



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

PAULO VICTOR SOARES E SILVA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE
PEROVSKITA $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PBI}_3$ A PARTIR DO PB RECICLADO DE BATERIAS
AUTOMOTIVAS DE CHUMBO-ÁCIDO**

FORTALEZA

2017

PAULO VICTOR SOARES E SILVA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITA
CH₃NH₃PBI₃ A PARTIR DO PB RECICLADO DE BATERIAS AUTOMOTIVAS DE
CHUMBO-ÁCIDO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Fabiola Leite Almeida.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S582p Silva, Paulo Victor Soares e.
Preparação e caracterização de células solares de perovskita CH₃NH₃PbI₃ a partir do Pb reciclado de baterias automotivas de chumbo-ácido / Paulo Victor Soares e Silva. – 2017.
72 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Ana Fabiola Leite Almeida.

1. Célula Solar. 2. Perovskita. 3. Chumbo. I. Título.

CDD 620.1

PAULO VICTOR SOARES E SILVA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE
PEROVSKITA $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PBI}_3$ A PARTIR DO PB RECICLADO DE BATERIAS
AUTOMOTIVAS DE CHUMBO-ÁCIDO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Aprovada em 30/11/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Ana Fabíola Leite Almeida (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça (Coorientador)
Universidade de Aveiro (UA)

Prof. Me. Paulo Herbert França Maia Junior
Faculdade Mauricio de Nassau (UNINASSAU)

À minha mãe, a quem devo tudo, Maria
Lila Soares.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Maria Lila Soares pelo apoio e amor incondicional em todos momentos da minha vida.

A todos os demais familiares, pelo apoio e carinho.

À Prof^a. Dr^a. Ana Fabiola Leite Almeida pela excelente orientação.

Aos professores participantes da banca examinadora pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos meus amigos dos grupos do WhatsApp *Secrety Society ;x* e *Marista S.A.*, pelos momentos de descontração.

À Bruna Sandri pelo apoio, carinho e compreensão enquanto eu estudava para o processo seletivo desse mestrado.

À empresa Lurex Distribuidora de Baterias LTDA pela gentil doação da bateria automotiva de chumbo-ácido utilizada no presente trabalho.

Ao Seu Manfrísio que, de forma muito profissional, desmontou a bateria e retirou os eletrodos de Pb desta.

Aos profissionais da Central Analítica da Universidade Federal do Ceará, pela excelência com que realizam seu trabalho.

Aos colegas do LAFFER por todo apoio e suporte no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas de turma do mestrado por todos momentos de aprendizado e descontração.

Ao amigo Valdi Matos, que por inúmeras vezes se prontificou em tirar todas as dúvidas existentes e ajudar da melhor maneira possível.

Ao amigo Diego Félix, por toda disponibilidade em me ajudar na análise dos resultados sempre que precisei.

Ao amigo Pedro Guedes, por todo aprendizado e todo apoio em vários momentos da minha vida.

A Fabiano Vasconcelos pela prontidão e profissionalismo para a realização de minha defesa por vídeo conferência.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

À todas as demais pessoas, aqui não especificadas, que contribuíram de alguma forma para este trabalho.

“Se você não está falhando, não está inovando o suficiente.” Elon Musk

RESUMO

Os materiais cerâmicos a base de perovskita são a muito tempo alvo de pesquisas no meio científico devido as suas notáveis propriedades elétricas e ópticas. Recentemente tais materiais passaram a ganhar ainda mais atenção devido a descoberta de sua capacidade de atuar como substituto do eletrólito nas células solares sensibilizadas por corante (DSSC – *Dye sensitized solar cell*). Desde então a perovskita se tornou uma das protagonistas na busca por células solares de alta eficiência e de custo mais baixo do que as baseadas em silício. Dentre os compostos estudados nessa categoria de material destaca-se Iodeto de Chumbo Metilamino ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$). O Pb tem sua principal utilização na indústria de baterias automotivas que, apesar da legislação, não faz a reciclagem de todo material usado durante o processo de fabricação. Tal fato leva à um acúmulo potencialmente muito danoso ao meio ambiente devido à toxicidade do metal. Isto somado ao fato da iminente entrada no mercado das baterias automotivas de íons de Lítio induz à um cenário de grandes quantidades de Pb sem utilização nos próximos anos. Sensível a essa questão, o trabalho aqui apresentado tem como objetivo a obtenção e caracterização de perovskita baseadas em $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$, a partir do Pb recuperado de baterias automotivas descartadas. O metal contido nos eletrodos da bateria (na forma de PbO_2 e Pb metálico) é extraído e submetido à uma sequência de processos químicos e térmicos a fim de se obter o precursor PbI_2 . A seguir este é depositado por *spin-coating* em substratos de vidro já recobertos com FTO seguido da reação com a solução orgânica de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ originando o composto cerâmico. O PbI_2 sintetizado apresentou um padrão de difração de raios-x em concordância com o que o espectro padrão. O material cerâmico obtido se mostrou com comportamento ótico bem característico, com um espectro de absorção UV-Vis bem definido, com larga faixa de absorção. O bandgap, calculado pelo método *tauc* foi de 1.46 eV, estando de acordo com o encontrado na literatura. No entanto, porosidade do material mostrada pelo MEV se mostrou diferente do que é de acordo com o que é encontrado na literatura.

Palavras-chave: Célula Solar. Perovskita. Chumbo.

ABSTRACT

Perovskite-based ceramic materials have long been the target of scientific research because of their remarkable electrical and optical properties. Recently such materials have gained even more attention because of the discovery of their ability to act as a substitute for the electrolyte in dye sensitized solar cells (DSS). Since then, perovskite has become one of the protagonists in the search for solar cells of high efficiency and of lower cost than those based on silicon. Among the compounds studied in this category of material stands out Methylammonium lead halide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$) which presents a promising photovoltaic performance and low production cost. Pb has its main use in the automotive battery industry which, despite legislation, does not recycle any material used during the manufacturing process. This leads to a potentially damaging to the environment accumulation due to metal toxicity. This, coupled with the imminent market entry of lithium-ion automotive batteries, leads to a scenario of large quantities of unused Pb in the coming years. Sensitive to this issue, the work presented here aims to obtain and analyze $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$ perovskite, from Pb recovered from discarded automotive batteries for further use in perovskite solar cells. The metal contained in the electrodes of the battery (in the form of PbO_2 and metallic Pb) is extracted and subjected to a sequence of chemical and thermal processes in order to become the precursor PbI_2 . This is then deposited by spin-coating on glass substrates already coated with fluorine-doped tin oxide and titanium dioxide followed by reaction with the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ organic solution to give the title compound. The synthesized PbI_2 had an X-ray diffraction pattern in agreement with the standard spectrum. The obtained ceramic material showed a very characteristic optical behavior, with a well-defined UV-Vis absorption spectrum, with a wide range of absorption. The bandgap, calculated by the Tauc method, was 1.46 eV, being in agreement with the literature. However, porosity of the material shown by SEM was different from that which is in agreement with what is found in the literature.

Keywords: Solar Cell. Perovskite. Lead.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Geração mundial de eletricidade, entre 1971 e 2013, por fonte utilizada	14
Figura 2	– Quantidade de CO ₂ emitido, entre 1971 e 2013, por fonte fóssil	15
Figura 3	– Projeção da capacidade mundial por fonte até 2040	15
Figura 4	– Componentes principais de uma bateria de chumbo-ácido automotiva	18
Figura 5	– Média da radiação global diária em W/m ²	21
Figura 6	– Espectro da radiação e o efeito da absorção atmosférica em função do comprimento de onda	22
Figura 7	– Componentes da Radiação Solar	22
Figura 8	– Piroheliômetro modelo CHP1	23
Figura 9	– Piranômetro modelo CMP 11	23
Figura 10	– Curvas de radiação diária e equivalentes em HSP.....	24
Figura 11	– Radiação solar global diário no Brasil	25
Figura 12	– Luz incidindo sobre uma junção pn e gerando corrente elétrica	26
Figura 13	– Comparação entre as eficiências de alguns materiais e o limite S-Q ...	27
Figura 14	– Circuito equivalente de uma célula solar ideal	28
Figura 15	– Curvas J vs V (preto) e P vs V (cinza). O PMP é dado pelo vértice de coordenadas (J _m , V _m)	29
Figura 16	– O satélite Vanguard e a Estação Espacial Internacional (ISS) e seus respectivos anos de lançamento	30
Figura 17	– Células FV de Si: mono-Si (a), Poli-Si (b)	31
Figura 18	– Filme Fino de a-Si	32
Figura 19	– Filme Fino de CdTe	32
Figura 20	– Componentes de uma DSSC	33
Figura 21	– Aspecto de uma DSSC	33
Figura 22	– Estrutura molecular perovskita e CH ₃ NH ₃ PbI ₃	35
Figura 23	– Evolução da eficiência das CSP	35
Figura 24	– DRX dos materiais obtidos das baterias automotivas e dos reagentes comerciais	37
Figura 25	– Exemplo de configuração de uma CSP	38

Figura 26 – Bateria automotiva doada para a realização do trabalho	39
Figura 27 – Cristais de CH ₃ NH ₃ I	40
Figura 28 – Amostra de PbI ₂ obtida após spin-coating	41
Figura 29 – Amostra de PbI ₂ obtida após spin-coating	42
Figura 30 – CH ₃ NH ₃ PbI ₃ obtido após a imersão do PbI ₂ em solução de CH ₃ NH ₃ I ...	43
Figura 31 – Difratoograma refinado da amostra de PbO ₂	45
Figura 32 – Difratoograma refinado da amostra de Pb	46
Figura 33 – Espectro DRX das amostras de PbI ₂ de ambos os polos da bateria e o simulado de referência	47
Figura 34 – Espectro de absorvância normalizada UV-Vis das amostras do ânodo da bateria	48
Figura 35 – Espectro de absorvância normalizada UV-Vis das amostras do cátodo da bateria	49
Figura 36 – Comparativo entre os espectros de absorvância das amostras 2- e 4+	50
Figura 37 – Espectro UV-Vis das amostras de CHEN, Po-yen <i>et al</i>	51
Figura 38 – Tauc plot para amostra 1+. A reta verde indica o valor do band-gap em eV da amostra	52
Figura 39 – Superfície do CH ₃ NH ₃ PbI ₃ vista em MEV	53
Figura 40 – Cavidades na superfície do material cerâmico	54
Figura 41 – Imagem transversal da CSP no MEV	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção e Vendas de baterias automotivas no Brasil (em milhões de unidades)	16
Tabela 2 – Nomenclatura das amostras de CSP em função de sua origem	44
Tabela 3 – Valores calculados de <i>band-gap</i> , em eV, para as amostras preparadas	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a-Si	Silício Amorfo
CdTe	Telureto de Cádmio
CIGS	Disseleneto de Cobre-Índio-Gálio
CSP	Célula Solar de Perovskita
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de Raios X
DSSC	Célula Solar Sensibilizada por Corante
EDX	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia
FV	Fotovoltaico(a)
FTO	Óxido de Estanho dopado com Flúor
HTM	Material Transportador de Buracos
LAFER	Laboratório de Filmes Finos e Energias Renováveis
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mono-Si	Silício Monocristalino
PMP	Ponto de Máxima Potência
poli-Si	Silício Policristalino
UV-Vis	Espectroscopia do Ultravioleta ao Visível
(S-Q)	Limite de Shockley-Queisser

LISTA DE SÍMBOLOS

eV	Elétron-Volt
λ	Comprimento de Onda
nm	Nanômetro
J_M	Densidade de Corrente em Máxima Potência
J_{SC}	Densidade de Corrente de Curto Circuito
P_F	Potência da Fonte Luminosa
V_M	Voltagem em Máxima Potência
V_{OC}	Voltagem de Circuito Aberto

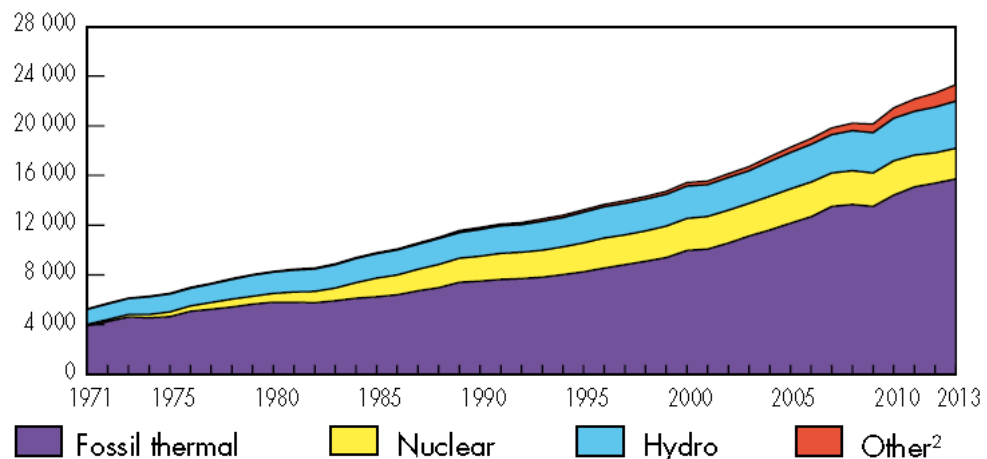
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo Geral	18
2.2	Objetivos Específicos	18
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1	A Bateria de Chumbo-Ácido Automotiva	19
3.2	O Recurso Solar	21
3.3	O Efeito Fotovoltaico e o Limite de <i>Shockley-Queisser (S-Q)</i>	26
3.4	A Célula Fotovoltaica	29
3.5	Alguns Tipos de Célula Fotovoltaicas	31
3.5.1	<i>Célula FV de Silício</i>	31
3.5.2	<i>Célula FV de Filmes Finos</i>	32
3.5.3	<i>Célula Solar Sensibilizada por Corante</i>	34
3.5.4	<i>Outras Tecnologias FV</i>	35
3.6	A Célula FV de Perovskita	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1	Aquisição de Precursores	40
4.2	Síntese do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	41
4.3	Preparação do substrato de TiO_2/FTO	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Análise de Difração de Raios-X	46
5.2	UV-Vis e Absorbância	48
5.3	Cálculo do band-gap	52
5.4	Análise MEV	54
6	CONCLUSÃO	57
	REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

A geração de energia elétrica é um dos fatores cruciais no desenvolvimento da civilização moderna. Com a crescente demanda por eletricidade em todo o mundo, tem-se buscando incessantemente novas formas de geração de eletricidade. Historicamente (IEA, 2015), a geração de energia elétrica tem como sua principal fonte a queima de combustíveis fósseis, tais como carvão mineral, gás natural e petróleo, como mostrado na Figura 01. No entanto a exploração e utilização desses recursos sempre esteve intimamente condicionada a fatores econômicos e geopolíticos que frequentemente permitiram crises de abastecimento e forte variação de seus preços. Deste modo cria-se uma situação de efeito dominó em indústrias em todo o globo, impactando diretamente a vida de milhões de pessoas.

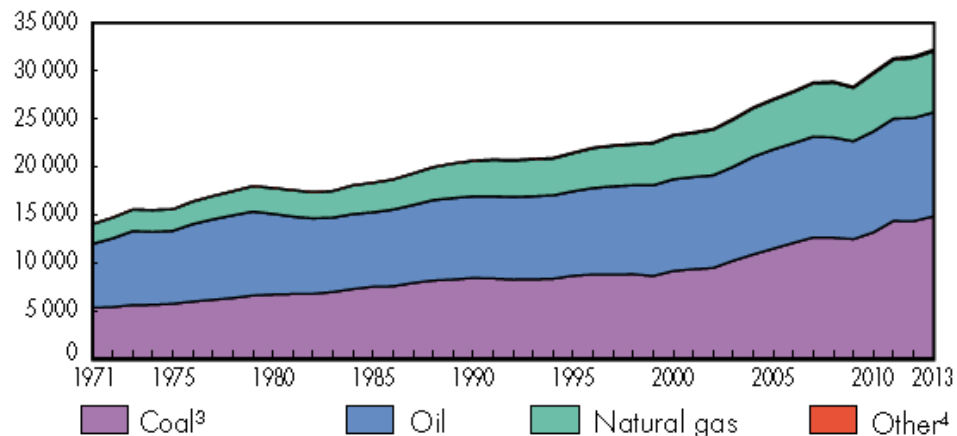
Figura 1 – Geração mundial de eletricidade, entre 1971 e 2013, por fonte utilizada.



Fonte: International Energy Agency (2015).

