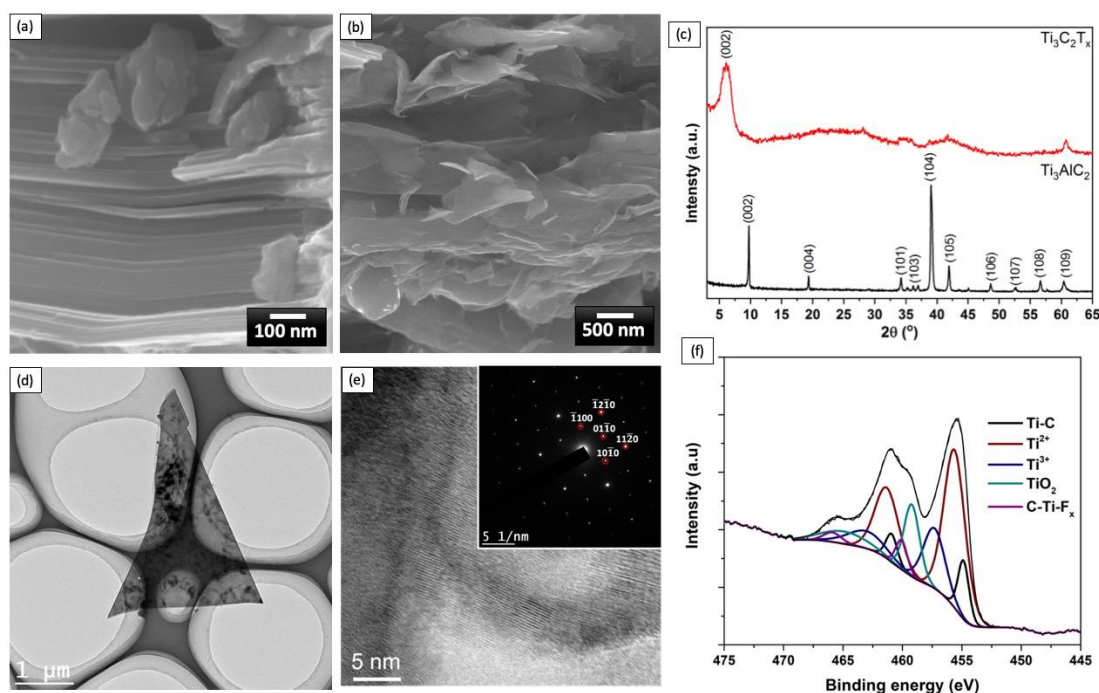


Figure 1. Imagens de MEV da fase MAX Ti_3AlC_2 (a) e do $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene (b). DRX análise da fase MAX e do MXene. (c) Imagem de TEM do $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene. (d) HRTEM e SAED do $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene. XPS espectro em alta resolução do Ti 2p do MXene.

Nanocompósitos de PANI- Ti_3C_2 MXene e PPy- Ti_3C_2 -MXene

No período referente a este relatório o pós-doutorando trabalhou ativamente na síntese e caracterização de polímeros condutores (CPs) e na síntese de materiais 2D da classe dos MXenes. Esses materiais foram utilizados no projeto de pesquisa do doutorando João Victor Moraes Lima (Fapesp: 21/03379-7 – Aplicação de novos materiais para eletrodos de supercapacitores flexíveis), onde foi desenvolvida uma tinta à base de água de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene e dos polímeros condutores polianilina (PANI) e

polipirrol (PPy) para aplicações em eletrodos de supercapacitores. Os resultados deste trabalho foram compilados em um artigo científico intitulado “*Tailoring interlayer spacing of Ti₃C₂T_x MXene with organic acid doped Polyaniline and polypyrrole for more stable supercapacitors*”, o qual foi publicado no **Journal of Alloy and Compounds Communications** (DOI: 10.1016/j.jacomc.2024.100007). Neste trabalho, PANI e PPy foram obtidos utilizando-se ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) como duplo agente dopante e dispersante em meio aquoso. Essas dispersões aquosas de PANI e PPy foram facilmente incorporadas por mistura física à tinta de MXene sem uso de solventes orgânicos, tornando-se uma alternativa ambientalmente amigável para fabricação de eletrodos. Nós mostramos por meio de caracterizações morfológicas, estruturais e espectroscópicas que os polímeros condutores são favoravelmente alocados entre as camadas lamelares do MXene facilitando a entrada de íons do eletrólito. Além disso, as tintas à base de Ti₃C₂T_x/CP apresentaram ótima processabilidade sendo facilmente depositadas por *drop-coating*, por exemplo. Supercapacitores simétricos à base de Ti₃C₂T_x/PANI e Ti₃C₂T_x/PPy exibiram um aumento de capacitância específica em 72% e 208%, respectivamente, quando comparados com os dispositivos com puro Ti₃C₂T_x. Os dispositivos baseados em Ti₃C₂T_x/CP também apresentaram excelentes retenções de capacitância (>98%) após 5000 ciclos, em comparação com apenas 88% do dispositivo Ti₃C₂T_x pristino.

Nanocompósitos de Polianilina/Ti₃C₂ MXene para aplicações como HTLs de PSCs

Mais especificamente no desenvolvimento do projeto do pós-doutorando, MXenes tem sido explorado como materiais constituintes das camadas de transporte (elétrons e buracos ETLs e HTLs, repectivamente) e aditivos da camada ativa de células solares de perovskita (PSCs). Buscou-se inicialmente a aplicação de nanocompósitos de PANI e Ti₃C₂T_x MXenes como HTLs em PSCs. Essa estratégia teve como referência um trabalho publicado por Lee *et al* [22] que preparou HTL à base de nanopartículas de PANI dopadas com ácido canforo-10-sulfônico (CSA) e dispersas em uma combinação de solventes (*m*-cresol e clorofórmio). Dessa forma, foi preparado dispersões 0.5 mg ml⁻¹ de PANI-CSA em *m*-cresol/clorofórmio, e depositada por *spin-coating* a 5000 rpm durante 30 s, seguido de tratamento térmico a 120 °C durante 1 h. Em seguida, dispositivos *p-i-n* com configuração (FTO/PANI/ Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃/PCBM/BCP/Ag) foram

fabricados. Esses dispositivos apresentaram satisfatória eficiência, apresentando PCE de $14.19 \pm 0.39\%$, valor próximo ao obtido pelo estudo referência adotado.

Por outro lado, a incorporação do $Ti_3C_2T_x$ MXenes na dispersão de PANI apresentou desafios devido à baixa dispersão do material 2D nos solventes utilizados. Neste caso, MXene apresentou nenhuma dispersão em *m*-cresol, e de apenas 0.2 mg mL^{-1} em clorofórmio. Foram testadas diferentes concentrações do MXene em relação a PANI, porém nenhuma apresentou melhora dos parâmetros do dispositivo em relação a PANI pristina (Tabela 1). Esses resultados sugerem que a baixa dispersão do MXene evita uma satisfatória exfoliação do material 2D em poucas camadas, os quais aglomeram e resultam na formação de defeitos.

Tabela 1. Parâmetros das PSCs* a base de HTLs formadas por PANI/MXene contendo diferentes concentrações de Ti_3C_2 . Testes realizados sob irradiação solar simulada (AM 1.5G, 100 mW/cm^2). Em parênteses: a melhor PSC para cada configuração.

<i>Device</i>	<i>J_{sc}(mA/cm²)</i>	<i>V_{oc}(V)</i>	<i>FF(%)</i>	<i>PCE(%)</i>
PANI	21.79 ± 0.87 (22.39)	0.85 ± 0.03 (0.84)	76.21 ± 2.03 (78.10)	14.19 ± 0.39 (14.61)
0.01wt% Ti_3C_2	22.17 ± 0.97 (21.51)	0.86 ± 0.02 (0.88)	71.45 ± 4.22 (73.20)	13.54 ± 0.46 (13.74)
0.02wt% Ti_3C_2	21.00 ± 0.35 (21.02)	0.82 ± 0.03 (0.84)	70.03 ± 2.28 (72.50)	12.10 ± 0.63 (12.82)
0.035wt% Ti_3C_2	20.71 ± 0.58 (20.28)	0.90 ± 0.02 (0.88)	65.28 ± 2.10 (65.40)	11.45 ± 0.29 (11.72)

*Resultados correspondente a média de oito dispositivos. Tensão bias em reverso.

Recentemente, Yu *et al*[6] e Lu *et al*[23] exploraram o uso de radiação UV para modificar a função de trabalho do $Ti_3C_2T_x$ MXenes visando sua aplicação como camada injetora de buracos em dispositivos fotovoltaicos e opto-eletrônicos. Assim, WF pode atingir valores entre -5.0 e -5.14 eV. Por outro lado, PANI possui WF favorável entre -5.0 e -5.20 eV[24]. Com base nesta premissa, investigamos a fabricação de dispositivos contendo bicamadas de HTL contendo MXenes e sequencialmente PANI visando obter um efeito cascata do alinhamento de energia. Os filmes de MXene foram fabricados a partir da deposição de soluções aquosas de MXene por *spin-coating* em 3000 rpm e 40 s,

seguido por tratamento térmico em 120 °C e tratamento UV-ozônio por 10 min[23]. Dessa forma, dispositivos com configuração (FTO/ MXene/PANI/Perovskita/PCBM/BCP/Ag) foram fabricados, variando a concentração da solução aquosa de MXenes e os resultados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros das PSCs* a base de HTLs formadas por bicamadas de MXene e PANI contendo diferentes concentrações de Ti_3C_2 . Testes realizados sob irradiação solar simulada (AM 1.5G, 100 mW/cm²). Em parênteses: a melhor PSC para cada configuração.

Device	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	FF(%)	PCE(%)
PANI	21.79 ± 0.87 (22.39)	0.85 ± 0.03 (0.84)	76.21 ± 2.03 (78.10)	14.19 ± 0.39 (14.61)
0.15 mgmL ⁻¹ Ti_3C_2	19.72 ± 0.97 (19.62)	0.90 ± 0.01 (0.91)	67.93 ± 2.28 (69.20)	12.11 ± 0.34 (12.39)
0.3 mg mL ⁻¹ Ti_3C_2	20.81 ± 0.43 (13.07)	0.83 ± 0.03 (0.84)	72.87 ± 1.42 (74.50)	12.46 ± 0.55 (13.07)
0.6 mg mL ⁻¹ Ti_3C_2	20.35 ± 0.64 (20.94)	0.88 ± 0.04 (0.91)	66.56 ± 1.79 (65.00)	12.02 ± 0.44 (12.38)

*Resultados correspondente a média de oito dispositivos. Tensão bias em reverso.

