



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES BASEADAS EM FILMES PEROVSKITA
DE IODETO DE CHUMBO E METILAMÔNIO

MOISÉS DO AMARAL AMÂNCIO
(Doutorado)

MANAUS/AM

Março/2025

MOISÉS DO AMARAL AMÂNCIO

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES BASEADAS EM FILMES PEROVSKITA
DE IODETO DE CHUMBO E METILAMÔNIO

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química
da Universidade Federal do Amazonas
como parte das exigências para a
obtenção do título de doutor em
Química, com ênfase na Linha de
Pesquisa Química de Materiais e
Interfaces.

Prof. Dr. WALTER RICARDO BRITO
(Orientador)

Profa. Dra. ELLEN RAPHAEL
(Coorientadora)

Prof. Dr. YONNY ROMAGUERA BARCELAY
(Coorientador)

MANAUS/AM

Março/2025

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

A484d Amâncio, Moisés do Amaral
Desenvolvimento de Células Solares Baseada em Filmes Fino de Perovskita de Iodeto de Chumbo e Metilamônio / Moisés do Amaral Amâncio . 2025
89 f.: 31 cm.

Orientador: Walter Ricardo Brito
Coorientadora: Ellen Raphael
Coorientador: Yonny Ramaguera Barcelay
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Célula Solar Emergente. 2. Perovskita de MAPbI₃. 3. Fruto Amazônico. 4. PQC's. I. Brito, Walter Ricardo. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

AGRADECIMENTOS

Ao Criador, pelo dom da vida, permitindo-me contemplar um pouquinho desse intrigante universo através da Química. Que toda honra e glória seja para ti, Senhor.

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Walter Ricardo Brito, pelo apoio incondicional durante toda a jornada desta pesquisa. Suas orientações, disponibilidade, dedicação, confiança e compreensão foram fundamentais para a superação dos desafios encontrados e para a conclusão deste trabalho. Agradeço também à minha Coorientadora, Profa. Dra. Ellen Raphael, pelas orientações e conhecimentos compartilhados na área de células solares emergentes.

À UFAM e ao Laboratório de Bioeletrônica e Eletroanalítica-LABEL, por toda infraestrutura Laboratorial que permitiu o desenvolvimento de nossos trabalhos e a outras instituições parceiras como Instituto de Pesquisa do Amazonas-INPA, Instituto Federal do Amazonas-IFAM e Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos da Universidade do Estado do Amazonas (CMABio-UEA).

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas (PPGQ-UFAM) e a todos os Docentes deste, pelos esforços exaustivos em buscar excelência na formação científica e profissional dos discentes.

Aos meus amigos e colegas do LABEL, Ronald, Ariamna, Taísa, Luciana, Oneide, Igor e outros alunos da Central Analítica/UFAM, por todo o apoio, suporte e companheirismo oferecido desde o primeiro contato com o Departamento de Química desta honrosa Universidade.

À minha esposa, Gabrielle Silva Feitosa e meu filho Arthur Bernardo Feitosa Amâncio, vocês são tudo para mim, obrigado todo companheirismo e apoio durante esses quatros anos de doutorado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) pela concessão da bolsa de doutorado, fundamental para a realização deste estudo. O apoio financeiro proporcionado foi essencial para a dedicação exclusiva à pesquisa e para a manutenção durante este período.

RESUMO

As células solares baseadas em material de perovskita têm alcançado avanços impressionantes nos últimos anos, ultrapassando os 26% eficiência de conversão energética, na atualidade. No contexto de células solares baseadas em filmes de perovskita de iodeto de chumbo e metilamônio (MAPbI_3) essa alta eficiência é contrabalanceada por sua baixa estabilidade ambiental, sendo este um dos principais percalços dessa tecnologia. Na busca por maior qualidade e resistência às condições ambientais dos filmes de MAPbI_3 a adição de alótropos de carbono têm se mostrado uma alternativa promissora. Por estas razões, a proposta aqui foi o desenvolvimento de células solares baseadas em filmes de MAPbI_3 modificada por incorporação de pontos quânticos de carbono (PQCs) obtidos de fruto peculiar da região Amazônica. Esses PQCs foram introduzidos aos filmes de MAPbI_3 por adução em solução precursora de iodeto de metilamônio (MAI). O material de MAPbI_3 foi sintetizado pelo método de duas etapas (*two-step*). A introdução de PQCs mostrou influenciar positivamente a qualidade e a estabilidade do filme de MAPbI_3 , apresentando supressão do mecanismo de degradação por longas horas sob condições ambiente. Além disso, o tamanho de grão apresentou redução significativa à medida que o volume de PQCs foi aumentado. Os primeiros sinais de degradação foram relatados a partir de 720h. Assim, estes filmes permitiram a fabricação de células solares de perovskita, baseada em MAPbI_3 , de eficiência aprimorada que supera o dispositivo de referência, chegando a manter mais de 50% de sua eficiência inicial após 672h de envelhecimento sob ação da atmosfera ambiente.

Palavras-chave: Célula Solar Emergente; Perovskita de MAPbI_3 ; Fruto Amazônico; PQCs;

ABSTRACT

Perovskite-based solar cells have made impressive strides in recent years, surpassing 26% power conversion efficiency. In the context of solar cells based on methylammonium lead iodide (MAPbI₃) perovskite films, this high efficiency is counterbalanced by its low environmental stability, being one of the main challenges of this technology. In the search for higher quality and resistance to environmental conditions of MAPbI₃ films, the addition of carbon allotropes has proven to be a promising alternative. For these reasons, the proposal here was the development of solar cells based on MAPbI₃ films modified by the incorporation of carbon quantum dots (CQDs) obtained from a peculiar fruit of the Amazon region. These CQDs were introduced into the MAPbI₃ films by addition to the methylammonium iodide (MAI) precursor solution. The MAPbI₃ material was synthesized by the two-step method. The introduction of CQDs was shown to positively influence the quality and stability of the MAPbI₃ film, presenting suppression of the degradation mechanism for long hours under ambient conditions. Additionally, the grain size showed a significant reduction as the volume of CQDs was increased. The first signs of degradation were reported after 720h. Thus, these films allowed the fabrication of perovskite solar cells, based on MAPbI₃, with improved efficiency that surpasses the reference device, managing to maintain more than 50% of its initial efficiency after 672h of aging under ambient atmosphere.

Keywords: Emerging Solar Cell; MAPbI₃ Perovskite; Amazonian Fruit; PQCs;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Capacidade de produção de energia solar no mundo.	23
Figura 2. Distribuição dos grupos de tecnologia fotovoltaica na atualidade.....	24
Figura 3. Eficiências certificadas pelo NREL para células de tecnologia emergente: Células Sensibilizada por Corante, Orgânica, Perovskita, e Pontos Quânticos de Semicondutores.	25
Figura 4. Possível combinação de elementos que podem ocupar sítios na grade cristalina de Perovskita.	28
Figura 5. Estrutura da perovskita ABX_3 mostrando o sítio octaédrico BX_6 e o maior cátion A ocupando o sítio cúbico-octaédrico, conforme LI, Xiongjie <i>et al.</i> , 2023.	29
Figura 6. Percentual das técnicas de preparação de filmes de perovskita de haleto: resultado da busca realizado na base de dados <i>Scopus</i> utilizando a palavra-chave “ <i>lead halide perovskite</i> ” e a respectiva técnica de preparação dos filmes entre os anos de 2020 e 2024.	31
Figura 7. Projeção de células solares de perovskita híbrida na configuração regular e invertida.	32
Figura 8: Resultado da busca realizado na base de dados <i>Scopus</i> utilizando a palavra-chave $MAPbI_3$ <i>Perovskite</i> e $FAPbI_3$ <i>Perovskite</i> : (a) evolução do número de publicações (artigos) entre os anos de 2020 e 2024 para células de perovskita de $MAPbI_3$, (b) percentual de publicações para cada área do conhecimento, (c) evolução do número de publicações (artigos) entre os anos de 2020 e 2024 para células de perovskita de $FAPbI_3$, (d) percentual de publicações para cada área do conhecimento.	34
Figura 9. Representação das causas do efeito do estresse térmico na degradação da perovskita de $MAPbI_3$	35
Figura 10. Degradação por ação do Oxigênio.	36
Figura 11. Degradação induzida pela água: reação reversível e irreversível da perovskita de $MAPbI_3$	37
Figura 12. Grupos dos nanomateriais de carbono e os respectivos anos de suas descobertas, conforme HIRSCH (2010).	39
Figura 13. Levantamento realizado na base de dados “ <i>Scopus e periódico CAPES</i> ” sobre a nomenclatura do mais recente alótropo do carbono.	40
Figura 14. Modelo de uma nanopartícula gráfitica (esquerda) e espectro de absorção característico no UV-vis (direita).	41

Figura 15. (A) Síntese e separação (B) Amostras de PQC's sob luz UV de 365 nm. (C) Espectros de emissão correspondentes das amostras.	42
Figura 16. No centro da imagem têm-se as dispersões de PQC's em solução aquosa sob a luz do dia (em cima) e luz UV (abaixo). Os quatro gráficos mostram suas curvas de absorção e seus espectros de emissão fotoluminescente sob excitação com luz de diferentes comprimentos de ondas.	42
Figura 17. Modelo para emissão dos <i>C-dots</i> sintonizável com diferentes graus de oxidação.	43
Figura 18. Levantamento sobre as áreas de aplicação dos CQDs.	45
Figura 19. Ilustração esquemática de níveis de energia e processos de transferência de carga em PSCs.	45
Figura 20. Curva de corrente vs tensão (I-V) e curva de potência máxima de uma célula solar.	47
Figura 21. Ilustração gráfica do fator de preenchimento. Ilustração gráfica do fator de preenchimento da célula (FF). O retângulo verde representa o desempenho fotoeletroquímico ideal de uma célula solar. O retângulo azul representa o desempenho real, onde os efeitos parasitários são observados/constatados pela diminuição da potência máxima.	48
Figura 22. Efeito da resistência em série (R_s) e paralela (R_p): (a) inclinação da curva próximo ao potencial de circuito aberto; (b) inclinação inversa próximo da corrente de curto-circuito.	49
Figura 23. Espectros de impedância típicos de um DSSC medidos sob condições de circuito aberto: (a) Representação de Nyquist, (b) Representação de Bode. Os processos relacionados a transferência de carga estão identificados por Z_1 , Z_2 e Z_3 no diagrama de Nyquist e R_1 , R_2 e R_3 em Bode, respectivamente.	50
Figura 24. Espectros de impedância típicos de um DSSC: diagrama de Nyquist em diferentes tensões. As linhas são resultado de ajustes feitos no próprio software. As inserções representam o zoom da área marcada com o círculo.....	51
Figura 25. Diagrama esquemático dos procedimentos para obtenção dos PQC's utilizando o corante do fruto da <i>G. americana</i> : (a) extração do corante e tratamento hidrotérmico; (b) remoção da escória carbonácea; (c) obtenção da solução de coloração marrom e observação da emissão no azul quando irradiada com luz 365 nm.	54

Figura 26. (a) Microscópio JOEL modelo JEM1400 Flash; (b) Espectrofotômetro IV IRTracer-100; (c) Espectrofotômetro UV-Visíveis da Thermo Scientific Evolution™ 201/220; (d) Espectrofluorímetro SHIMADZU - Modelo: RF-5301 PC; (e) O Litesizer™ 500 - analisador de partícula em dispersões e soluções.....	55
Figura 27. Procedimento de síntese do MAI e preparação da solução precursora de MAI:PQCs.	57
Figura 28. Síntese da perovskita de MAPbI ₃ em duas etapas.	58
Figura 29. Pontos Quânticos de Carbono do corante azul do Jenipapo: dispersão (a esquerda), fluorescência no UV e ilustração de um PQC conforme literatura vigente (a direita).	61
Figura 30. (a) Ilustração de um PQC e representação dos níveis de energia das transições π - π^* e n - π^* ; (b) Espectro de absorbância dos PQCs registrado no intervalo de 200 a 550 nm.	62
Figura 31. Espectros vibracionais de ATR/FTIR do Ponto Quântico de Carbono obtido do corante do fruto do Jenipapo.	64
Figura 32. (a) Imagem dos PQCs registrada por Microscopia Eletrônica de Transmissão; (b) Distribuição de tamanho do PQCs elucidado por Dispersão dinâmica de Luz.....	65
Figura 33. Espectros de fotoluminescência dos PQCs variando o comprimento de onda de excitação em 260, 280, 300, 320, 340, 360 e 380 nm.....	66
Figura 34. Ilustração do comportamento de uma dispersão de PQCs obtidos por processos solvatérmicos utilizando materiais de baixo custo como fonte de Carbono.	66
Figura 35. (a) Síntese em duas etapas da perovskita de MAPbI ₃ em condições ambientais não controlado; (b) Filmes de perovskita de MAPbI ₃ pura e modificada por incorporação de diferentes volumes de dispersão de PQCs.	67
Figura 36. Possibilidades de interação dos PQCs com a perovskita de MAPbI ₃ , onde a possibilidade 1 representa os PQCs atuando como base de Lewis (LEE et al., 2017), e a possibilidade 2 a interação com o metilamônio da estrutura por ligação de hidrogênio (KURUKAVAK et al., 2023).	68
Figura 37. Imagem MEV registrada com ampliação de 10.000X e 50.000X: (a) Filme de MAPbI ₃ -controle (pura); (b) Filme de MAPbI ₃ -CQD _{20%} ; (c) Filme de MAPbI ₃ -CQD _{30%} ; (d) Filmes de MAPbI ₃ -CQD _{40%} ; (e) Filme de MAPbI ₃ -CQD _{45%} ; (f) Filme de MAPbI ₃ -CQD _{50%}	69

Figura 38. Tamanho de grão estimado usando o software imageJ: (a) MAPbI ₃ -controle (pura); (b) MAPbI ₃ -CQD _{20%} ; (c) MAPbI ₃ -CQD _{30%} ; (d) MAPbI ₃ -CQD _{40%} ; (e) MAPbI ₃ -CQD _{45%} ; (f) MAPbI ₃ -CQD _{50%} ;	71
Figura 39. Padrão de difração da MAPbI ₃ pura e modificada por introdução de PQC: (a) Realizado nas primeiras horas pós síntese (0/24h); (b) Após 360h; e (c) Após 720h.	72
Figura 40. Filmes de perovskita de MAPbI ₃ puro e modificado a 50% em volume de PQC: (a) Espectro de absorbância no UV-visível; (b) Espectro de FTIR do material de MAPbI ₃	75
Figura 41. (a) Micrografia de seção transversal da célula; (b) Curva de densidade de corrente vs potencial. Variação dos parâmetros fotoeletroquímicos das células em tempo de 672h: (c) Variação do Voc; (d) Variação do Jsc; (e) Variação do FF; e (f) Variação da eficiência de conversão energética.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Informações cristalográfica da Perovskita de MAPbI_3	73
Tabela 2. Parâmetros fotoeletroquímicos das PSCs baseada em perovskita MAPbI_3	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
DSSC	<i>Dye Sensitized Solar Cells</i> (Célula Solar Sensibilizada por Corante)
QDSC	<i>Quantum Dot-Sensitized Solar Cells</i> (Célula Solar de Pontos Quânticos)
PSC	<i>Perovskite Solar Cells</i> (Célula Solar de Perovisquita)
CIGS	Cobre-Índio-Gálio-Selênio
I-V	Corrente vs tensão
I_{cc}	Corrente de curto-circuito
I_{MP} e V_{MP}	Corrente e tensão em potencial máximo
CE	Contra-eletrodo
I_{cc}/A = J_{sc}	<i>Short circuit current density</i> (Densidade corrente de curto circuito)
DLS	<i>Dynamic light scattering</i> (Dispersão dinâmica de Luz)
E_F	Energia de Fermi
n (%)	Eficiência de conversão energética
PCE	<i>Power Curve Efficiency</i> (Eficiência da curva de potência)
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> (Espectroscopia de impedância eletroquímica)
ETL	<i>Electron Transport Layer</i> (Camada de Transporte de Elétrons)
FF	<i>Fill Factor</i> (Fator de preenchimento da curva)
HTL	<i>Hole Transport Layer</i> (Camada de Transporte de Lacunas)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Ocupado Mais Alto)
MAI	Iodeto de metilamônio
IRENA	<i>International Renewable Energy Agency</i> (Agência Internacional de Energia Renovável)
NREL	<i>National Renewable Energy Laboratory</i> (Laboratório Nacional de Energia Renovável)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Não Ocupado Mais Baixo)

NPCs	Nanopontos de carbono
nm	Nanômetro
CNTs	<i>Carbon Nanotubes</i> (Nanotubos de Carbono)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
FTO	Oxido de estanho dopado com flúor
MAPbI₃	Perovskita de iodeto de chumbo e metilamônio
FAPbI₃	Perovskita de iodeto de chumbo e formamidínio
PQCs	Pontos Quânticos de Carbono
QDs	Pontos Quânticos
GQDs	<i>Graphene Quantum Dots</i> (Pontos Quântico de Grafeno)
P_{máx}	Potência máxima
V_{ca}	Tensão de circuito-aberto
CdTe	Telureto de Cádmio
V_{co}	<i>Open circuit voltage</i> (Voltagem de circuito aberto)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	20
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	22
2.1	ENERGIA SOLAR.....	22
2.1.1	Avanços na tecnologia solar	22
2.1.2	DIVISÃO DAS TECNOLOGIAS FOTOVOLTAICAS	23
2.2	CÉLULAS FOTOVOLTAICAS EMERGENTE	25
2.3	PEROVSKITA ORGANOMETÁLICA.....	27
2.3.1	Composição e estrutura da perovskita	27
2.3.2	Métodos de fabricação de filmes de Perovskita de MAPbI_3	29
2.3.3	Células Solares de perovskitas	31
2.3.4	Configuração da célula	32
2.3.5	Desafios com a MAPbI_3	34
2.3.6	Estratégia para evitar degradação	37
2.4	PONTOS QUÂNTICO DE CARBONO (PQCs)	38
2.4.1	Surgimento	38
2.4.2	Campo de aplicação dos CQDs	44
2.5	DESEMPENHO FOTOELETROQUÍMICO DAS CÉLULAS	45
2.5.1	Mecanismo de funcionamento	45
2.5.2	Técnicas de caracterização da célula	46
3.	OBJETIVOS	53
3.1	GERAL	53
3.2	ESPECÍFICO	53
4	METODOLOGIA	54
4.1	OBTENÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO (PQCs)	54
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PQCs	55
4.3	PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DA PEROVSKITA DE MAPbI_3	56
4.4	FABRICAÇÃO DA CÉLULA SOLAR BASEADA EM MAPbI_3	59
4.5	CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DA CÉLULA.....	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS PQCs	60

5.2	FILMES DE PEROVSKITA DE MAPbI_3 VS TEMPO DE EXPOSIÇÃO.....	66
5.3	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS FILMES DE MAPbI_3	68
5.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS FILMES DE MAPbI_3	71
5.6	DESEMPENHO DAS CÉLULAS DE MAPbI_3 PURA E MODIFICADA	76
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS		79
REFERÊNCIAS.....		80

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as células solares de perovskita (PSC, do inglês: *perovskite solar cells*) demonstraram avanços impressionantes, alcançando eficiência de conversão energética (PCE, do inglês: *Power Curve Efficiency*) que ultrapassam os 26% (NREL, 2024). Todavia, no contexto de células solares baseadas em filmes perovskita de iodeto de chumbo e metilamônio (MAPbI_3) o alto PCE é contrabalanceado por sua baixa estabilidade ambiental (MIYASAKA *et al.*, 2020). Quando exposta a umidade relativamente alta, a perovskita de MAPbI_3 decompõe-se rapidamente em metilamina (CH_3NH_2), ácido iodídrico (HI) e iodeto de chumbo (PbI_2) (DHIVYAPRASATH & ASHOK, 2023; SOO *et al.*, 2024). A decomposição gradativa da camada de MAPbI_3 leva rapidamente a perda definitiva das propriedades fotoativa afetando diretamente o PCE. Por essas razões, a morfologia e a qualidade dos filmes de MAPbI_3 são cruciais para elevar a resistência à degradação e garantir a estabilidade dos parâmetros fotovoltaicos por maior período de tempo (LIU, Lindong *et al.*, 2025).

Atualmente, a estabilidade da camada de perovskita de MAPbI_3 é um dos principais desafios para a comercialização das PSCs eficientes. Inúmeras estratégias de sínteses da MAPbI_3 têm sido relatadas a fim melhorar a qualidade dos filmes, retardar o processo de degradação e aumentar a vida útil dos dispositivos. Nesse contexto, empregando a engenharia de solvente, Qaid e colaboradores (2022), obtiveram resultados eficientes ao utilizar solventes polares durante o processo de síntese da camada de MAPbI_3 , o que resultou em filmes com menor densidade de defeitos e cristalinidade melhorada (QAID *et al.*, 2022). Wang e colaboradores (2023), demonstraram que a adição de cátions orgânicos maiores, como o formamidínio, pode aumentar a tolerância à umidade da perovskita (WANG, Kun *et al.*, 2023). Ademais, pesquisas recentes mostraram que a deposição de camadas de passivação à base de alótropos do carbono pode efetivamente melhorar as propriedades da MAPbI_3 , incluindo o suprimento à degradação interfacial (ASGHAR *et al.*, 2024; FALARAS & STATHATOS, 2023; WANG, Yousheng *et al.*, 2020; WU, Congcong *et al.*, 2019). Dessa forma, essas e outras estratégias vêm sendo constantemente relatadas na busca por filmes de MAPbI_3 de maior resitência às condições ambientais e melhor qualidade.