A utilização de combustíveis também traz grandes implicações ambientais, uma vez que os processos de extração e queima destes liberam um grande quantidade de agentes poluentes. Milhões de toneladas de CO₂, CH₄, dentre outros gases, foram lançadas na atmosfera nas últimas décadas (Figura 02) contribuindo enormemente para a elevação da temperatura do globo terrestre e impactando fortemente no ciclos naturais da fauna e flora mundiais. Nesse contexto, aumentou-se em todo o mundo a busca por fontes de energia que fossem de menor impacto ambiental e menos suscetíveis a questões geopolíticas.

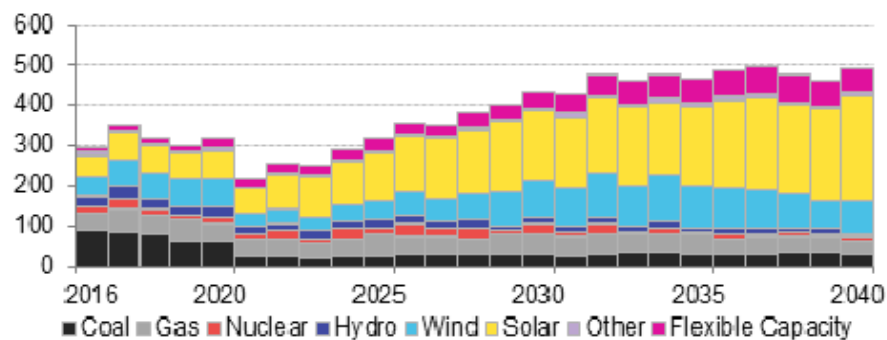
Figura 02 – Quantidade de CO₂ emitido, entre 1971 e 2013, por fonte fóssil.



Fonte: International Energy Agency (2015).

As fontes de energia renováveis, principalmente eólica e solar, começaram a receber cada vez mais investimentos e tiveram sua participação em muito aumentada nas últimas décadas. A capacidade mundial instalada desse tipo de energia cresceu e cresce a passos largos. A previsão é de que até 2040 as fontes de energia renovável combinadas represente 64% da matriz energética mundial (BLOOMBER, 2016). Tal projeção é mostrada na Figura 03.

Figura 03 – Projeção da capacidade mundial por fonte até 2040.



Fonte: Bloomberg (2016).

Apesar de representar atualmente apenas 1% da matriz energética mundial, a energia solar fotovoltaica é a que apresenta maior ritmo de crescimento. Esta fonte passou de uma potência instalada de 3.7 GW para 177 GW, entre 2004 e 2014 – crescimento de 47% ao ano. (GALÁN, 2016). Isso deveu-se principalmente a

fortes políticas públicas de incentivo a fonte solar em países como China, EUA e Japão, que vem investindo maciçamente na disseminação dessa tecnologia.

Neste contexto, de incentivo à massificação da tecnologia FV, é fundamental a busca por materiais que possibilitem a utilização do recurso solar de forma eficiente e acessível.

Centros de pesquisas por todo o globo investigam uma série de materiais que possuem comportamento fotovoltaico e que prometem possibilitar células solares com baixos custos de produção. Um destes materiais é a cerâmica perovskita híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, alvo de estudo deste trabalho.

Tendo o Pb em sua composição a fabricação dessas células pode se beneficiar grandemente da utilização do metal contido em baterias automotiva descartadas. No mundo são fabricados milhões de baterias automotivas por ano, sendo o Brasil um grande polo produtor e consumidor destes dispositivos devido a relevância da econômica da indústria automotiva nacional (DE CASTRO, 2013). A Tabela 1 evidencia esse fato.

Tabela 1 – Produção e Vendas de baterias automotivas no Brasil (em milhões de unidades)

	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
PRODUÇÃO	14.4	14.5	14.5	16.7	17.4	18.7	19.1	19.6
VENDAS	13.1	14.3	13.8	16.1	16.2	18.4	18.7	19.2

Fonte: De Castro (2013).

Com o iminente fato da entrada no mercado das baterias de nova geração de íons de Lítio, é esperado grandes quantidades de Pb sem utilização num futuro próximo o que representará um potencialmente risco de dano ao meio ambiente e a saúde pública. Sendo assim, o uso de baterias automotivas de chumbo-ácido representa uma inteligente opção para obter uma fonte farta e barata de Pb para a produção de células solares perovskita.

Dentre as especificidades das amostradas desenvolvidas no presente trabalho, que as difere da abordagem dos demais trabalhos da literatura, podemos destacar:

- O vidro condutor utilizado foi de fabricação própria do LAFFER, o FTO tendo sido depositado via spray-pirólise (LIMA, 2013). Ao passo que Chen et al (2014) utilizou material de origem comercial, da marca Pilkington®.

- O TiO_2 foi depositado através de eletroforese, enquanto Chen et al (2014) utilizou *spincoating* para deposição do mesmo em suas CSP.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Preparação e caracterização de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, a partir de Pb reciclado de baterias automotivas para aplicação em células solares.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

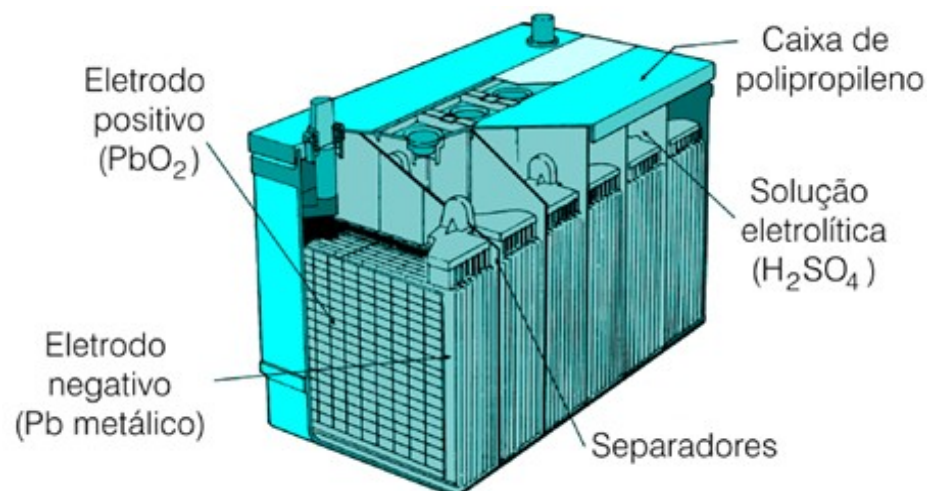
- Extrair Pb e PbO_2 das baterias automotiva.
- Depositar TiO_2 nos substratos de FTO via eletroforese.
- Sintetizar material fotovoltaico cerâmico $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a partir de processos térmicos e químicos.
- Analisar as características de absorbância do material através da espectrometria UV-VIS.
- Calcular o *band-gap* do material cerâmico sintetizado.
- Caracterizar o material cerâmico via DRX e MEV.
- Identificar qual fonte de Pb da bateria (ânodo ou cátodo) é o mais adequado para obtenção de PbI_2 destinado à fabricação de células fotovoltaicas de perovskita.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 A Bateria de Chumbo-Ácido Automotiva

As baterias de chumbo-ácido, também chamadas de acumuladores de chumbo-ácido, foram desenvolvidas em 1859 pelo físico francês Planté e desde de 1912 começaram a ser utilizadas na ignição de automóveis (PINHO, 2014). Foram o primeiro tipo de bateria a ser utilizadas comercialmente em larga escala e hoje são utilizadas em uma variedade de aplicações além do gerenciamento eletrônico de automóveis, tais como empilhadeiras e sistemas de fornecimento de eletricidade contínua do tipo *no-break*. Os principais componentes da bateria de chumbo-ácido automotiva são mostrados na Figura 04.

Figura 04 – Componentes principais de uma bateria de chumbo-ácido automotiva

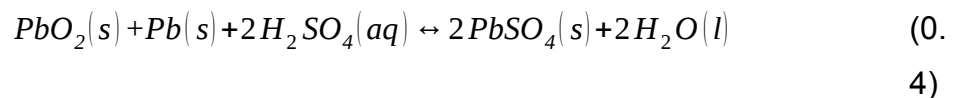
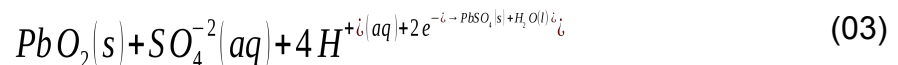


Fonte: <http://qnint.s bq.org.br>

O cátodo (eletrodo positivo) é composto por dióxido de chumbo (PbO₂). Já o ânodo (eletrodo negativo) é formado por chumbo metálico (Pb). Os separadores são formados por polímero, geralmente polietileno ou polipropileno, e evitam o contato direto entre os eletrodos para que não ocorram curtos-circuitos. A solução eletrolítica é uma solução geralmente de 35% de ácido sulfúrico (H₂SO₄) em 65% de água destilada. A caixa, também em polímero, serve para o acondicionamento de todos os elementos constituintes da bateria (Pinho, 2014).

A reação de descarga da bateria ocorre devido a diferença de potencial existente entre os eletrodos do dispositivo. O eletrodo de PbO_2 possui grande tendência a doar elétrons, ao passo que o eletrodo de Pb tem grande tendência de receber elétrons.

A solução de H_2SO_4 é usada como meio de transferência de elétrons, devido à sua alta condutividade iônica, boa estabilidade térmica e baixo custo. As reações na solução eletrolítica e de descarga nos eletrodos são representadas a seguir:



A equação 01 mostra a dissociação iônica da solução de H_2SO_4 . As equações 02 e 03 são referentes ao ânodo e cátodo respectivamente. A equação 04 mostra a reação global do processo de descarga. As reações químicas 01, 02, 03, 04 são revertidas quando a bateria é ligada à uma fonte externa de energia elétrica. Ainda observando as equações citadas, percebe-se que há a formação do sulfato de chumbo ($PbSO_4$) durante o processo de descarga. Este composto é insolúvel e adere na superfície externa dos eletrodos. Durante a vida útil da bateria (cerca de 20 a 60 meses) o depósito $PbSO_4$ se torna cada vez mais espesso, num processo chamado de *sulfatação*. Este é um processo irreversível e é um dos principais agentes que contribuem para o fim da vida útil do dispositivo.

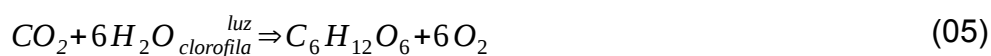
Atualmente a maior parte do chumbo consumido no mundo é através de baterias de chumbo-ácido. Cerca de 5,5 milhões de toneladas de chumbo são produzidas por ano, onde cerca de 70% desse montante é destinado a fabricação de baterias (PRAC, 2016). No Brasil não há exploração mineral do metal, assim o abastecimento do mercado interno depende 100% de importações (PRAC, 2016). Devido a sua alta toxicidade, há regras mundiais rígidas sobre o descarte e

reciclagem de material contendo chumbo, afim de minimizar riscos ao meio ambiente. Em países desenvolvidos, cerca de 95% do chumbo é reciclado. No Brasil, apesar da resolução do CONAMA 257, que regulamenta a reciclagem do Pb, apenas cerca de 80% deste material é reciclado. Isto representa cerca de três milhões de baterias não recicladas apenas em 2012, tendo como base a produção da Tabela 1. Portanto, há uma grande quantidade de material contendo chumbo que não é reinserida no ciclo produtivo no Brasil; representando um grande risco à saúde pública e ao meio ambiente.

Nesse contexto, o uso desse material potencialmente danoso à natureza como fonte para produção de células solares de baixo-custo mostra-se uma alternativa a qual demonstra merecer atenção por parte de governos e empresas.

3.2 O Recurso Solar

A Terra tem como sua principal fonte de energia o Sol. Com exceção da energia contida nos núcleos atômicos, todas as outras fontes de energia do planeta são oriundas direta ou indiretamente da estrela. O movimento das massas de ar e das correntes oceânicas encontram sua força-motriz na energia solar. A energia luminosa do Sol também é fonte de energia para o processo de *fotossíntese*. Realizada por vegetais, algas e alguns tipos de bactérias, esse processo converte moléculas de CO₂ e água em glicose (C₆H₁₂O₆) e O₂, como mostrado na equação 05 abaixo.



Nessa reação a *clorofila*, substância naturalmente produzido pelos seres autótrofos, tem papel fundamental pois é ela a responsável pela energia luminosa e canalização desta para a reação.

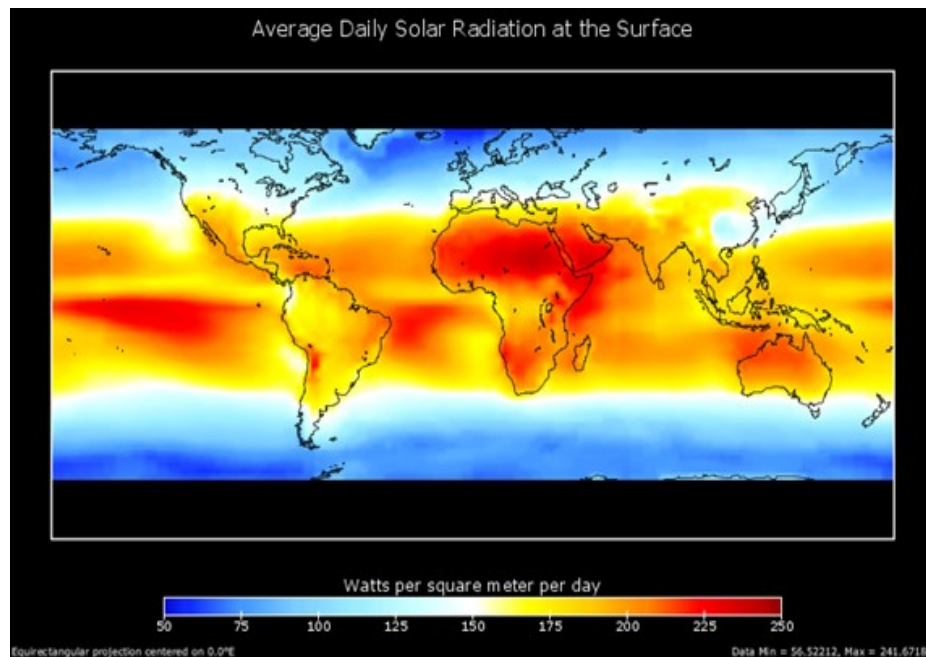
Apesar de ser considerada um insumo fundamental para o desenvolvimento econômico, cerca de 30% da população mundial ainda não tem acesso permanente à energia elétrica (LOPEZ, 2012). Sendo acessível em praticamente todo o globo terrestre, a energia solar possui vocação natural para possibilitar acesso à energia aqueles que ainda não possuem. Outro fator de

estímulo ao uso da energia solar é que esta fonte é a que possui menor impacto ambiental, isto é, não agrega danos ao meio-ambiente (LOPEZ, 2012).

A quantidade da radiação solar disponível varia fortemente da localização geográfica e da época do ano. Sendo naturalmente intermitente, o recurso solar disponível varia de duas formas: determinística e estocástica. A componente determinística ocorre ao longo de grandes períodos de tempo e inclui a duração da luz do dia, mudança das estações do ano e o clima local. A componente estocástica se refere à cobertura transitória de nuvens bem com outras mudanças no tempo climatológico, tendo assim duração de tempo muito menor.

Na alta atmosfera terrestre a radiação solar incide com um valor de 1367 W/m^2 , sendo este valor conhecido por **constante solar**. No entanto esta quantidade cai para valores muito menores devido à absorção e ao espalhamento sofrido pela luz solar ao atravessar a atmosfera (Figura 05).

Figura 05 – Média da radiação global diária em W/m^2

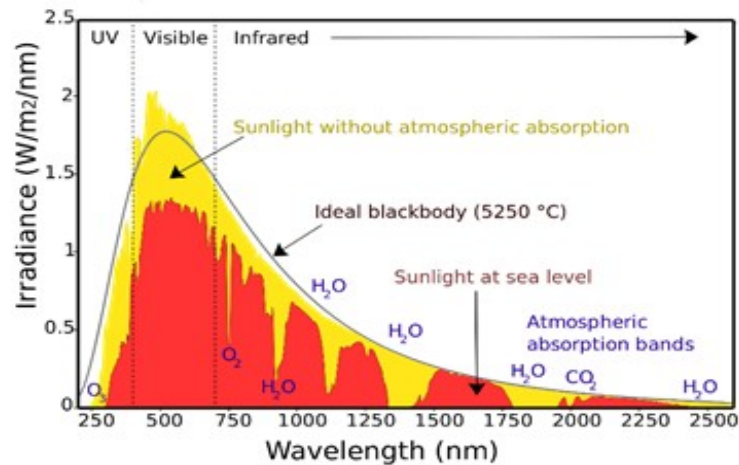


Fonte: cgdev.org (2015)

O espectro da radiação emitida pelo Sol é modelado idealmente pela emissão de um corpo negro de temperatura de 5250° C . O pico da emissão ocorre na região do visível (400 nm-700nm) onde quase não há efeito de atenuação devido a absorção atmosférica. Esse efeito ocorre majoritariamente nas regiões do

ultravioleta (UV) e no infravermelho (IR) devido às moléculas de O_3 e de H_2O e CO_2 , respectivamente, existentes na atmosfera (Figura 06).