De forma geral, as estratégias adotadas até o momento para incorporação do Ti_3C_2 MXene como HTL não resultaram em melhora da eficiência quando comparados aos dispositivos à base de PANI.

Filmes finos de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ti}_3\text{C}_2$ MXene para aplicações em ETLs de PSCs

Por outro lado, o uso de MXenes como aditivos na ETL e na camada ativa de perovskita tem mostrado resultados muito promissores. Primeiramente, estudamos a incorporação do $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene numa bicamada de ETL baseada $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. Os resultados deste estudo foram recentemente aceitos para publicação como artigo científico intitulado: “*Electron transport bilayer with cascade energy alignment based on $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ti}_3\text{C}_2$ MXene/ TiO_2 for efficient perovskite solar cells*” na **Journal of Materials Chemistry C** (doi: 10.1039/D3TC00022B). Fig. 2 mostra um esquema do processo de fabricação do filme de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MXene}$.

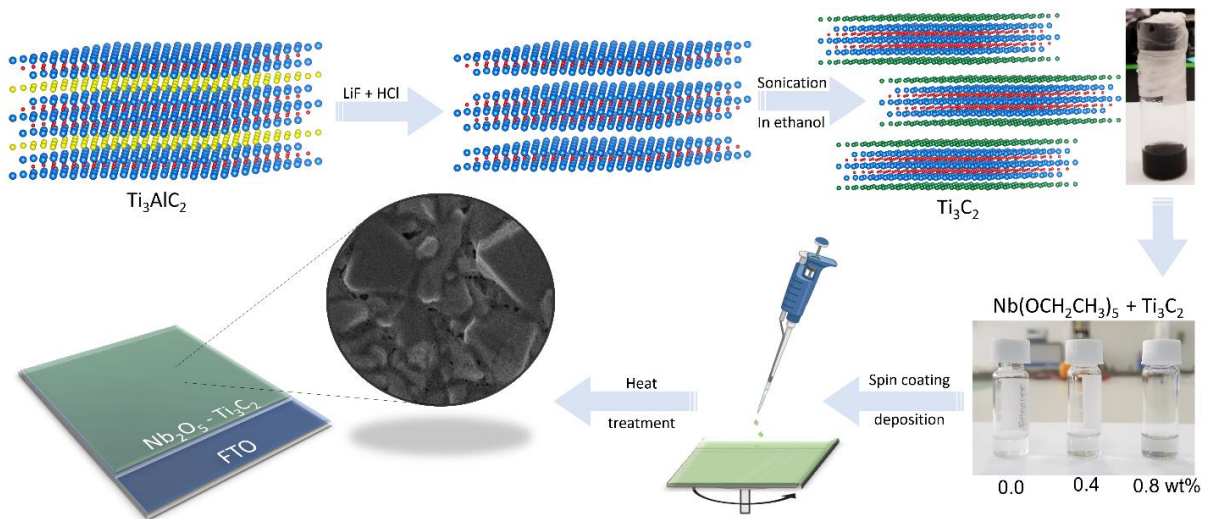


Figura 2. Ilustração da síntese do $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene e da fabricação da camada de ETL baseada em $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ti}_3\text{C}_2$.

Neste trabalho, mostramos que a adição de pequena concentração de MXene em relação ao precursor etóxido de nióbio durante a fabricação da ETL resultou em um aumento da J_{sc} para 23.86 ± 0.49 ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ti}_3\text{C}_2$ (0.4 wt%)) e $23.42 \pm 0.72 \text{ mA cm}^{-2}$ ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ti}_3\text{C}_2$ (0.8 wt%)), quando comparado ao dispositivo pristina ($22.41 \pm 0.93 \text{ mA cm}^{-2}$). Além do aumento da J_{sc} , o dispositivo ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ti}_3\text{C}_2$ (0.4 wt%)) obteve melhor V_{oc} e FF , promovendo melhor eficiência em conversão de energia ($18.02 \pm 0.43\%$ (PCE de 19.46% para o melhor dispositivo)). Essa eficiência corresponde a um valor 12.5% maior que os valores encontrados para as PSCs sem MXene (PCE de $16.13 \pm 0.43\%$). Os parâmetros das PSCs são sumarizados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros das PSCs* a base de ETL de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ contendo diferentes concentrações de MXenes sob irradiação solar (AM 1.5G, 100 mW/cm^2). Em parênteses: a melhor PSC para cada configuração.

Device		$J_{sc}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	$FF(\%)$	$PCE(\%)$	$HI(\%)$
Nb_2O_5	Rev	22.41 ± 0.93 (23.50)	1.05 ± 0.01 (1.07)	68.58 ± 2.44 (71.30)	16.13 ± 0.43 (17.91)	8.65 ± 3.71
	Fwd	22.55 ± 1.16 (23.32)	1.05 ± 0.01 (1.07)	62.60 ± 4.70 (70.20)	14.75 ± 0.95 (17.56)	
0.4 wt% Ti_3C_2	Rev	23.86 ± 0.49 (24.56)	1.07 ± 0.01 (1.07)	71.09 ± 1.59 (73.90)	18.02 ± 0.43 (19.46)	7.28 ± 2.42
	Fwd	24.01 ± 0.58 (24.67)	1.05 ± 0.01 (1.07)	66.11 ± 1.32 (68.70)	16.71 ± 0.61 (18.10)	

0.8 wt% Ti ₃ C ₂	Rev	23.42 ± 0.72 (24.18)	1.05 ± 0.01 (1.06)	67.39 ± 2.12 (72.30)	16.52 ± 0.86 (18.56)	11.67 ± 3.28
	Fwd	23.54 ± 0.72 (24.41)	1.01 ± 0.03 (1.04)	61.10 ± 2.62 (66.50)	14.60 ± 1.08 (16.80)	

*Resultados correspondente a média de quinze dispositivos. Tensão bias em reverso (Rev) e frente (Fwd).

A melhora dos parâmetros das PSCs à base de Nb₂O₅-Ti₃C₂ pode ser atribuída a alta condutividade do Ti₃C₂T_x, que age como um caminho preferencial para os elétrons prevenindo assim processos de recombinação na interface entre a perovskita e a ETL. Análise por espectroscopia de fotoelétrons por ultravioleta (UPS) mostrou que a presença do MXene resultou em otimização do alinhamento dos níveis energéticos do Nb₂O₅ com as camadas adjacentes (FTO e TiO₂). Níveis de energia de Fermi (E_F) do Nb₂O₅ pristina e Nb₂O₅-Ti₃C₂ (0.4 wt%) foram calculados em -4.03 e -4.10 eV, respectivamente. O abaixamento dos níveis de energia da banda de condução com a presença do MXene resultou em uma maior diferença de potencial entre em relação ao nível energético do TiO₂, favorecendo a migração de elétrons da perovskita/TiO₂ e a extração de elétrons para o eletrodo de FTO. Esse melhor efeito cascata das bandas de energia favorece a migração de elétrons pela ETL, reduzindo assim a possibilidade de recombinação (Fig. 3-a).

Essas propriedades foram corroboradas pelas caracterizações elétricas. A técnica de extração de portadores de carga por meio do aumento linear da tensão (CELIV) foi utilizada para obter as características de mobilidade de carga e número de portadores extraídos. Nesta técnica, um pulso de luz é aplicado sobre a amostra resultando na formação de portadores foto-gerados. Após o cessar do pulso luminoso, esses portadores são extraídos do dispositivo por meio da aplicação de uma variação de tensão sob diferentes velocidades. Esta técnica nos permite obter a mobilidade de cargas (μ) do dispositivo pelo modelo proposto por Lorrmann et al[25]:

$$\mu = \frac{d^2}{2At_{max}^2} \left[\frac{1}{6.2(1+0.002\frac{\Delta J}{J_0})} + \frac{1}{(1+0.12\frac{\Delta J}{J_0})} \right]^2 \quad (1)$$

onde d corresponde a espessura do dispositivo, A é a taxa de variação da rampa, t_{max} refere-se ao tempo de corrente máxima do transiente e ΔJ é o incremento de corrente (foto-CELIV) em relação ao CELIV aferido no escuro (J_0). Além disso, o número de

portadores extraídos (n) pode ser calculado pela integral da curva da corrente em função do tempo de extração. Fig. 3-b,c mostra o transiente de corrente das amostras com e sem MXenes e os respectivos cálculos de μ e n . Além disso, para estudar os mecanismos de recombinação no dispositivo, o método de foto-CELIV foi executado variando o tempo de atraso de aplicação da tensão após o cessar da luz. Neste método, os transientes de corrente tendem a diminuir conforme aumenta o tempo de atraso. Esse efeito está relacionado ao menor número de foto portadores extraídos do dispositivo devido a processos de recombinação. Fig. 3-d exibe o número de portadores calculados em função do tempo de atraso para extração de carga, caracterizado por um decaimento exponencial. Os resultados demonstrados nesta técnica indicam uma maior densidade de cargas extraídas e um maior tempo de recombinação dos dispositivos à base de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ti}_3\text{C}_2$. Este trabalho teve colaboração de colegas da Faculdade de Ciências da UNESP-Bauru, bem como de pesquisadores parceiros da Helmholtz-Zentrum Berlin e University of Melbourne.