Os pontos quânticos de carbono (PQCs), como um dos alótropos do carbono, descoberto em 2004, têm se destacado nesse meio por se tratar de um nanomaterial grafítico de fácil obtenção, baixo custo e biocompatível com os mais diversos ambiente de aplicação

(KHAN *et al.*, 2021; SHEIKH MOHD GHAZALI *et al.*, 2023; WANG, Shuo *et al.*, 2019). Morfologicamente, os PQCs são partículas gráficas nanométricas, geralmente menores que 10 nanômetros, compostas principalmente por carbono hibridizado sp^2 funcionalizados por grupos polares como ácidos carboxílicos (-COOH) e hidroxilas (-OH), majoritariamente (SHABBIR *et al.*, 2023). Essa funcionalização característica confere aos PQCs a capacidade de interagirem com diferentes compostos presente ao ambiente imposto.

Por se tratar de um nanomaterial carbonáceo de baixo custo e fácil obtenção, uma alternativa economicamente viável para obtenção de PQCs é a utilização de corante natural como fonte de carbono (AMANCIO *et al.*, 2024). Assim, o corante do jenipapo (*Genipa americana*) se mostra uma excelente alternativa para obtenção desses PQCs fotoluminescentes. O corante azul desse fruto, a Genipa, é produto da reação de compostos iridóides com aminas primárias (BENTES & MERCADANTE, 2014). A Genipa possui em sua estrutura uma amina terciária, o que a torna uma excelente alternativa para obtenção de PQCs. A presença de grupos aminas poderá resultar na formação de PQCs com intensa absorção no visível e contribuir no processo de captação de luz solar (ROOJ & MANDAL, 2023). Além disso, quando combinado ao precursor da Perovskita de $MAPbI_3$, a presença de grupos aminas podem atuar como agentes nucleantes no processo de cristalização, potencializando a interação entre os grãos de perovskita de $MAPbI_3$ (GUO, Qiang *et al.*, 2019; HAN *et al.*, 2019; KIRBIYIK KURUKAVAK *et al.*, 2023; TANG *et al.*, 2021). Entre outros pontos positivos, esses PQC, ao serem incorporados ao filme de $MAPbI_3$ podem reagir como base de Lewis e coordenar-se com os Pb^{+2} descoordenados, limitando a degradação da $MAPbI_3$ (LEE *et al.*, 2017). Outra possibilidade é a formação de ligações de hidrogênio com o metilamônio sendo capaz de inibir a saída desse cátion, por volatilização, e manter a estrutura da $MAPbI_3$ organizada por mais tempo (KURUKAVAK *et al.*, 2023).

De face ao exposto, relatamos a obtenção de filmes de Perovskita de $MAPbI_3$ de alta qualidade e resistentes as condições ambientais, incorporando progressivos volumes de dispersão de PQC ao filme de $MAPbI_3$ por adução junto ao precursor iodeto de metilamônio (MAI). Estes filmes modificados e processados ao ar ambiente permitiram a fabricação de PSCs baseadas em perovskita de $MAPbI_3$ de eficiência aprimorada que supera o dispositivo de referência usando perovskita de $MAPbI_3$ pura. O dispositivo também mostra uma excelente estabilidade, chegando a manter mais de 50% de sua eficiência inicial após 672h de envelhecimento sob ação da atmosfera ambiente.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Energia Solar

2.1.1 Avanços na tecnologia solar

A energia solar é sem sombra de dúvida uma das fontes energética mais importante do planeta Terra. O Sol fornece anualmente para a atmosfera terrestre cerca de $1,5 \times 10^{18}$ kWh de energia, o que corresponde a 10 mil vezes o consumo mundial de energia neste período (RÜHLE *et al.*, 2010). Diante da abundância e do potencial da energia solar, diversos estudos convergem para a conclusão de que, antes de 2050, a eletricidade gerada a partir da conversão da energia solar se tornará a fonte dominante no mercado global de energia (SOLAR, 2024).

A quantidade de energia solar aproveitada anualmente no mundo vem crescendo a um ritmo acelerado, impulsionada pela crescente preocupação com as mudanças climáticas e a busca por fontes de energia renováveis e sustentáveis. De acordo com a Agência Internacional de Energia Renovável (IRENA - *International Renewable Energy Agency*), a capacidade instalada de energia solar fotovoltaica no mundo já supera o equivalente a 1 terawatts (TW), (IRENA, 2024). Os dez principais mercados do mundo contam com pelo menos 27 GW de capacidade instalada, como mostrado na Figura 1. O país líder em energia solar é a China, que além de somar mais de 600 GW em potência operacional, concentra a produção global de painéis solares e demais componentes da cadeia (SOLAR, 2024). O levantamento da Agência Internacional de Energia Renovável indica que mercado de energia solar no Brasil é um dos que mais tem crescido ultimamente. O país saltou da 12ª posição, ocupada em 2019, para a 6ª posição em 2023, atingindo a marca de 37,4 GW, superando a Austrália, Espanha, Itália e Coreia.

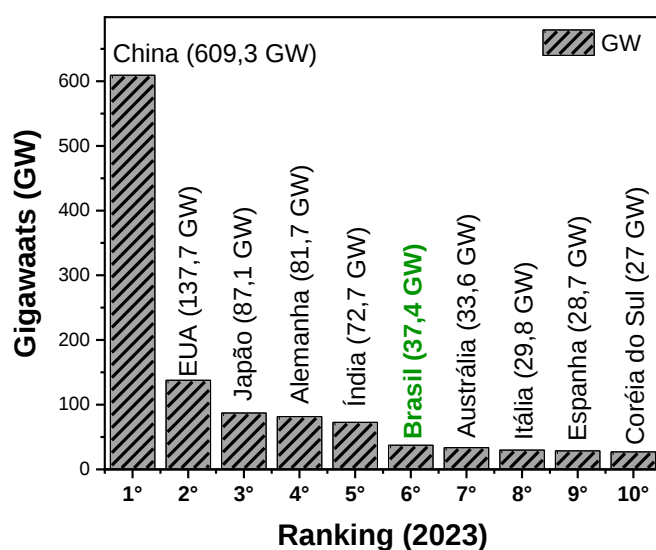


Figura 1. Capacidade de produção de energia solar no mundo.

Fonte: Dados: IRENA (2023)/Gráfico: autor.

Hoje, a capacidade de produção de energia solar no mundo já supera 1 terawatts (TW) de instalações fotovoltaicas cumulativas (IRENA, 2024). Para ter uma ideia da magnitude dessa quantidade, 1 TWh equivale a 1 bilhão de kWh, ou seja, o equivalente a energia consumida por cerca de 300 mil casas durante um ano. Essa capacidade representa aproximadamente 3,6% da geração global de eletricidade (IEA, 2024). Embora a energia solar ainda represente uma parcela relativamente pequena da geração global de eletricidade, seu potencial de crescimento é enorme. A IRENA estima que a capacidade instalada de energia solar fotovoltaica no mundo pode chegar a 1.800 GW até 2030, o que representaria 10% da geração global de eletricidade (IEA, 2024; IRENA, 2024).

2.1.2 Divisão das tecnologias fotovoltaicas

A tecnologia fotovoltaica está em constante evolução, com pesquisas buscando desenvolver materiais mais eficientes, menores custos e com menor impacto ambiental. A expectativa é que a energia solar fotovoltaica se torne cada vez mais competitiva e acessível, contribuindo significativamente para a diversificação da matriz energética global e a amenização das mudanças climáticas (IEA, 2024; IRENA, 2024).

No coração da tecnologia fotovoltaica residem as Células Solares, responsáveis pela conversão da luz em eletricidade. Diversas opções de materiais e estruturas compõem a rica tapeçaria das células, cada uma com suas características e particularidades. Com base nas informações e dados disponibilizados pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL

- *National Renewable Energy Laboratory*), organizamos em uma única imagem (Figura 2) as tecnologias fotovoltaicas atualmente estudas e acompanhadas pelo referido Laboratório. Atualmente, os desempenhos de cinco grandes grupos de células solares são acompanhados constantemente, são elas: células de multijunções, célula de silício cristalino, às de tecnologia de filmes finos, às fotovoltaicas emergentes, e tandems híbridos. A média de eficiência de conversão energética por grupo é de 34,42%, 25,29%, 20,93%, 19,93% e 29,25, respectivamente (NREL, 2024).

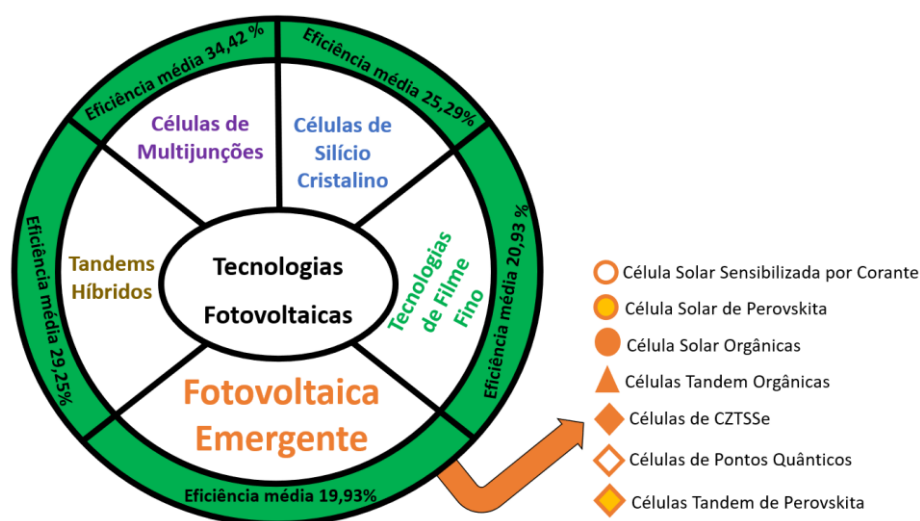


Figura 2. Distribuição dos grupos de tecnologia fotovoltaica na atualidade.

Fonte: Dados: NREL (2024)/Figura: autor.

A tecnologia do Silício é atualmente considerada a mais segura e comercialmente consolidada no mercado, dividindo-se em: células de silício monocristalino (mono-Si) e células de silício policristalino (poli-Si). As células de mono-Si possuem alta eficiência e custo mais elevado, enquanto que as poli-Si são de menor eficiência, porém com custo mais acessível. A eficiência de conversão energética para a tecnologia do silício atualmente ultrapassa os 26% (NREL, 2024).

As células de filmes finos, assim como às células emergentes, são tecnologias fotovoltaicas que estão atualmente em ascensão (NREL, 2024). No grupo das células de filmes finos destacam-se às células solares de CIGS (Cobre-Índio-Gálio-Selênio) e às Células de Telureto de Cadmio (CdTe). As células de CdTe detêm de baixo custo e alta eficiência, mas limitada por questões envolvendo a toxicidade do Cd (SCARPULLA *et al.*, 2023). Por sua vez, ao contrário das células feitas com silício, que são baseadas numa junção p-n de um mesmo material, células CIGS são feitas com várias camadas ultra finas de diferentes semicondutores, cada qual com diferentes gaps de energia (RAMANUJAM *et al.*, 2020). A diferença de eficiência

de conversão energética entre as células de CdTe e CIGS é de apenas 1%. Atualmente, a eficiência certificada dessas células alcançam 22,6 e 23,6%, respectivamente (NREL, 2024).

2.2 Células fotovoltaicas emergente

Para acompanhar a evolução dos dispositivos fotovoltaicos e suas eficiências o *NREL* disponibiliza um gráfico interativo acervando as mais altas eficiências de conversão para uma variedade de tecnologias fotovoltaicas desenvolvidas nos últimos 50 anos. Para esta revisão selecionamos quatro das sete células de tecnologia emergentes mais estudadas na atualidade. Os dados de eficiência das células, coletados do gráfico interativo, foram plotados no software Origin (Figura 3), onde é possível o acompanhar com mais clareza a evolução dessas células.

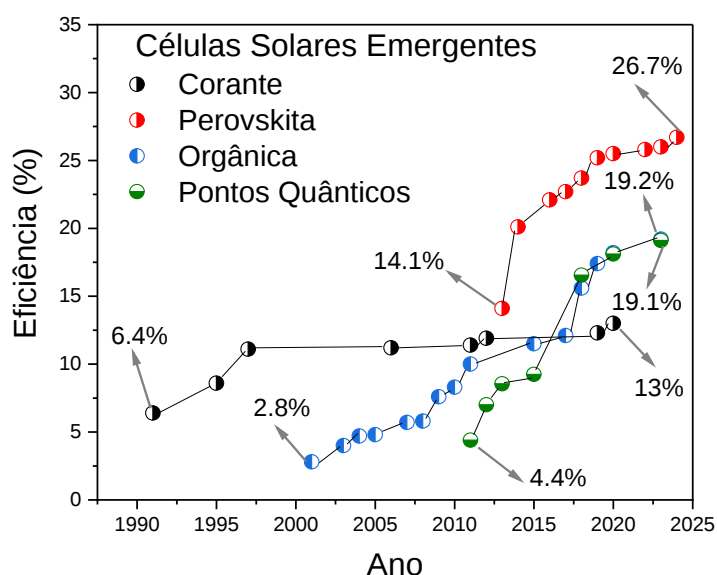


Figura 3. Eficiências certificadas pelo NREL para células de tecnologia emergente: Células Sensibilizada por Corante, Orgânica, Perovskita, e Pontos Quânticos de Semicondutores.

Fonte: autor.

Neste cenário (Figura 3), é notório que as células de Perovskita parecem ser, hoje, a tecnologia mais promissora entre a classe de dispositivos emergentes. Em 2023 sua eficiência de conversão energética alcançou os 26,1% em menos de uma década de estudo. Seu alto desempenho fotovoltaico deve-se principalmente as propriedades intrínsecas desse material, como: elevado coeficiente de absorção na região visível do espectro solar (DE WOLF *et al.*, 2014), *band gap* direto (devido ao alinhamento das bandas de valência e condução) e tunelável (em que elétrons podem escapar de regiões cercadas por barreiras de potencial, mesmo quando sua energia cinética é menor que a energia potencial da barreira), transporte ambipolar de carga (ETGAR *et al.*, 2012), alta mobilidade de elétrons e buracos comparados

com semicondutores orgânicos (PONSECA *et al.*, 2014), e comprimento de difusão longo (JIANG, Minlin *et al.*, 2015; STRANKS *et al.*, 2013).

Apesar do bom desempenho apresentado até aqui, as Perovskitas usadas para tais finalidade, normalmente as baseadas na combinação de um composto orgânico-inorgânico, são facilmente decompostas na presença de umidade e oxigênio, devido à presença do grupo higroscópico amina em sua estrutura molecular (ALSALLOUM *et al.*, 2020). Devido a esses e outros fatores, como a substituição do segundo cátion (Pb^{+2} por exemplo) em virtude de sua toxicidade (BRENES *et al.*, 2017), a preparação de filmes altamente homogêneo e tamanho de grãos controláveis (BURKITT *et al.*, 2018), as aplicações práticas desse composto ficam parcialmente comprometidas, parecendo ser esses um dos maiores desafios da comunidade científica atual, que pretendem combinar qualidade, elevada eficiência e baixo custo a um material altamente delicado a exposição ambiente.

As Células Orgânicas e as de Pontos Quânticos de Semicondutores alcançam o segundo lugar atualmente (Figura 3), desempenhando eficiências que chegam a 19,1 e 19,2%, respectivamente. As células de Pontos Quânticos (QDSC), em especial, tem atraído muito interesse em função, principalmente, de suas propriedades ópticas dependentes do tamanho das partículas, o que permite sintonizar a região de absorção desejada (VITORETI *et al.*, 2016).

Por definição, pontos quânticos de semicondutores são nanocristais de diâmetro variando entre 1 e 10 nm, e apresentam efeito de confinamento quântico, justificado pelo surgimento de níveis discretos de energia nas bandas de valência e condução do material, o que os caracterizam como materiais intermediários entre átomos, moléculas e um corpo massivo (LAN *et al.*, 2014). Além do mais, os pontos quânticos de semicondutores apresentam diversas propriedades que os diferenciam de outros semicondutores, entre as quais merecem destaque: fotoluminescência dependente do tamanho, ampla absorção de luz, alta intensidade de luminescência e boa estabilidade química (VITORETI *et al.*, 2016).

O rendimento quântico do PQs é potencializado fazendo crescer uma camada externa (matriz inorgânica) sobre os nanocristais, formando então o sistema caroço/casca (*core/shell*). O sistema *core/shell* utiliza dois semicondutores: o *core* (caroço) que fica no centro e é recoberto pelo outro semicondutor *shell* (casca). Tais sistemas são classificados em tipo I ou II. No tipo I, o semicondutor de maior zona proibida encontra-se na casca, já no caroço está presente o semicondutor de menor zona proibida (VASUDEVAN *et al.*, 2015).

Quanto a configuração do dispositivo a base desse nanomaterial de semicondutor, não diferem da configuração da célula de referência: a sensibilizada por corante. Aqui, o corante natural ou sintético é substituído pelos pontos quânticos de semicondutores, e o par redox I^-/I_3^- pelo par redox de polissulfeto S^{2-}/S_n^{2-} . Essa substituição do par redox iodeto/triiodeto pelo polissulfeto se deve pelo fato de que a maioria dos pontos quânticos de semicondutores sofrem fotodegradação na presença do par redox I^-/I_3^- . Em síntese, os PQs são altamente eficientes comparados aos corantes naturais. Apesar das vantagens como, confinamento quântico, estabilidade e emissão de múltiplos fótons, sua composição de natureza tóxica ao organismo termina freando o andamento das pesquisas (BECKER *et al.*, 2014; RAPHAEL, E. *et al.*, 2017).

A quarta colocada desse *ranking* (Figura 3) é a Célula Sensibilizada por Corante (do inglês: *DSSC – Dye Sensitized Solar Cell*). É visível que sua eficiência não acompanhou a grande expectativa gerada após seu primeiro registro em 1991 (O'REGAN & GRÄTZEL, 1991). O máximo de eficiência alcançado, até 2023, chega a 13%, um avanço bem abaixo do esperado tendo em vista o tempo recorrente do surgimento dessa tecnologia (NREL, 2024). Contudo, apesar dos baixos desempenhos comparados as células de mesma tecnologia, esse modelo de célula ainda é bastante estudado pois conserva características basilares, como o baixo custo e possibilidades de elevada eficiência de conversão energética.

2.3 Perovskita organometálica

2.3.1 Composição e estrutura da perovskita

O termo perovskita é usado para se referir a um grande grupo de compostos com uma estrutura cristalina que se assemelha à estrutura da perovskita mineral titanato de cálcio ($CaTiO_3$). Gustav Rose descreveu essa estrutura pela primeira vez em 1839, hoje algumas perovskita em específico, representam um grupo promissor para aplicações em dispositivos tecnológicos (GIORGI & YAMASHITA, 2015).

A fórmula geral que descreve a estrutura da Perovskita é a ABC_3 , em que A e B são cátions e C é um ânion, o qual geralmente é o íon óxido O^{2-} , ou íons haleto (Cl^- , Br^- , F^-). As posições A e B podem acomodar diversos elementos da tabela periódica, possibilitando a existências de um grande número de variações estruturais, como ilustrado na Figura 4, onde os elementos identificados em verde são alternativamente substituintes do cátion A; em roxo os substituintes do segundo cátion (B), e em amarelo os ânions (C) (PETROVIĆ *et al.*, 2015).

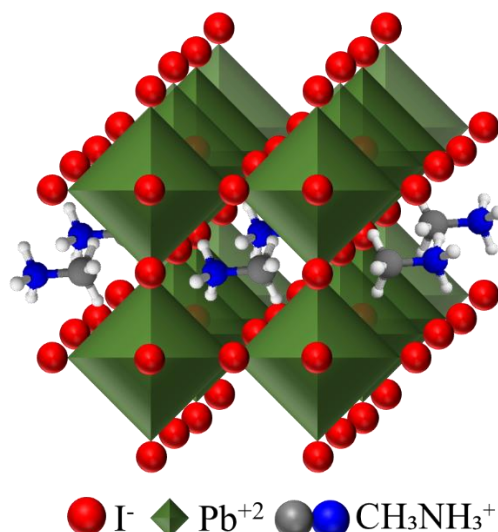


Figura 5. Estrutura da perovskita ABX_3 mostrando o sítio octaédrico BX_6 e o maior cátion A ocupando o sítio cúbico-octaédrico, conforme LI, Xiongjie *et al.*, 2023.

Fonte: autor.