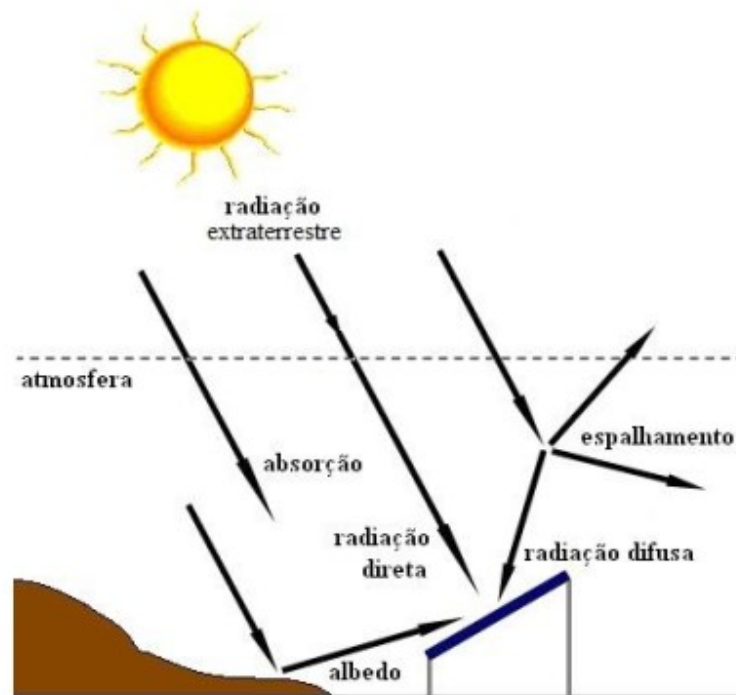
Figura 06 – Espectro da radiação e o efeito da absorção atmosférica em função do comprimento de onda



Fonte: earthscience.stackexchange.com (2012)

Os raios solares não absorvidos e que incidem sobre a superfície terrestre possuem componentes: **direta**, **difusa** e **refletida**. A componente direta é aquela vinda diretamente do Sol. A difusa é oriunda do espalhamento atmosférico qualquer (como ao atravessar uma nuvem, por exemplo). A refletida (também conhecida como *albedo*) é originada pela reflexão pelo solo ou objetos do ambiente (Figura 07).

Figura 07 – Componentes da Radiação Solar



Fonte: (PINHO et al., 2008)

Os instrumentos adequados para a medição da radiação direta e difusa são chamados *piroheliômetro* e *piranômetro*. Nas figuras 08 e 09 a seguir são mostrados modelos desses equipamentos da empresa KIPP/ZONEN.

Figura 08 – Piroheliômetro modelo CHP1



Fonte: www.kippzonen.com

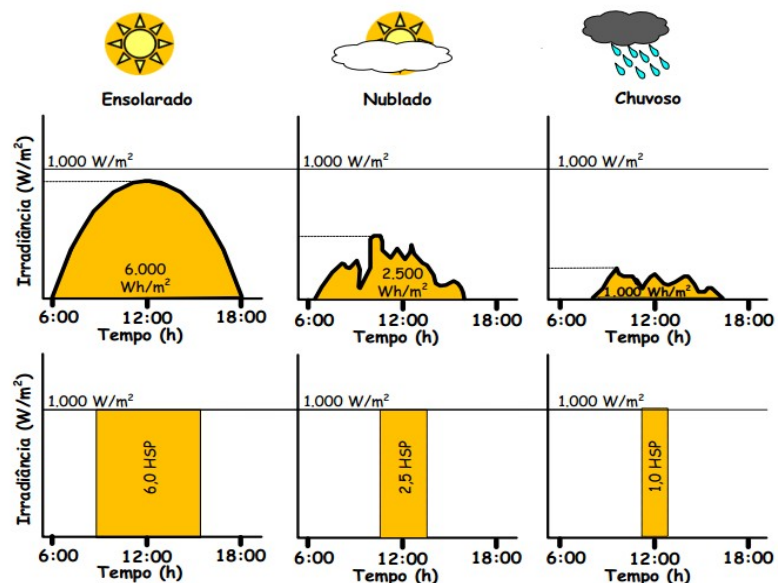
Figura 09 – Piranômetro modelo CMP 11



Fonte: www.kippzonen.com

Uma vez que a radiação solar varia fortemente ao longo do dia, é conveniente usar uma medida para avaliar a quantidade de radiação incidente acumulado ao longo dia que desconsidere tais variações horárias. Assim foi criada a medida **Horas de Sol Pico** ou **Horas de Sol Pleno (HSP)**, que representa o número de horas por dia em que a insolação solar foi igual a 1000 W/m^2 . Isto é, a energia acumulada que varia de intensidade ao longo do dia (por 12 horas aproximadamente) é mantida no constante num patamar de 1000 W/m^2 e faz-se o ajuste do intervalo de tempo equivalente, de modo que a área sob a curva da irradiância permanência constante. A Figura 10 ilustra esse conceito.

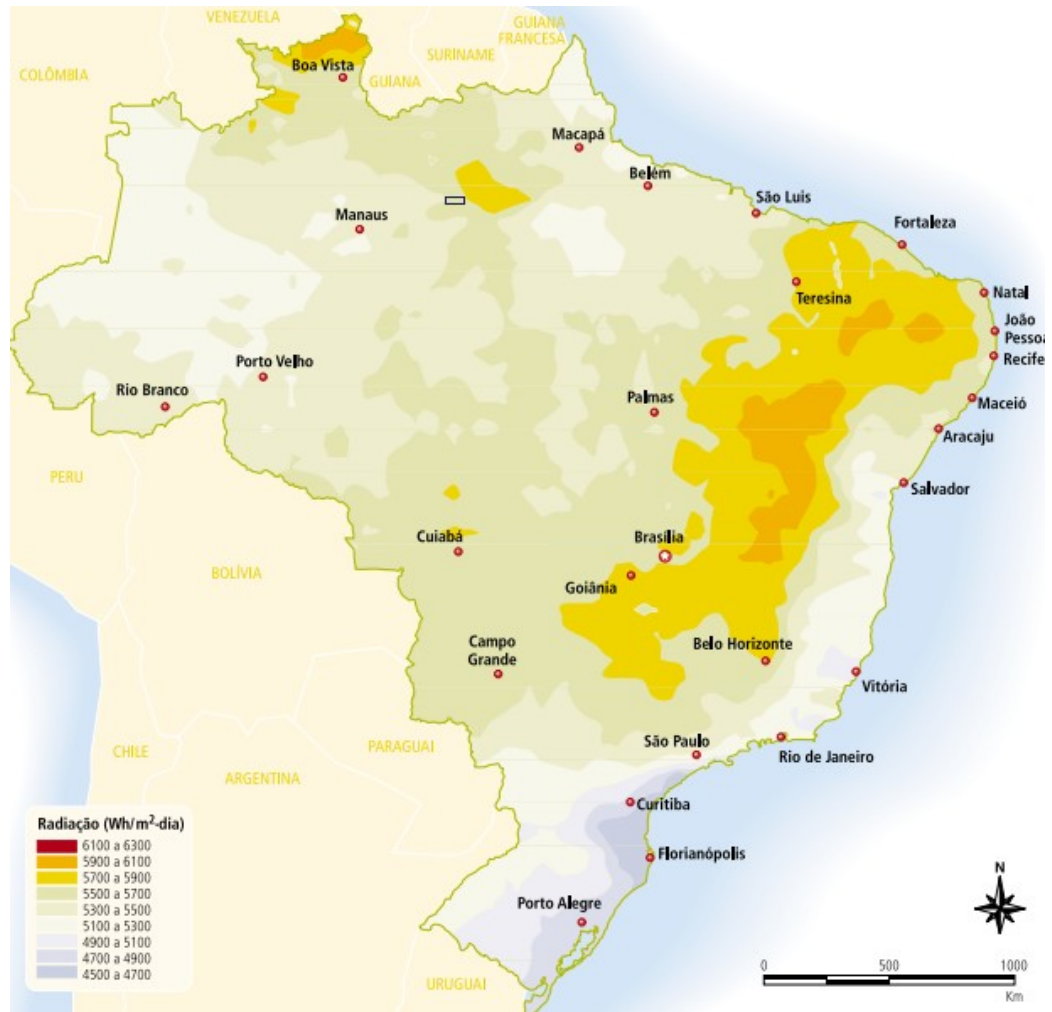
Figura 10 – Curvas de radiação diária e equivalentes em HSP



Fonte: Pinho et al., 2008

O Brasil possui excelente índices de radiação solar diária, com valores diários que variam de 4.5 kWh à 6.3 kWh por m². Com destaque para a região Nordeste que possui o maior potencial de geração solar do país (Figura 11).

Figura 11 – Radiação solar global diária no Brasil.



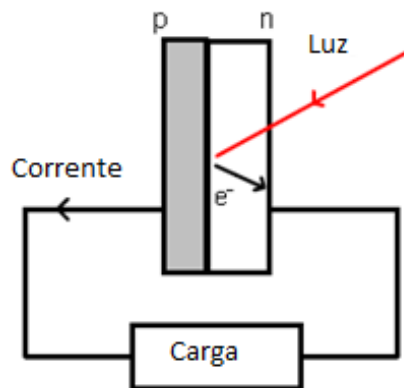
Fonte: Atlas de Radiação Solar no Brasil (1998)

3.3 O Efeito Fotovoltaico e o Limite de *Shockley-Queisser* (S-Q)

O princípio de funcionamento das células solares fotovoltaicas se baseia num fenômeno chamado efeito fotovoltaico. Em termo simples, é um processo de geração de energia elétrica a partir de energia luminosa. Quando fótons são absorvidos num dispositivo fotovoltaico, os elétrons são impulsionados para longe de sua posição original. Isso deve a uma assimetria existente na estrutura molecular do material semiconductor que compõe tal dispositivo. Numa determinada região interna

do semicondutor há uma concentração de elétrons, o que torna essa região negativamente carregada. Quando isso ocorre diz-se que é uma região do *tipo-n*. Da mesma maneira, quando o condutor possui uma região com falta de elétrons esta fica positivamente carregada e é chamada de região do *tipo-p*. A existência de ambas regiões no interior do semicondutor se chama de *junção p-n* (Figura 12).

Figura 12 – Luz incidindo sobre uma junção pn e gerando corrente elétrica.



Fonte: Adaptado de Nelson (2003)

A diferença de energia existente entre os condutores *p* e *n* é chamada de energia de *gap* (E_g). Tal diferença cria uma barreira de potencial elétrico que para ser vencida pelo elétron é necessário que este receba do fóton incidente energia suficiente. A energia do fóton E_f é dada pela relação:

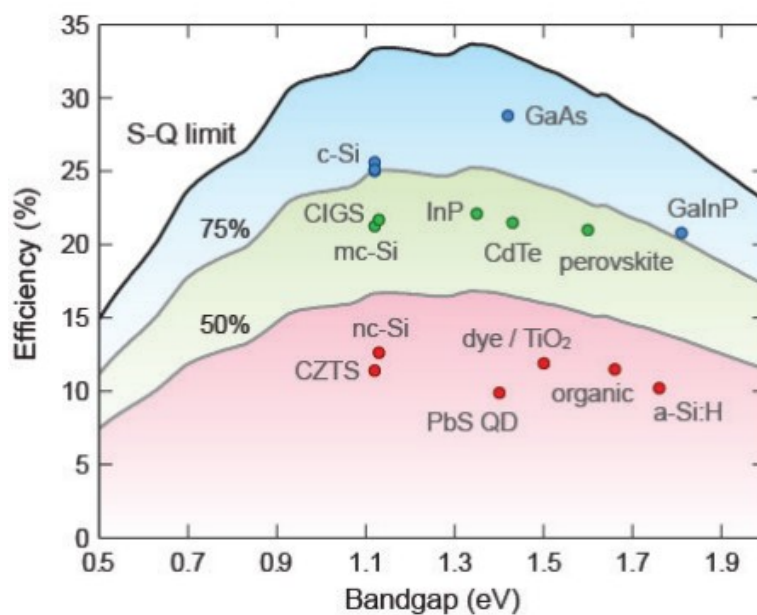
$$E_f = hf \quad (06)$$

Onde h é a constante de Planck e f a frequência da radiação incidente. Quando $E_f > E_g$ o elétron é elevado para um nível de energia maior e criado o par *elétron-lacuna*. Isso deve ao fato de quando o elétron deixa sua posição original há uma vacância elétrica no material que o possui. Assim, para cada elétron que vence a barreira do *gap* é formado uma lacuna no material originalmente o contém.

A efetividade com que é gerada energia elétrica a partir da energia luminosa é diretamente dependente do material do dispositivo fotovoltaico. Materiais diversos possuem diferentes eficiências fotovoltaicas. No entanto, a eficiência

máxima de uma célula fotovoltaica é limitada pelo limite de *Schockley-Queisser* (SHOCKLEY; QUEISSER, 1961). Este limite teórico impõe uma eficiência máxima de 33.7% para uma célula fotovoltaica de junção simples, ou seja, com apenas uma junção p-n. A Figura 13 mostra a eficiência de alguns materiais fotovoltaicos em relação ao limite de *Schockley-Queisser* (S-Q). Alguns destes materiais serão discutidos no decorrer deste capítulo.

Figura 13 – Comparação entre as eficiências de alguns materiais e o limite S-Q



Fonte: (POLMAN et al., 2016)

Convenientemente adota-se a unidade *elétron-Volt* (eV) para descrever a energia dos fótons.

$$eV = \frac{1240}{\lambda} \quad (07)$$

Com λ sendo o comprimento de onda em nanômetros (nm) do fóton incidente.

3.4 A Célula Fotovoltaica

Ao absorver fótons e gerar o par elétron-lacuna, a célula FV desenvolve uma diferença de potencial entre os seus terminais. Quando estes estão isolados, esta tensão é chamada de *voltagem de circuito aberto* V_{OC} (do inglês *open circuit*). Caso os terminais da célula estejam conectados entre si, temos que o potencial V entre eles é nulo; assim haverá o surgimento de uma corrente chamada de corrente de *curto-circuito*, I_{SC} .

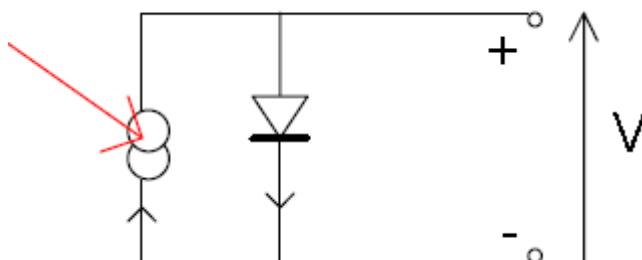
Para qualquer outra situação, a célula apresentará uma voltagem V menor que V_{OC} e maior que zero, fornecendo assim uma corrente I dada por:

$$I = \frac{V}{r} \quad (08)$$

Com r é a resistência do circuito em questão. Desta forma temos que a corrente I é uma função de V , ou seja, $I(V)$; sendo esta uma relação muito importante na caracterização de uma célula FV. Uma vez que a corrente é fortemente dependente da área iluminada, a *densidade de corrente de curto-circuito* J_{SC} (do inglês *short circuit*) é um parâmetro mais adequado.

Uma célula FV pode ser idealmente modelada através de um circuito elétrico composto por um gerador de corrente em paralelo com um diodo (NELSON,2003). A Figura 14 ilustra esse modelo.

Figura 14 – Circuito equivalente de uma célula solar ideal.