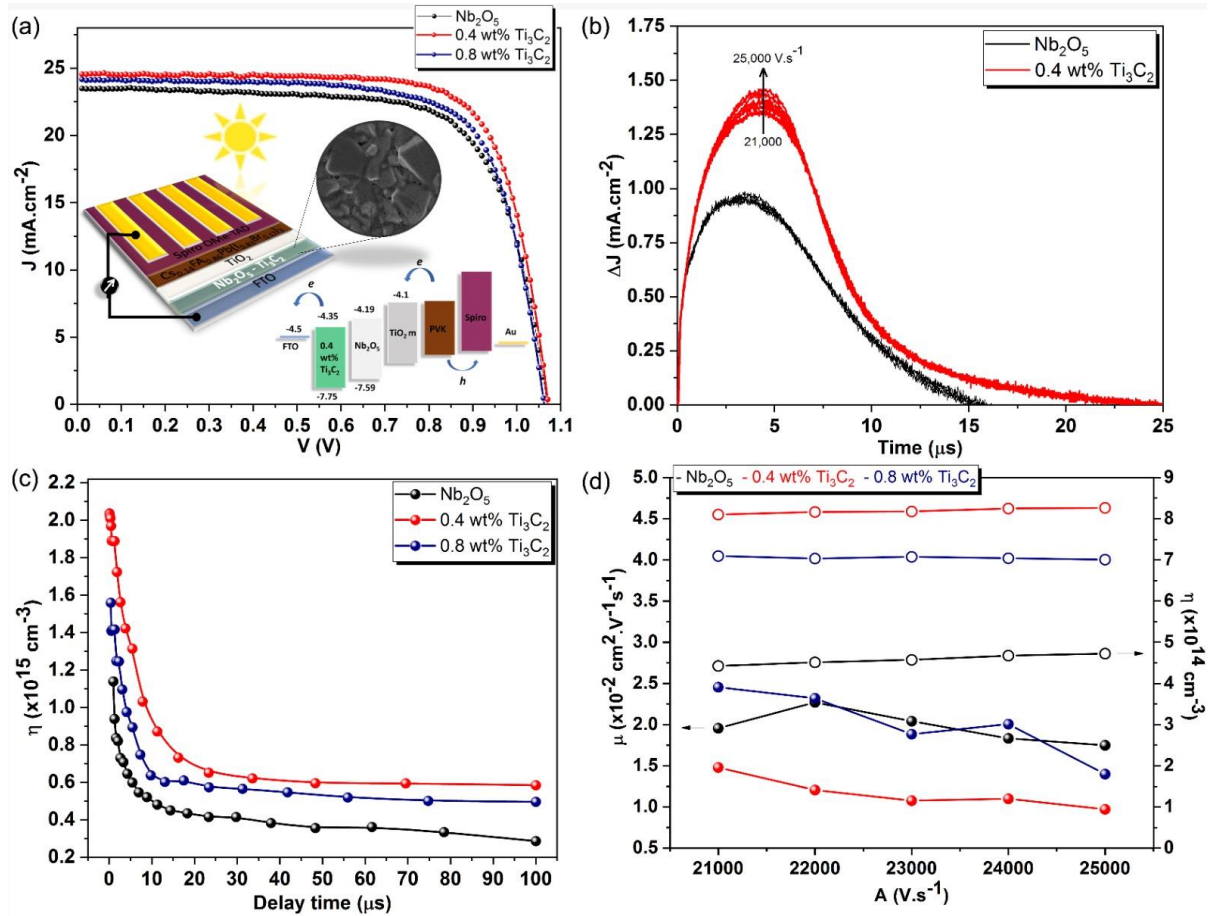


Figura 3. (a) Curva de densidade de corrente em função da tensão para os dispositivos com e sem MXenes. (b) Transiente de correntes das medidas de foto-CELIV sobre diferentes rampas de tensão. (c) Cálculo de número de portadores extraídos em função do

tempo de atraso de variação de tensão. (d) Mobilidade e número de portadores calculados a partir dos transiente de corrente.

Estruturas híbridas de Perovskita/Ti₃C₂ MXene para aplicações em PSCs

Em outro projeto em andamento, Ti₃C₂T_x MXene foi incorporado sob diferentes concentrações em filmes finos da perovskita Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃ para fabricação de PSCs de configuração *p-i-n* (FTO/MeO-2PACz (SAM)/Perovskita/PCBM/BCP/Ag) (Fig. 4). Observamos que a adição de 0.0025 wt% de MXene em relação a massa dos sais precursores da perovskita resultaram em PSCs com otimizada performance (*PCE*: 21.27 %; *J_{sc}*: 25.33 mA cm⁻², *V_{oc}*: 1.12 V, *FF*: 75.54%) quando comparados aos dispositivos pristina (*PCE*: 18.80%; *J_{sc}*: 24.59 mA cm⁻²; *V_{oc}*: 1.08 V; *FF*: 70.66%). Os resultados gerais dos dispositivos são mostrados na Tabela 4. Além disso, testes de estabilidade demonstraram que a *PCE* dos dispositivos a base de perovskita/MXene mantiveram eficiências acima de 21% mesmo após 60 dias (dispositivos armazenados em atmosfera inerte e no escuro).

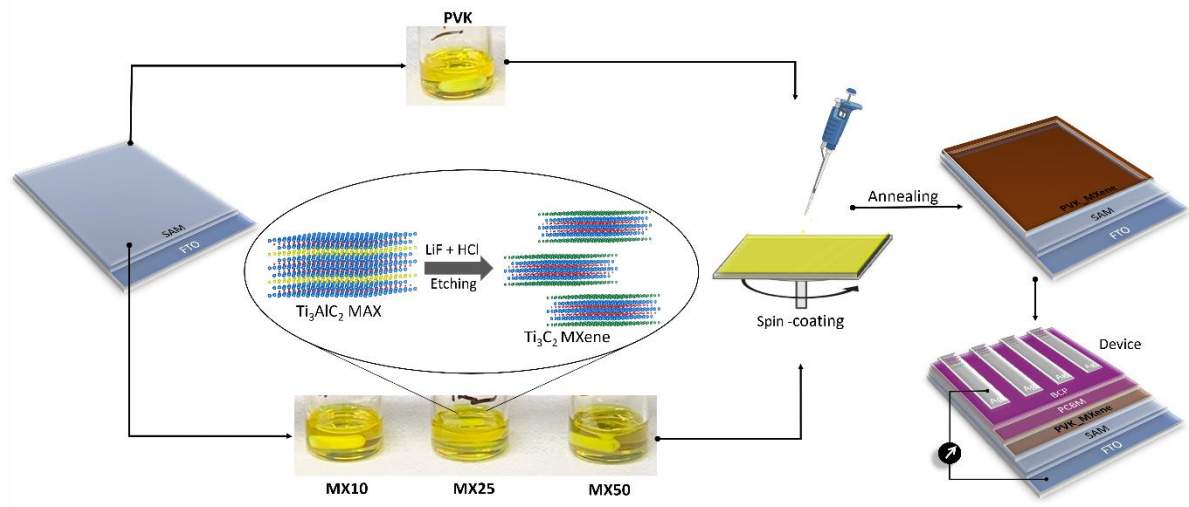


Figura 4. Ilustração da síntese do Ti₃C₂T_x MXene e da fabricação da camada ativa de perovskita/MXene.

Tabela 4. Parâmetros das PSCs* a base de Perovskita contendo diferentes concentrações de MXenes sob irradiação solar (AM 1.5G, 100 mW/cm²). Em parênteses: a melhor PSC para cada configuração.

<i>Device</i>		<i>J_{sc}(mA/cm²)</i>	<i>V_{oc}(V)</i>	<i>FF(%)</i>	<i>PCE(%)</i>
PVK	<i>Rev</i>	24.59 ± 0.73 (24.47)	1.08 ± 0.03 (1.07)	70.66 ± 6.01 (77.00)	18.80 ± 1.43 (20.21)
	<i>Fwd</i>	24.58 ± 0.81 (24.59)	1.08 ± 0.04 (1.06)	70.85 ± 5.40 (75.70)	18.87 ± 1.20 (19.79)
0.001wt% Ti ₃ C ₂	<i>Rev</i>	25.06 ± 0.72 (25.68)	1.10 ± 0.02 (1.09)	73.36 ± 5.04 (75.60)	20.07 ± 1.33 (21.32)
	<i>Fwd</i>	24.63 ± 0.78 (25.61)	1.08 ± 0.01 (1.08)	74.96 ± 6.10 (77.90)	20.02 ± 1.83 (20.02)
0.0025wt% Ti₃C₂	<i>Rev</i>	25.33 ± 0.66 (26.83)	1.12 ± 0.01 (1.13)	75.54 ± 1.69 (75.60)	21.27 ± 0.66 (22.33)
	<i>Fwd</i>	25.24 ± 0.63 (24.84)	1.11 ± 0.01 (1.11)	74.90 ± 2.95 (77.40)	21.05 ± 0.52 (21.39)
0.005wt% Ti ₃ C ₂	<i>Rev</i>	25.89 ± 0.97 (25.32)	1.11 ± 0.01 (1.11)	72.11 ± 3.40 (76.60)	20.67 ± 0.70 (21.57)
	<i>Fwd</i>	25.57 ± 0.68 (25.20)	1.11 ± 0.01 (1.11)	73.09 ± 4.23 (77.70)	20.79 ± 1.24 (21.79)

*Resultados correspondente a média de oito dispositivos. Tensão bias em reverso (*Rev*) e frente (*Fwd*).

Análises estruturais e morfológicas dos filmes de PVK-Ti₃C₂ foram realizadas por DRX e MEV (Fig. 5-a,b). O difractograma de PVK e PVK-Ti₃C₂ mostra a presença dos picos característicos da Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃. A presença do MXene pode ser confirmada pela presença de um pico em 7.5°, o qual é característico do Ti₃C₂ após a exfoliação pelo método MILD. Imagens de MEV dos filmes de PVK e PVK-Ti₃C₂ mostram a presença de grãos com superfícies lisas e livres de defeitos superficiais tais como *pinholes* (Fig. 5-c-f). É importante salientar a presença de um pico característico da fase segregada de PbI₂, que pode ser resultado da estratégia adotada de não filtração da solução precursora antes da deposição. Medidas de tamanho de grão (Fig. 5-c-f, inset) indicam um leve aumento no diâmetro dos grãos de perovskita. Por exemplo, o tamanho médio do grão varia de 262 ± 87 nm (PVK) para 323 ± 105 nm (PVK-Ti₃C₂ (0.0025 wt%)). Além disso, diferentemente da PVK

pristina, amostras contendo MXene apresentam maiores grãos de tamanho por volta de 600-900 nm.