Quando o termo é previsão da formação e estabilidade das estruturas de perovskita, o fator de tolerância (t) é o principal parâmetro que descreve tudo isso. Este fator é definido pela seguinte equação:

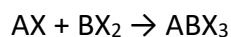
$$t = \frac{R_B}{\sqrt{2(R_A + R_X)}} + \frac{R_X}{R_X}$$

onde R_A , R_B e R_X são os raios iônicos dos cátions A e B e do ânion X, respectivamente.

Em outras palavras, o fator de tolerância é uma medida da compatibilidade geométrica entre esses íons na estrutura cristalina da perovskita. Valores típicos do fator de tolerância para uma estrutura de perovskita estável estão entre 0,8 e 1,0 (TRAVIS *et al.*, 2016). Se t está fora desse intervalo, a estrutura tende a ser menos estável ou a formar outras fases cristalinas. Para valores de t próximos a 1, a estrutura de perovskita cúbica perfeita existe em algumas circunstâncias. No entanto, outras formas estruturais de perovskita normalmente se desenvolvem ($0,75 < t < 1$). As especificidades dessas formas cristalinas impactam significativamente as características físicas das perovskitas. Especialmente as propriedades eletrônicas, magnéticas e dielétricas são críticas para muitas aplicações de perovskita (GOLDSCHMIDT, 1926; TRAVIS *et al.*, 2016).

2.3.2 Métodos de fabricação de filmes de Perovskita de MAPbI_3

Para as Perovskitas simples a maioria dos métodos de síntese dos filmes baseiam-se na combinação de um componente orgânico com um inorgânico, dando origem a um filme fino de Perovskita híbrida. A reação química de formação dos filmes de Perovskita híbrida pode ser representada da seguinte forma:



onde BX_2 ($B = \text{Pb, Sn}$; $X = \text{I, Br, Cl}$) e AX ($A = \text{MA (metilamônio), FA (formamidínio)}$; $X = \text{I, Br, Cl}$).

O grande interesse pelo material de perovskita e a exigência na qualidade dos filmes têm levado a exploração de inúmeras estratégias (técnicas) de síntese visando obter filmes de alta qualidade para a construção de dispositivos com desempenho aprimorado. Dentre as técnicas de combinação dos compostos precursores do material de perovskitas (síntese), destaca-se a deposição por *spin coating*, onde o método de combinação desses precursores é feito em etapas, normalmente em uma ou duas etapas (*One-step/Two-step*) (LUO, Zhao *et al.*, 2023). Vale ressaltar também que a técnica de deposição por *spin coating* tem possibilitado a ascensão de um dos métodos mais promissores para síntese de perovskita de alta qualidade, a engenharia de solvente/aditivo (ALSALLOUM *et al.*, 2020). Entre outras técnicas de destaque, estão: a deposição à vácuo (*Sputtering*), deposição por spray, evaporação térmica e deposição por Imersão (*Dipping*) (CHEN, Chang-Wen *et al.*, 2014; CHEN, Qi *et al.*, 2014; LIU, Xiangye *et al.*, 2015; RAPHAEL, Ellen; *et al.*, 2018).

Com base nas técnicas de síntese do material de perovskita, descrito no parágrafo anterior, buscamos na base de dados *Scopus* uma visão mais ampla sobre o quão essas técnicas são requeridas para o revestimento de qualidade do material de perovskita. Na Figura 6, estão disponíveis os resultados das buscas realizada, em maio de 2024, com a palavra-chave “*lead halide perovskite*” e a respectiva técnica utilizada (ex: *one-step spin coating*), filtrando as informações quanto a evolução do número de artigos no intervalo entre 2020 e 2024 e linguagem em inglês. Baseado nestes resultados, entre os 545 artigos encontrados, 55,96% dos trabalhos científicos, envolvendo a preparação de filmes de perovskita de haleto, utilizam a técnica de revestimento por *spin coating* para preparar filmes de perovskita de alta qualidade. 44,03% somam as demais técnicas de preparação de filmes de perovskita de haleto aqui investigadas.

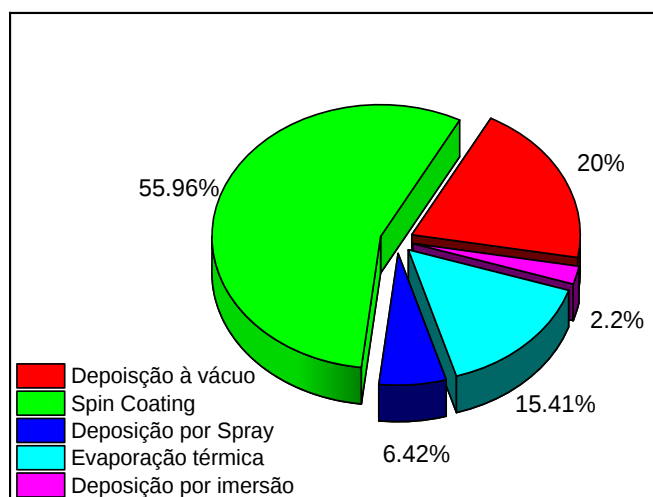


Figura 6. Percentual das técnicas de preparação de filmes de perovskita de haleto: resultado da busca realizado na base de dados *Scopus* utilizando a palavra-chave “*lead halide perovskite*” e a respectiva técnica de preparação dos filmes entre os anos de 2020 e 2024.

A técnica de revestimento de perovskita por *spin coating* é amplamente aceita e utilizada devido a várias razões que combinam praticidade, versatilidade, controle de processo e qualidade dos filmes resultantes. Em termos de custo *spin coating* é relativamente mais barata comparado a outras técnicas de deposição de filmes finos, como deposição por vapor, por exemplo. Além disso, entre essas e outras vantagens, é também uma técnica que permite reprodutibilidade e controle da espessura do filme por ajuste na velocidade de rotação (HERNÁNDEZ-GRANADOS *et al.*, 2019; IM *et al.*, 2011; PATIL *et al.*, 2003).

2.3.3 Células Solares de perovskitas

As células solares de perovskita foram relatadas pela primeira vez em 2009, por Kojima e Colaboradores, os quais relataram um PCE de 3,81% e 3,13% usando iodo (I) e bromo (Br) como haleto (KOJIMA *et al.*, 2009). Desde então, devido as qualidades intrínsecas das perovskita de haleto organometálica, como maiores propriedades de absorção óptica, mobilidade do portador e maior comprimento de difusão, esse material passou a despertar o interesse de muitos grupos de pesquisas que visavam/visam desenvolver células de alto desempenho e baixo custo (BHATTI *et al.*, 2023).

Com os avanços nas pesquisas, em 2015 às células de perovskitas já superavam a barreira dos 18% de eficiência (NREL, 2022). No ano seguinte, em 2016, mais um recorde havia sido alcançado, atingindo 22,1%, conforme certificação do Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL – do inglês: *National Renewable Energy Laboratory*). A última certificação,

realizada em 2024 pelo NREL, mostra que estas células já superam os 26% de eficiência, confirmando a potencialidade desse material fotoativo (NREL, 2024).

2.3.4 Configuração da célula

Em uma típica célula solar de perovskita a camada fotoativa é composta pelo material de Perovskita (YIN *et al.*, 2020). Essa camada é preparada sobre uma camada transportadora de elétrons (ETL, do inglês: *Electron Transport Layer*), normalmente o TiO_2 ou o polímero PCBM (versão solubilizada do buckminsterfullereno, C_{60}), depositado em um eletrodo condutor transparente, sendo FTO ou ITO. A camada de Perovskita é então revestida por uma camada transportadora de buracos (HTL, do inglês: *Hole Transport Layer*), normalmente o SPIRO-OMeTAD ou PEDOT:PSS dependendo da configuração da célula. O contato superior da célula é formado por um metal, podendo ser ouro (Au), prata (Ag) ou alumínio (Al), sendo o ouro o metal mais comum utilizado (NAMESPETRA *et al.*, 2016).

As células de perovskita podem ser preparadas seguindo duas configurações: a regular ou a invertida, como mostrado na Figura 7. Na configuração regular a camada de perovskita é preparada sobre a transportadora de elétrons (ETL). Por sua vez, na configuração invertida a camada de perovskita é preparada sobre a camada transportadora de buracos (HTL). Em resumo, o termo invertida faz referência a inversão dessas duas camadas. Normalmente opta-se pela configuração invertida quando a camada HTL é preparada com PEDOT:PSS em virtude de sua solubilidade em água (JENG *et al.*, 2013; RAPHAEL, Ellen; *et al.*, 2018).

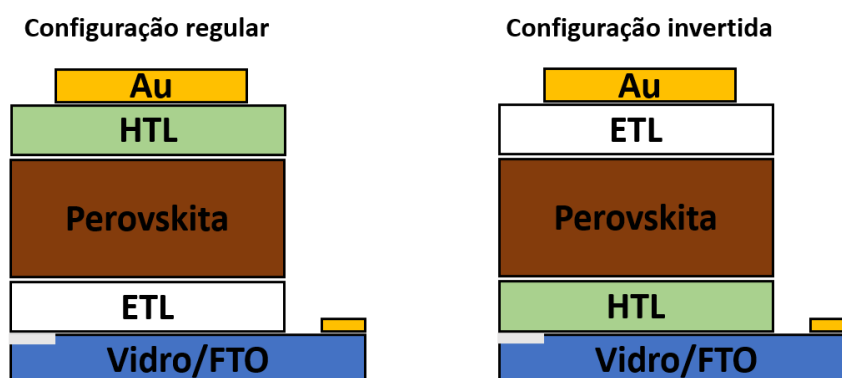


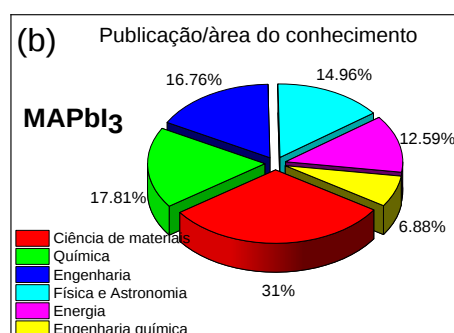
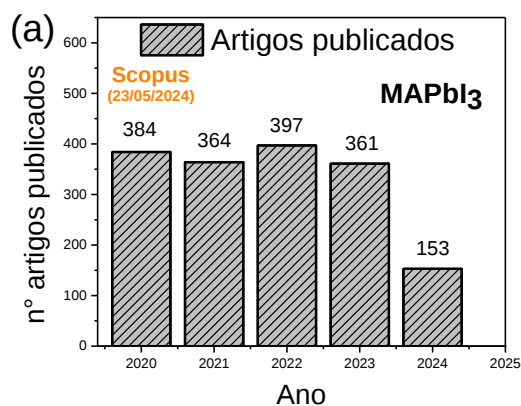
Figura 7. Projeção de células solares de perovskita híbrida na configuração regular e invertida.

Fonte: adaptado de RAPHAEL, *et al.*, 2018.

Na estrutura da perovskita (ABX_3) o cátion A desempenha uma das funções mais importante da rede cristalina da perovskita. É ele, precisamente, quem irá garantir a

estabilidade estrutural do cristal. Além disso, a escolha desse cátion pode influenciar diretamente nas propriedades ópticas e eletrônicas (ZHANG, Qing *et al.*, 2017). Diferentes cátions podem modificar a largura da banda proibida, a mobilidade dos portadores de carga e a eficiência de absorção da luz (VÁSQUEZ-MONTOYA *et al.*, 2021).

Realizamos uma busca simples na base de dados “Scopus” para compreendermos a dimensão do uso de dois cátions orgânicos mais utilizado em célula de perovskita organometálica, o Metilamônio (CH_3NH_3^+ , MA) e o Formamidínio ($\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$, FA). Na Figura 8 (a-d), estão disponíveis os resultados das buscas realizadas, em maio de 2024, com a palavra-chave “ MAPbI_3 Perovskite” e “ FAPbI_3 Perovskite” filtrando as informações quanto a aplicação (Solar Cell), intervalo (2020-2024), tipo de documento (artigos científicos) e linguagem (inglês). Baseado nestes resultados, é possível constatar um volume maior de publicações científicas utilizando o iodeto de metilamônio como cátion orgânico. Em média, de 2020 a 2023 foram publicados 376,5 artigos por ano, como mostrado na Figura 8a. Em 2024, até a presente data de busca, havia sido publicado 153 artigos científicos. Por sua vez, o formamidínio, apesar de apresentar volume de publicações bem menor (Figura 8c), comparado ao metilamônio, vem crescendo anualmente o número de publicações científicas que utilizam este cátion orgânico como precursor da perovskita. Além disso, nota-se que em 2023 o número de publicação mais que dobrou, saiu de 92 artigos científico em 2020 para 195 em 2023. Em 2024, até a presente data de busca, havia sido publicado 111 artigos científicos. Os resultados obtidos para as áreas do conhecimento onde estes materiais têm sido publicados com mais frequência mostrou que em média 31% dos trabalhos são publicados em revista como ciência de materiais.



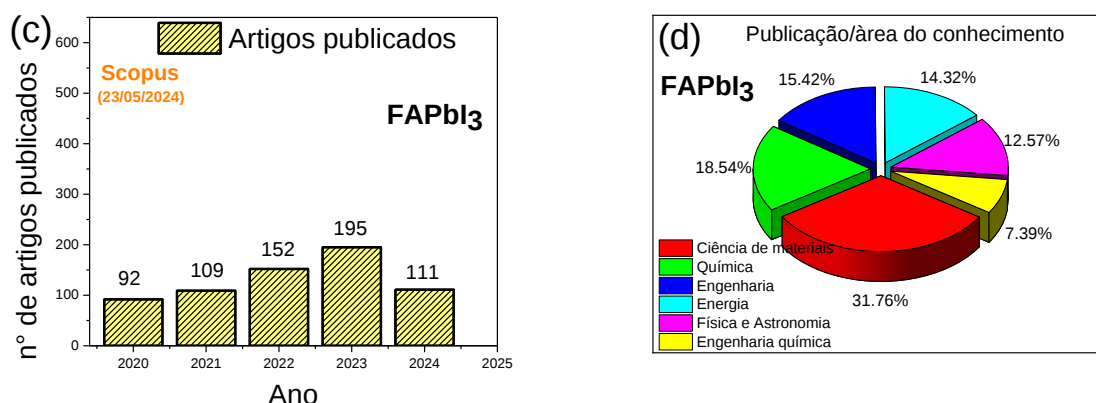


Figura 8: Resultado da busca realizado na base de dados Scopus utilizando a palavra-chave MAPbI₃ Perovskite e FAPbI₃ Perovskite: (a) evolução do número de publicações (artigos) entre os anos de 2020 e 2024 para células de perovskita de MAPbI₃, (b) percentual de publicações para cada área do conhecimento, (c) evolução do número de publicações (artigos) entre os anos de 2020 e 2024 para células de perovskita de FAPbI₃, (d) percentual de publicações para cada área do conhecimento.

Apesar de ainda está abaixo em número de publicações, foi mostrado que às perovskitas de iodeto de chumbo e formamidínio são mais estáveis termicamente e mais resistentes à umidade comparadas às baseadas em metilamônio (FRANCISCO-LÓPEZ *et al.*, 2020). Outro ponto positivo desse cátion, é que células solares baseadas em formamidínio geralmente têm uma melhor eficiência de conversão de energia, devido à sua melhor absorção de luz no espectro visível e menor perda de recombinação de portadores de carga (ZHANG, Huidong *et al.*, 2024). Apesar das vantagens do formamidínio, o metilamônio continua a ser amplamente utilizado em células solares de perovskita por vários motivos, entre eles a facilidade de sintetizar e processar. As técnicas de fabricação desenvolvidas para perovskitas de metilamônio são bem estabelecidas e podem ser mais simples e de menores custos, facilitando a produção em larga escala.

2.3.5 Desafios com a MAPbI₃

As células solares de perovskita têm mostrado um enorme potencial devido à sua alta eficiência de conversão de energia e baixo custo de produção. No entanto, ainda enfrentam vários desafios que precisam ser superados antes que possam ser amplamente adotadas comercialmente. Entre os desafios enfrentados atualmente estão a questão da toxicidade do chumbo, estabilidade do material fotoativo e a camada superior da célula, que necessariamente precisa ser metalizada com metais raros, como ouro (Au) por exemplo, para formação do contato elétrico (KHATOON *et al.*, 2023; KUNDU, Soumya & KELLY, 2020; ZHUANG *et al.*, 2023). Outros materiais mais baratos e alternativos vêm sendo

constantemente investigados, no entanto, níveis energéticos não adequado, incompatibilidade de solvente, entre outros os tornam ineficiente algumas aplicações (KHATOON *et al.*, 2023).

A instabilidade da perovskita perante as condições ambientais é sem sobra de dúvida um dos fatores que mais limita o avanço dessa tecnologia emergente. A degradação das células solares de perovskita pode ocorrer devido a vários fatores ambientais e operacionais, incluindo exposição à umidade, oxigênio, luz, calor, e interações químicas com materiais de contato (ZHUANG *et al.*, 2023).

Em temperaturas elevadas o cátion metilamônio (CH_3NH_3^+) pode volatilizar, levando à perda de integridade estrutural da perovskita. A volatilização do metilamônio reduz a quantidade de cátion necessário para manter a estrutura cristalina estável (KUNDU, Soumya & KELLY, 2020). Entre outras rotas de degradação pelo estresse térmico, o cátion metilamônio pode decompor-se em amônia (NH_3) e metano (CH_4), resultando na desestabilização do composto MAPbI_3 (ABDELMAGEED *et al.*, 2018). Além disso, em altas temperaturas, a migração de íons, especialmente íons iodeto (I^-) e íons de chumbo (Pb^{2+}), pode aumentar. Esta migração iônica pode causar a formação de defeitos e a degradação da rede cristalina o que leva consequentemente a degradação (FUTSCHER *et al.*, 2019). Os efeitos causados pelo estresse térmico estão ilustramos na Figura 9.

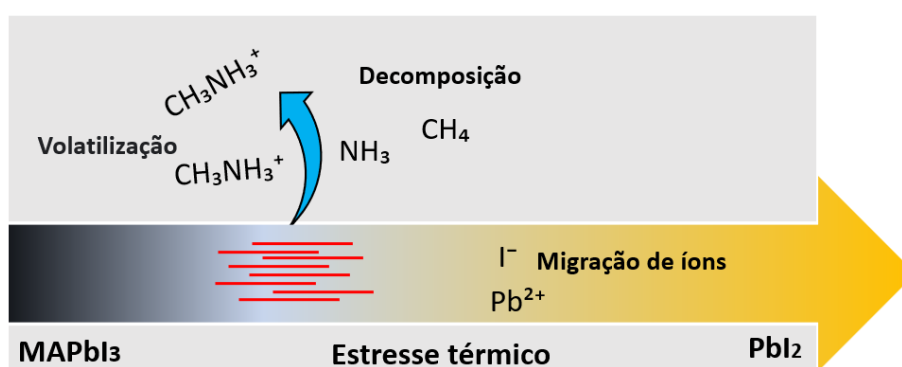


Figura 9. Representação das causas do efeito do estresse térmico na degradação da perovskita de MAPbI_3 .
Fonte: autor.

Entre outras vias de degradação da perovskita de MAPbI_3 , está bem documentado que o O_2 desempenha um papel crucial na degradação induzida pela luz. A luz excita os elétrons e facilita a transferência de carga, permitindo a ação do O_2 (ARISTIDOU *et al.*, 2015). O oxigênio pode reagir com os íons iodeto (I^-) presentes na estrutura da perovskita, oxidando-os para formar iodo molecular (I_2) (GODDING *et al.*, 2019). A formação de I_2 não apenas remove íons

iodeto essenciais para a estrutura da perovskita, mas também resulta em produtos que podem ser voláteis e facilmente perdidos do material. Além disso, a presença de oxigênio e luz pode levar à formação de espécies reativas de oxigênio, como o superóxido (O_2^-), que podem reagir com os componentes da perovskita, causando danos à estrutura cristalina e decomposição do material orgânico (ARISTIDOU *et al.*, 2017). No geral, a perda da integridade da estrutura cristalina reduz a eficiência do transporte de portadores de carga (elétrons e buracos), aumentando a recombinação de portadores e diminuindo a eficiência da célula solar (LANG *et al.*, 2018). Os efeitos causados pela ação do oxigênio estão ilustrados na Figura 10.

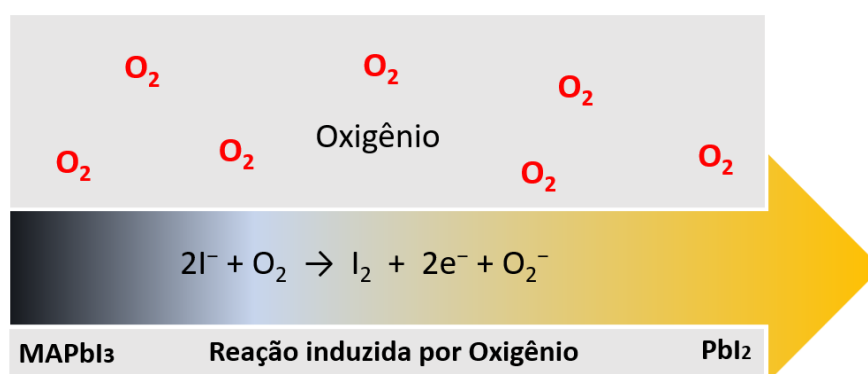


Figura 10. Degradação por ação do Oxigênio.