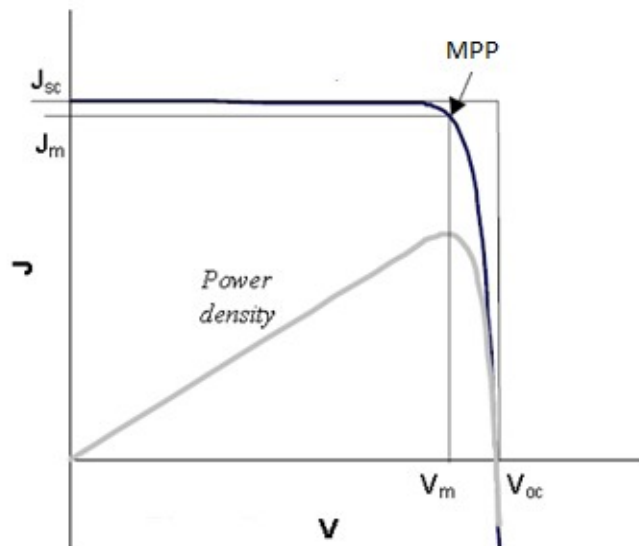
Fonte: Nelson (2003)

A potência P de uma célula FV é definida pelo produto de sua densidade de corrente (J) e sua voltagem (V). Ou seja:

$$P = JV \quad (09)$$

A potência atinge o seu valor máximo em valores específicos de J e V . Estes são definidos por J_m e V_m de J e V , que combinados formam um ponto chamado de *Ponto de Máxima Potência* (MPP, do inglês *Maximum Power Point*). A relação entre J_m , V_m e J_{sc} e V_{oc} é mostrada na Figura 15 abaixo.

Figura 15 – Curvas J vs V (preto) e P vs V (cinza). O PMP é dado pelo vértice de coordenadas (J_m, V_m)



Fonte: Nelson (2003)

A razão $J_m V_m / J_{sc} V_{oc}$ recebe o nome de *fator de preenchimento* (ff ; do inglês fill factor).

$$ff = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad (10)$$

A eficiência η com que uma célula FV transforma a energia dos fótons incidentes em eletricidade é dada pela razão entre a potência de saída do dispositivo FV e potência da fonte luminosa P_F . Esta pode ser calculada em função de ff , V_{oc} , J_{sc} através da relação:

$$\eta = \frac{ff \times V_{OC} \times J_{sc}}{P_F} \quad (11)$$

Sendo estes quatro (ff , V_{OC} , J_{sc} e η) parâmetros chave para caracterizar a performance de uma célula FV.

3.5. Alguns tipos de Células Fotovoltaicas (FV)

3.5.1 Células FV de Silício

As células FV de silício (Si) são hoje tidas como o padrão de mercado, possuindo cerca de 90% do mercado global fotovoltaico (IM, Jeong-Hyeok et al, 2011.). Pertencem a primeira geração de células solares, tendo seu desenvolvimento iniciado nos anos de 1950. Sua primeira aplicação foi em veículos espaciais, com o intuito de gerar energia para os complexos circuitos eletrônicos embarcados nesses equipamentos (Figura 16), sendo até hoje a principal fonte de energia usada na exploração espacial.

Figura 16 – O satélite Vanguard e a Estação Espacial Internacional (ISS) e seus respectivos anos de lançamento. As células de Si já são usadas a década na exploração espacial.



Vanguard I (1958)



ISS (1998)

Fonte: Wikipedia

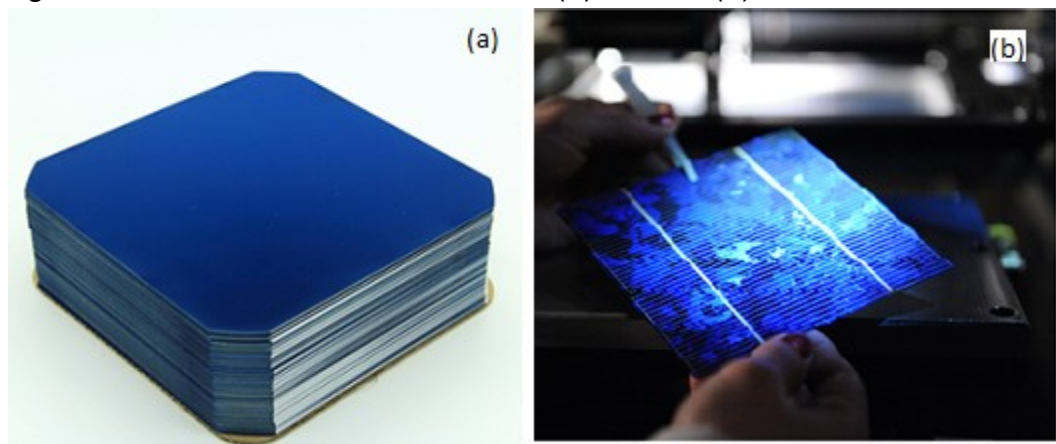
As células FV de Si são encontradas em duas estruturas básicas. As células de Si monocristalino (mono-Si), as de Si poli-cristalino (poli-Si). Estas distinguem-se pelo seu método de fabrico.

As células de mono-Si, que possuem cerca de 30% do mercado mundial (SMITH et al., 2012), são oriundas de um único cristal de Si possuindo assim uma

única orientação em sua estrutura molecular e proporcionando uma melhor eficiência na conversão fotovoltaica, com recorde registrados de 25.6% para as células de 22.4% para os módulos FV (JEAN et al., 2015).

As células poli-Si, que detém 60% do mercado mundial (SMITH et al., 2012), são fabricadas a partir de vários cristais de Si diferentes, ou seja, possuem intrinsecamente uma heterogeneidade em sua orientação molecular interna. Tal fato é evidenciado pelo aspecto visual, possuindo vários tons de azul (Figura 17). As células poli-Si possuem uma eficiência ligeiramente menor que as mono-Si, o recorde registrado é de 20.8% e 18.5% para os módulos (JEAN et al., 2015). Entretanto são mais baratas, o que faz que estas sejam as mais utilizadas em projetos de sistemas FV.

Figura 17 – Células FV de Si: mono-Si (a), Poli-Si (b)



Fonte: SunPower.

3.5.2 Células FV de Filmes Finos

As *películas delgadas* ou *filmes finos* ocupam hoje 9% do mercado mundial (ITRPV, 2013). Seu processo de fabricação é baseado na deposição do material semicondutor em substratos flexíveis, que possibilitam uma maior versatilidade em seu emprego. O material fotovoltaico usado na fabricação dos filmes finos é dez a cem vezes mais eficiente na absorção da luz do que o silício (JEAN et al., 2015) o que permite a produção de células de apenas alguns microns de espessura. A pouca utilização de material é uma das principais vantagens desse tipo de tecnologia. Outra grande vantagem é que a produção de filmes finos emite menos gases do efeito estufa do que a produção de células com silício (POLMAN;

ATWATER, 2012).

As células FV de silício amorfo (a-Si), figura 18, são mais baratas que as mono-si e poli-si, porém menos eficientes; a eficiência recorde registrada é de 11.4% (GREEN et al., 2013). São mais adequadas a aplicações de pequena escala e baixa demanda de potência e são suscetíveis a fotodegradação.

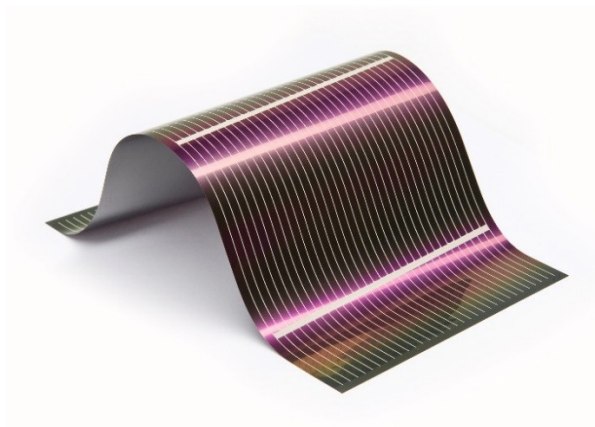
Figura 18 – Filme Fino de a-Si



Fonte: Sunpower

Os filmes de Telureto de Cádmio (CdTe), Figura 19, são hoje a tecnologia líder de mercado em filmes finos (SYSTEMS, 2016). O recorde de eficiência da célula é de 21% e 17.5% do módulo. São relativamente baratas para fabricação, no entanto a toxicidade do Cádmio e a escassez do Telúrio encorajam pesquisas para alternativas à essa tecnologia.

Figura 19 – Filme Fino de CdTe

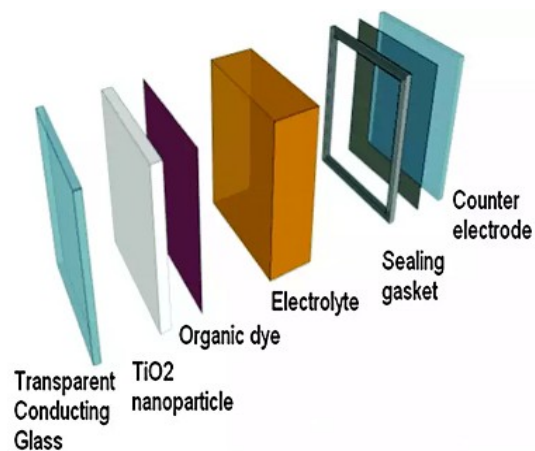


Fonte: www.materia.nl

3.5.3 Célula Solar Sensibilizada por Corante

Células solares sensibilizadas por corante (DSSC - *Dye Sensitized Solar Cell*) está entre as tecnologias fotovoltaicas mais maduras e bem conhecidas. É uma classe de dispositivos que envolve um processo eletroquímico de geração de eletricidade. Seu sistema de funcionamento é baseado no conjunto formado por um óxido condutor transparente (OCT), uma camada de TiO_2 , um corante orgânico, eletrólito, um componente selante e um contra eletrodo (Figura 20).

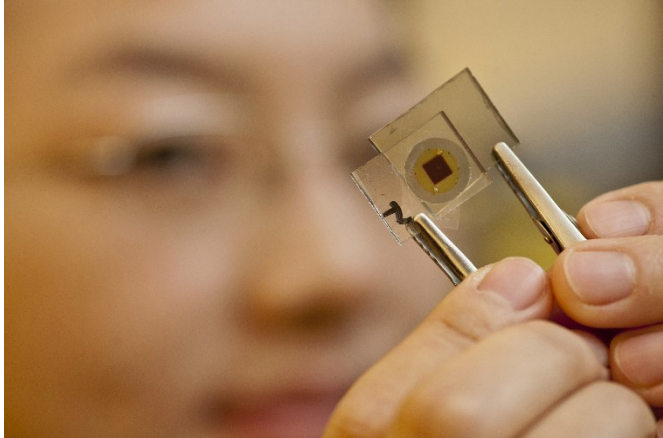
Figura 20-Componentes de uma DSSC



Fonte: Reddy et al,2014

As DSSCs tem atingindo eficiências da ordem de 12.3% (YELLA et al., 2011) e possuem a vantagem de terem baixo custo de produção, montagem simples e possibilitarem módulos FV coloridos e/ou flexíveis (Figura 21). Porém, essas células apresentam instabilidade de operação, sensibilidade térmica, baixa absorção no infravermelho próximo e baixa V_{OC} devido à recombinação entre as interfaces de seus componentes (LUQUE; HEGEDUS, 2011).

Figura 21 – Aspecto de uma DSSC.



Fonte: Hao et al, 2012

3.5.4 Outras Tecnologias FV

Nesta seção são apresentadas brevemente algumas outras células FV menos comuns comercialmente e/ou que ainda estão em estado de pesquisa e desenvolvimento. Não tendo atingido, portanto, a viabilidade necessária para seu emprego em larga escala.

A célula de Arsenieto de Gálio (GaAs) é, assim como as de silício, uma célula FV cristalina. Possui alta absorção do espectro solar, com o recorde de eficiência registrado de 28.8% para a célula e de 24.1% para o módulo FV (GREEN et al., 2016). Tal performance permite que esses dispositivos possuam espessura relativamente pequena, na ordem de 2 micrometros. Entretanto, o alto custo de seus materiais é um fator limitante do seu uso em larga escala.

O Disseleneto de Cobre-Índio-Gálio (CIGS) é uma célula do tipo filme fino, assim como o CdTe, podendo ser depositado em substratos flexíveis. São adequados a aplicações integradas a fachadas de edificações e outras aplicações não convencionais. A eficiência máxima da célula de CIGS é de 21.7% e de 17.5% para o módulo (GREEN et al., 2016). Devido à escassez do Índio, o CIGS sofre grande limitação de uso em larga escala.

As Células Solares Orgânicas (OPV – *Organic Photovoltaics*) usam moléculas orgânicas, ou poliméricas, para absorver a luz. Estes materiais são baseados em elementos abundantes e podem ser fabricados no formato de rolos

(KREBS, 2009). Possuem eficiência da ordem de 11.1% para as células e 8.7% para o módulo orgânico (GREEN *et al.*, 2016).

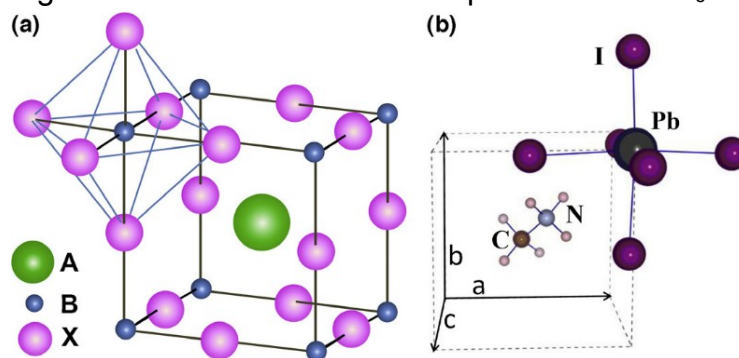
As Células Solares de Ponto Quântico (QDPV – *Quantum Dot Photovoltaics*) usam soluções de nanocristais para absorção da luz. É uma das mais recentes tecnologias FV. Apresenta boa estabilidade (não possui sensibilidade ao ar ou umidade), pode ser processada a temperatura ambiente e uma de suas principais promessas, o sulfeto de chumbo (PbS) possui uma eficiência de 9.2% (CHUANG *et al.*, 2014).

3.6 A Célula FV de Perovskita

Já a muito tempo pesquisadas devido à suas características elétricas, ferroelétricas e de supercondutividade, os materiais do tipo perovskita apresentam uma forma geral do tipo ABX_3 , onde A e B representam cátions, que podem ser orgânicos e/ou metálicos, e X um ânion, geralmente haleto (Cloro, Flúor, Bromo, Iodo ou Astató) ou oxigênio (Figura 22a). Os componentes orgânicos e inorgânicos são responsáveis pelas propriedades ferroelétricas e semicondutoras do material. (HSIAO *et al.*, 2015).

Uma classe de perovskitas que se mostraram muito promissoras para dispositivos FV são as perovskitas híbridas, onde o cátion A orgânico, B um íon metálico e com um haleto como íon X. A Figura 22b exibe a estrutura molecular do $CH_3NH_3PbI_3$, material que vem sendo alvo de grande atenção de pesquisadores nos últimos anos e objeto de estudo do presente trabalho.

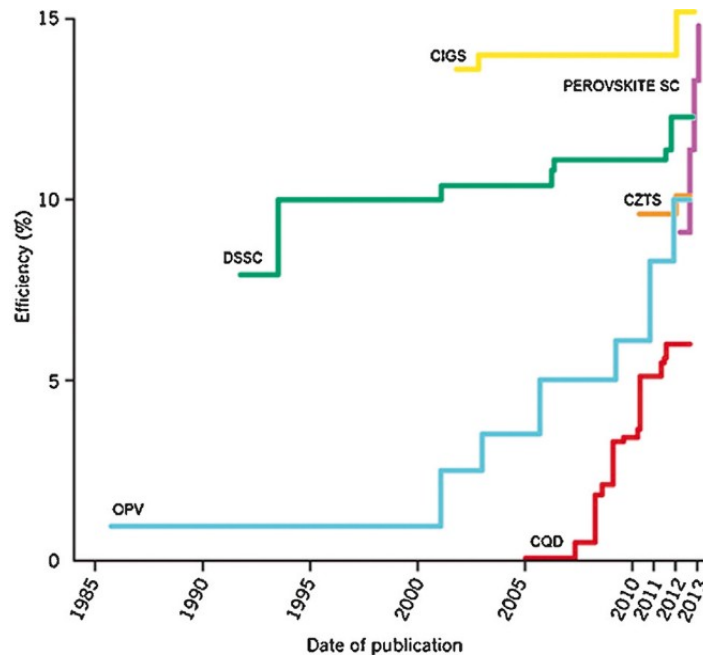
Figura 22 – Estrutura molecular perovskita e $CH_3NH_3PbI_3$



Fonte: Park, 2015

Historicamente as células solares de perovskita (CSP) tem apresentado um grande salto em sua eficiência, com uma evolução muito superior às demais tecnologias, como mostrado na Figura 23. Tal performance levou as CSP a serem consideradas um dos grandes avanços científicos de 2013 (BOIX et al,2014).