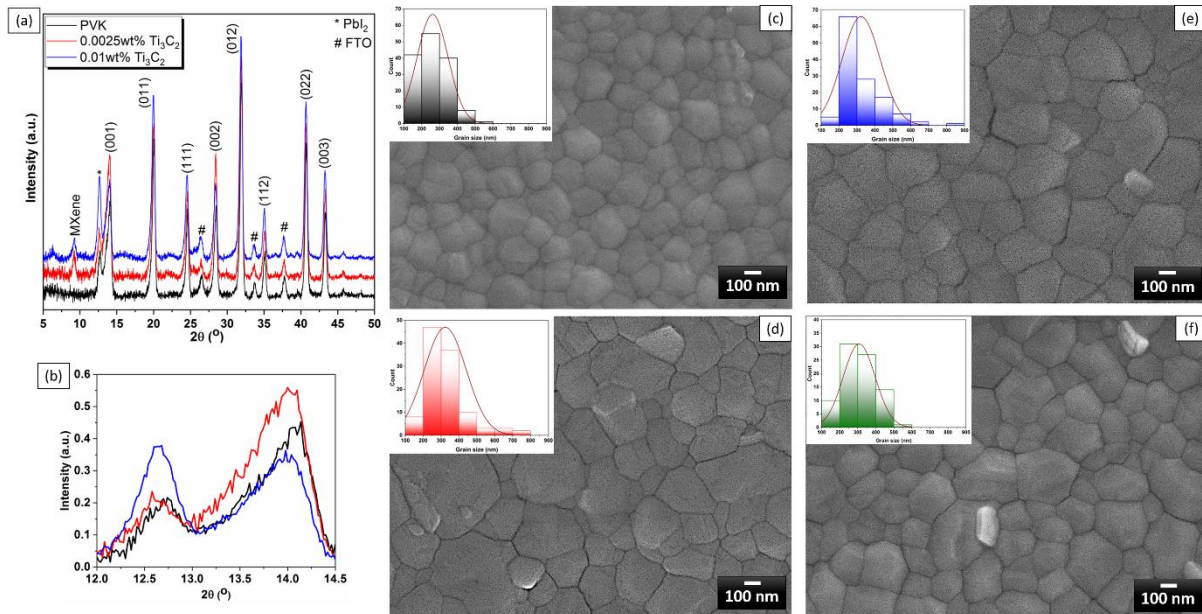


Figure 5. (a) DRX de PVK PVK-Ti₃C₂ (0.0025 and 0.01 wt%). (b) Detalhe do difratograma de raios-X mostrando o pico referente a fase PbI₂. Imagens de MEV de PVK (c) e PVK-Ti₃C₂ contendo 0.001 wt% (d), 0.0025 wt% (e) and 0.005 wt% (f) de MXenes. Inset: distribuição de tamanho de grãos das respectivas amostras. Contagem considerando pelo menos 150 grãos.

Para identificarmos os efeitos da presença na performance dos dispositivos, caracterizações elétricas também foram realizadas. A técnica de extração de portadores de carga por meio do aumento linear da tensão (CELIV) foi utilizada para obter as características de mobilidade de carga e número de portadores extraídos, como descrito anteriormente. Fig. 6-a apresenta as curvas de transiente de corrente obtidas pelas medidas de foto-CELIV sob diferentes rampas de tensão. Dispositivos à base de PVK-Ti₃C₂ apresentam curvas com posições de ponto máximo em menores tempos, inferindo que a máxima extração de carga ocorre em períodos de tempos mais curtos para estes dispositivos. Essa análise é corroborada pelos cálculos de μ de acordo com a equação de Lorrmann et al[25] (Eq. 1) que mostram que a mobilidade é consideravelmente aumentada após a adição de MXene (Fig. 6-b). Da mesma forma, dispositivos fabricados com PVK-Ti₃C₂ apresenta maiores valores de extração de carga (Fig. 6-c). Estes resultados estão de acordo com os maiores valores de J_{sc} apresentados pelas amostras contendo MXenes. Mobilidade e extração de cargas são fortemente influenciados por diversos fatores, tais como processos de armadilhamento e desarmadilhamento devido a presença de defeitos internos da perovskita[26]. Estes defeitos agem como sítios de

recombinação de cargas, tendo um negativo impacto na extração de portadores fotogerados.

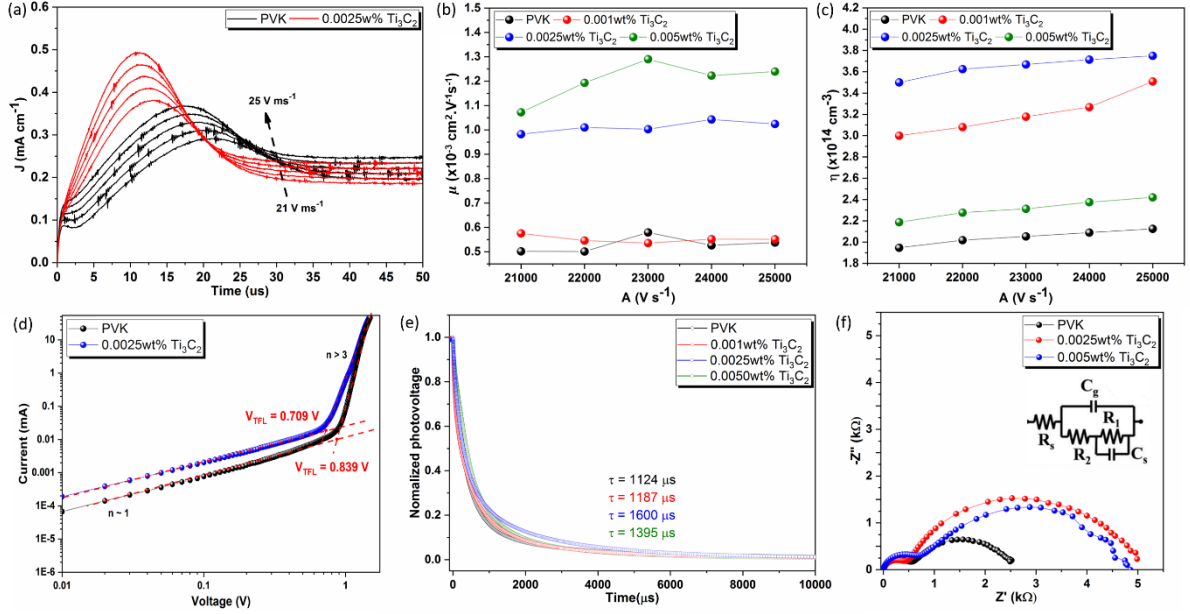


Figure 6. (a) Curvas de transiente do Photo-CELIV sob diferentes rampas de tensão. Mobilidade de carga (b) e densidade de cargas extraídas (c) das curvas de Photo-CELIV. (d) V_{TFL} estimado das curvas de $I \times V$ no escuro. (e) Curvas de decaimento do TPV. (f) Nyquist plot das medidas de EIS sob (72 mA cm^{-2}) e bias de 0.7 V.

Para termos uma ideia mais clara da densidade de armadilhas (n_t) nos filmes de perovskita, antes e após a introdução de MXene, I-V curvas foram obtidas no escuro e a tensão de preenchimento de armadilhas foi estimada (V_{TFL}) (Fig 6-d). Os dispositivos à base de PVK-Ti₃C₂ apresentaram uma redução da V_{TFL} (0.709 V) em relação aos dispositivos pristina (0.839 V). O cálculo de (n_t) pode então ser realizado de acordo com a eq. 2:

$$n_t = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0 V_{TFL}}{ed^2} \quad (2)$$

onde e é a carga do elétron, d refere-se a espessura do dispositivo, ε_0 é a constante de permissividade no vácuo e ε é a constante elétrica da perovskita[27]. Valores de n_t reduzem de 1.89×10^{15} para $1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ após a inserção de MXenes. Estes resultados sugerem então uma diminuição da densidade de defeitos internos da perovskita, prevenindo assim recombinação de cargas e um prolongamento no tempo de vida dos portadores fotogerados.

Para um melhor entendimento deste fenômeno, medidas de transiente de fototensão (*transient photovoltage*, TPV) foram realizadas. Nesta técnica, pulsos de luz de 200 μ s foram aplicados sobre os dispositivos em condições de potencial de circuito aberto. Após cessar a luz, o decaimento de fototensão foi monitorado. Uma vez que durante esta medida nenhuma carga é extraída do dispositivo, o decaimento da fototensão é resultado exclusivamente da recombinação de portadores fotogerados. As curvas de decaimento puderam ser ajustadas de acordo com funções de decaimento biexponenciais e os resultados são apresentados nas Fig 6-e e Tabela-5. Esse resultado sugere que há dois grupos de portadores foto-gerados recombinao em processos independentes. O decaimento rápido é relacionado aos processos de recombinação nas interfaces entre as camadas de perovskita e as camadas adjacentes de transporte, enquanto que o decaimento lento refere-se às recombinações não-radioativas no bulk[28,29]. Dispositivos à base de PVK-Ti₃C₂ apresentam um aumento do tempo de decaimento lento, o que indica um menor volume de sítios ativos de recombinação no bulk da perovskita. Além disso, o tempo total de decaimento das amostras contendo MXene são maiores quando comparados ao dispositivo pristina.

Tabela 5. Parâmetros calculados a partir das curvas de decaimento do TPV, onde n_i é a amplitude e τ_i é o tempo de decaimento.