Fonte: próprio autor.

O terceiro e último fator discutido aqui é a degradação induzida pela água, representada na Figura 11. A degradação das perovskitas de iodeto chumbo e metilamônio ($MAPbI_3$) na presença de umidade é um problema significativo que limita a estabilidade e a durabilidade desses materiais para aplicações em células solares. A água pode levar à formação de fases hidratadas da perovskita, como $(CH_3NH_3)PbI_3 \cdot H_2O$, que são estruturalmente diferentes da perovskita $MAPbI_3$. Estas fases hidratadas são menos estáveis e têm propriedades elétricas e ópticas inferiores (FROST *et al.*, 2014). O ponto positivo até esse estágio é que a fase hidratada é considerada reversível e pode ser reconvertido em $MAPbI_3$ novamente através do processo de desidratação (WANG, Qi *et al.*, 2017). Por outro lado, na reação irreversível, a água reage diretamente com a perovskita $MAPbI_3$, resultando na formação de iodeto de chumbo (PbI_2), metilamônio (CH_3NH_2) e ácido iodídrico (HI), que na presença de oxigênio reage para formar I_2 e H_2 , levando a perda completa de suas propriedades fotoativa (KIRBIYIK *et al.*, 2020).

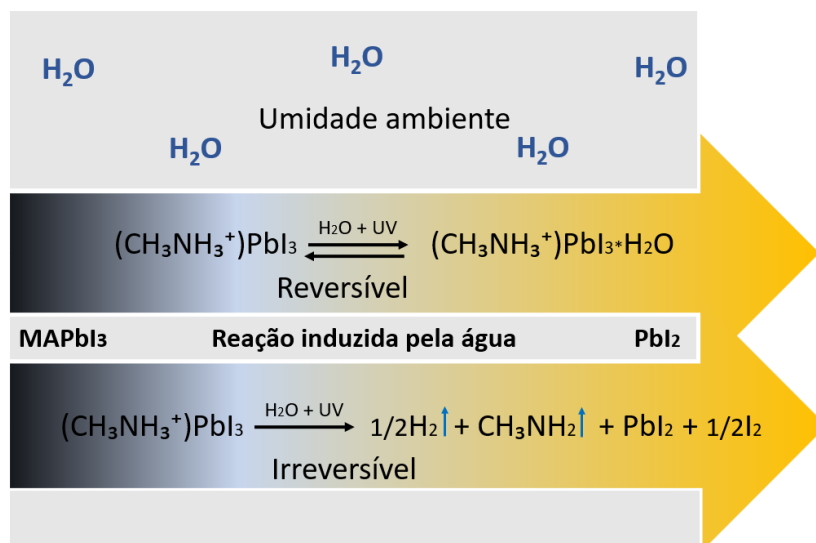


Figura 11. Degradação induzida pela água: reação reversível e irreversível da perovskita de MAPbI₃.
Fonte: Próprio autor.

2.3.6 Estratégia para evitar degradação

Para entendermos a dimensão dos desafios é preciso ter ciência do que estamos enfrentando. Atualmente, as reações de degradação da perovskita são enquadradas em duas categorias: a primeira nas reações com espécies do ambiente, incluindo água, oxigênio e luz; a segunda com outros materiais que compõe o próprio dispositivo, incluindo a camada transportadora de elétrons (ETL), a transportadora de buracos (HTL), além dos eletrodos metálicos e modificadores alternativos (CHEN, Yonghui *et al.*, 2021; SALIM *et al.*, 2021; XIE *et al.*, 2019; YANG, Jinli *et al.*, 2015; ZHENG, Haiying *et al.*, 2019).

Assim, para suprimir as reações de degradação das perovskitas, é necessário reduzir a reatividade das perovskitas por meio de aditivos dopantes ou modificações composicionais. Vários aditivos demonstraram alterar as propriedades físicas e/ou químicas das perovskitas de haleto metálicos e, assim, melhorar a estabilidade dos materiais frente as condições ambientais (ZHANG, Fei & ZHU, 2020). Bi e colaboradores (2016) mostrou que o aditivo 1,1,1-trifluoro-etilamônio (FEAI), introduzido à perovskita de MAPbI₃, foi capaz de reduzir as reações de degradação induzidas pela umidade, devido a resistência do grupo terminal CF₃ hidrofóbico na superfície da perovskita que resiste à invasão da umidade (BI *et al.*, 2016). Zhao *et al.* empregaram andaimes higroscópicos de polietilenoglicol (PEG) para fabricar filmes de perovskita estáveis à umidade. As moléculas de PEG onipresentes podem absorver H₂O eficientemente e, com isso, evitar a degradação da MAPbI₃ por ação da água ambiente (ZHAO,

Yicheng *et al.*, 2016). Foi também mostrado que o aditivo etil 2-cianoacrilato (E2CA) pode polimerizar espontaneamente em um polímero compacto quando exposto à umidade e, assim, bloquear os canais de penetração de umidade devido à sua natureza hidrofóbica (LI, Xiaodong *et al.*, 2019). Além desses, o poli(4-vinilpiridina) (PVP), poli(óxido de etileno) (PEO) e triacrilato de trimetilolpropano (TMTA) também mostraram ser eficaz em reduzir às reações da perovskita com a água ambiente (DA SILVA *et al.*, 2020; DAI *et al.*, 2022; LI, Xiaodong *et al.*, 2018).

Além das reações promovidas pelos agentes presente ao ar livre (ambientais) como, umidade, oxigênio e luz, a migração de íons é precisamente uma das causas intrínseca que mais prejudica a estabilidade da perovskita de MAPbI_3 (AZPIROZ *et al.*, 2015; SHAO *et al.*, 2016). Entretanto, a migração de íons pode ser inibida eficientemente por alguns aditivos com grupos funcionais característico (SHAO *et al.*, 2016; WANG, Rui *et al.*, 2019). WANG e colaboradores (2019) mostrou que a cafeína com dois grupos carboxila conjugados interage fortemente com íons Pb^{2+} e I^- suprimindo a migração desses íons e, portanto, garantido a estabilidade das células de perovskita de MAPbI_3 por mais tempo (WANG, Rui *et al.*, 2019). Além da cafeína, foi mostrado por Li e colaboradores que o aditivo multifuncional de pentaacrilato de dipentaeritritol (DPPA) pode impedir os movimentos de I^- devido aos efeitos sinérgicos de seus grupos funcionais. Os grupos $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ no DPPA passivam os contornos de grãos e bloqueiam os canais de migração de íons, enquanto que os grupos $-\text{OH}$ no DPPA podem se ligar a I^- na perovskita por meio da interação de ligação de hidrogênio, imobilizando quimicamente esses I^- migrados (LI, Xiaodong *et al.*, 2021). Outros polímeros que desempenha eficientemente essa função de bloquear a movimentação dos íons é o poliestireno (PS) e o PCBM, esses podem obstruir as migrações de íons através dos contornos de grãos (MA, Yuhui *et al.*, 2021; PARK *et al.*, 2017).

2.4 Pontos Quântico de Carbono (PQCs)

2.4.1 Surgimento

Os PQCs foram descobertas acidentalmente em 2004 (XU *et al.*, 2004). Atualmente, essa partícula nanométrica baseada em carbono amorfo é considerada um novo tipo de nanomaterial de carbono, e compõe um grupo de grande relevância na ciência dos materiais, do qual fazem parte os fulerenos, o nanotubo de carbono (NTC), e o grafeno, atualmente

classificados como nanomaterial de extrema importância dentro da nanociência (HIRSCH, 2010). A evolução dos nanomateriais de carbono está ilustrada na Figura 12.

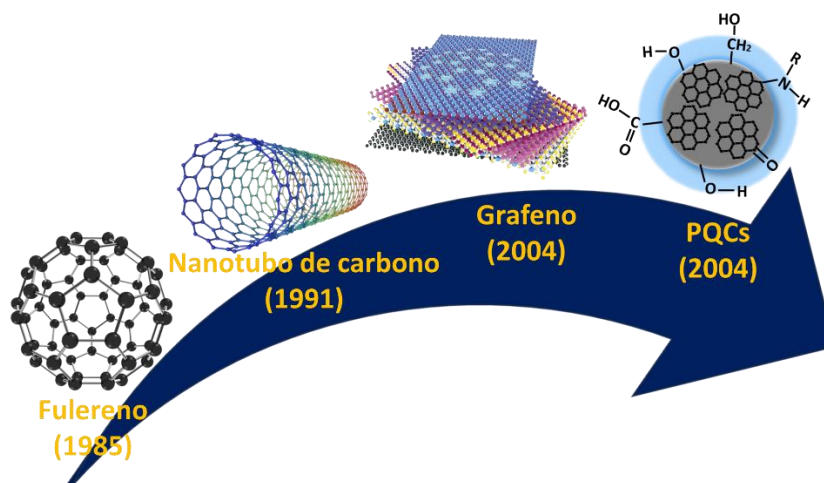


Figura 12. Grupos dos nanomateriais de carbono e os respectivos anos de suas descobertas, conforme HIRSCH (2010).

Fonte: autor.

A princípio, os nanomateriais conhecidos como “Pontos Quânticos” (Quantum Dots) tratavam-se apenas de nanopartículas cristalinas semicondutoras, de natureza inorgânica. Entretanto, atualmente sabe-se que quantum se refere à noção de unidades diminutas e discretas de quaisquer propriedades físicas. O termo origina-se, portanto, do fato de que as propriedades ópticas dos “dots” são ditadas pelas leis da mecânica quântica (ROSENTHAL *et al.*, 2011).

Após o início dos estudos sobre os PQC's importantes trabalhos pioneiros associaram o termo às nanopartículas de carbono, popularizando a nomenclaturas utilizadas até a atualidade, como pontos de carbono (do inglês: *Carbon Dots*) (YU *et al.*, 2012), e pontos quânticos de carbono (do inglês: *Carbon Quantum Dots*), em importantes revisões posteriores de grande impacto (WANG, Yang *et al.*, 2025). Todavia, para uma visão mais amplas desses termos, realizamos um levantamento sobre a nomenclatura mais comumente utilizado em pesquisas científicas para esse alótropo do carbono. O levantamento foi realizado em duas plataformas de busca “Scopus e periódicos CAPES”, filtrando por trabalhos publicados nos últimos 5 anos. As palavras chaves utilizadas foram “*Carbon Dots*”, “*Carbon Nanodots*” e “*Carbon Quantum Dots*” (Figura 13). O número de artigos publicados contendo o termo “*Carbon Dots*” e “*Carbon Quantum Dots*” são disparadamente os mais utilizados. O que se observa também é seu crescente número de publicação aumentando anualmente.

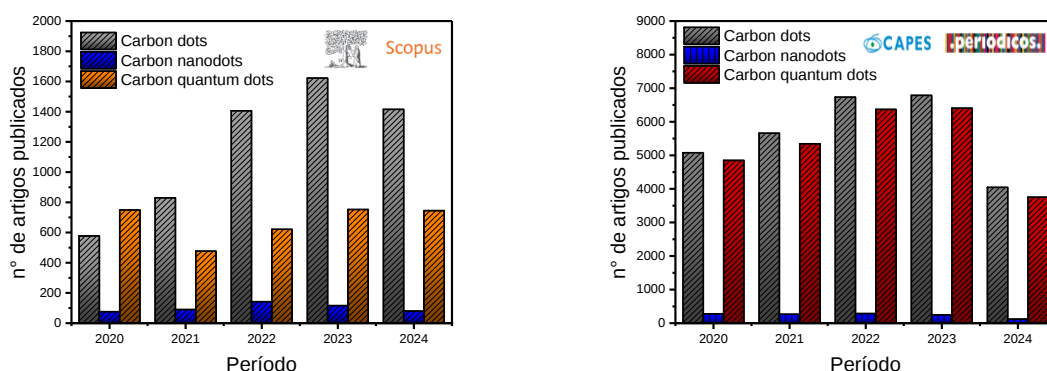


Figura 13. Levantamento realizado na base de dados “Scopus e periódico CAPES” sobre a nomenclatura do mais recente alótropo do carbono.

Daqui em diante, faremos referência a Pontos Quânticos de Carbono para referir-se a esse alótropo. Sobre as características de um PQC, pode ser expressa como sendo a de um nanomaterial fotoluminescente com estrutura predominantemente gráfica, compostos por um núcleo rico em carbonos sp^2 e uma superfície funcionalizada com diversos grupos polares, como hidroxilas, carbonilas e aminas. O tamanho nanométrico e a presença desses grupos funcionais conferem aos PQCs propriedades ópticas e eletrônicas únicas, sendo a fotoluminescência um fenômeno marcante para esse alótropo (ROSS *et al.*, 2020). A versatilidade da funcionalização permite ajustar as propriedades dos PQCs para diversas aplicações, como bioimagem, sensores e dispositivos optoeletrônicos (ARMANO *et al.*, 2020; GUO, Qiang *et al.*, 2018; HEMMATI *et al.*, 2023; WANG, Boyang & LU, 2022).

Nesses PQCs, os grupos funcionais presentes formam uma região amorfa gerando o chamado estados de superfície, que se caracteriza pela geração de armadilhas, ou poços quânticos para elétrons. Dessa forma, quando analisados por espectroscopia no UV-vis (Figura 14) tem-se então uma banda de absorção associado ao núcleo gráfico ($C=C$), referente as transições $\pi-\pi^*$ em torno de 250 nm, e uma banda de absorção associada aos grupos funcionais ligados a nanopartícula ($C=O$), referente a transições eletrônica $n-\pi^*$, na região de 300 nm (YU *et al.*, 2012).

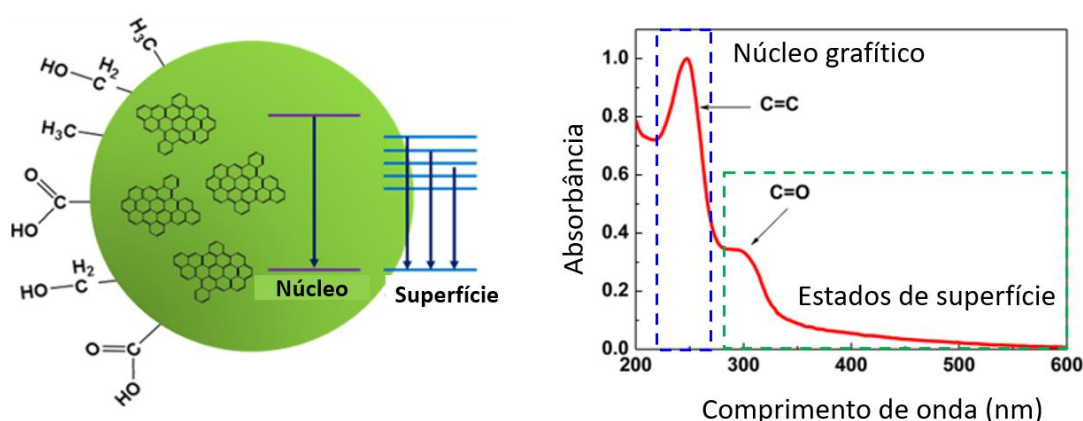


Figura 14. Modelo de uma nanopartícula gráfrica (esquerda) e espectro de absorção característico no UV-vis (direita).

Fonte: adaptado de YU, Pyng et al., (2012).

Como observado na Figura 14, o espectro característico dos PQC's possui duas bandas, uma referente as transições $\pi-\pi^*$ (C=C) em torno de 250 nm, e outra referente as transições eletrônicas $n-\pi^*$ (C=O). O chamado de atenção para esse espectro é que devido aos estados de superfície da nanopartícula a banda de absorção se estende para comprimentos de ondas mais longo (YU *et al.*, 2012). Uma outra informação muito interessante descrita por YU e colaboradores (2012) nesse trabalho, e que desencadeou vários outros, foi que o transiente de emissão resolvido no tempo apresentou um decaimento multiexponencial dependente da temperatura, indicando uma multiplicidade de cromóforos emitindo em um único sistema (YU *et al.*, 2012).

Para apoiar as informações a respeito da multiplicidade de cromóforos em uma dispersão de PQC's, obtidos por processos hidrotérmico ou solvatotérmico, DING e colaboradores (2016) obtiveram pontos de carbono por rota hidrotermal utilizando como precursores a ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) e 1,6-diaminohexano ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$) e separaram esses pontos de carbono com diferentes polaridades utilizando coluna de sílica. O processo de síntese e separação das amostras, bem como as amostras sob luz UV de 365 nm, e os espectros de emissão correspondentes são mostrados na Figura 15.

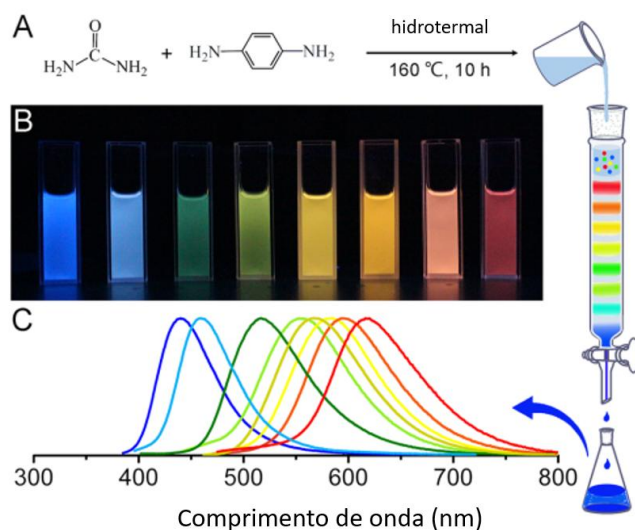


Figura 15. (A) Síntese e separação (B) Amostras de PQC's sob luz UV de 365 nm. (C) Espectros de emissão correspondentes das amostras.

Fonte: DING *et al.*, (2016).

Nesse trabalho, DING e colaboradores (2012) conseguiram separar oito amostras com características distintas de fluorescência, como observado na Figura 15, exibindo um gradiente de cores sob uma luz UV de comprimento de onda único. Dessas oito, quatro amostras foram selecionadas e caracterizadas utilizando espectroscopia no UV-vis e fotoluminescência, mostrado na Figura 16, rotulado por A, B, C e D.

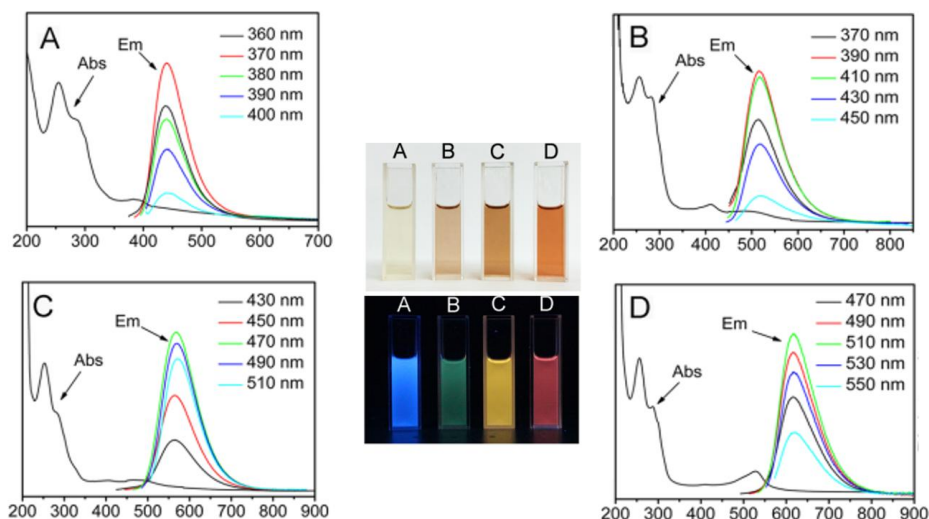


Figura 16. No centro da imagem têm-se as dispersões de PQC's em solução aquosa sob a luz do dia (em cima) e luz UV (abaixo). Os quatro gráficos mostram suas curvas de absorção e seus espectros de emissão fotoluminescente sob excitação com luz de diferentes comprimentos de ondas.

Fonte: adaptado de DING *et al.*, (2016).

Em síntese, as observações feitas por DING *et al.*, 2016 após análise por UV-vis foram referentes a constatação de bandas de absorção em regiões distintas do espectro, em 383 (A),

410 (B), 488 (C) e 528 nm (D), indicando que essas amostras possuíam diferentes estados de superfície. Além do mais, os picos de emissão não mudaram quando diferentes comprimentos de onda de excitação foram aplicados, confirmando a uniformidade das amostras em termos de suas características ópticas, ou seja, os PQC's em cada amostra tinham estruturas de absorção e centros luminescentes idênticos.

Por um determinado período vários relatórios atribuíram o deslocamento da emissão para o vermelho a efeitos relacionados ao tamanho da nanopartícula, assim como é para os pontos quânticos de semicondutores (*quantum dots*); no entanto, sabe-se que o núcleo grafítico não emite, se assim fosse as nanopartículas gráficas obtidas por processo *top-down* também emitiriam e não precisariam ser funcionalizadas (CHHABRA *et al.*, 2018). Com isso, admite-se que as propriedades de emissão de uma dispersão de PQC's são exclusivamente controladas pelos estados de superfície da nanopartícula gráfica, que por sua vez são dependentes dos diferentes graus de oxidação da nanopartícula, determinada basicamente pela quantidade de oxigênio presente (DING *et al.*, 2016; JIANG, Kai *et al.*, 2015).