Figura 23 – Evolução da eficiência das CSP



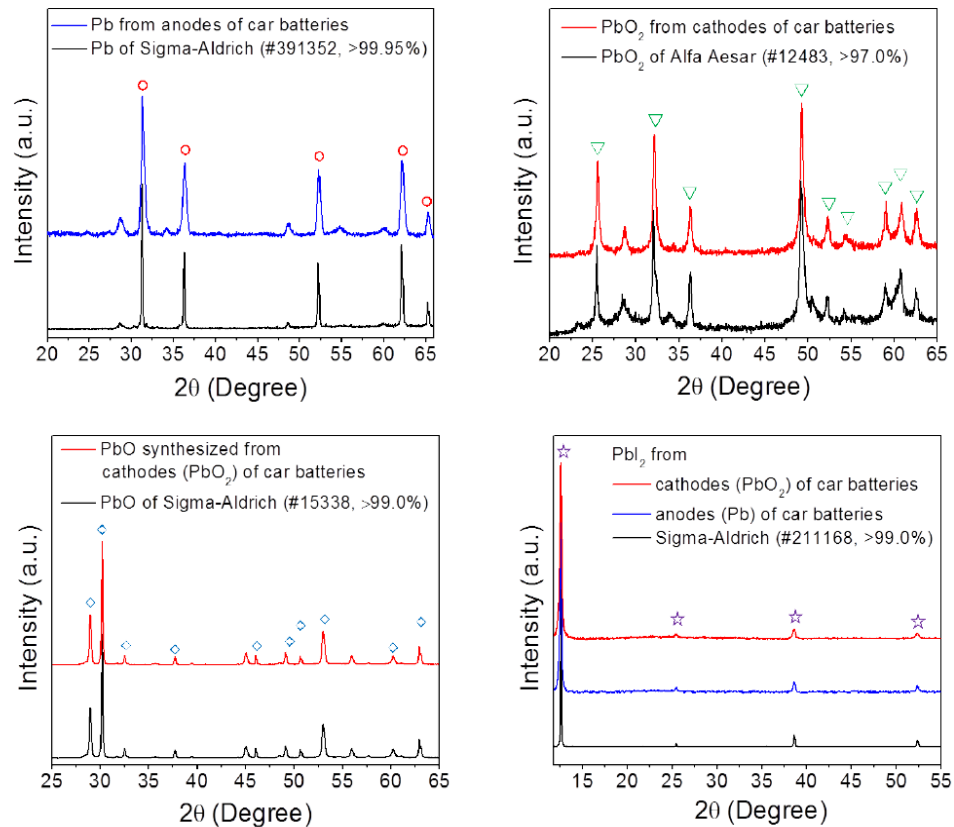
Fonte: Boix et al, 2014.

Sua primeira utilização foi como substituto ao corante de rutênio nas DSSC, tendo apresentado um coeficiente de absorção dez vezes maior e uma eficiência de 6,5% (IM et al, 2014), não muito depois foi reportado na literatura dispositivos atingindo eficiência de 15% (BURSCHKA et al, 2013). Há relatos na literatura de materiais que fazem uso do estanho (Sn) no lugar do Pb, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$, porém este metal sofre oxidação relativamente fácil, passando do estado Sn^{2+} para Sn^{4+} e assim apresentando um comportamento condutor. Para contornar esse problema é necessário a manipulação em atmosfera de N_2 (BOIX et al, 2015).

Chen et al. (2014) desenvolveu um processo de obtenção do Pb a partir de baterias chumbo-ácido automotivas. O Pb e PbO_2 dos eletrodos são extraídos e submetidos à uma rota termoquímica de maneira que é obtido o monóxido de chumbo (PbO) e posteriormente iodeto de chumbo (PbI_2). Segundo os autores o Pb, PbO_2 , PbO e PbI_2 obtidos das baterias automotivas, são igualmente adequados à fabricação CSP como os reagentes comerciais de alto grau de pureza, tais como da

Sigma-Aldrich[®] e *Alfa Aesar*[®]. Tal similaridade foi demonstrada pelos autores através da comparação da análise de difração de Raios-X dos pós oriundos da bateria automotiva com os reagentes comerciais (Figura 24).

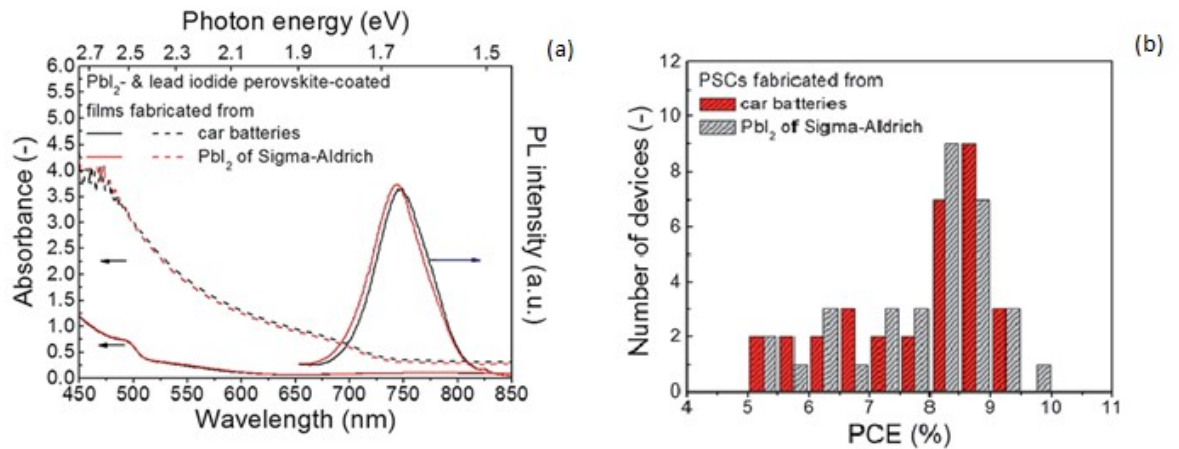
Figura 24 - DRX dos materiais obtidos das baterias automotivas e dos reagentes comerciais. Os padrões semelhantes atestam a mesma estrutura química.



Fonte: Chen et al. 2014

As CSP fabricadas a partir de Pb reciclado também demonstram ter as mesmas propriedades FV das obtidas a partir de reagentes comerciais, indicando, portanto, que seu desempenho independe da fonte utilizada. O comparativa é mostrado na Figura 25.

Figura 25: Espectros de absorção e fotoluminescência dos materiais reciclados e dos reagentes comerciais (a). A eficiência de conversão (PCE) obtidas com material reciclado e comercial (b).



Fonte: Chen et al. (2014)

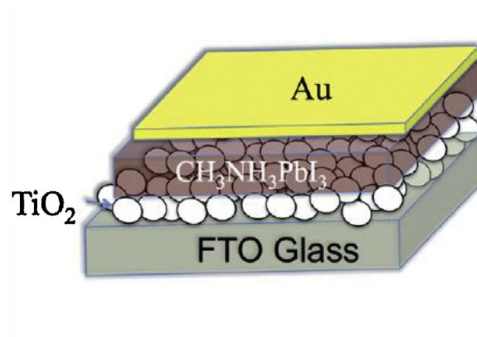
Entretanto Li et al. (2015) afirma que o processo sugerido não é aplicável a baterias automotivas usadas ou já no final da vida útil devido ao processo de sulfatação que esses dispositivos sofrem durante os processos de descarga e recarga ao longo durante sua utilização. Li et al. (2015) ainda sugere uma rota alternativa para contornar a formação do PbSO_4 na bateria. Os autores por sua vez, rebateram Li et al. (2015) e voltaram a afirmar que a rota proposta originalmente é aplicável a baterias em qualquer estágio de uso e que as CSP fabricadas possuem de fato as mesmas propriedades das processadas a partir de reagentes químicos comerciais (CHEN et al., 2015).

Chen et al. (2015) não especifica qual fonte de Pb, cátodo ou ânodo, é a mais adequada para a fabricação de CSP. Portanto, descobrir qual eletrodo da bateria possibilita a obtenção de melhores células fotovoltaicas de perovskita é um dos focos deste trabalho. Uma vez que os pontos de partida foram compostos diferentes (Pb e PbO_2) é provável que o PbI_2 obtido de cada um destes possua diferenças consideráveis que podem impactar significativamente no desempenho da cerâmica fotovoltaica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A cerâmica estudada no presente trabalho é passível de aplicação CSP composta pelo vidro condutor (com uma camada de óxido de estanho dopado com flúor - FTO, previamente depositada), uma camada doadora de elétrons de TiO_2 sobre a qual é depositada a perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. O contra eletrodo é formado por uma camada de ouro (Au). A Figura 26 ilustra uma configuração da CSP de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Figura 26 – Exemplo de configuração de uma CSP.



Fonte: Park, 2015

4.1 Aquisição de Precursores

Inicialmente coletadas as placas metálicas dos eletrodos da bateria de chumbo-ácido automotiva. Os materiais foram raspados dos coletores de corrente, separadamente e lavados com solução de HCl (0.1M) e depois em água. O ácido sulfúrico foi coletado e neutralizado com hidróxido de sódio antes de seu descarte. Os eletrodos e parede interna da bateria foram enxaguados várias vezes com água e a seguir expostos as condições ambientes por 3 dias para secagem. A seguir a bateria é desmontada e cerrada pelas laterais para retirar as placas dos eletrodos. As baterias que foram utilizadas neste trabalho são da marca Heliar® e foram gentilmente doadas pela empresa *Lurex Distribuidora de Baterias LTDA* (Figura 27)

Figura 27 – Bateria automotiva doada para a realização do trabalho.

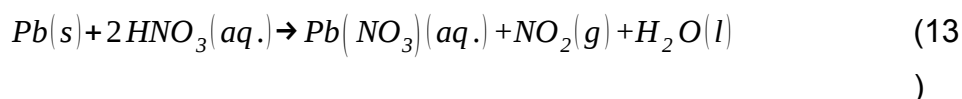
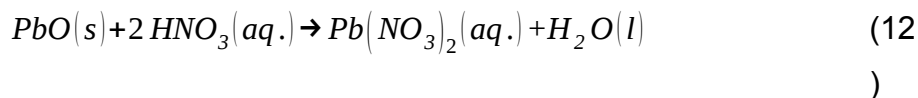


Fonte: O autor

4.2 Síntese do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

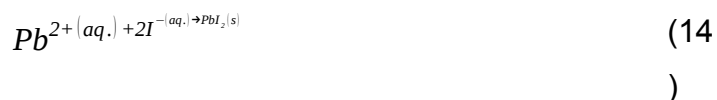
Para a síntese do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, foram usados dois precursores, PbO_2 e Pb como fonte de chumbo. Ambos precursores, foram obtidos do eletrodo positivo (cátodo) e negativo (ânodo), respectivamente.

Na sequência o PbO_2 e o Pb metálico foram moídos a fim de obtê-los na forma de pós. A moagem se deu em moinho planetário do tipo Pulverisette5 em painéis de poliacetal com esferas de zircônia (ZrO_2) num regime de 370 rpm durante 30 minutos. O PbO_2 foi então levado ao forno para calcinação à 600°C por 5 horas para que houvesse a liberação de oxigênio e obtenção de PbO . Posteriormente 1g de PbO e Pb metálico foram dissolvidos em solução de ácido nítrico (HNO_3) na concentração de 2M sob agitação por 4 horas, conforme reações 12 e 13.

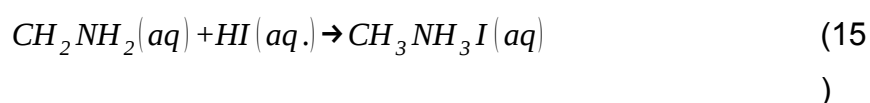


Nesta etapa houve formação de NO_2 , portanto foi realizada em capela devido à toxicidade do mesmo. A seguir, em ambas soluções foram adicionadas 20 ml de iodeto de potássio (KI, marca), na concentração de 1M, para a obtenção do iodeto de chumbo (PbI_2) ainda sob agitação por mais 8 horas, segundo as reações 14. O precipitado então foi recuperado por filtração a vácuo e seco em temperatura

ambiente.



O CH_3NH_3I foi obtido a partir da reação de 30 ml de HI (57% em água, *Dinâmica*) e 28 ml de CH_3NH_2 (40% em água, *Sigma-Aldrich*) sob agitação por 2 horas em banho gelado (3°C). A reação de síntese é mostrada na reação 15.



CH_3NH_3I cristalizado foi então separado através da remoção do solvente em roto-evaporador à 80°C durante 60 minutos. Em seguida foi lavado três vezes em éter dietílico, com 30 minutos em cada lavagem, e filtrado. O material, em forma de cristais brancos, então foi seco em estufa a 60°C por 24 horas e reservado sob ausência de luz. A Figura 28 mostra os cristais de CH_3NH_3I obtidos nesse processo.

Figura 28 – Cristais de CH_3NH_3I



Fonte: O autor.

4.3 Preparação dos substratos de TiO₂/FTO

O TiO₂ foi depositado sobre os vidros condutores através da técnica de eletroforese. Para esse processo, primeiramente foram dissolvidos 0,04g de de TiO₂ (*Sigma-Aldrich*) em 30 ml de álcool isopropílico (*Dinâmica*) e 10 ml de (*Dinâmica*). Posteriormente, 0,18g de I₂ (*Sigma-Aldrich*) foram dissolvidos em 50 ml de acetona (*Dinâmica*). A seguir, 5 ml da solução de iodo foram pipetados na solução de TiO₂; esta solução é a qual receberá os eletrodos. Neste caso temos como eletrodos o substrato de FTO e uma placa de platina.

A fim de se eletrizar a solução contendo TiO₂, esta foi agitada por 20 minutos em banho ultrasônico e em seguida foram mergulhados nesta os eletrodos. A fonte de eletroforese foi programada para fornecer uma voltagem de 80V, uma corrente de 700 mA por um tempo de 2 minutos. Ao final, temos os filmes de TiO₂ depositados sobre os substratos de FTO.

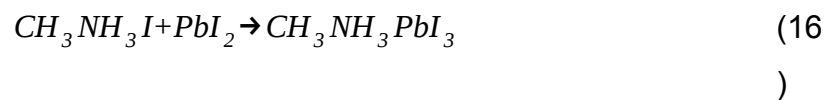
O PbI₂ obtido foi diluído em dimetilformamida (DMF) na razão de 482mg/ml e depositado nos substratos de TiO₂/FTO pelo método *spin-coating* usando um aparelho da marca tal, modelo tal, nas condições de 4000 rpm por 60 segundos. A amostra obtida no final dos procedimentos descritos acima é mostrada na Figura 29.

Figura 29-Amostra de PbI₂ obtida após spin-coating.



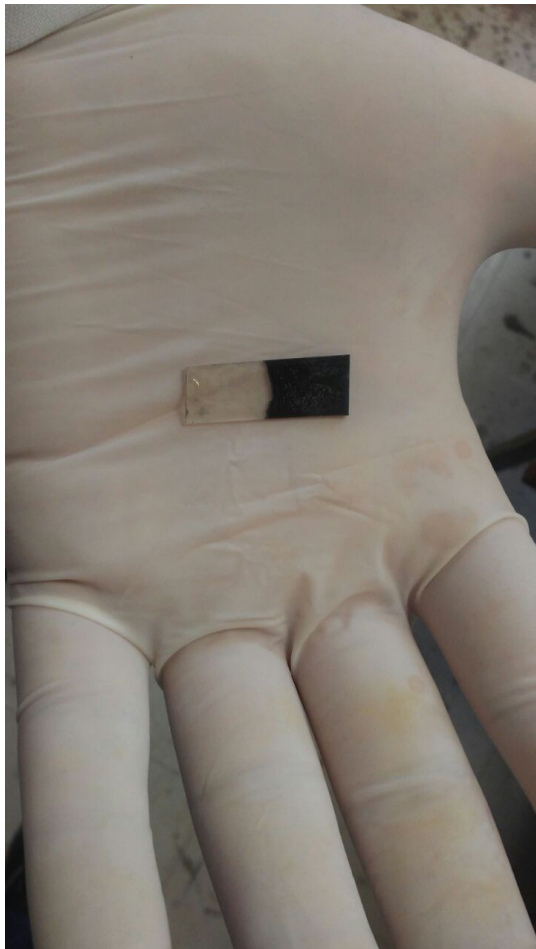
Fonte: O autor.