Dispositivo	n_1	τ_1 (ms)	n_2	τ_2 (ms)	τ (ms)
PVK	0.33	0.319	0.29	1.342	1.124
Ti ₃ C ₂ (0.001 wt%)	0.50	0.327	0.18	1.658	1.186
Ti ₃ C ₂ (0.0025 wt%)	0.40	0.282	0.30	1.866	1.600
Ti ₃ C ₂ (0.005 wt%)	0.74	0.438	0.21	2.101	1.395

Esses resultados foram corroborados pelas medidas de impedância elétrica (EIS). As medidas foram executadas sob luz (72 mA cm⁻²) em bias de 0.7 V. Os gráficos de Nyquist das medidas mostram a presença de 2 semicírculos relacionados às regiões de alta e baixa frequência, respectivamente (Fig. 6-f). O arco da região de alta frequência está relacionado a resistência de transferência de carga (R_{ct}), enquanto que o arco em baixa frequência corresponde a resistência de recombinação entre a perovskita e as camadas de transporte adjacentes (R_{rec})[30,31]. PVK-Ti₃C₂ (0.0025wt%) possui uma pequena diminuição de R_{ct} indicando um processo de passivação dos sítios de armadilhamento/recombinação, resultando assim em melhor mobilidade e densidade de

portadores extraídos. Esses resultados são acompanhados por um aumento da R_{rec} , apontando assim para uma melhor prevenção à recombinação de cargas e maior tempo de vida dos portadores foto-gerados.

Filmes finos de Ti_3C_2 MXene e polimetilmetacrilato como camadas passivadoras de células solares de perovskita.

O pós-doutorando juntamente com o então mestrando, João Pedro Assunção, conceberam a fabricação de uma camada passivadora baseada no polímero polimetilmetacrilato (PMMA) e materiais 2D das classes dos MXenes. Esse trabalho resultou em um artigo científico intitulado: “*Interface passivation with Ti_3C_2Tx -MXene doped PMMA film for highly efficient and stable inverted perovskite solar cells*” no **Journal of Materials Chemistry C** (DOI: 10.1039/d3tc03810f). Este projeto também foi premiado com o prêmio Bernhard Gross de melhor pôster apresentado no simpósio K - Energy Harvesting: Perovskite, Organic, Hybrid, Quantum Dots, and Dye-Sensitized Solar Cells no XXI B-MRS Meeting realizado em outubro de 2023 na cidade Maceió-AL. Neste trabalho, utilizamos o Ti_3C_2Tx MXene como aditivo de PMMA (PMMA:MX) para ajustar as características elétricas das camadas poliméricas passivadoras. A presença MXenes promoveu um aumento dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos, levando sua eficiência para $21.30 \pm 0.51\%$ (22.1% para o melhor dispositivo). Caracterizações elétricas indicaram uma redução nas densidades de estados de armadilhamento, acompanhada pela mitigação da recombinação não-radiativa. A passivação de defeitos promoveu um aumento na extração de portadores foto-gerados e um considerável incremento de Voc. A melhoria no desempenho pode ser atribuída às propriedades elétricas dos MXenes e à melhor molhabilidade proveniente da interface PMMA:MX. Além disso, a combinação das propriedades hidrofóbicas e das propriedades de passivação da camada PMMA:MX resultou em dispositivos mais estáveis. Por exemplo, dispositivos contendo as camadas de PMMA:MX perduraram o triplo do tempo até atingir o nível T80 em comparação aos dispositivos controle quando em exposição contínua ao calor e luz (ISOS-L-2).

Filmes finos de Polietilenimina (PEI) e Ti_3C_2 MXene como camadas passivadoras de células solares de perovskita.

O pós-doutorando juntamente com o então mestrando, João Pedro Assunção, também conceberam a fabricação de uma camada passivadora baseada no polímero Polietilenimina (PEI) e materiais 2D das classes dos MXenes. PEI é um polímero de grande *band gap* e que possui inúmeros grupos aminos ao longo de sua cadeia. Esses grupos funcionais geram momentos moleculares que podem resultar em redução da função de trabalho de materiais em camadas adjacentes. É esperado assim que o uso de PEI favoreça o transporte de elétrons foto-gerados da camada de PCBM para o eletrodo de prata, ao mesmo tempo que bloqueie buracos foto-gerados. Por outro lado, esses materiais apresentem baixa condutividade elétrica quando depositados em filmes não suficientemente finos. Assim, nós introduzimos Ti_3C_2 MXene com o objetivo de otimizar as propriedades elétricas do filme polimérico (PEI:MX). O dispositivo estudado apresenta configuração *p-i-n* (FTO/MeO-2PACz (SAM)/Perovskita/PCBM/PEI/Ag). Tabela 6 apresenta os valores dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos contendo camadas passivadoras de PEI e PEI:MX.

Tabela 6: Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos baseados em PEI e PEI:MX PSCs^a (AM 1.5G, 100 mW.cm⁻²). Em parênteses: valores referentes aos melhores dispositivos para cada configuração.

Célula solar		J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
PEI	Rev	24.26 ± 0.76 (24.99)	1.10 ± 0.02 (1.10)	70.79 ± 2.96 (71.40)	18.85 ± 0.63 (19.63)
	Fwd	24.17 ± 1.07 (25.10)	1.10 ± 0.02 (1.11)	72.84 ± 3.49 (71.20)	19.36 ± 1.22 (19.80)
PEI:MX-1%	Rev	24.43 ± 1.10 (26.48)	1.10 ± 0.02 (1.10)	73.77 ± 1.85 (72.50)	19.82 ± 0.90 (21.11)
	Fwd	24.41 ± 1.02 (26.54)	1.10 ± 0.02 (1.11)	71.01 ± 5.95 (75.10)	19.53 ± 1.49 (22.06)
PEI:MX-1.5%	Rev	25.37 ± 0.94 (26.36)	1.12 ± 0.01 (1.12)	77.16 ± 1.31 (78.10)	22.01 ± 0.80 (23.06)
	Fwd	24.97 ± 0.84 (25.94)	1.12 ± 0.01 (1.12)	77.01 ± 1.57 (79.1)	21.52 ± 0.79 (22.88)
PMMA:MX-2%	Rev	25.00 ± 0.80 (25.26)	1.10 ± 0.02 (1.11)	73.21 ± 2.59 (77.00)	20.19 ± 1.00 (21.81)
	Fwd	24.81 ± 0.86 (24.25)	1.11 ± 0.01 (1.12)	73.30 ± 2.44 (74.90)	20.14 ± 0.91 (20.28)

Diversas caracterizações elétricas foram realizadas nos dispositivos visando um melhor entendimento das propriedades fotovoltaicas. Tabela 7 resume diversos índices obtidos a partir de medidas elétricas das células solares contendo filmes de PEI e PEI:MX. Por exemplo, progressivo aumento da concentração de MXenes resulta em diminuição de R_s e aumento de σ favorecendo melhores valores de FF. Além disso, ótima concentração de

MXene resulta em menor valor de fator de linearidade, indicando mitigação de recombinação não-radiativas refletido pelo aumento do Voc. Esses resultados estão de acordo com o número de sítios de armadilhamentos (N_t) calculados a partir da tensão de preenchimento de armadilhas (V_{TFL}). Essas foram obtidas por meio de curvas de JxV no escuro.

Tabela 7: Resistência em série (R_s), resistência shunt (R_{sh}), fator de idealidade (n), parâmetro de potência da medição da Jsc dependente da luz (α), densidade de armadilhas (N_t) e condutividade (σ) dos dispositivos com PEI and PEI:MX (1, 1.5 and 2%).

Device	R_s (Ω)	R_{SH} (Ω)	n	α	N_t (cm^{-3})	σ (Sm.cm^{-1})
PEI	32.8	3.4×10^6	1.90	0.845	5.01×10^{17}	6.12×10^{-7}
PEI:MX-1%	22.3	2.8×10^6	1.88	0.933	4.55×10^{17}	6.31×10^{-7}
PEI:MX-1.5%	15.8	3.8×10^6	1.72	0.983	4.15×10^{17}	7.00×10^{-7}
PEI:MX-2%	9.1	1.1×10^6	1.84	0.938	4.83×10^{17}	6.77×10^{-7}

A supressão de recombinação não-radiativa foi confirmada também por outros métodos como transiente de foto-tensão (TPV) e espectroscopia de fotoluminescência (PL e TrPL). A combinação de mitigação de sítios de armadilhamentos e melhores propriedades interfaciais e elétricas dos filmes resultaram em maior mobilidade de cargas e de densidades de portadores foto-gerados, como visualizados pela análise por foto-CELIV (extração de portadores de carga foto-gerados por meio do aumento linear da tensão). Fig. 7-b apresenta as curvas de transiente de corrente obtidas pelas medidas de foto-CELIV sob diferentes rampas de tensão. Dispositivos à base de PEI-MX apresentam curvas com posições de ponto máximo em menores tempos, inferindo que a máxima extração de carga ocorre de forma mais rápida para estes dispositivos. Essa análise é corroborada pelos cálculos de μ de acordo com a equação de Lorrman et al[25] confirmando que a mobilidade é consideravelmente aumentada após a adição de MXene (Fig. 7-c). Da mesma forma, dispositivos fabricados com PVK-Ti₃C₂ apresenta maiores valores de

extração de carga (Fig. 7-d). Estes resultados estão de acordo com os maiores valores de J_{sc} apresentados pelas amostras contendo MXenes.