A Figura 17 ilustra um modelo que mostra como os diferentes graus de oxidação afetam o *gap* de energia nos intervalos de bandas entre os orbitais *HOMO-LUMO* das amostras. Em teoria, os defeitos de superfície, caracterizado pelos graus de oxidação, servem como centros de captura para éxcitons, dando origem à fluorescência relacionada ao estado da superfície, de modo que um maior grau de oxidação na superfície implica em mais defeitos superficiais (DING *et al.*, 2016; LU, Siyu *et al.*, 2014; WANG, Lei *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2013).

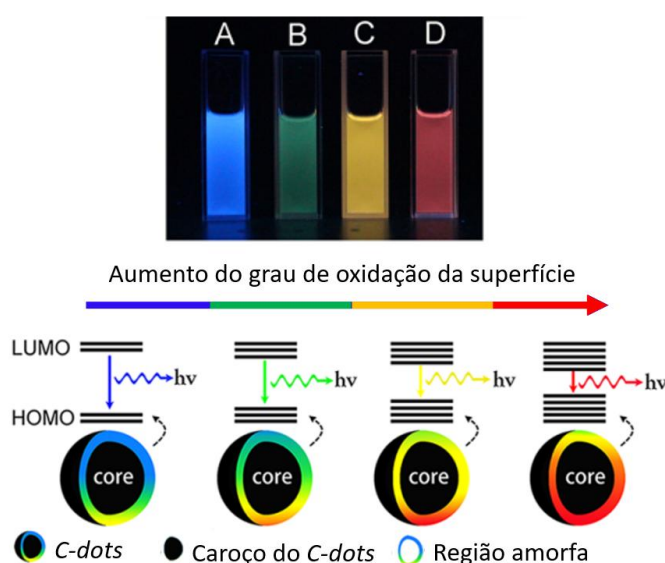


Figura 17. Modelo para emissão dos C-dots sintonizável com diferentes graus de oxidação.

Fonte: adaptado de DING *et al.*, (2016).

Conforme relatado no parágrafo anterior e observado na Figura 17, o intervalo de banda, entre o orbital molecular ocupado mais alto (*HOMO*) e o orbital molecular desocupado mais baixo (*LUMO*), é reduzido à medida que um número crescente de átomos de oxigênio se junta à estrutura; ou seja, um desvio fotoluminescente para o vermelho surge como resultado do aumento do grau de oxidação da superfície (DING *et al.*, 2016; HU *et al.*, 2015). Para dar suporte ainda mais a essa afirmação, DING *et al.*, (2016) analisou o comportamento fotoluminescente variando o pH da amostra “D” (Figura 17); e observou que a emissão do *C-dots* no vermelho decaiu em ambientes ácidos e básicos, e o pico de emissão mudava para o vermelho à medida que o valor do pH diminuía. Os resultados obtidos foram atribuídos a mudanças na carga de superfície induzida por protonação-desprotonação.

Diante as propriedades únicas dos *C-dots*, incluindo alta condutividade, alta absorção de luz e alta estabilidade térmica (RIMAL *et al.*, 2020), esses nanopontos de carbono tem se tornado materiais bastante promissores para serem usados em células solares sensibilizadas por corante (DSSCs), podendo ser usados como uma alternativa aos corantes sensibilizadores tradicionais devido às suas propriedades únicas. Além disso, os *C-dots* podem ser produzidos a partir de materiais abundantes e facilmente disponíveis, tornando-os uma opção mais econômica e sustentável para as DSSCs. Não somente isso, a capacidade dos nanopontos de carbono de emitir luz pode ajudar a melhorar a eficiência da célula solar, aumentando a quantidade de luz capturada e convertida em eletricidade.

2.4.2 Campo de aplicação dos PQCs

Devido suas propriedades únicas como, biocompatibilidade, alta solubilidade em água e estabilidade química, os PQC's têm uma ampla gama de aplicações em diversas áreas (PANERU *et al.*, 2024). Para mostrar isso, realizamos uma busca na base de dados *Scopus* enfatizando as mais diversas áreas de aplicação como, bioimagem, entrega de fármacos, sensores, energia (célula solares), catálise e material de luminescência (LEDs). A busca foi realizada buscando por palavras chaves como, “*carbon nanodots*” e a respectiva aplicação (por exemplo: *solar cell*). Como observado na **Figura 18**, todas as buscas correspondem a um determinado volume de publicação. O campo de maior aplicação, como um volume maior de aplicação desses nanomaterial foi para.

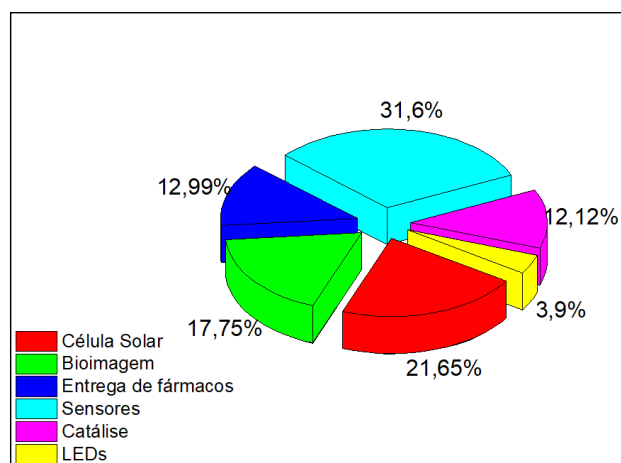


Figura 18. Levantamento sobre as áreas de aplicação dos CQDs.

2.5 Desempenho fotoeletroquímico das células

2.5.1 Mecanismo de funcionamento

O princípio básico de funcionamento de uma célula solar de perovskita pode ser explicado conforme o diagrama da Figura 19. Quando o absorvedor de perovskita é submetido ao estímulo solar, ele insere um elétron e um buraco em materiais de transporte de portadores tipo-n e tipo-p para gerar portadores de carga livre. Os elétrons gerados alcançarão o cátodo após passar pelo filme mesoporoso e pelo circuito externo. A restauração da perovskita oxidada é dada pela camada condensada do material de transporte de furos, a *HTL*. Consequentemente, a vacância gerada na *HTL* se difunde em direção ao contra-eletrodo, onde recombina-se com o elétron fotogerado (AMEEN *et al.*, 2018; BURSCHKA *et al.*, 2013). Os níveis de energia e o processo de transferência de carga das células solares de perovskita são mostrados na Figura 19.

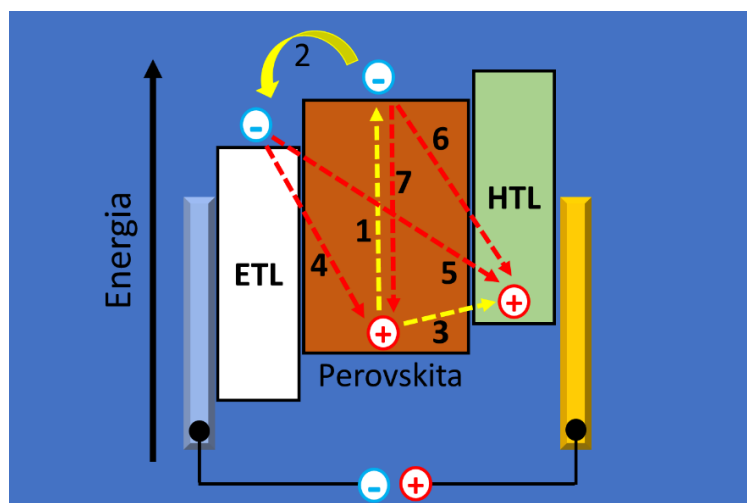


Figura 19. Ilustração esquemática de níveis de energia e processos de transferência de carga em PSCs.
Fonte: adaptado de AMEEN, *et al.*, 2018.

Os processos de transferências de carga estão destacados em ordem numérica, conforme descrito por AMEEN, et al., (2018); seguindo a sequência 1, 2 e 3 para os processos desejados (setas de cor verde), e 4, 5, 6 e 7 para os processos indesejados (setas de cor vermelha), destacando os processos de perda de eficiência de fotoconversão por conta dos processos de recombinações de carga (AMEEN *et al.*, 2018).

Como observado na Figura 19, o processo 6 e 7 representa a recombinação direta do elétron foto gerado, refletida pelo tempo de vida do elétron no estado excitado (τ_e). A recombinação de elétrons injetados no TiO_2 com a perovskita oxidada é representado pelo processo 4. A quarta possibilidade de recombinação do elétron foto gerado é representado no diagrama pelo processo 5 em que o elétron foto gerado, e agora presente na camada mesoporosa de TiO_2 , recombina-se com a lacuna deixada. Em síntese, por conta da competitividade dos processos de geração e transferência de carga, as recombinações são as principais causas que levam a diminuição da eficiência de fotoconversão da célula (AMEEN *et al.*, 2018).

2.5.2 Técnicas de caracterização da célula

Curva corrente *versus* potencial (I-V)

Uma célula solar gera corrente a partir do momento em que Luz é incidida sobre ela. A corrente de saída depende fortemente do potencial da célula, bem como da intensidade da luz incidente (RIBEIRO *et al.*, 2016). O método mais utilizado na caracterização de uma célula fotovoltaica, é a curva de densidade de corrente em função do potencial (I-V) que normalmente, em laboratório, é realizada com auxílio de um simulador solar calibrado nas condições padrão de incidência luminosa (AM 1,5 com intensidade de 100 mW cm^{-2}) em conjunto com outros aparelhos de medição, obtendo como resposta uma curva como mostrada na Figura 20, onde são destacando os principais parâmetros extraído da curva, como corrente de curto-circuito (I_{CC}), potência máxima ($P_{m\acute{a}x}$), tensão de circuito-aberto (V_{CA}), e os pontos indicando os valores de corrente e tensão em potencial máximo (I_{MP} e V_{MP}) (GAMRY, 2024).

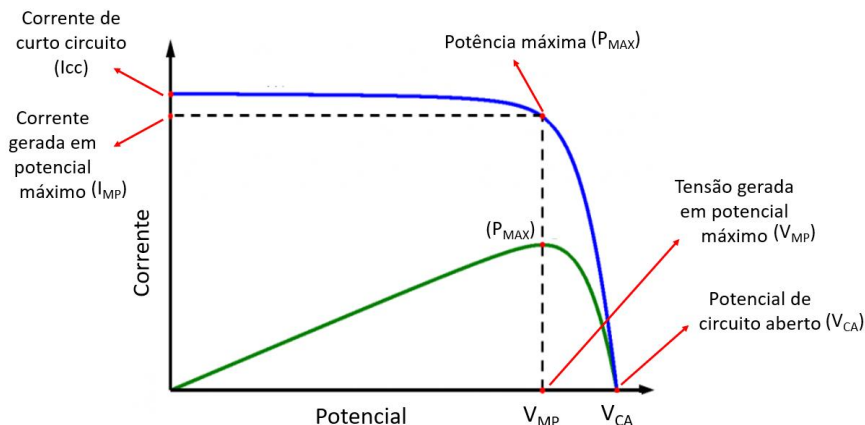


Figura 20. Curva de corrente vs tensão (I-V) e curva de potência máxima de uma célula solar.

Fonte: adaptado de GRAMY (2023).

As grandezas medidas diretamente são a corrente de curto-circuito (I_{cc}) e a voltagem de circuito aberto V_{CA} ou V_{OC} (do inglês: *open circuit voltage*). A corrente de curto-circuito é a corrente gerada por estímulo solar quando a tensão é zero (ou seja, quando a célula solar está em curto). Com isso, a corrente de curto-circuito depende de uma série de fatores, como área da célula, potência de Luz incidente, propriedades ópticas do material (absorção e reflexão), e probabilidade de coleta dos portadores de carga gerados pela célula solar (depende principalmente da passivação da superfície e do tempo de vida dos portadores) (AGNALDO *et al.*, 2006).

Na prática se mede a densidade de corrente (I_{cc}/A), onde I_{cc} é a corrente de curto-circuito, e A é a área efetiva da célula. Normalmente essa propriedade é expressada pela sigla J_{SC} (do inglês: *short circuit current density*) (SONAI *et al.*, 2015). Por outro lado, o V_{OC} é determinado pela diferença de valores entre a Energia de Fermi (E_F) e a energia do par redox ($3I^-/I_3^-$), responsável por regenerar o material fotoativo. Os valores de V_{OC} são normalmente alterados por dopagem química da camada semicondutora, que na maior das vezes resulta na movimentação da borda da banda de condução, alterando assim a E_F (KAO *et al.*, 2009; KUNDU, Sumana *et al.*, 2017).

A partir dos parâmetros de V_{OC} e J_{SC} obtidos experimentalmente são calculados a eficiência (η) de conversão de energia e o fator de preenchimento (do inglês: *FF – Fill Factor*), mostradas nas equações (1) e (2).

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

$$\eta(\%) = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad \text{Eq. 2}$$

O fator de preenchimento (FF) é um parâmetro importante para especificar as capacidades gerais de uma célula, descrevendo a qualidade e idealidade. Como conferido na Eq. 8, o FF relaciona a potência máxima da célula com a potência teórica. O valor de FF varia de 0 a 1, sendo que quanto mais próximo de 1 este valor estiver menos resistivo é apresentado o sistema, e consequentemente eficiências mais elevadas serão registradas (VITORETI, 2018).

Normalmente, o FF é representado por retângulos em uma curva I-V. A Figura 21 mostra uma ilustração esquemática dessa representação do fator de preenchimento da célula.

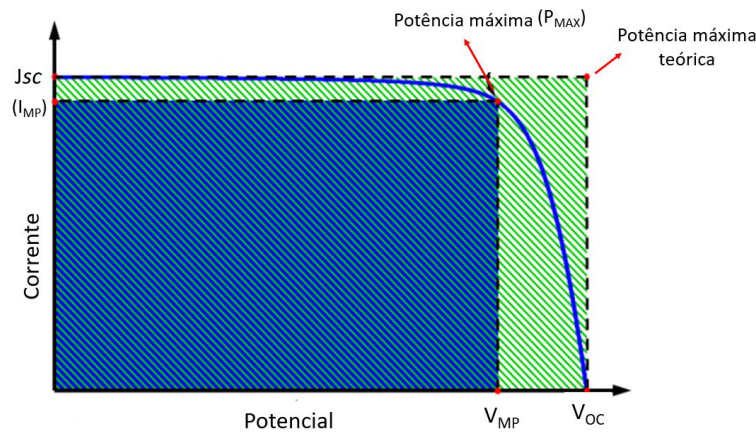


Figura 21. Ilustração gráfica do fator de preenchimento. Ilustração gráfica do fator de preenchimento da célula (FF). O retângulo verde representa o desempenho fotoeletroquímico ideal de uma célula solar. O retângulo azul representa o desempenho real, onde os efeitos parasitários são observados/constatados pela diminuição da potência máxima.

Fonte: adaptado de GRAMY (2023).

No caso ideal, uma curva I-V é representado pelo retângulo de área verde. A potência máxima está em V_{oc} e J_{sc} e o fator de preenchimento é igual a 1. No entanto, condições não ideais causadas por efeitos parasitários (resistivos) diminuem a potência máxima e a curva I-V se arredonda. A área real resultante que representa a potência máxima (retângulo azul) é menor. Traçado pelo V_{MP} e I_{MP} .

Os efeitos parasitas causados por resistências internas levam à perda de energia em uma célula solar. Essas resistências podem ser descritas por uma resistência em série (R_s) e

uma resistência em paralelo (R_p) (VAN DYK & MEYER, 2004). A Figura 22 (a-b) mostra como ambas as resistências afetam a forma de uma curva I-V, e consequentemente a eficiência da célula também é afetada.

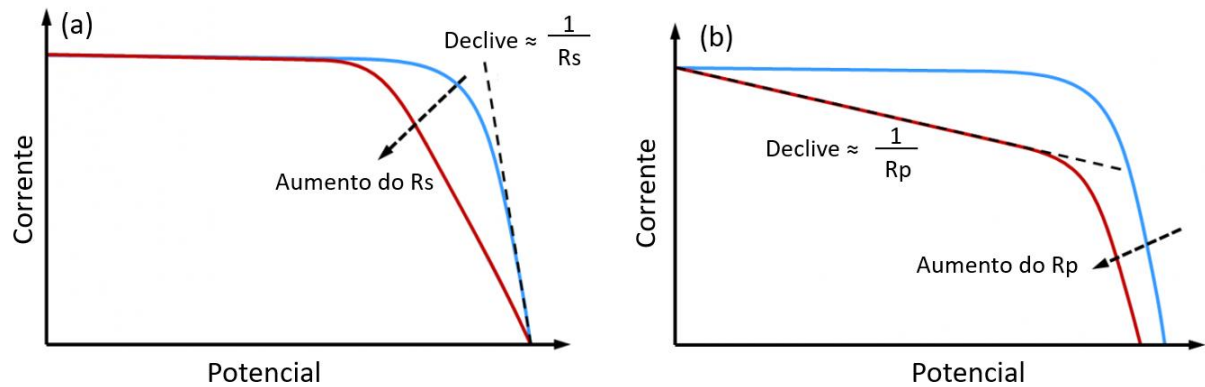


Figura 22. Efeito da resistência em série (R_s) e paralela (R_p): (a) inclinação da curva próximo ao potencial de circuito aberto; (b) inclinação inversa próximo da corrente de curto-circuito.

Fonte: adaptado de GRAMY (2023).

A resistência em série R_s pode ser estimada pelo inverso da inclinação próximo ao potencial de circuito aberto, como observado na Figura 22, desencadeada pelas resistências dos contatos elétricos e substrato, levando a uma queda de tensão adicional dentro da célula. Como resultado, a inclinação da curva perto de V_{oc} diminui com o aumento de R_s . Portanto, tanto a área sob a curva quanto a potência máxima diminuem. Para esse fenômeno, observa-se que o potencial de circuito aberto V_{oc} não é afetado por R_s porque o fluxo de corrente é zero. A corrente de curto-circuito também não é afetada pelo R_s . Somente valores muito grandes podem levar a uma redução da corrente de curto circuito (J_{sc}) (GRAMY, 2024; VAN DYK & MEYER, 2004).

Por sua vez, a resistência em paralelo é causada principalmente por corrente de fuga através da célula por conta de impurezas ou defeitos no processo de fabricação. O R_p pode ser observado pela inclinação inversa perto da corrente de curto-circuito J_{sc} (Figura 22b). Quanto menor a R_p mais a inclinação da curva I-V aumenta perto da corrente de curto-circuito. Essa diminuição do R_p propicia um caminho de corrente alternada para a corrente gerada pela luz. Tal desvio reduz a quantidade de corrente que flui através da junção da célula solar, levando a um menor potencial de circuito aberto V_{oc} (GRAMY, 2024; VAN DYK & MEYER, 2004).

Outro fator que pode afetar esse parâmetro da célula (V_{oc}), diminuindo-o, é a temperatura. O aumento de temperatura pode reduzir o *bandgap* de um semiconductor. Essa

redução no pode afetar diretamente a E_F fazendo com que o V_{OC} diminua pela diferença de energia entre a E_F e o par redox ($3I^-/I_3^-$) (DINCER & MERAL, 2010).

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (*EIS - Electrochemical Impedance Spectroscopy*) é uma ferramenta poderosa usada para investigar a cinética de transporte de cargas nas interfaces dos componentes da *DSSC* (ZHENG, Dajiang *et al.*, 2015). A referida técnica consiste em pulsar um potencial em uma faixa de frequência onde a resposta a esta perturbação é representada graficamente na forma de diagramas; sendo o diagrama de Nyquist o mais comumente utilizado para avaliar os processos referente ao transporte de carga. Nele a impedância real é representada no eixo das abcissas e a imaginária no eixo das ordenadas. Normalmente a perturbação feita no sistema leva em consideração o potencial de equilíbrio da célula, ou seja, o potencial da dupla camada formado pela interface eletrodo poroso e eletrólito. Um espectro de impedância típico de um *DSSC* medido sob condições de circuito aberto pode ser conferido na Figura 23 (a-b), onde as representações pelo diagrama de Nyquist e espectro de Bode são exibidos (ZHENG, Dajiang *et al.*, 2015).