Como etapa seguinte para obtenção da CSP, os substratos de PbI_2 foram mergulhados em solução de CH_3NH_3I em álcool isopropílico (IPA, *Dinâmica*) na proporção 1g/100 ml. O tempo de imersão foi de 20 minutos e a secagem foi a temperatura ambiente. A reação da formação do $CH_3NH_3PbI_3$ é mostrada pela equação 16.



A formação do $CH_3NH_3PbI_3$ pode ser evidenciada pela mudança da coloração do substrato, partindo do amarelo para um marrom escuro. A Figura 30 mostra o resultado do procedimento de imersão.

Figura 30 – $CH_3NH_3PbI_3$ obtido após a imersão do PbI_2 em solução de CH_3NH_3I



Fonte: O autor.

No total foram produzidas dez amostras, sendo cinco originadas a partir do PbI_2 obtido a partir do Pb metálico do ânodo e cinco oriundas do PbI_2 obtido do PbO do cátodo. As amostras, bem como os pós de PbI_2 , oriundos do cátodo (PbO_2) receberam o sufixo “+” em sua nomenclatura. Da mesma forma, as amostras e pós de PbI_2 originados do ânodo (Pb metálico) tiveram seus nomes acrescidos de “-” no fim. A tabela 2 resume o exposto.

Tabela 2 – Nomenclatura das amostras de CSP em função de sua origem.

Fonte	Precursor	Amostras de CSP				
PbO_2 (cátodo)	PbI_2+	1+	2+	3+	4+	5+
Pb (ânodo)	PbI_2-	1-	2-	3-	4-	5-

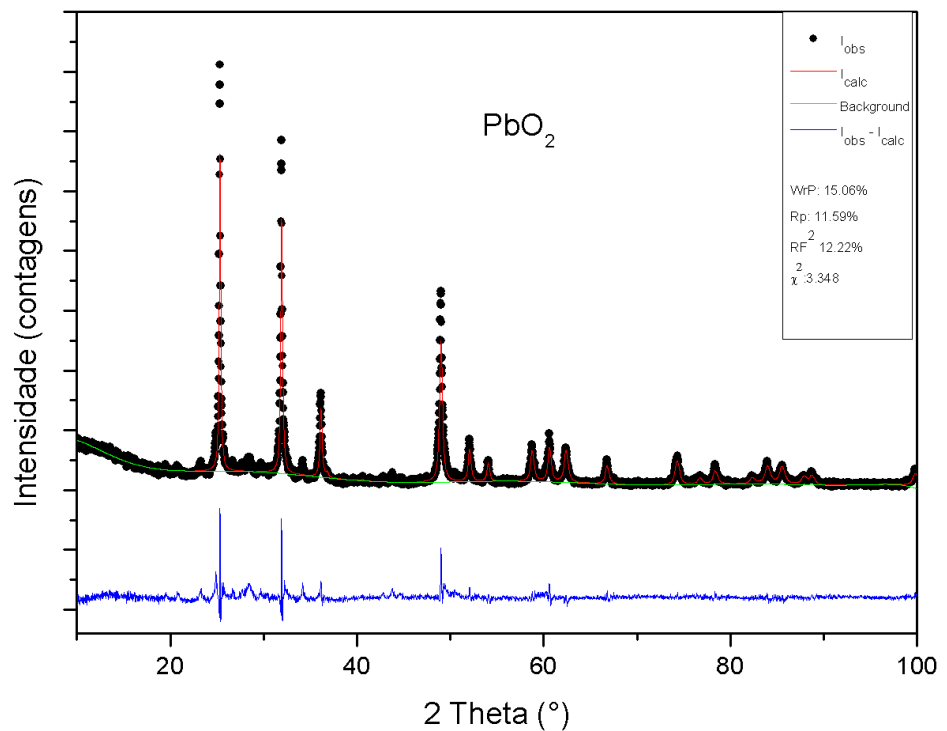
Tanto os pós de PbI_2 (“+” e “-”) sintetizados quanto os de PbO, PbO_2 e Pb metálico retirados da bateria foram submetidos à análise de difração de raios-x para identificação de possíveis contaminantes. As amostras de CSP sofreram análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para estudo de sua morfologia. As curvas de absorvância foram levantadas em um equipamento do tipo UV-Vis Carry 100.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise de Difração de Raios-X

Como citado na seção 4.2, após a desmontagem da bateria, o material metálico dos eletrodos foi transformado em pó. Estes foram analisados em um equipamento de difração de raios-x afim de se obter as fases existentes. No material oriundo do cátodo, foi se encontrado praticamente apenas PbO_2 , como esperado. O difratograma refinado da amostra deste material, mostrado na Figura 31, aponta para uma presença de 92,87% deste material.

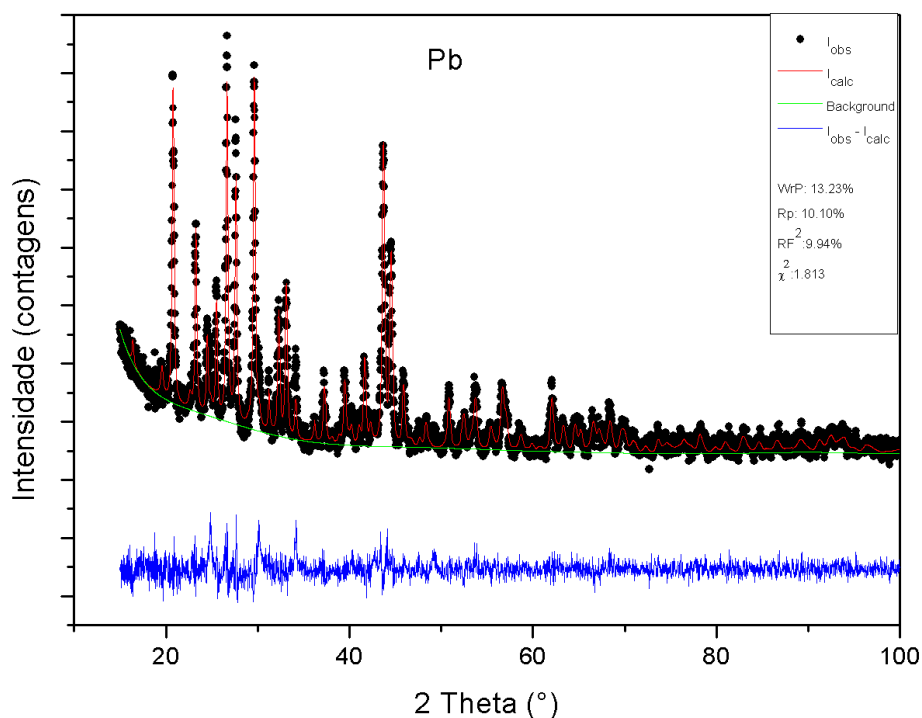
Figura 31 – Difratograma refinado da amostra de PbO_2



Fonte: O Autor

A análise do pó oriundo do ânodo apontou uma presença muito maior de PbSO_4 do que Pb metálico. O difratograma refinado mostrado deste pó, figura 32, apontou para uma concentração de 95.74% de PbSO_4 . Sendo apenas 4.26% de Pb metálico propriamente dito.

Figura 32 – Difratrograma refinado da amostra de Pb

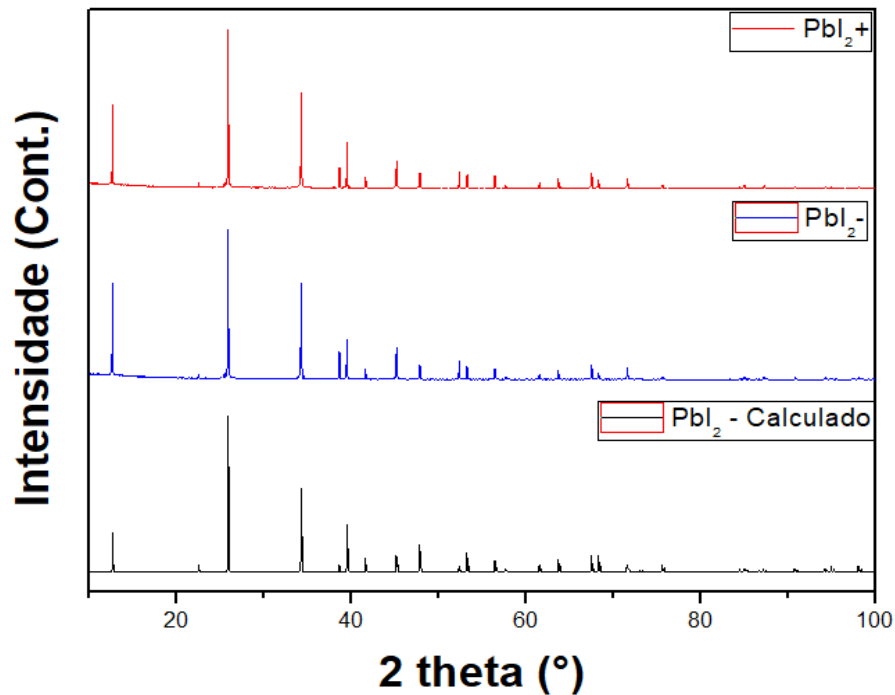


Fonte: O Autor

A formação deste composto tem origem no processo de sulfatação da bateria (seção 3.1) e indica um dispositivo já exaurido, isto é, que já chegou ao final de sua vida útil. Tal contraste entre a pureza dos pós dos eletrodos é devida a natureza dos compostos que formam as placas. Sendo o cátodo formado por um óxido, este apresenta maior estabilidade química que o Pb metálico que compões o ânodo. O Pb metálico é mais propício à reagir com íons SO_4^{-2} presentes na solução ácida da bateria.

Os pós de PbI_2 obtidos a partir da reação 4.3, oriundos tanto do cátodo como do ânodo, também foram analisados. Os resultados obtidos apontaram, em ambos os casos, para pós de PbI_2 de elevada pureza. Os pós obtidos de ambos os eletrodos apresentaram uma concentração maior que 99,9%, e apresentaram boa concordância com o espectro calculado no programa GSAS® (figura 33), a partir de suas bibliotecas de dados, e segundo a análise dos parâmetros de refinamento *Rietveld* segundo Toby (2006).

Figura 33 – Espectro DRX das amostras de PbI_2 de ambos os polos da bateria e o simulado de referência.



Fonte: O autor

Tal fato aponta para elevada capacidade da rota termoquímica descrita na seção 4.3 na obtenção do precursor PbI_2 de alta pureza independente fonte. Ambos os eletrodos se mostraram fontes viáveis de compostos inorgânicos necessários para a obtenção da perovskita. Mesmo o material coletado do ânodo, que apresentava alta concentração de PbSO_4 , foi convertido PbI_2 de alta pureza.

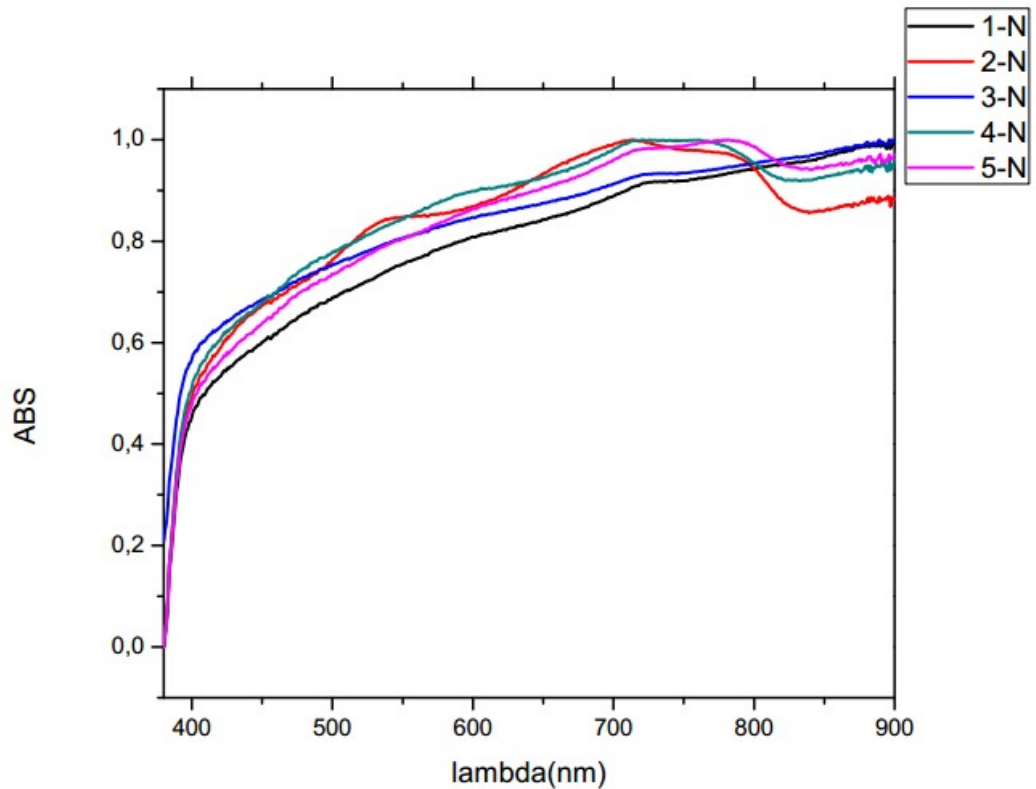
Sendo assim, baterias que apresentam intensa sulfatação ainda são aptas ao processo de coleta de seus materiais metálicos para preparação de células solares de perovskita baseada em $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

5.2 UV-Vis e Absorbância

As 10 amostras produzidas tiveram seu espectro de absorvância caracterizado via análise de UV-Vis. Estas foram expostas à comprimentos de onda no intervalo de 380nm à 900nm, comprimento. A figura 34 mostra as curvas de absorvância das cinco amostras oriundas do ânodo. As amostras exibiram um espectro de absorvância muito semelhante entre si, caracterizando um por uma ampla absorvância por todo espectro; aumentando de intensidade à medida que

aumenta o comprimento de onda incidente até 800nm. Com exceção das amostras 1-N e 3-N, a tendência é de uma pequena diminuição na absorvância para comprimentos de maiores.

Figura 34 – Espectro de absorvância normalizada UV-Vis das amostras do ânodo da bateria.

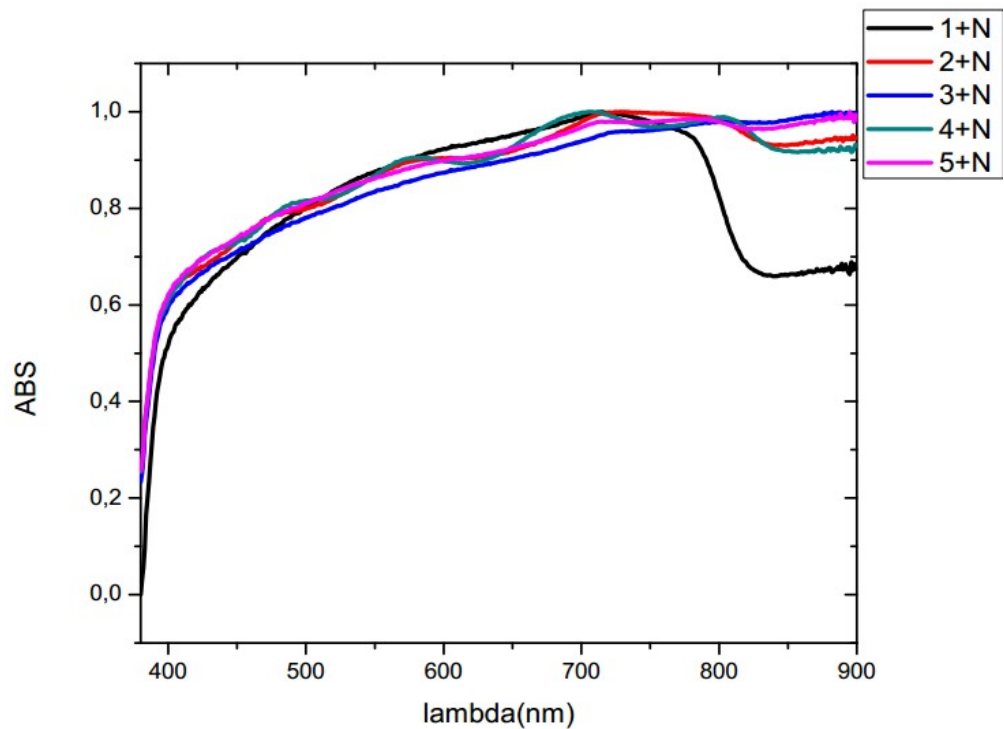


Fonte: O autor

Observa-se, assim, a ausência de um pico de absorvância em uma determinada região do espectro. Essa ampla distribuição de absorvância por todo espectro possui efeito benéfico na geração fotovoltaica, uma vez que o material é capaz de absorver uma grande quantidade de fotos de menor energia localizados na região do infravermelho.