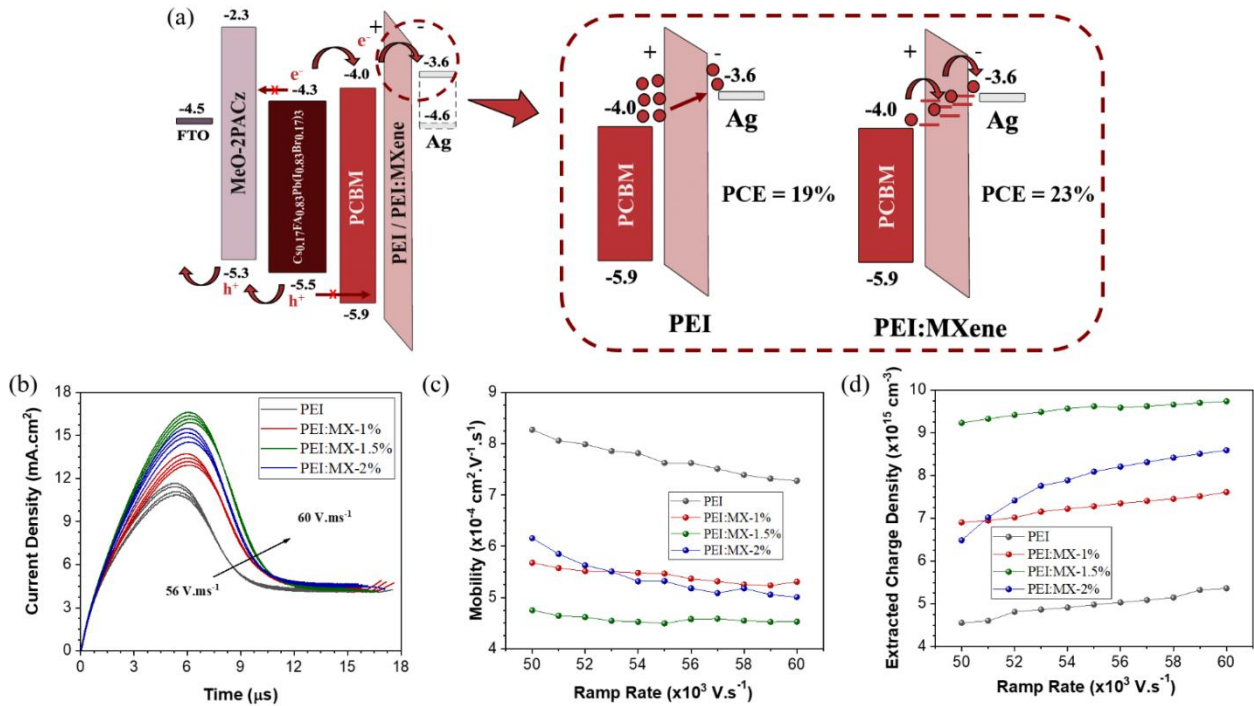


Figura 7: (a) Ilustração esquemática dos níveis de energia e transporte de carga dos dispositivos contendo PEI e PEI:MX. (b) Transientes de Foto-CELIV sob diferente bias; (c) mobilidade de carga e (d) densidade de portadores foto-gerados obtidos a partir dos transientes de foto-CELIV.

É importante salientar que este trabalho consta com contribuições dos times do Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço (UTFPR) e do Prof. Dr. Frank Alain Nüesch (Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology - EMPA) e outros pesquisadores do LNMD (Processo Fapesp: 22/10998-8).

Amino-Ti₃C₂ MXene como aditivos para células solares de perovskita

Em outro projeto, iniciado no período de pesquisa no Brasil e finalizado durante o estágio BEPE, amino-Ti₃C₂ MXene foi sintetizado. Esse trabalho foi publicado recentemente como o título de “*Amino-functionalized Ti₃C₂ MXene as efficient additive for high-performance methylammonium-free inverted perovskite solar cells*” (doi: 10.1016/j.solener.2025.113668). O material 2D foi aplicado como agente passivador de defeitos na camada ativa de células solares de perovskita. Na figura 8 há uma

representação esquemática para a obtenção de Ti_3C_2 MXene (MX) e amino- Ti_3C_2 MXene (MXN) e sua incorporação na solução precursora de perovskita.

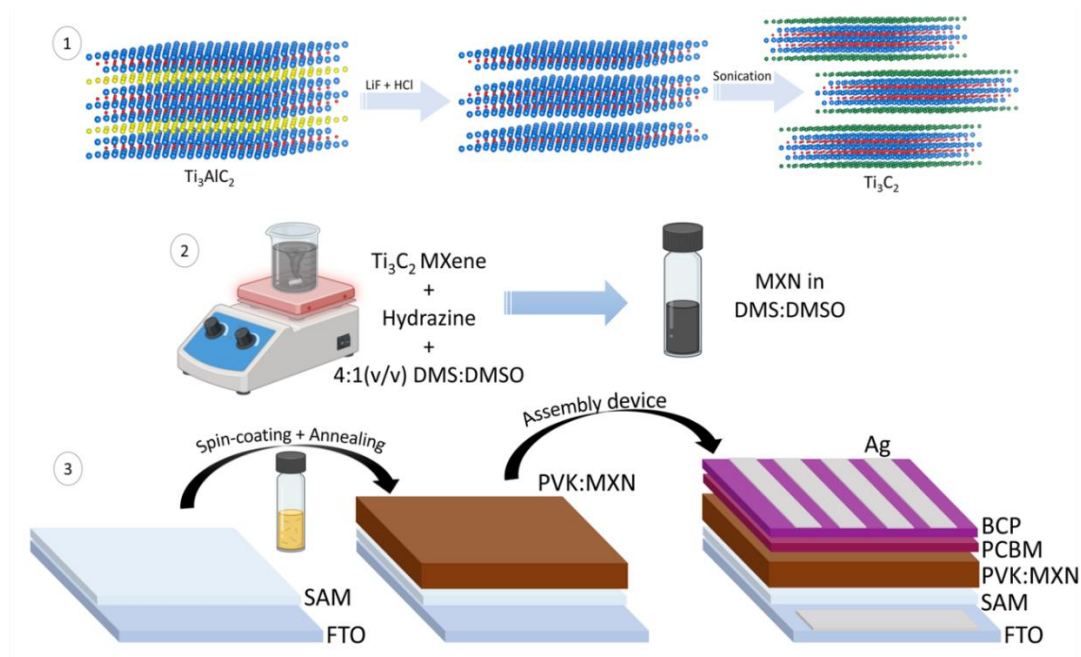


Figura 8. Representação esquemática da síntese de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene, amino- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene e a fabricação da camada ativa Perovskita/MXene.

A inserção de amino grupos no MXene foi confirmada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A primeira técnica foi realizada em colaboração com o grupo do pesquisador Fernando Stavale do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e a segunda em colaboração do grupo do pesquisador Tristan Petit da HZB, durante estágio BEPE do pós-doutorando.

O amino- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene foi incorporado sob em filmes finos da perovskita $\text{Cs}_{0.17}\text{FA}_{0.83}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ para fabricação de PSCs de configuração *p-i-n* (FTO/MeO-2PACz (SAM)/Perovskita/PCBM/BCP/Ag) (Fig. 8). Observamos que a adição de uma concentração ideal de MXene amino funcionalizado em relação a massa dos sais precursores da perovskita resultaram em PSCs com otimizada performance (PCE : 22.84 %; J_{sc} : 26.39 mA cm^{-2} , V_{oc} : 1.13 V, FF : 76.80%) quando comparados aos dispositivos pristina (PCE : 20.69%; J_{sc} : 24.64 mA cm^{-2} ; V_{oc} : 1.11 V; FF : 75.70%). Os resultados gerais dos dispositivos são mostrados na Figura 9.

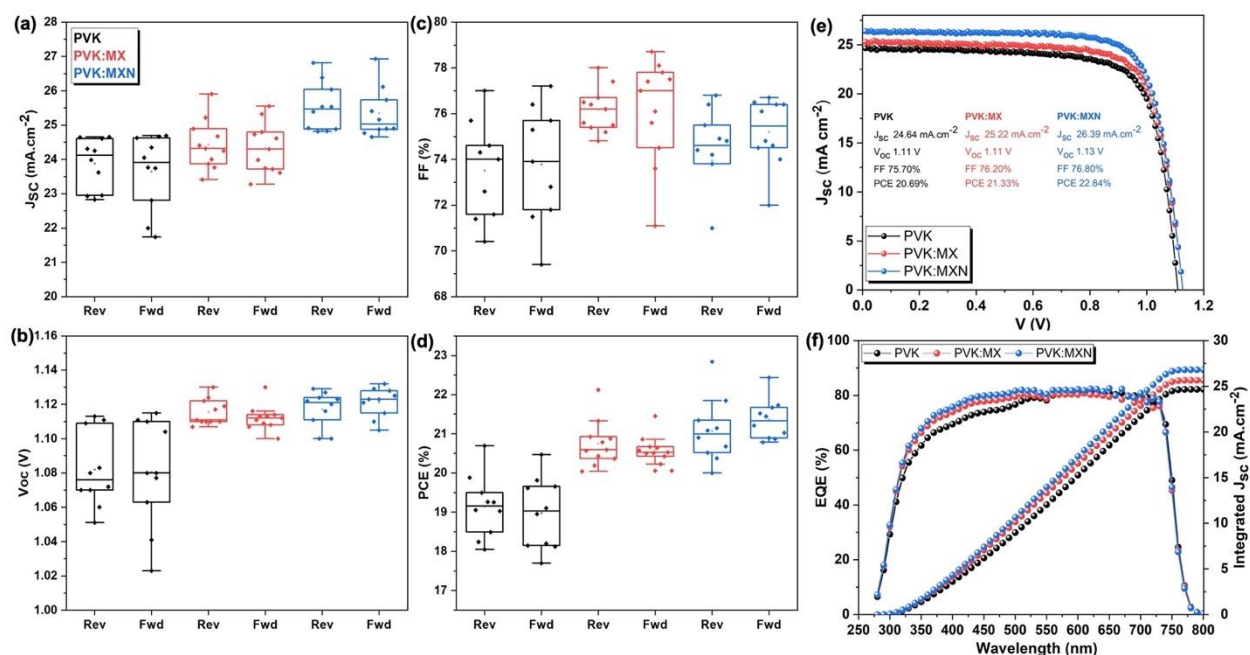


Figure 9. Box plots apresentando os parâmetros: (a) J_{sc} (mA cm⁻¹), (b) V_{oc} (V), (c) FF (%) and (d) PCE (%) of PSCs. (e) Densidade de corrente versus tensão ($J \times V$) dos dispositivos contendo MX e MXN na perovskita. (f) EQE e respectiva densidade de corrente integrada dos dispositivos baseados em puro PVK, PVK:MX e PVK:MXN.

Diversas técnicas elétricas e espectroscópicas foram realizadas para caracterizar os filmes de perovskita/MXN e os dispositivos. A presença de grupos amina no MXene resultou em um aumento da interação do material 2D com íons não-coordenados além de reduzir a função de trabalho dos filmes de perovskita. Esses fenômenos contribuíram para mitigar eventos de recombinação não radiativa, aumentando assim o tempo de vida dos portadores de carga e a extração de portadores foto-gerados (refletindo em maiores valores de V_{oc} e J_{sc}).