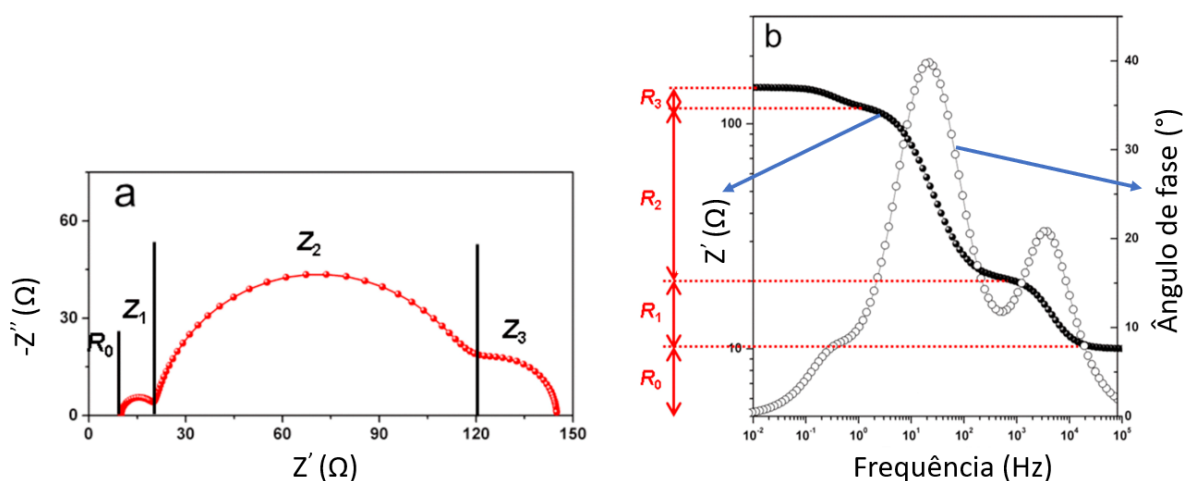


Figura 23. Espectros de impedância típicos de um DSSC medidos sob condições de circuito aberto: (a) Representação de Nyquist, (b) Representação de Bode. Os processos relacionados a transferência de carga estão identificados por Z_1 , Z_2 e Z_3 no diagrama de Nyquist e R_1 , R_2 e R_3 em Bode, respectivamente.

Fonte: adaptado de ZHENG *et al.*, (2015).

Como observado na Figura 23, por conta das várias constantes de tempo dispersas no domínio da frequência três semicírculos podem ser registrados no diagrama de Nyquist, acompanhado pelas mudanças de fase no espectro de Bode (SARKER *et al.*, 2014). O primeiro deles, em altas frequências (Z_1), corresponde aos processos de transferência de carga nas

interfaces do CE/eletrólito, seguido do segundo semicírculo (Z_2), arco maior em frequência média, correspondendo à resistência ao transporte de carga na interface fotoânodo-eletrólito; e por último, em baixas frequência, o terceiro semicírculo (Z_3) referente ao processo de difusão do I_3^- eletrólito (SAKTHIVEL *et al.*, 2018). Normalmente, em *DSSC*, devido a viscosidade do solvente utilizado no preparo do eletrólito (par redox), o fenômeno de transporte de carga referente a difusão do I_3^- (terceiro semicírculo) nem sempre é claramente observado (HOSHIKAWA *et al.*, 2006).

Uma variável muito importante nesse processo de investigação no transporte de carga que merece bastante atenção é o potencial aplicado. Normalmente utiliza-se o potencial de equilíbrio para aferir as resistividades dentro do sistema (ZHENG, Dajiang *et al.*, 2015), em outros casos esses potenciais são determinados e aplicados levando em consideração o potencial de circuito aberto da célula (WU, Jihuai *et al.*, 2017). FABREGAT-SANTIAGO e colaboradores (2005), mostraram como a impedância de uma *DSSC* varia com o potencial, da mesma forma que o perfil do diagrama de Nyquist varia em diferentes tensões de polarização (FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, 2005). Os diagramas de Nyquist, obtidos pelos autores, relacionados à impedância de um *DSSC* medido em diferentes potenciais podem ser conferidos na Figura 24.

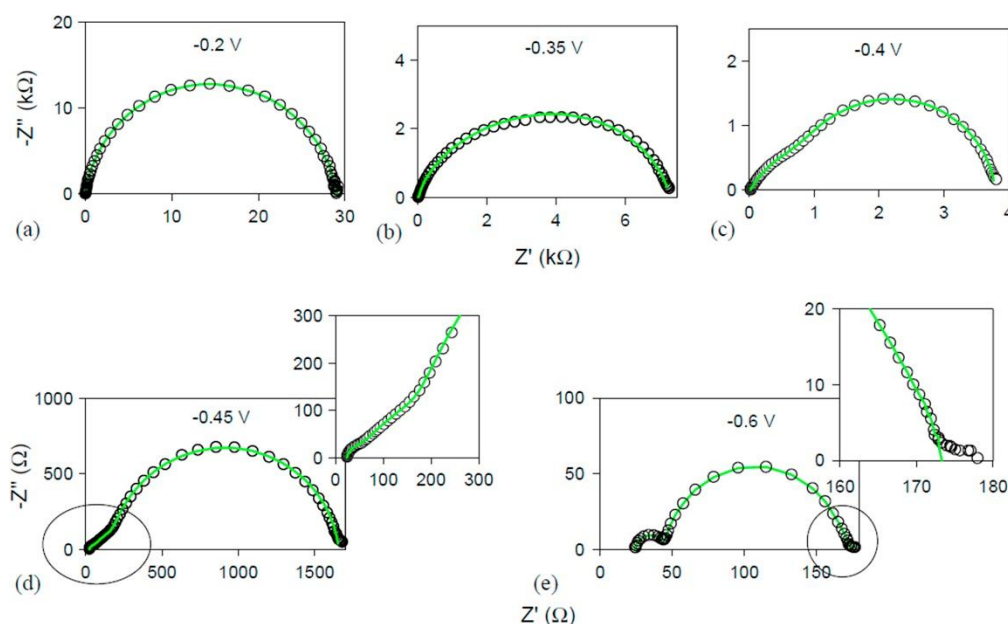


Figura 24. Espectros de impedância típicos de um *DSSC*: diagrama de Nyquist em diferentes tensões. As linhas são resultado de ajustes feitos no próprio software. As inserções representam o zoom da área marcada com o círculo.

Fonte: FABREGAT-SANTIAGO *et al.*, (2005).

Como pode ser observado na Figura 24 (a-e), os perfis do diagrama de Nyquist tomam formas conforme o potencial é variado do mais baixo ao mais alto, ou seja, conforme se aproxima das tensões de circuito aberto da célula. Partindo de baixos potenciais aplicados (Figura 24 a), a curva característica é constituída por um único semicírculo devido à sobreposição do arco principal. Para valores de potencial ligeiramente maiores, uma pequena deformação no arco começa a se tornar visível no regime de alta frequência (Figura 24 b). Quando a tensão de polarização é ainda alta (Figura 24 c-d) essa deformação no regime de alta frequência é ainda mais característico do fenômeno de transporte de carga na interface CE/eletrólito, seguido pelo semicírculo referente aos fenômenos na interface fotoanodo-eletrólito. Assim, o diagrama de Nyquist de uma *DSSC* toma sua forma característica (Figura 24 e). A contribuição do eletrólito pode ser observada na região de baixas frequências do espectro de impedância (Zoom da Figura 24 e). No gráfico de Nyquist, ele é exibido como um arco distorcido, geralmente por conta da viscosidade do solvente utilizado para preparar o par redox (HOSHIKAWA *et al.*, 2006). De toda forma, a espectroscopia de impedância é particularmente uma ferramenta poderosa para investigar os diversos processos de transferência de carga dentro do sistema de uma célula solar de tecnologia emergente.

3. OBJETIVOS

3.1 Geral

Desenvolver células fotovoltaicas baseadas em filmes finos de perovskita de iodeto de chumbo e metilamônio modificada por incorporação de Pontos Quânticos de Carbono de fruto Amazônico.

3.2 Específico

- Sintetizar o precursor iodeto de metilamônio (MAI);
- Obter via hidrotermal PQC's a partir do corante do fruto do Jenipapo (*G. americana*);
- Caracterizar os PQC's quanto ao seu tamanho e morfologia por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Dispersão Dinâmica de Luz (DLS), propriedades ópticas via Espectroscopia UV-vis e Fotoluminescência (FL), além de sua composição por espectroscopia no infravermelho (FTIR);
- Sintetizar filmes de perovskita de MAPbI_3 em condições ambientais não controlada incorporando, por adução juntamente ao precursor MAI, variados volumes de dispersão de CQDs;
- Expor os filmes de perovskita de MAPbI_3 às condições ambientais e acompanhar periodicamente o tempo estimado da degradação desses filmes;
- Analisar a morfologia dos filmes e tamanho de grão da MAPbI_3 por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Caracterizar por Difração de Raios X (DRX) a integridade estrutural da MAPbI_3 ;
- Acompanhar por DRX a degradação dos filmes de MAPbI_3 ;
- Caracterizar por espectroscopia UV-Visível e FTIR os filmes de MAPbI_3 ;
- Preparar células fotovoltaicas, baseadas em filmes de MAPbI_3 , seguindo a configuração regular: $\text{FTO/TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$;
- Avaliar o desempenho fotovoltaico das células (I-V) e realizar testes de envelhecimento visando avaliar como se comporta os parâmetros de eficiência ao passar do tempo;

4 METODOLOGIA

4.1 Obtenção de pontos quânticos de carbono (PQCs)

Materiais utilizados

Para obtenção dos PQCs foram utilizados os seguintes materiais: jenipapo (fruto), água destilada, agitador magnético (Fisatom 752A - 4L), reator hidrotermal, mufla, centrífuga (KASVI - K14-0815P), liofilizador (FSF-18N), álcool isopropílico (Êxodo Científica - 99,5% P.A).

Procedimento

Os PQCs foram obtidos pelo método hidrotermal utilizando o corante azul do Jenipapo (*Genipa americana*) como fonte de carbono. O procedimento de obtenção é exibido na Figura 25. Em detalhes, o fruto foi lavado com água, cortado e moído. Após 1h sob ação do oxigênio ambiente, 30g da biomassa foi submetida a 200 mL de água, ficando sob agitação magnética por 10 min. A solução de corante foi filtrada e 60 mL foi transferido para o reator hidrotermal e aquecido em mufla a 200 °C por 2h. A dispersão de PQCs foi separada da escória carbonácea por centrifugação a 20.000 rpm/5 min, seguida de filtração utilizando papel filtro. Uma solução de coloração marrom foi obtida ao final dos procedimentos descritos.

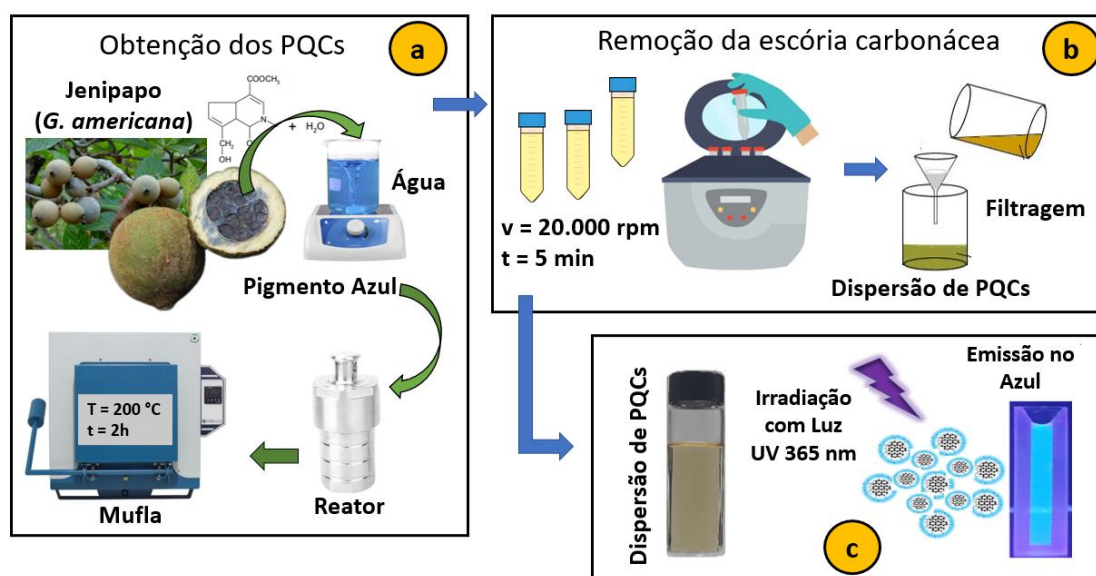


Figura 25. Diagrama esquemático dos procedimentos para obtenção dos PQCs utilizando o corante do fruto da *G. americana*: (a) extração do corante e tratamento hidrotérmico; (b) remoção da escória carbonácea; (c) obtenção da solução de coloração marrom e observação da emissão no azul quando irradiada com luz 365 nm.

Devido a sensibilidade da Perovskita de MAPbI_3 à água, a dispersão de PQC's em água foi liofilizada para sua total remoção. O resíduo resultante foi redisperso em isopropanol para posterior uso em combinação com a solução de iodeto de metilamônio (MAI), precursor da perovskita de MAPbI_3 .

4.2 Caracterização dos PQC's

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O tamanho e morfologia desses PQC's foram elucidados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) usando um microscópio da marca JOEL modelo JEM1400 Flash, instalado no laboratório do Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos (CMABio) da Universidade do Estado do Amazonas – UEA (Figura 26 a). A técnica de Dispersão Dinâmica de Luz (DLS - do inglês: *Dynamic Light Scattering*) foi utilizado como técnica complementar na determinação do tamanho de partícula formada (Figura 26 e). Essa análise foi realizada no LSCN (laboratório associado Sistema Nacional de Laboratórios de Nanotecnologia – SisNANO), utilizando um analisador de partículas em dispersão e soluções da marca Litesizer™ 500, presente no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas Campus Manaus Distrito Industrial (IFAM/CMDI).

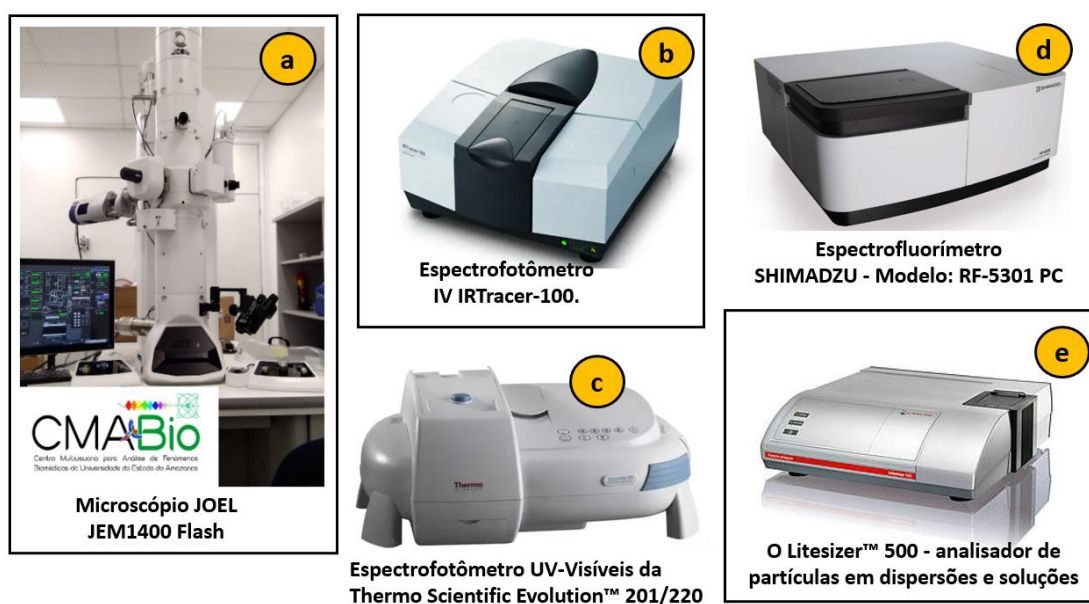


Figura 26. (a) Microscópio JOEL modelo JEM1400 Flash; (b) Espectrofotômetro IV IRTracer-100; (c) Espectrofotômetro UV-Visíveis da Thermo Scientific Evolution™ 201/220; (d) Espectrofluorímetro SHIMADZU - Modelo: RF-5301 PC; (e) O Litesizer™ 500 - analisador de partícula em dispersões e soluções.

Espectroscopia no Infravermelho (FTIR-ATR)

As informações sobre a presença dos principais grupos funcionais ligados aos PQCs foram confirmadas pela técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier em módulo de Refletância Total Atenuada, do inglês: *Attenuated Total Reflection* (FTIR-ATR). Os espectros foram coletados utilizando um espectrofotômetro IV IRTracer-100 (Figura 26 b), presente no Laboratório Eletroquímica e Energia (LEEN) do departamento de Química da Universidade Federal do Amazonas – UFAM, no intervalo espectral entre 120 a 4000 cm^{-1} .

Absorção no ultravioleta visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção foram registrados em um espectrofotômetro UV-Visível da Thermo Scientific Evolution™ 201/220 (Figura 26 c), acoplado a um computador de mesa, presente no Laboratório de Abertura de Amostra e Ensaio Químicos (LAEQ), localizado no prédio da Central Analítica (CA) integrada ao departamento de Química da UFAM. A faixa espectral analisado foi na região de 200 a 700 nm. Para análise, a dispersão foi posta em uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de emissão foram obtidos em um espectrofluorímetro SHIMADZU - Modelo: RF-5301 PC (Figura 26 d), presente no laboratório do Grupo de Pesquisa em Química de Materiais (GPQM) da Universidade Federal de São João Del Reis (UFSJ). As amostras foram estimuladas em diferentes comprimentos de onda de excitação: λ_{exc} = 260, 280, 300, 320, 340, 360 e 380 nm. Uma lâmpada de Xenônio de 150 W foi empregada como fonte de luz.

4.3 Procedimento de síntese da perovskita de MAPbI₃

Materiais e reagentes

Nesta etapa do trabalho foram utilizados os seguintes materiais e reagentes: ácido iodídrico (HI), iodeto de chumbo (PbI₂), 2,2,2',2',7,7,7'-octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[9H-fluorene]-2,2',7,7'-tetramine (Spiro-OMeTAD), 4-tercbutilpiridina (tBP, 96%) e sal de Bis(trifluorometanossulfonil)imida de lítio (Li-TFSI, 99,95%) foram adquiridos da Sigma Aldrich. Metilamina (CH₃NH₂), dimetilsulfóxido (DMSO), isopropanol (P.A) e clorobenzeno

(CB) foram obtidos da Merck. O substrato condutor utilizado foi o FTO (Glass Coated Fluorine Tin Oxide) com resistividade superficial de $15 \Omega/\text{sq}$, obtido da Lumtech. Pasta de TiO_2 da Solaronix. Todos os materiais e produtos químicos foram utilizados como recebidos, sem purificação adicional.

Síntese do iodeto de metilamônio (MAI)

Inicialmente foi realizada a síntese do haleto de metilamônio $[(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{I}]$ (MAI). A síntese será realizada por meio da reação de metilamina (CH_3NH_2) (15% m/m em H_2O) com ácido iodídrico (HI) (32,5% m/m em H_2O). A mistura procedeu por gotejamento de 30 mL da solução de ácido iodídrico em 20 mL de solução de metilamina sob agitação magnética e banho gelado. A solução permaneceu em agitação magnética por 2h. Após esse período a solução foi levada para rota evaporador para a remoção total do solvente (água). A temperatura do banho programado foi de 50°C até a total evaporação da água (Figura 27a). O precipitado foi posteriormente lavado com dietil éter e logo após deixado secar em um dessecador.

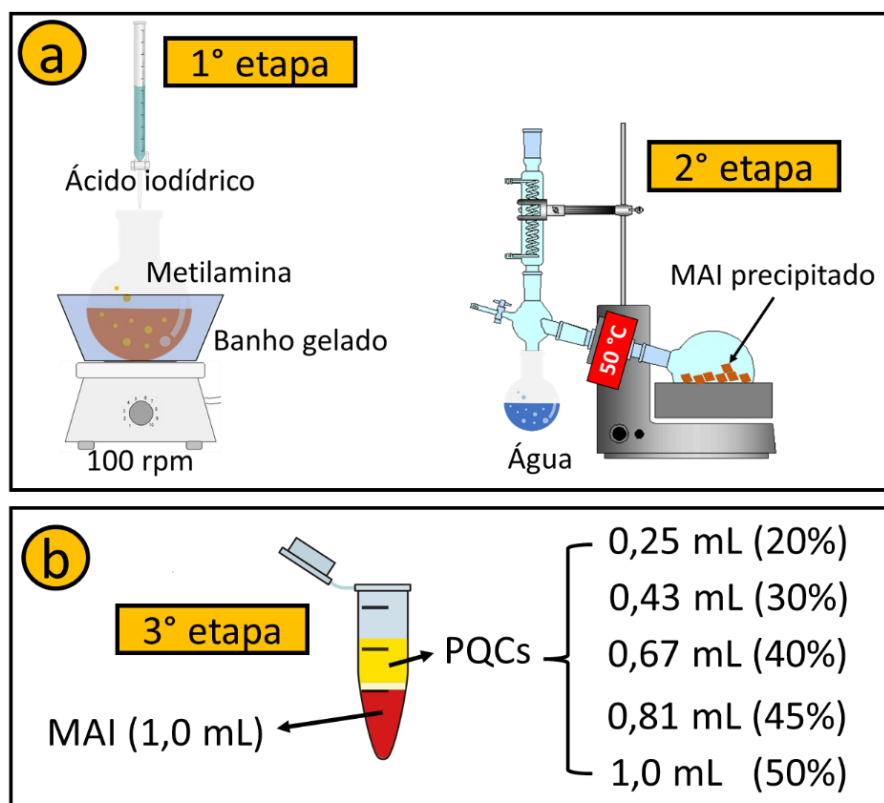


Figura 27. Procedimento de síntese do MAI e preparação da solução precursora de MAI:PQCs.