As amostras oriundas do cátodo foram igualmente analisadas, tendo os seus espectros de absorvância sendo exibidos na figura 35.

Figura 35 – Espectro de absorvância normalizada UV-Vis das amostras do cátodo da bateria.

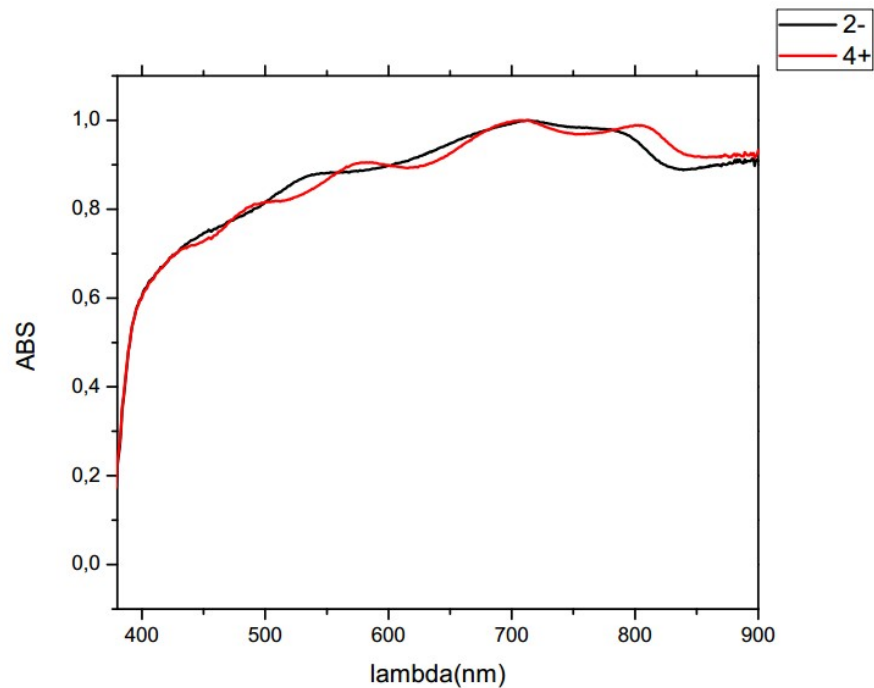


Fonte: O Autor

Os espectros obtidos para as amostras catódicas apresentam o mesmo comportamento das amostras oriundas do ânodo. Novamente temos uma absorvância bem distribuída por todo o espectro, aumentando sua intensidade com o comprimento de onda. No entanto, nesta série de amostras, temos que a amostra 1+N apresentou uma queda acentuada a partir de $\lambda = 780$ nm.

Assim como obtido na seção anterior, há uma concordância entre os dados obtidos de análises das amostras sintetizadas a partir de diferentes fontes de Pb. Tal similaridade no comportamento do material fica mais evidente quando se faz o comparativo entre os espectros das amostras 2-N e 4+N, exibido na figura 36.

Figura 36 – Comparativo entre os espectros de absorvância das amostras 2- e 4+.

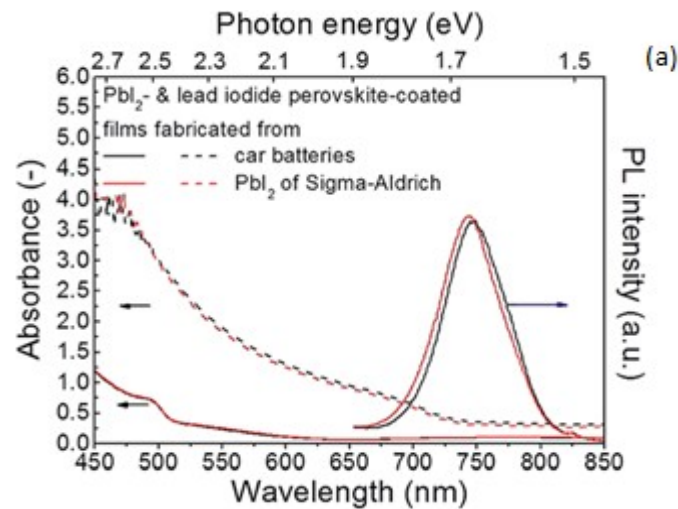


Fonte: O Autor

A figura mostra uma sobreposição nos espectros das amostras até $\lambda = 433$ nm. Somente a partir desse valor de comprimento de onda surgem sutis diferenças entre os mesmos. Tal fato aponta que o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ obtido por ambas as fontes de Pb possui uma mesma tendência de absorvância do espectro solar. Padrão semelhante ao encontrado por Sfyri et al. (2015) e Hsiao et al. (2015).

As amostras obtidas por CHEN, Po-yen et al (2014), apresentaram um pico de absorvância em $\lambda = 465$ nm e uma tendência de queda para maiores comprimentos de onda (Figura 37).

Figura 37 – Espectro UV-Vis das amostras de CHEN, Po-yen et al



Fonte: CHEN, Po-yen et al (2014)

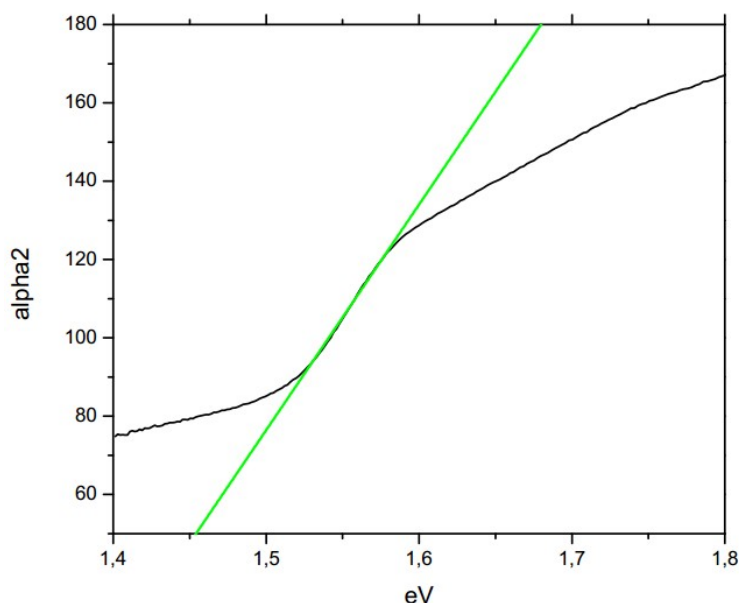
Assim, as amostras do presente trabalho, que estão sobre um substrato de TiO_2 depositado via eletroforese, apresentaram um comportamento oposto ao do trabalho citado. Tendo uma maior vocação para absorver comprimentos de onda maiores.

O presente trabalho fez uso da técnica de eletroforese para deposição do TiO_2 no do substrato de FTO/Vidro e ainda assim conseguiu obter resultados qualitativamente semelhantes a outros trabalhos da literatura. Uma vez que a técnica mais usual para deposição do TiO_2 é o *spin-coating*, temos aqui uma interessante alternativa a este método pois a eletroforese oferece maior controle na espessura do filme e menor gasto da solução precursora. Se mostrando assim, um método mais eficiente para deposição de TiO_2 para produção de CSP.

5.3 Cálculo de band-gap

O método usado para calcular o *band-gap* ótico do material foi o *Tauc plot* (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966). A partir das curvas de absorbância das figuras 34 e 35 são calculados os valores de *band-gap* para cada amostra dos diferentes polos da bateria. A figura mostra 38 o plot desta técnica para a amostra 1+ oriunda do cátodo da bateria. A projeção da curva, em verde, em relação ao eixo eV indica o valor do *band-gap* da amostra. Neste caso temos um valor de 1.46 eV para a amostra 1+.

Figura 38 – *Tauc plot* para amostra 1+. A reta verde indica o valor do band-gap em eV da amostra.



Fonte: O Autor

Todas as demais amostras produzidas também tiveram seus valores de *band-gap* calculados. Estes são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores calculados de band-gap, em eV, para as amostras preparadas.

Band-gap (ev)	1+	2+	3+	4+	5+
	1.46	1.34	1.38	1.35	1.40
	1-	2-	3-	4-	5-
1.30	1.27	1.38	1.24	1.18	

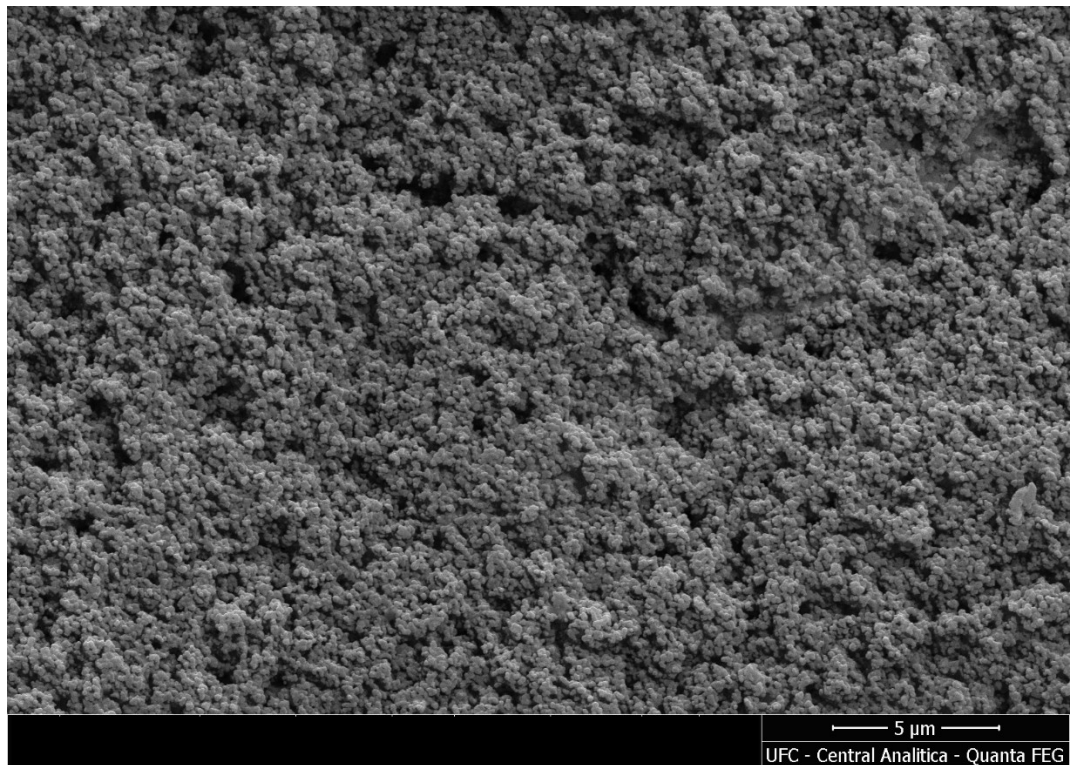
Da tabela, vemos que as amostras oriundas do cátodo apresentaram valores mais próximos de 1.5 eV, que é o de referência na literatura (PARK, 2015). Na figura 34 notamos que há uma maior separação das curvas de absorbância das amostras oriundas do ânodo; isto é, elas apresentaram diferenças maiores relativas em seus respectivos espectros de absorção. A figura 35 aponta para uma maior coerência entre as curvas de absorbância das amostras do ânodo; tendo estas um comportamento de absorção luminosa mais semelhantes entre si. Essa diferença de comportamento entre as amostras de diferentes fontes levou à uma maior variedade de valores de *band-gap*. No entanto, os valores calculados ainda se mostraram próximos aos valores da literatura.

5.4 Análise MEV.

A morfologia das 10 amostras foi analisada em MEV a fim de se verificar o resultado da formação do material cerâmico após os processos de *spin-coating* da solução de PbI_2 e no subsequente *deep-coating* em solução de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$.

As imagens obtidas via microscopia mostraram uma deposição com um padrão granular bastante rugoso. A superfície das amostras se mostrou bastante irregular, apresentando um grande número de cavidades. A figura 39 exhibe o padrão de superfície encontra nas amostras via MEV.

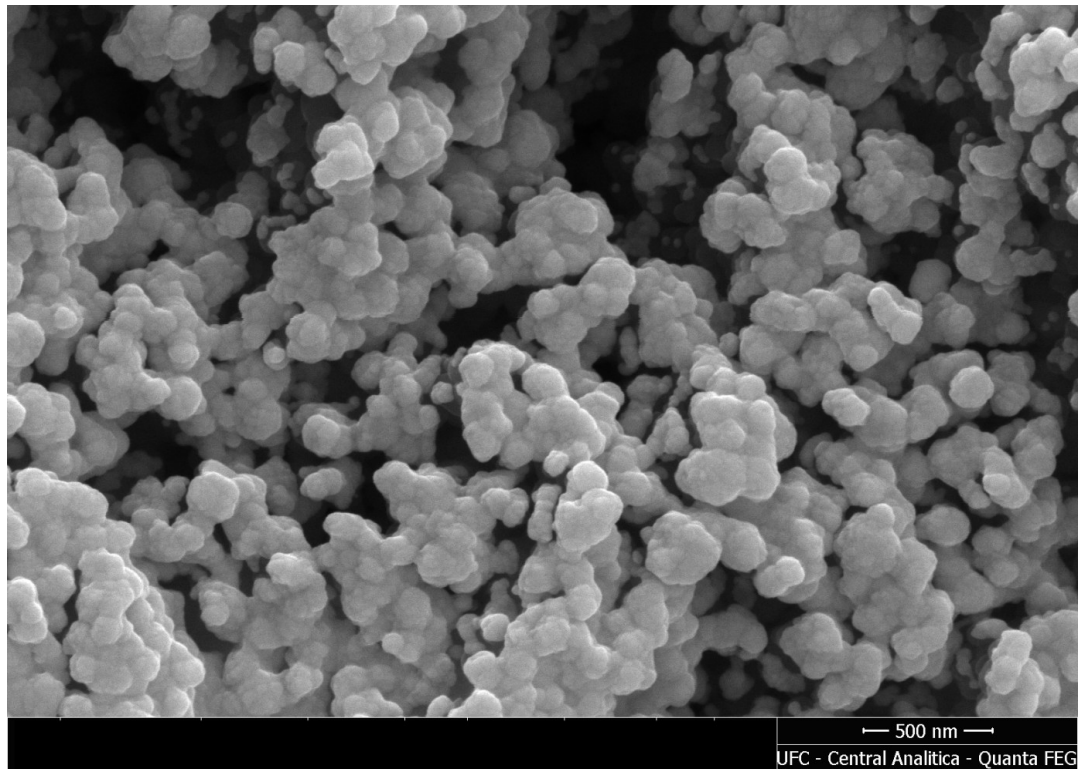
Figura 39 – Superfície do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ vista em MEV



Fonte: O Autor

Aproximando ainda mais a imagem, é possível ver com mais clareza as cavidades existentes na superfície do material, como visto na figura 40.