Para investigar o efeito de MX e MXN na formação do filme de PVK, monitoramos em tempo real a cristalização da perovskita por meio de espectroscopia de fotoluminescência (PL) in situ. Essa técnica fornece informações temporalmente correlacionadas da emissão de PL, que podem ser diretamente associadas à evolução do gap de banda durante a nucleação e o crescimento dos cristais de perovskita. A ilustração esquemática do sistema de PL in situ é mostrada na Figura 10-a. Os espectros de PL dos filmes foram acompanhados por aproximadamente 60 segundos durante o *spin-coating* (com o antissolvente sendo adicionado 25 segundos após o início), seguido de uma etapa de tratamento térmico a 120 °C por 30 segundos (Figura

10 (b-d)). Os espectros de PL in situ foram ajustados utilizando curvas gaussianas, para extrair a posição do pico de PL e a intensidade de PL durante o *spin-coating* dinâmico e o tratamento térmico.

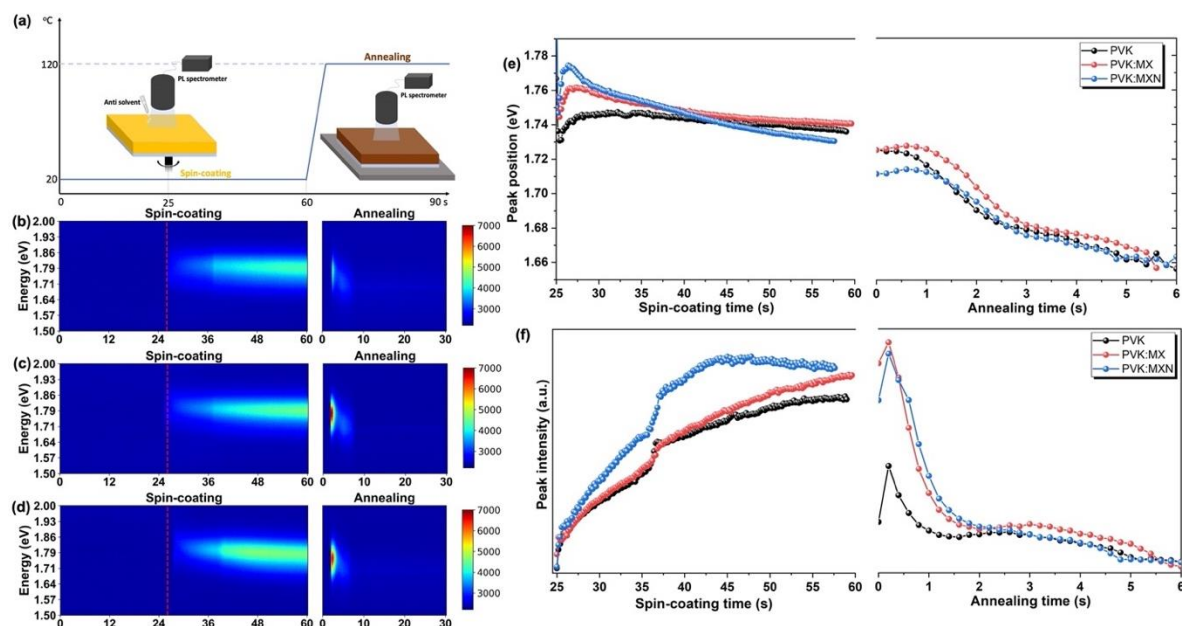


Figure 10. (a) Representação esquemática da técnica de espectroscopia de fotoluminescência (PL) in situ. PL in-situ dos filmes de PVK (b), PVK:MX (c) e PVK:MXN (d). Linha tracejada em vermelho indica o exato momento da deposição do antissolvente. Posição do pico vs tempo (e) e intensidade do pico vs. tempo (f) das curvas obtidas durante PL in-situ.

As medidas de PL in situ revelaram que o MXN atua como sítios de nucleação para fases intermediárias ricas em bromo nos estágios iniciais da formação da perovskita. O MXN também fornece cargas adicionais de portadores, passivando defeitos intrínsecos que geralmente se formam devido à difusão de ânions durante o processo de homogeneização dos halletos. Também é importante destacar que este trabalho contou com a participação fundamental da Dra. Jessica H. H. Rossato, pós-doutoranda do LNMD. O trabalho também envolveu a participação ativa de outros pesquisadores do HZB, CBPF e da Universidade Federal do ABC (UFABC).

Ti₃C₂ MXene como aditivo em células solares de perovskita de alta performance fabricadas por slot-die coating

Como mencionado anteriormente, o pós-doutorando teve a possibilidade de realizar um estágio BEPE (Processo: 2023/12467-2) na HZB durante o período de 12 meses. Na HZB, o grupo coordenado pela Prof. Eva Unger no Helmholtz-Zentrum Berlin possui expertise em métodos baseados em solução compatíveis com a fabricação em escala de células solares de perovskita de alta eficiência. Durante sua estadia no HZB, o pós-doutorando teve a oportunidade de integrar o time responsável pelo método de deposição por *slot-die coating* (SDC), liderada pelo Dr. Janardan Dagar. Como membro dessa equipe, o pós-doutorando recebeu treinamento intensivo na deposição de camadas de perovskita e de transporte de cargas por meio da técnica de SDC. Nesse período, o time realizou diversos testes para avaliar o efeito de vários parâmetros de deposição (como altura do cabeçote, velocidade de deposição, taxa de fluxo da tinta precursora de perovskita, pressão do gás e altura do *air knife*) na qualidade dos filmes. Esses esforços resultaram em dispositivos baseados em MAFA_{PbI₃} depositadas por *slot-die coating* com excelente reprodutibilidade e eficiência média de conversão de potência (PCE) de aproximadamente 19%.

Com base nesse contexto, o pós-doutorando testou diferentes concentrações de Ti₃C₂ MXenes como aditivos para a camada de perovskita, com o objetivo de otimizar o desempenho dos dispositivos. Os dispositivos fabricados apresentaram configuração p-i-n: ITO | Me-4PACz | MAFA_{PbI₃} (≈550 nm) | C60 (23 nm) | BCP (8 nm) | Ag (100 nm). Figure 11 apresenta os parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos fabricados por SDC contendo diferentes concentrações de MXenes. Mais de 40 dispositivos foram fabricados para cada configuração atestando a excelente reprodutibilidade dos dispositivos. Concentração ideal de MXene resultou em um aumento da eficiência da célula solar (MAFA:40MX) para 20.54 ± 0.67% (21.75% para o melhor dispositivo), quando comparado com os dispositivos baseados em puro MAFA (19.02 % ± 1.26%, 21.12% para a melhor célula solar).

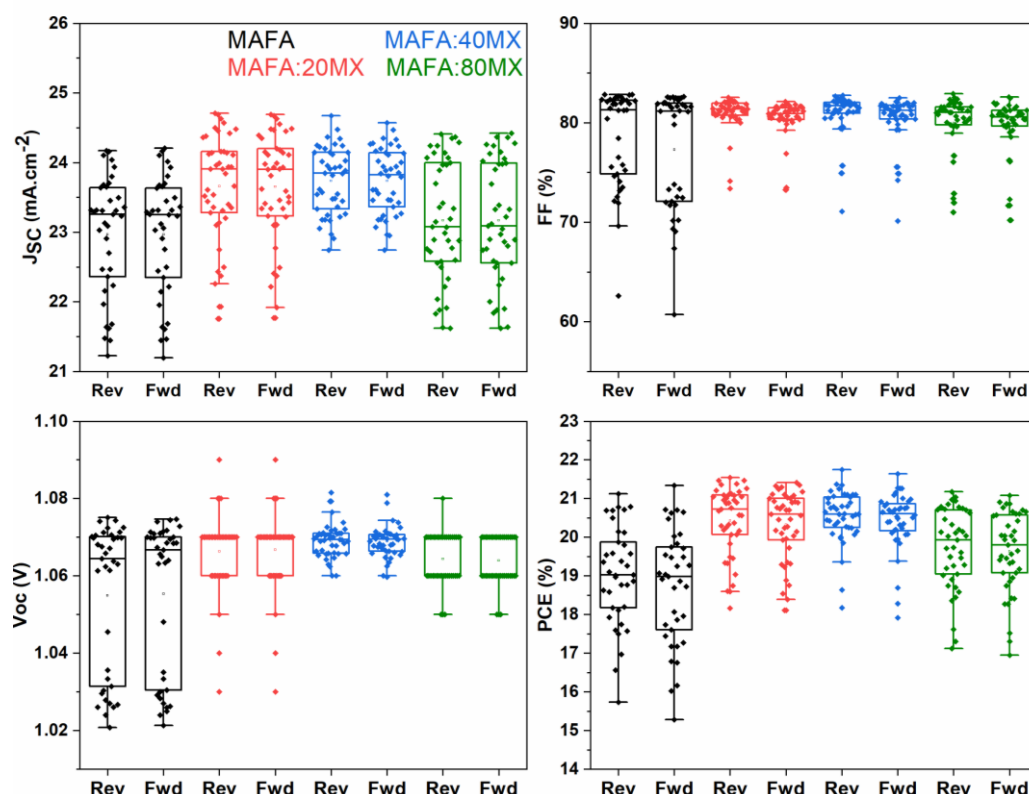


Figure 11. Box plots apresentando os parâmetros (a) J_{sc} (mA cm^{-1}), (b) V_{oc} (V), (c) FF (%) and (d) PCE (%) dos dispositivos fabricados por SDC. Pelo menos 40 dispositivos para cada configuração é mostrado.

Este projeto está em andamento e ainda há alguns dados que precisam ser processados, como as medidas in situ de GIWAX e UV-Vis, teste de estabilidade (ISOS-L2-I) e caracterização elétrica dos mini-módulos. Essas atividades serão realizadas em colaboração com outros pesquisadores do HZB. Além disso, o pós-doutorando também trouxe alguns filmes e dispositivos fabricados para caracterizações adicionais a serem realizadas no LNMD, como o sistema de Espectroscopia por Deflexão Fototérmica (PDS) adquirido recentemente (Fapesp: 23/01117-0).