Preparo do precursor MAI:CQDs

A solução precursora combinada de MAI:CQDs foi preparada em cinco proporções distintas (Figura 27b). Em cinco eppendorf foram adicionados 1 mL cada de solução de MAI em álcool isopropílico (50 mg/ml). A esses eppendorf foram adicionados 0,25, 0,43, 0,67, 0,81 e 1,0 mL de solução de dispersão de CQDs para produzir perovskita de MAPbI₃ modificada a 20%, 30%, 40%, 45% e 50% com CQDs.

Síntese da Perovskita de MAPbI₃

Os filmes de perovskita de MAPbI₃ foram preparadas sobre FTO/TiO₂ pelo método de duas etapas sob condições ambientais (UR 50 ± 10%), assistida por fluxo de ar quente, gerado com auxílio de um secador de cabelo em máxima potência. A Figura 28 ilustra o procedimento de síntese da perovskita de MAPbI₃. Inicialmente foi realizada a decapagem de parte do substrato de FTO com pó de zinco metálico e ácido clorídrico (2,0 M). O substrato de FTO (12 Ω/cm²) foi limpo com detergente neutro, seguido de imersão em isopropanol e acetona em aparelho ultrassônico por 10 min sucessivamente. A primeira etapa consistiu no preparo da camada de PbI₂ (40 µL de solução 0,1 M de PbI₂ em DMF). Em seguida, para formação da MAPbI₃, 100 µL de solução de MAI e MAI:CQDs foram gotejadas sobre a camada de PbI₂ mantendo a rotação de 5000 rpm e fluxo de ar quente constante. Os filmes de MAPbI₃ foram ainda deixados em estufa à 120 °C durante 10 minutos.

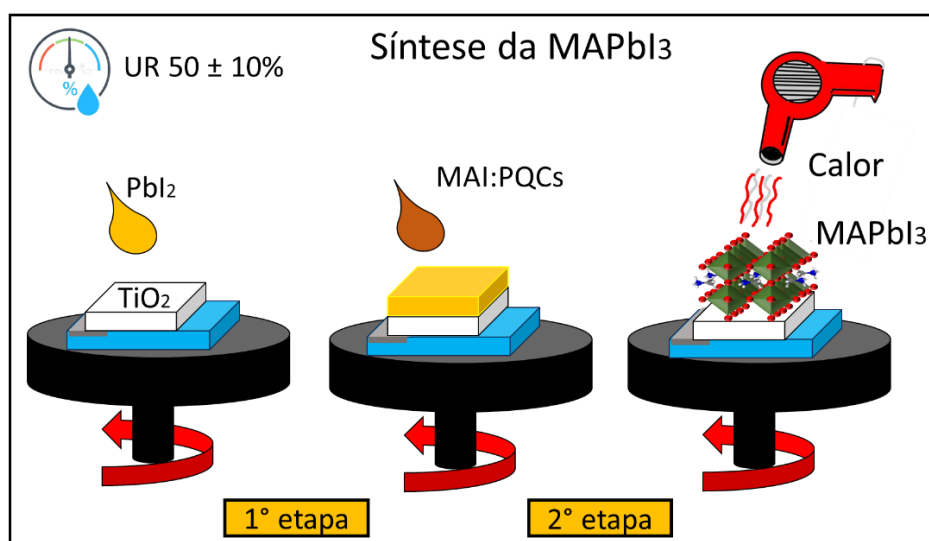


Figura 28. Síntese da perovskita de MAPbI₃ em duas etapas.

Os filmes de perovskita de MAPbI_3 foram caracterizados quanto suas características estruturais por difração de Raios X. Os padrões de difração foram coletados usando um difratômetro Bruker, modelo D2Phaser, do Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Amazonas, Campus Manaus Distrito Industrial (CMDI), operando com radiação do cobre ($\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$), corrente de 15 mA, no intervalo 2θ , entre 10 a 80° , com passe de $0,02^\circ$ e velocidade de 2° min^{-1} . A análise morfológica foi realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol JSM IT500 -HR presente no laboratório do Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos (CMABio) da Universidade do Estado do Amazonas – UEA. A degradação dos filmes de MAPbI_3 com e sem adição de PQCs foram acompanhados periodicamente e analisados por DRX nesse período.

4.4 Fabricação da célula solar baseada em MAPbI_3

Os filmes de perovskita de MAPbI_3 preparados anteriormente foram revestido por rotação a 4.000 rpm por 30s com solução de Spiro-OMeTAD, preparada misturando 72,3 mg de Spiro-OMeTAD, 1 mL de Clorobenzeno, 27 μL de 4-tercbutilpiridina (t BP, 96%) e 17,5 μL de sal de Bis(trifluorometanossulfonil)imida de lítio (Li-TFSI, 99,95%) (520 mg em 1 mL de acetonitrila). Finalmente, a camada Au foi evaporada sob vácuo utilizando um metalizador da marca Bal-Tec, presente no Laboratório Temático de Microscopia e Nanotecnologia LTMN, INPA Campus II, para formação do contato elétrico superior da célula.

4.5 Caracterização fotoeletroquímica da célula

As medidas fotoeletroquímica das células foram conduzidas com um potenciostato PGSTAT128N (Metrohm Autolab) e um simulador solar ORIEL® LSC 100, sob condições de luz padrão de 100 mW/cm^2 (AM 1,5G). A eficiência de conversão energética ($\eta\%$) das células e o fator de preenchimento da curva (FF , do inglês *Fill Factor*) foram calculadas por meio da equação 1 e 2 a partir dos dados experimentais extraído da curva de densidade de corrente (I_{cc}/A - corrente de curto circuito/área) e potencial de circuito aberto (V_{ca}). Comumente esses valores são expressos por J_{sc} (do inglês: *short circuit current density*) e V_{oc} (do inglês: *open circuit potential*).

A estabilidade dos dispositivos foi acompanhada por teste de envelhecimento de 672 horas. Nesse período os dispositivos foram armazenados no escuro e as obtenções dos

parâmetros fotoeletroquímicos realizadas a cada 96 horas. Os dados foram processados e representados em formato de gráfico, usando o Software OriginPro, versão 9.1. Para obter uma maior confiabilidade dos dados, todas as medidas fotoeletroquímica foram realizadas em triplicata, sendo calculados os valores médios, desvio padrão e coeficiente de variação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização estrutural dos PQCs

Neste estudo, realizamos a obtenção de PQCs utilizando o corante do fruto do Jenipapo como fonte de Carbono. Dentre outras alternativas disponíveis, o jenipapo é considerado um fruto peculiar da região Amazônica, o que enfatiza a pesquisa e a exploração de matérias prima característica da região. Ademais, a escolha deste fruto deve-se também a suas características composicionais. O corante azul do jenipapo é produto da reação de compostos iridoides com aminas primárias, formando a Genipa (corante azul) (BENTES & MERCADANTE, 2014). A Genipa possui em sua estrutura uma amina terciária, que por sua vez, quando utilizado como precursor na obtenção de PQCs, poderá resultar na formação de PQCs com intensa absorção no visível e contribuir no processo de captação de luz solar (ROOJ & MANDAL, 2023). Além disso, quando combinado ao precursor da Perovskita de MAPbI_3 , a presença de grupos aminas podem atuar como agentes nucleantes no processo de cristalização, ou seja, fornece uma base para o crescimento dos cristais de Perovskita, potencializando a interação entre os grãos de perovskita (GUO, Qiang *et al.*, 2019; HAN *et al.*, 2019; KIRBIYIK KURUKAVAK *et al.*, 2023; TANG *et al.*, 2021).

Na Figura 29 são exibidas as imagens da solução de PQC obtida (a esquerda), bem como da solução irradiada com luz ultravioleta (a direita). Ainda na referida figura é representado uma ilustração de um PQC baseado em modelos encontrados na literatura vigente (BARMAN & PATRA, 2018; LI, Guohui *et al.*, 2023). Das características da dispersão de PQC aqui obtida, a solução mostrou-se altamente estável sem qualquer sinal de precipitação mesmo após longo período de estocagem. Quando irradiada com luz ultravioleta, excitada em 365 nm, a solução exibiu fluorescência no azul, como observado na imagem.

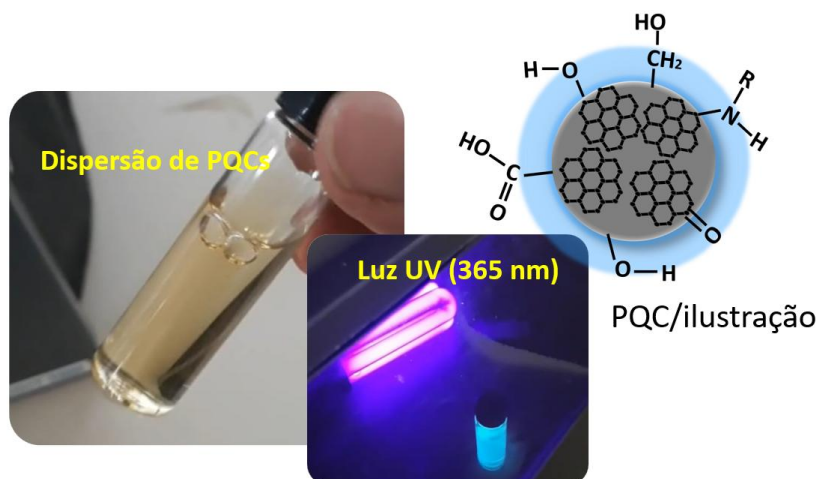


Figura 29. Pontos Quânticos de Carbono do corante azul do Jenipapo: dispersão (a esquerda), fluorescência no UV e ilustração de um PQC conforme literatura vigente (a direita).

Na Figura 30 (a-b) é mostrado um esquema representativo da natureza das transições eletrônicas e o espectro de absorbância característico desses PQCs, aqui obtidos. Devido ao seu tamanho, os PQCs tendem a apresentar efeitos de confinamento quântico. Isso significa que o movimento dos elétrons é restrito, levando a níveis de energia discretos, semelhante a átomos ou moléculas (SOUSA & MARTINS, 2021). Com isso, sua natureza espectroscópica assemelha-se a dos princípios que governam as moléculas orgânicas convencionais. Dessa forma é possível representa as transições eletrônicas desses PQCs como sendo transições *HOMO-LUMO*, originados pelas ligações e interação sigmas (σ) e pi (π) (MANDAL *et al.*, 2012; PAVIA *et al.*, 2008; YANG, Hai-Li *et al.*, 2023).

Como observado no diagrama ilustrativo da Figura 30a, devido à natureza e características das ligações, os orbitais σ ocupados assumem o nível mais baixo de energia. Os orbitais pi (π) ficam em níveis de energia um pouco mais altos. Os orbitais desocupados, ou antiligantes (π^* e σ^*), região de menor densidade eletrônica, assume os níveis de maior energia no diagrama (PAVIA *et al.*, 2008). Aqui, devido a presença de compostos de oxigênio, nitrogênio, grupos carboxílicos, entre outros presentes nesses PQCs, são inclusos também os orbitais não ligantes (n), ou orbitais com pares de elétrons isolados. Esse orbitais assumem nível de energia ainda mais altos que os orbitais π , possibilitando transições eletrônicas em região de menor energia, transições $n-\pi^*$ (MANDAL *et al.*, 2012). Infelizmente, as transições $n-\pi^*$ são governadas pelas chamadas “regras de seleção”, que determinam a probabilidade de um elétron mudar de um estado energético para outro (PAVIA *et al.*, 2008). Com isso, devido à baixa probabilidade de mudança no estado energético, as transições $n-\pi^*$ são

caracterizadas por bandas de absorção fracas, ou não intensas, como observado no espectro de absorbância da Figura 30b.

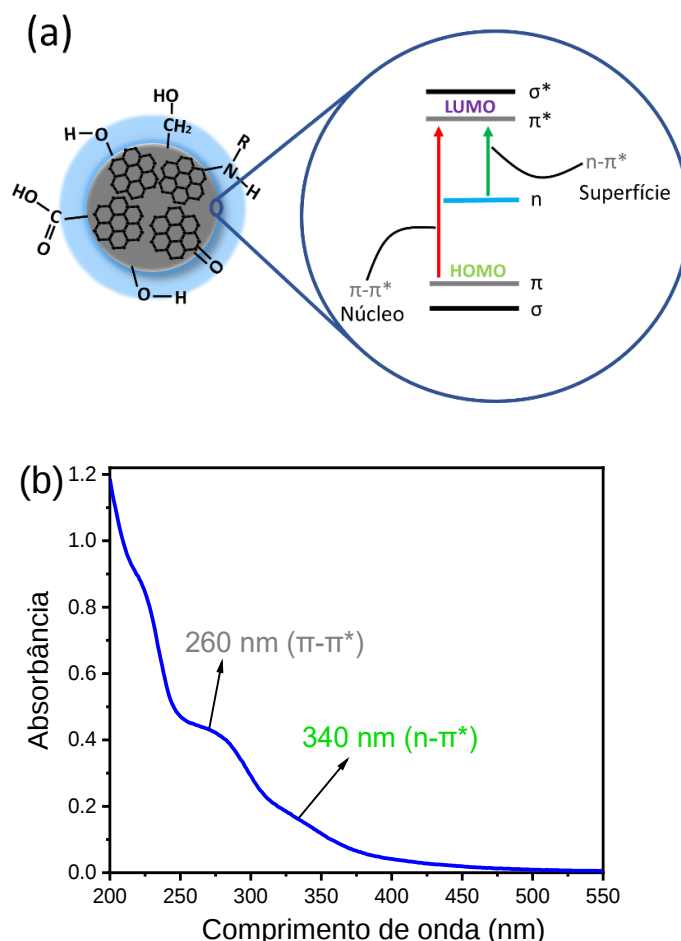


Figura 30. (a) Ilustração de um PQC e representação dos níveis de energia das transições π - π^* e n - π^* ; (b) Espectro de absorbância dos PQCs registrado no intervalo de 200 a 550 nm.

A técnica de espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-vis) foi utilizada para investigar as propriedades ópticas dos PQCs do corante azul de Jenipapo. A Figura 30 (b) exibe o espectro de absorbância característico, registrado na faixa de 200 a 550 nm. Como observado na Figura 30 (b) existe a presença de uma banda mais intensa, em 260 nm, associadas as transições π - π^* , referente ao núcleo grafítico (C=C), e uma banda de menor intensidade, na região de 300 nm em diante, associadas as transições n - π^* , relacionados aos grupos funcionais com pares isolados de elétrons (MEWADA *et al.*, 2015; NEZHAD-MOKHTARI *et al.*, 2018).

Como relatado, para compostos orgânicos, os comprimentos de onda da radiação absorvida são propriedades de um grupo de átomos chamados *cromóforos*. Portanto, essa multiplicidade de cromóforos faz com que uma única dispersão de PQCs apresente uma extensa banda de absorção que se estendo para o a região visível do espectro

eletromagnética, como mostrado na Figura 30b. A baixa intensidade da banda nessa região está vinculada as transições proibidas ($n-\pi^*$) (ROOJ & MANDAL, 2023). Dessa forma, a modificação dessa intensidade para um *efeito hipercrômico* (aumento da intensidade) nessa região, passa pela modificação estrutural desses cromóforos por *grupos auxocromos*, em moléculas não saturadas que contenham átomos de oxigênio e hidrogênio, como ácido carboxílico (SMAGULOVA *et al.*, 2019).

Os grupos funcionais presentes nas nanopartículas gráficas foram elucidado por ATR-FTIR, conforme mostrado na Figura 31. As bandas observadas em $3200 - 3600\text{ cm}^{-1}$, 1711 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento das ligações O-H/N-H, C=O e C-O, respectivamente, indicando a presença de ácido carboxílico e grupos hidroxila (CARVALHO *et al.*, 2019). As bandas próximas a 1599 cm^{-1} e 1410 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento C-C e C-N, respectivamente (LUO, Hui *et al.*, 2020). As vibrações de estiramento nesta região entre $1602-1568\text{ cm}^{-1}$ (C-C) ou próximas, são características destes alótropos do carbono, como mostrado no trabalho de Glória (2021) para estudos com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), destacados na Figura 31 e usado como um certificador da presença deste nanomaterial gráfico (CNDs) (GLÓRIA *et al.*, 2021). As bandas observadas em torno de 2900 cm^{-1} e 1040 cm^{-1} correspondem a ligações C-H e vibrações de flexão CH_3 simétricas e assimétricas, indicando a presença de grupos alquila (SIDDIQUE *et al.*, 2018). Dessa forma, os resultados de FTIR corroboram com a literatura e confirmam a presença de nanopartículas gráficas com uma variedade de grupos funcionais na superfície, o que é fundamental para suas propriedades e aplicações.

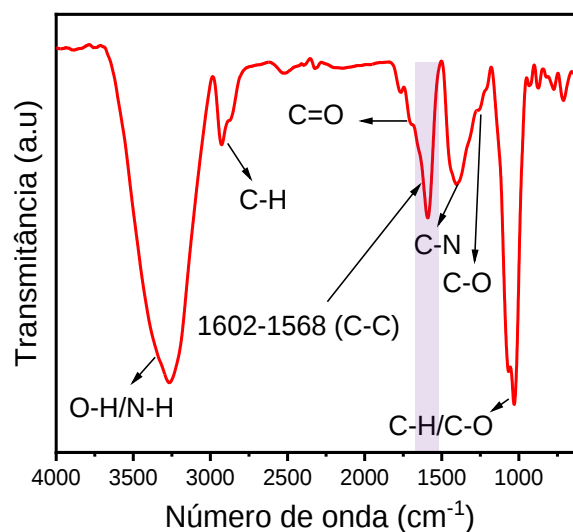


Figura 31. Espectros vibracionais de ATR/FTIR do Ponto Quântico de Carbono obtido do corante do fruto do Jenipapo.

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e dispersão dinâmica de luz (DLS - *Dynamic light scattering*) foram usadas para determinar o tamanho, morfologia e distribuição dos PQCs, conforme mostrado na Figura 32 (a-b). A imagem de MET dos PQCs é apresentada na Figura 32a. Conforme observado, as nanopartículas apresentaram-se monodispersas com formato quase esférico e diâmetros variados. O software *ImageJ* (domínio público) foi usado para medir o tamanho médio dessas nanopartículas. Dessa forma, foram constatadas partículas cujo diâmetro varia de $9,04 \pm 0,19$ a $29,55 \pm 0,83$ nm. Na imagem recortada e ampliada é possível a observação mais detalhada da estrutura organizacional dos átomos de carbono. Como observado, os planos de rede apresentam-se de forma evidente cujo espaçamento determinado, com auxílio do software *ImageJ*, foi de 0,28 nm. A distribuição de tamanho, mostrada na Figura 32b, aponta uma densidade maior de partícula com tamanho médio entre 5 e 10 nm.

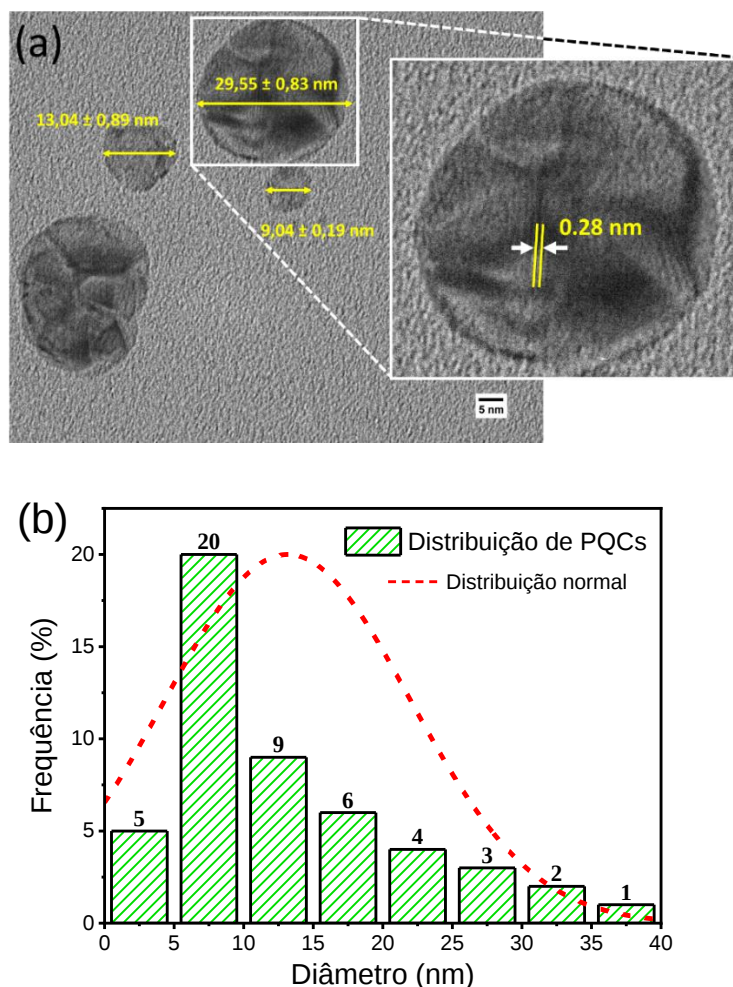


Figura 32. (a) Imagem dos PQC's registrada por Microscopia Eletrônica de Transmissão; (b) Distribuição de tamanho do PQC's elucidado por Dispersão dinâmica de Luz.