Figura 40 – Cavidades na superfície do material cerâmico

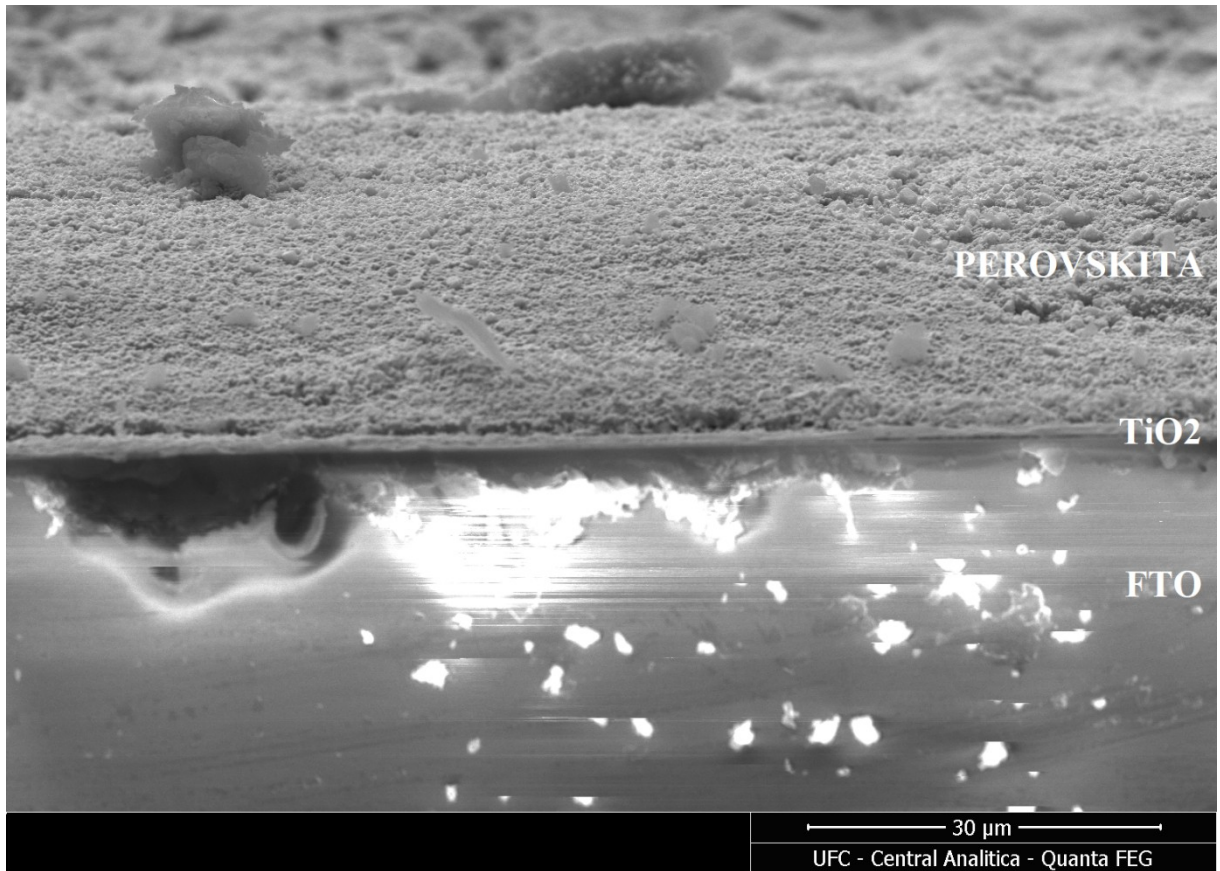


Fonte: O Autor

Tal configuração morfológica não é adequada para uma aplicação em CSP, uma vez que esta é do tipo de filme-fino, pois aumenta em muito a resistência elétrica à passagem da foto-corrente. A deposição via *spin-coating* apresentou-se falha, impedindo que a CSP tivesse uma superfície mais homogênea e pudesse assim gerar corrente elétrica a partir do efeito fotovoltaico. A superfície adequada é bem mais homogênea e compacta, sem a presença de cavidades como aquelas obtidas por HSIAO, Yu-che et al (2015) e CHEN, Po-yen et al (2014).

A análise MEV transversal das amostras mostraram que a espessura do filme de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ficou muito maior do que a adequada, tendo um valor da ordem de μm quando deveria ser da ordem de nm (JUNG; PARK, 2014). A figura 41 mostra a disposição das camadas do material cerâmico sobre o substrato de TiO_2/FTO .

Figura 41 – Imagem transversal da amostra no MEV.



Fonte: O Autor

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho se propõe à síntese e caracterização de material cerâmico $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, a partir de Pb oriundo dos eletrodos de baterias automotivas, para aplicação em células solares de perovskita. Os eletrodos positivo e negativo, compostos por PbO_2 e Pb respectivamente, foram devidamente coletados, pulverizados e dissolvidos em HNO_3 . Apesar da alta concentração de PbSO_4 no ânodo da bateria, ainda foi possível obter deste PbI_2 como produto da reação com KI sob agitação. Ambos os eletrodos da bateria se mostraram fontes viáveis de PbI_2 de alta pureza, como demonstrado pela análise DRX dos pós obtidos de ambos.

O TiO_2 foi depositado com sucesso via eletroforese sobre os substratos de FTO. Esta técnica se mostrou, portanto, uma opção eficiente ao *spin-coating*; uma vez que permite maior controle dos parâmetros de deposição e uso mais racional da solução precursora. Evitando desperdícios de material durante a produção do filme fino do óxido.

O $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ foi obtido com sucesso a partir do PbI_2 de ambos os eletrodos da bateria. As curvas obtidas no UV-Vis concordaram com as que são observadas na literatura. As amostras, oriundas de um mesmo eletrodo, demonstraram o mesmo comportamento de absorção do espectro eletromagnético de teste. Também foi observada similaridade entre a absorbância entre os grupos de amostras. Isto é, mesmo tendo origens de polos diferentes da bateria as amostras demonstraram ter um padrão absorção muito semelhante entre si; como evidenciado pela figura 36.

Os valores de *band-gap* calculados apresentaram-se próximos aos valores publicados nos trabalhos de referência, porém não houve uma concordância exata para nenhuma das amostras sintetizadas no trabalho.

A análise MEV mostrou que o processo de deposição via *spin-coating* do PbI_2 resultou em um filme de perovskita extremamente heterogêneo e espesso. Foram observadas superfícies irregulares e a existência de inúmeras cavidades nestas. Uma deposição mais homogênea, mais perto do desejado, poderia ter sido atingida caso houvesse a possibilidade de um maior controle sobre a velocidade de rotação do substrato; que é um parâmetro sensível do processo de deposição via *spin-coating*.

No que se refere à classificação de qual eletrodo seria melhor fonte de Pb para a obtenção $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, ambos se mostraram igualmente capazes de serem explorados como matéria-prima, apesar da alta concentração de PbSO_4 no ânodo.

Este fato aponta para que as baterias automotivas, em qualquer estágio de sua vida útil, sejam opções viáveis para obtenção de PbI_2 e posteriormente da cerâmica fotovoltaica $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ para aplicação em CSP. Ainda que esteja em avançado processo de sulfatação, uma vez que o PbSO_4 formado ao longo de sua utilização também é convertido no iodeto de chumbo durante rota termoquímica utilizada.

REFERÊNCIAS

- AGENCY, International Energy. **Key World Energy Statistics 2015**. Paris, 2015. Disponível em: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf>. Acesso em: 30 ago. 2016.
- ASSOCIATION, European Photovoltaic Industry. **Global Market Outlook: For Solar Power / 2015 - 2019**. S.l: Solarpower Europe, 2014. 32 p. Disponível em: <http://helapco.gr/pdf/Global_Market_Outlook_2015_-2019_lr_v23.pdf>. Acesso em: 26 ago. 2016.
- BOIX, Pablo P. et al. Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells. **Materials today**, v. 17, n. 1, p. 16-23, 2014. Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S1369702113004562/1-s2.0-S1369702113004562-main.pdf?_tid=de669750-ab95-4baa-8226-beb05c83aad1&acdnat=1548703184_be328f072596b090df01408470a05f0a>. Acesso em: 05 mar. 2016.
- BOIX, Pablo P. et al. Perovskite Solar Cells: Beyond Methylammonium Lead Iodide. **The Journal Of Physical Chemistry Letters**, [S.l.], p.898-907, 13 fev. 2015. Semanal. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz502547f>>. Acesso em: 05 set. 2016.
- BURSCCHKA, Julian et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. **Nature**, v. 499, p.316-319, 10 jul. 2013. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/nature12340>>. Acesso em: 20 jun. 2016.
- CASTRO, Bernardo Hauch Ribeiro de; BARROS, Daniel Chiari; VEIGA, Suzana Gonzaga da. Baterias automotivas: panorama da indústria no Brasil, as novas tecnologias e como os veículos elétricos podem transformar o mercado global. **Bndes Setorial**, Rio de Janeiro, v. 37, p.443-496, mar. 2013. Semestral. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/1317/3/BS37_BD.pdf>. Acesso em: 30 ago. 2016.
- CHEN, Po-yen et al. Environmentally responsible fabrication of efficient perovskite solar cells from recycled car batteries. **Energy Environ. Sci.**, [s.l.], v. 7, n. 11, p.3659-3665, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4ee00965g>. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/getauthorversionpdf/c4ee00965g>>. Acesso em: 02 out. 2016.
- CHEN, Po-yen et al. Response to the comments on “Environmentally responsible fabrication of efficient perovskite solar cells from recycled car batteries” by Po-Yen Chen, Jifa Qi, Matthew T. Klug, Xiangnan Dang, Paula T. Hammond, and Angela M. Belcher published in Energy Environ. Sci. in 2014. **Energy & Environmental Science**, [s.l.], v. 8, n. 5, p.1618-1625, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5ee00400d>.

COMPARTILHADA, Programa de Responsabilidade Ambiental. **Baterias de Chumbo Ácido**. Disponível em: <<https://www.prac.com.br/site/pt-BR/literaturas-3/educacao-ambiental/baterias-de-chumbo-acido.html>>. Acesso em: 10 nov. 2016.

DELLA GASPERA, Enrico et al. Ultra-thin high efficiency semitransparent perovskite solar cells. **Nano Energy**, [s.l.], v. 13, p.249-257, abr. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.02.028>. Disponível em: <http://www.dsc.rcast.u-tokyo.ac.jp/perovskite/20141223NanoEnergy2015v13_249.pdf>. Acesso em: 22 ago. 2016.

ETGAR, Lioz et al. Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 134, n. 42, p.17396-17399, 11 out. 2012. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja307789s>. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ja307789s>>. Acesso em: 04 maio 2016.

DUMÉ, Belle. **Ultrathin solar cell is efficient and easy to make**. 2013. Disponível em: <<https://physicsworld.com/a/ultrathin-solar-cell-is-efficient-and-easy-to-make/>>. Acesso em: 30 ago. 2016.

FRAUNHOFER INSTITUTE FOR SOLAR ENERGY SYSTEMS. **PHOTOVOLTAICS REPORT**. Freiburg: -, 2016. Color. Disponível em: <<https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>>. Acesso em: 26 maio 2017.

GREEN, Martin A.. Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status. **Journal Of Materials Science: Materials in Electronics**, [s.l.], v. 18, n. 1, p.15-19, 3 abr. 2007. Springer Nature America, Inc. <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-007-9177-9>.

GREEN, Martin A. et al. Solar cell efficiency tables (version 43). **Progress In Photovoltaics: Research and Applications**, [s.l.], v. 22, n. 1, p.1-9, 15 dez. 2013. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2452>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/pip.2452>>. Acesso em: 30 set. 2016.

GREEN, Martin A. et al. Solar cell efficiency tables (version 48). **Progress In Photovoltaics: Research and Applications**, [s.l.], v. 24, n. 7, p.905-913, 17 jun. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2788>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/pip.2788>>. Acesso em: 05 out. 2016.

HAO, Feng et al. High Electrocatalytic Activity of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes towards Sulfide Redox Shuttles. **Scientific Reports**, [s.l.], v. 2, n. 1, p.1-6, 16 abr. 2012. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/srep00368>. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/srep00368?source=science20.com>>. Acesso em: 06 out. 2016.

HSIAO, Yu-che et al. Fundamental physics behind high-efficiency organo-metal halide perovskite solar cells. **Journal Of Materials Chemistry A**, [s.l.], v. 3, n. 30, p.15372-15385, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC).

<http://dx.doi.org/10.1039/c5ta01376c>.

IM, Jeong-hyeok et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. **Nanoscale**, [s.l.], v. 3, n. 10, p.4088-4093, mar. 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c1nr10867k>.

IM, Jeong-hyeok; KIM, Hui-seon; PARK, Nam-gyu. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃. **ApI Materials**, [s.l.], v. 2, n. 8, p.1-8, ago. 2014. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4891275>.

ITRPV (Alemanha). **International Technology Roadmap for Photovoltaic Road Map Revision**. 2013. Disponível em: <<http://www.itrpv.net/Reports/Downloads/2014/>>. Acesso em: 26 jan. 2017.

JEAN, Joel et al. Pathways for solar photovoltaics. **Energy & Environmental Science**, [s.l.], v. 8, n. 4, p.1200-1219, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4ee04073b>.

JUNG, Hyun Suk; PARK, Nam-gyu. Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices. **Small**, [s.l.], v. 11, n. 1, p.10-25, 30 out. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201402767>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/sml.201402767>>. Acesso em: 08 set. 2016.

KREBS, Frederik C.. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. **Solar Energy Materials And Solar Cells**, [s.l.], v. 93, n. 4, p.394-412, abr. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.004>.

LEE, M. M. et al. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. **Science**, [s.l.], v. 338, n. 6107, p.643-647, 4 out. 2012. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1228604>.

LI, Lei et al. Comment on “Environmentally responsible fabrication of efficient perovskite solar cells from recycled car batteries” by Po-Yen Chen, Jifa Qi, Matthew T. Klug, Xiangnan Dang, Paula T. Hammond and Angela M. Belcher, *Energy Environ. Sci.*, 2014. **Energy & Environmental Science**, [s.l.], v. 8, n. 5, p.1616-1617, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4ee02977a>.

LIMA, Francisco Marcone. **DEPOSIÇÃO DE DIÓXIDO DE ESTANHO-FLÚOR (SnO₂:F) EM SUBSTRATO TRANSPARENTE PARA USO EM CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS**. 2013. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013. Disponível em: <http://www.ppgengmecanica.ufc.br/public_html/images/documentos/dissertacoes/DISSERTACAO_FRANCISCO_MARCONE_LIMA.pdf>. Acesso em: 25 nov. 2016.

- LIU, Mingzhen; JOHNSTON, Michael B.; SNAITH, Henry J.. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. **Nature**, [s.l.], v. 501, n. 7467, p.395-398, set. 2013. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/nature12509>.
- LOPEZ, Ricardo Aldabó. **Energia Solar Para Produção de Eletricidade**. São Paulo: Artliber, 2012.
- LUQUE, Antonio; HEGEDUS, Steven (Ed.). **Handbook of photovoltaic science and engineering**. John Wiley & Sons, 2011.
- NELSON, Jenny. **The Physics of Solar Cells**. London: Distributed by World Scientific Pub. Co., 2003. Print.
- NEW ENERGY OUTLOOK 2016 (NEO) |. Bloomberg L.P., 2016. Web. 26 Aug. 2016. <<http://www.bloomberg.com/company/new-energy-outlook>>.
- O'REGAN, Brian; GRÄTZEL, Michael. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **nature**, v. 353, n. 6346, p. 737, 1991.
- PARK, Nam-gyu. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. **Materials Today**, [s.l.], v. 18, n. 2, p.65-72, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.07.007>.
- PINHO, João Tavares et al. Sistemas Híbridos–Soluções Energéticas para a Amazônia. **MME, Brasília**, 2008.
- PINHO, João Tavares; GALDINO, Marco Antonio. **Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos**. Rio de Janeiro: Cepel – Cresesb, 2014. 530 p.
- POLMAN, Albert; ATWATER, Harry A. Photonic design principles for ultrahigh-efficiency photovoltaics. **Nature materials**, v. 11, n. 3, p. 174, 2012.
- POLMAN, A. et al. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. **Science**, [s.l.], v. 352, n. 6283, p.3-32, 14 abr. 2016. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.aad4424>.
- REDDY, K. Govardhan et al. On global energy scenario, dye-sensitized solar cells and the promise of nanotechnology. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 16, n. 15, p.6838-6858, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3cp55448a>.
- REN21, Renewables. **Global Status Report (2016) Paris: REN21 Secretariat**. ISBN 978-3-9818107-0-7, 2016. Disponível em: <http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/05/GSR_2016_Full_Report_lowres.pdf>. Acesso em: 26 ago.2016.
- SFYRI, Georgia et al. Study of perovskite solar cells synthesized under ambient conditions and of the performance of small cell modules. **Solar Energy Materials And Solar Cells**, [s.l.], v. 134, p.60-63, mar. 2015. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2014.11.034>.

SHOCKLEY, William; QUEISSER, Hans J.. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. **Journal Of Applied Physics**, [s.l.], v. 32, n. 3, p.510-519, mar. 1961. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1736034>.

SMITH, David D. et al. Generation III high efficiency lower cost technology: Transition to full scale manufacturing. **2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, [s.l.], p.1594-1597, jun. 2012. IEEE. <http://dx.doi.org/10.1109/pvsc.2012.6317899>. Disponível em: <<https://us.sunpower.com/sites/sunpower/files/media-library/white-papers/wp-ieee-3rd-generation-solar-cell-high-efficiency-lower-cost-technology-transition-full-scale.pdf>>. Acesso em: 26 maio 2016.

STRANKS, S. D. et al. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. **Science**, [s.l.], v. 342, n. 6156, p.341-344, 17 out. 2013. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1243982>.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A.. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **Physica Status Solidi (b)**, [s.l.], v. 15, n. 2, p.627-637, 1966. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.

TOBY, Brian H.. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?. **Powder Diffraction**, [s.l.], v. 21, n. 01, p.67-70, mar. 2006. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1154/1.2179804>.

YELLA, A. et al. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. **Science**, [s.l.], v. 334, n. 6056, p.629-634, 3 nov. 2011. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1209688>.