3. Orientações

- 1) Gabriel Dias Trevisan - Fapesp: 22/09093-0 – Síntese e caracterização de MXenes visando aplicações em armazenamento e conversão de energia
- 2) João Pedro Breveglieri da Silva - Fapesp: 22/08848-8 - Síntese e caracterização de filmes finos baseados em estruturas híbridas de Perovskita/MXenes

4. Considerações Finais/Avaliação do Supervisor

O relatório científico apresentado pelo Dr. Hugo Gajardoni de Lemos apresenta um panorama abrangente, claro e bem fundamentado das atividades desenvolvidas no período. Os resultados alcançados, incluindo publicações qualificadas e contribuições relevantes para o avanço de dispositivos fotovoltaicos à base de perovskita e MXenes, refletem plenamente os objetivos propostos no projeto.

Referências

- [1] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 , *Adv. Mater.* 23 (2011) 4248–4253. doi:10.1002/adma.201102306.
- [2] R.M. Ronchi, J.T. Arantes, S.F. Santos, Synthesis, structure, properties and applications of MXenes: Current status and perspectives, *Ceram. Int.* 45 (2019) 18167–18188. doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.114.
- [3] T. Schultz, N.C. Frey, K. Hantanasirisakul, S. Park, S.J. May, V.B. Shenoy, Y. Gogotsi, N. Koch, Surface Termination Dependent Work Function and Electronic Properties of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene, *Chem. Mater.* 31 (2019) 6590–6597. doi:10.1021/acs.chemmater.9b00414.
- [4] Y. Liu, H. Xiao, W.A. Goddard, Schottky-Barrier-Free Contacts with Two-Dimensional Semiconductors by Surface-Engineered MXenes, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 15853–15856. doi:10.1021/jacs.6b10834.
- [5] Z. Wang, H. Kim, H.N. Alshareef, Oxide Thin-Film Electronics using All-MXene Electrical Contacts, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1706656. doi:10.1002/adma.201706656.
- [6] Z. Yu, W. Feng, W. Lu, B. Li, H. Yao, K. Zeng, J. Ouyang, MXenes with tunable work functions and their application as electron- and hole-transport materials in non-fullerene organic solar cells, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 11160–11169. doi:10.1039/C9TA01195A.
- [7] C. Hou, H. Yu, C. Huang, Solution-processable $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ nanosheets as an efficient hole transport layer for high-performance and stable polymer solar cells, *J. Mater. Chem. C* 7 (2019) 11549–11558. doi:10.1039/C9TC03415C.
- [8] Z. Guo, L. Gao, Z. Xu, S. Teo, C. Zhang, Y. Kamata, S. Hayase, T. Ma, High Electrical Conductivity 2D MXene Serves as Additive of Perovskite for Efficient Solar Cells, *Small* 14 (2018) 1802738. doi:10.1002/smll.201802738.

- [9] L. Huang, X. Zhou, R. Xue, P. Xu, S. Wang, C. Xu, W. Zeng, Y. Xiong, H. Sang, D. Liang, Low-Temperature Growing Anatase TiO₂/SnO₂ Multi-dimensional Heterojunctions at MXene Conductive Network for High-Efficient Perovskite Solar Cells, *Nano-Micro Lett.* 12 (2020) 44. doi:10.1007/s40820-020-0379-5.
- [10] L. Yang, C. Dall'Agnese, Y. Dall'Agnese, G. Chen, Y. Gao, Y. Sanehira, A.K. Jena, X.-F. Wang, Y. Gogotsi, T. Miyasaka, Surface-Modified Metallic Ti₃C₂T_x MXene as Electron Transport Layer for Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1905694. doi:10.1002/adfm.201905694.
- [11] A. Di Vito, A. Pecchia, M. der Maur, A. Di Carlo, Nonlinear Work Function Tuning of Lead-Halide Perovskites by MXenes with Mixed Terminations, *Adv. Funct. Mater.* n/a (2020) 1909028. doi:10.1002/adfm.201909028.
- [12] H.-C. Fu, V. Ramalingam, H. Kim, C.-H. Lin, X. Fang, H.N. Alshareef, J.-H. He, MXene-Contacted Silicon Solar Cells with 11.5% Efficiency, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1900180. doi:10.1002/aenm.201900180.
- [13] Y. Chen, D. Wang, Y. Lin, X. Zou, T. Xie, In situ growth of CuSe nanoparticles on MXene (Ti₃C₂) nanosheets as an efficient counter electrode for quantum dot-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta.* 316 (2019) 248–256. doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.132.
- [14] Y. Gogotsi, B. Anasori, The Rise of MXenes, *ACS Nano.* 13 (2019) 8491–8494. doi:10.1021/acsnano.9b06394.
- [15] R. Li, L. Zhang, L. Shi, P. Wang, MXene Ti₃C₂: An Effective 2D Light-to-Heat Conversion Material, *ACS Nano.* 11 (2017) 3752–3759. doi:10.1021/acsnano.6b08415.
- [16] M. Alhabeb, K. Maleski, B. Anasori, P. Lelyukh, L. Clark, S. Sin, Y. Gogotsi, Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide (Ti₃C₂T_x MXene), *Chem. Mater.* 29 (2017) 7633–7644. doi:10.1021/acs.chemmater.7b02847.
- [17] M.A. Hope, A.C. Forse, K.J. Griffith, M.R. Lukatskaya, M. Ghidui, Y. Gogotsi, C.P. Grey, NMR reveals the surface functionalisation of Ti₃C₂ MXene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 5099–5102. doi:10.1039/C6CP00330C.
- [18] H. Lin, X. Wang, L. Yu, Y. Chen, J. Shi, Two-Dimensional Ultrathin MXene Ceramic Nanosheets for Photothermal Conversion, *Nano Lett.* 17 (2017) 384–391. doi:10.1021/acs.nanolett.6b04339.
- [19] S.A. Shah, T. Habib, H. Gao, P. Gao, W. Sun, M.J. Green, M. Radovic, Template-free 3D titanium carbide (Ti₃C₂T_x) MXene particles crumpled by capillary forces, *Chem. Commun.* 53 (2017) 400–403. doi:10.1039/C6CC07733A.
- [20] J. Halim, K.M. Cook, M. Naguib, P. Eklund, Y. Gogotsi, J. Rosen, M.W. Barsoum, X-ray photoelectron spectroscopy of select multi-layered transition metal carbides (MXenes), *Appl. Surf. Sci.* 362 (2016) 406–417. doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.089.
- [21] T. Su, Z.D. Hood, M. Naguib, L. Bai, S. Luo, C.M. Rouleau, I.N. Ivanov, H. Ji, Z. Qin, Z. Wu, Monolayer Ti₃C₂T_x as an Effective Co-catalyst for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production over TiO₂, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 4640–4651. doi:10.1021/acsaem.8b02268.
- [22] K. Lee, H. Yu, J.W. Lee, J. Oh, S. Bae, S.K. Kim, J. Jang, Efficient and moisture-resistant hole transport layer for inverted perovskite solar cells using solution-processed polyaniline, *J. Mater. Chem. C.* 6 (2018) 6250–6256. doi:10.1039/C8TC01870G.

- [23] Q. Lu, J. Wang, Y. Miao, Y. Guo, G. Wang, J. Dong, M. Zhao, H. Wang, UV-ozone treated Ti₃C₂Tx-MXene nanosheets as hole injection layer for organic light-emitting diodes, *Chem. Eng. J.* 450 (2022) 138439. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138439>.
- [24] H.G. Lemos, D. Barba, G.S. Selopal, C. Wang, Z.M. Wang, A. Duong, F. Rosei, S.F. Santos, E.C. Venancio, Water-dispersible polyaniline/graphene oxide counter electrodes for dye-sensitized solar cells: Influence of synthesis route on the device performance, *Sol. Energy.* 207 (2020) 1202–1213. doi:<https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.07.021>.
- [25] J. Lorrmann, B.H. Badada, O. Inganäs, V. Dyakonov, C. Deibel, Charge carrier extraction by linearly increasing voltage: Analytic framework and ambipolar transients, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 113705. doi:10.1063/1.3516392.
- [26] J.M. Ball, A. Petrozza, Defects in perovskite-halides and their effects in solar cells, *Nat. Energy.* 1 (2016) 1–13. doi:10.1038/nenergy.2016.149.
- [27] C. Tian, Y. Yan, S. Feng, J. Wang, Y. Niu, X. Li, H. Ju, Q. Xu, Y. Huang, H. Dong, Z. Liang, B. Dong, L. Li, Y. Yang, An effective modulation of bulk perovskite by V₂CTx nanosheets for efficient planar perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A.* 11 (2023) 5015–5026. doi:10.1039/D2TA05836G.
- [28] D. Shi, V. Adinolfi, R. Comin, M. Yuan, E. Alarousu, A. Buin, Y. Chen, S. Hoogland, A. Rothenberger, K. Katsiev, Y. Losovyj, X. Zhang, P.A. Dowben, O.F. Mohammed, E.H. Sargent, O.M. Bakr, Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals, *Science* (80-.). 347 (2015) 519–522. doi:10.1126/science.aaa2725.
- [29] F. Zhang, Z. Wang, H. Zhu, N. Pellet, J. Luo, C. Yi, X. Liu, H. Liu, S. Wang, X. Li, Y. Xiao, S.M. Zakeeruddin, D. Bi, M. Grätzel, Over 20% PCE perovskite solar cells with superior stability achieved by novel and low-cost hole-transporting materials, *Nano Energy.* 41 (2017) 469–475. doi:<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.09.035>.
- [30] A. Guerrero, G. Garcia-Belmonte, I. Mora-Sero, J. Bisquert, Y.S. Kang, T.J. Jacobsson, J.P. Correa-Baena, A. Hagfeldt, Properties of Contact and Bulk Impedances in Hybrid Lead Halide Perovskite Solar Cells Including Inductive Loop Elements, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 8023–8032. doi:10.1021/acs.jpcc.6b01728.
- [31] J.-P. Correa-Baena, S.-H. Turren-Cruz, W. Tress, A. Hagfeldt, C. Aranda, L. Shooshtari, J. Bisquert, A. Guerrero, Changes from Bulk to Surface Recombination Mechanisms between Pristine and Cycled Perovskite Solar Cells, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 681–688. doi:10.1021/acsenenergylett.7b00059.