Como relatado, os PQC's diferenciam de outros alótropos do carbono por suas propriedades de absorção e emissão de luz (ZHAO, Bin *et al.*, 2024). Aqui, as propriedades de emissão dos PQC's foram determinadas por espectroscopia de fotoluminescência. A amostra foi excitada variando os comprimentos de onda em 260, 280, 300, 320, 340, 360 e 380 nm. Os espectros de emissão são exibidos na Figura 33. Conforme observado, a intensidade máxima de emissão é exibida em 378 nm e a mínima em 458 nm quando estimulada em comprimento de onda de 360 nm e 260 nm, respectivamente. De toda forma, a análise da dispersão de PQC's revela desvio progressivo da fluorescência para o vermelho (deslocamento batocrômico), quando estimulada em comprimentos de onda de excitação crescentes. DING e colaboradores (2016) atribuiu tal comportamento de emissão a multiplicidade de cromóforos presentes em uma dispersão de PQC's, caracterizado por nanopartículas com diferentes estado de oxidação (DING *et al.*, 2016; JIANG, Kai *et al.*, 2015).

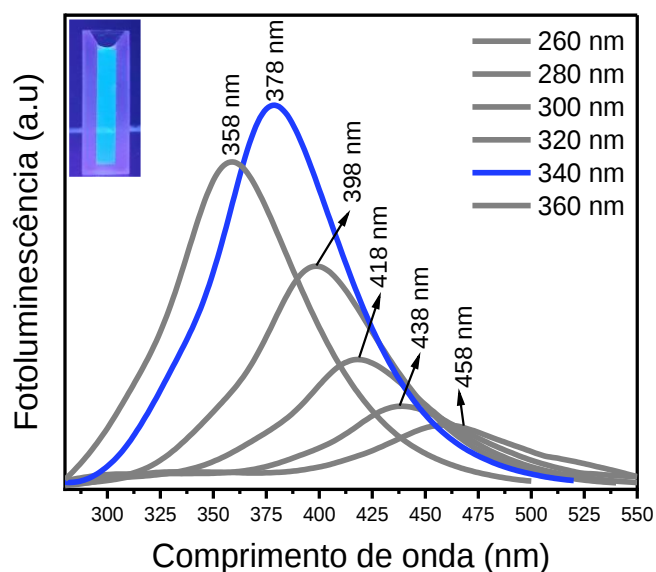


Figura 33. Espectros de fotoluminescência dos PQC's variando o comprimento de onda de excitação em 260, 280, 300, 320, 340, 360 e 380 nm.

A Figura 34 mostra uma ilustração da real natureza das dispersões de PQC's obtidas por processos solvatérmicos utilizando material de baixo custo como fonte de carbono. Como confirmado por espectroscopia de fotoluminescência, as dispersões desses PQC's apresentam emissões em diferentes regiões do espectro, indicando uma mistura de nanopartículas, baseada em carbono sp^2 e sp^3 , com características superficiais distintas, ditada pela presença de grupos funcionais ricos em oxigênio, razões pelos quais emissão em diferentes regiões podem ser observadas (LI, Shuo *et al.*, 2021).

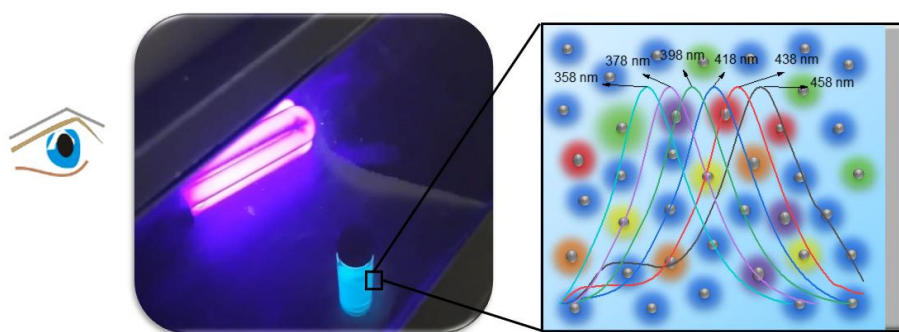


Figura 34. Ilustração do comportamento de uma dispersão de PQC's obtidos por processos solvatérmicos utilizando materiais de baixo custo como fonte de Carbono.

5.2 Filmes de perovskita de $MAPbI_3$ vs tempo de exposição

A camada de perovskita de $MAPbI_3$ foi sintetizada em condições ambiente de laboratório sob humidade relativa em torno de $50\% \pm 10$. A camada foi projetada seguindo a configuração regular do dispositivo fotovoltaico previsto ($FTO/TiO_2/MAPbI_3$). A Figura 35a

mostra o procedimento de síntese em duas etapas para obtenção de filmes de Perovskita de MAPbI_3 . Uma fonte de calor constante foi adaptada para garantir a evaporação rápida do solvente e acelerar a formação do cristal de MAPbI_3 . Os filmes foram assistidos por 1.488 horas exposto às condições de laboratório, como mostrado na Figura 35b. A síntese envolveu a incorporação gradual de PQC's ao filme de MAPbI_3 a fim de observar o impacto provocado pelas interações desses PQC's com os cristais de perovskita de MAPbI_3 , atuando como agentes passivadores de limites de grão. Dessa forma, foram adicionados à 1 mL de solução de MAI 0,25, 0,43, 0,67, 0,81 e 1,0 mL de dispersão de PQC's para produzir filmes de perovskita de MAPbI_3 modificados a 20%, 30%, 40%, 45% e 50%. A MAPbI_3 sem adição de PQC's foi tomada como controle nesse estudo.

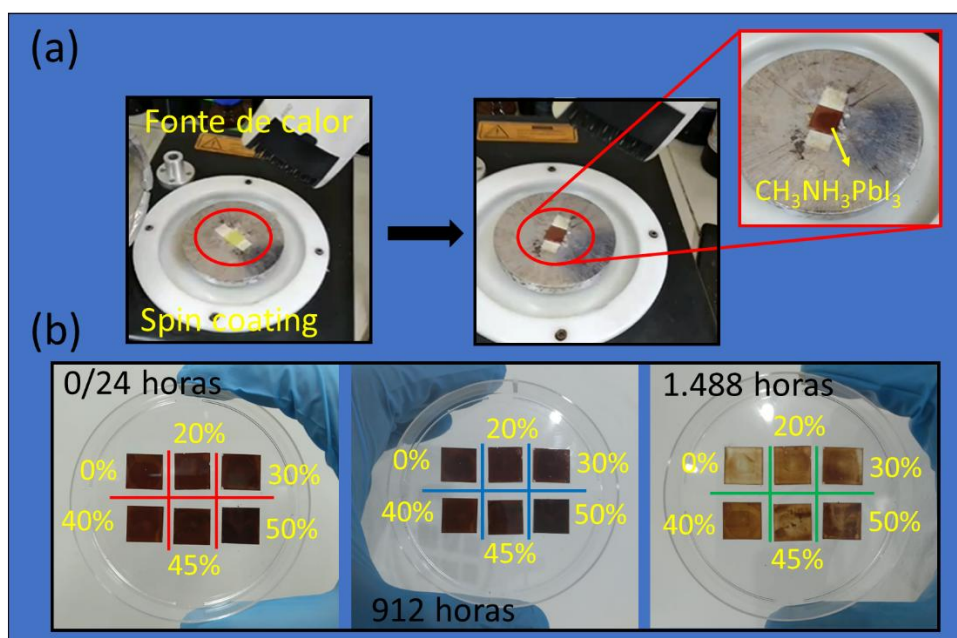


Figura 35. (a) Síntese em duas etapas da perovskita de MAPbI_3 em condições ambientais não controlado; (b) Filmes de perovskita de MAPbI_3 pura e modificada por incorporação de diferentes volumes de dispersão de PQC's.

Como mostrado na Figura 35b, a degradação aparente dos filmes de perovskita de MAPbI_3 foram observadas no intervalo de 912 a 1.488 h. Aparentemente o filme de MAPbI_3 puro foi o mais afetado nesse período, mostrando perda considerável da cobertura. Os resultados obtidos indicam que a incorporação de PQC's aos filmes de perovskita MAPbI_3 promove um aumento significativo na estabilidade química do material.

A Figura 36 foi projetada para ilustrar a reação dos PQC's com os componentes da perovskita de MAPbI_3 . Dessa forma, duas possibilidades de interação são descritas. A possibilidade 1 descreve a reação dos PQC's com a MAPbI_3 atuando como base de Lewis, onde

pares de elétron livres de grupos nitrogenados ou grupos hidroxilas permite os PQC's coordenar-se com o Pb^{+2} da MAPbI_3 (HE *et al.*, 2021; LEE *et al.*, 2017). A possibilidade 2 descreve a interação, por ligação de hidrogênio, entre esses PQC's, por meio dos grupos hidroxilas (-OH), e o metilamônio (CH_3NH_3^+) da estrutura da MAPbI_3 (KURUKAVAK *et al.*, 2023). Essas possibilidades podem temporariamente inibir a migração do Pb^{+2} e impedir a volatilização do CH_3NH_3^+ , o que possibilita manter a estrutura da MAPbI_3 organizada por mais tempo, conferindo maior estabilidade.

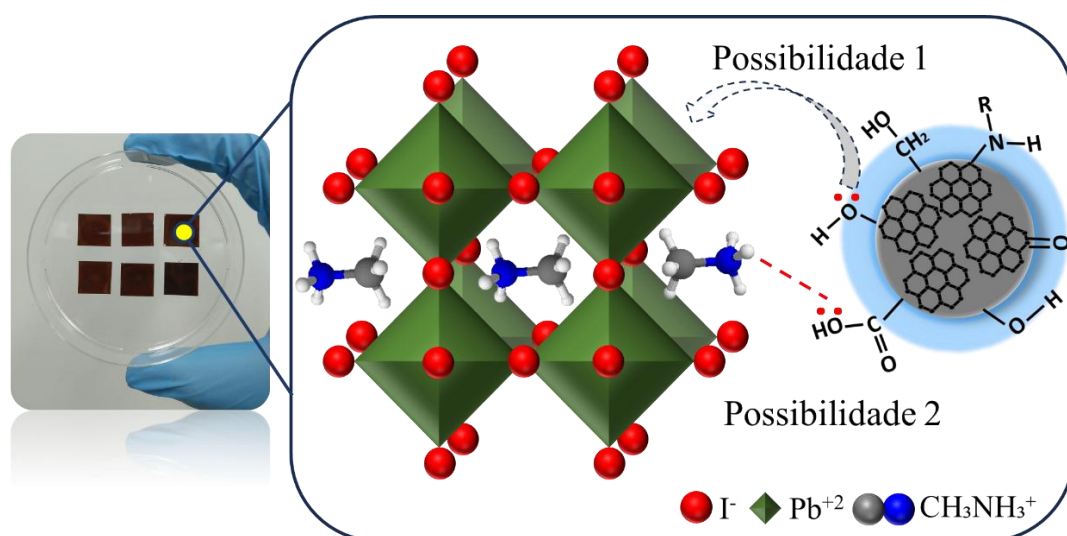


Figura 36. Possibilidades de interação dos PQC's com a perovskita de MAPbI_3 , onde a possibilidade 1 representa os PQC's atuando como base de Lewis (LEE *et al.*, 2017), e a possibilidade 2 a interação com o metilamônio da estrutura por ligação de hidrogênio (KURUKAVAK *et al.*, 2023).

5.3 Caracterização morfológica dos Filmes de MAPbI_3

A morfologia de filmes de MAPbI_3 foram examinados usando microscopia eletrônica de varredura (MEV) em ampliação de 1.000X, para observação mais ampla da superfície do filme, e 50.000X, para análise mais detalhada da morfologia dos grãos, incluindo tamanho, forma e distribuição. Como observado na Figura 37 (a-f), os filmes exibiram tamanho de grãos bastante reduzidos e uniformes, variando em dezenas e centenas de nanômetros. Em análise as características superficiais, o filme de MAPbI_3 puro (controle) apresentou superfície recheada em defeitos além de alguns pontos de aglomerados. À medida que o volume de PQC's vai sendo integrado aos filmes de MAPbI_3 observa-se um comportamento de distribuição granular melhorado e filmes com aspecto mais compacto, o que pode ser atribuído ao crescimento organizado dos cristais de MAPbI_3 (MA, Yongchao *et al.*, 2019). De toda forma, a boa qualidade dos filmes modificados mostra estar relacionada a presença dos

PQCs que tendem a atuar como agentes nucleantes nesse processo, promovendo uma cristalização mais rápida e controlada, gerando filmes com uma distribuição granular mais homogênea (MA, Yuhui *et al.*, 2019; MOAZZEZI *et al.*, 2024; SARAF *et al.*, 2020).

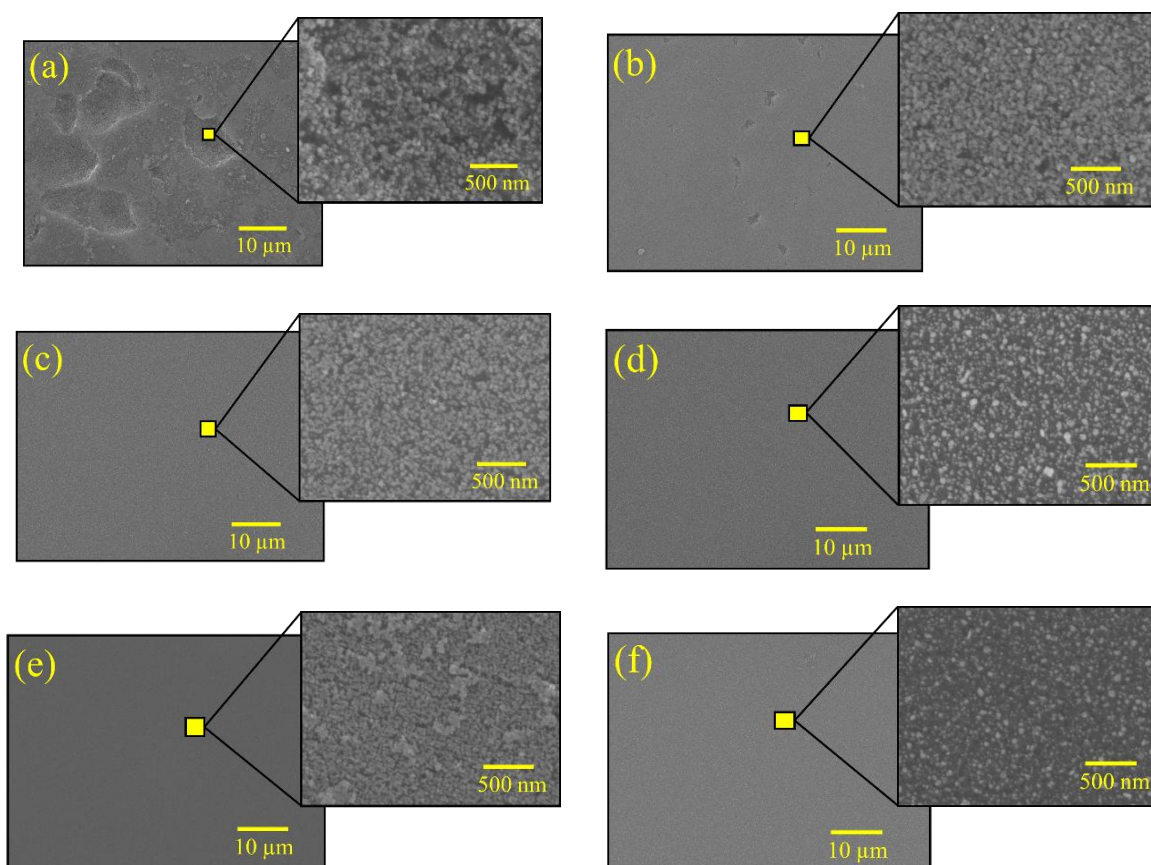
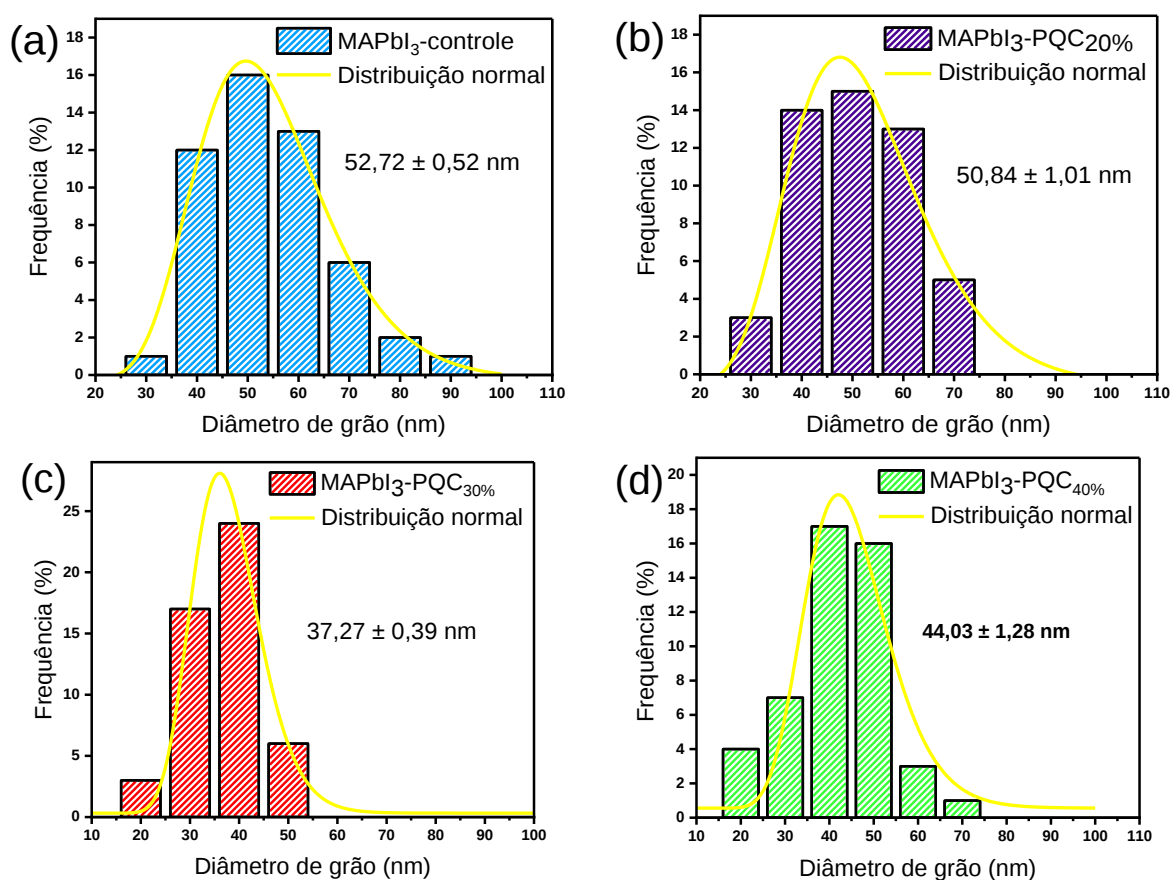


Figura 37. Imagem MEV registrada com ampliação de 10.000X e 50.000X: (a) Filme de MAPbI₃-controle (pura); (b) Filme de MAPbI₃-CQD_{20%}; (c) Filme de MAPbI₃-CQD_{30%}; (d) Filmes de MAPbI₃-CQD_{40%}; (e) Filme de MAPbI₃-CQD_{45%}; (f) Filme de MAPbI₃-CQD_{50%};

A boa qualidade dos filmes alcançados com a indução dos PQCs à Perovskita de MAPbI₃ é avaliada como pontos positivos neste estudo. No contexto do desenvolvimento de células solares baseadas em filmes de Perovskita de MAPbI₃, a qualidade da superfície do filme desempenha um papel crucial na eficiência de conversão energética do dispositivo. A presença de defeitos pode criar barreiras energéticas que dificultam o transporte de cargas, limitando a mobilidade dos portadores e aumentando a resistência de transferência dessas cargas (KUMAR *et al.*, 2024). Além disso, os defeitos podem também atuar como sítios de recombinação não radiativa (CAO *et al.*, 2022), impedindo que os elétrons fotogerados cheguem ao eletrodo e sejam coletados integralmente, resultando em uma densidade de corrente baixa, o que afeta diretamente a eficiência de conversão energética da célula (GUO,

Rui & DAHAL, 2021). Assim, essas evidências reforçam a importância da qualidade dos filmes na eficiência do dispositivo solar de Perovskita de MAPbI₃.

Normalmente, filmes de perovskita processados em solução tendem a apresentar tamanho de grão expressivamente grandes, o que os tornam energeticamente instáveis (HWANG, 2023; SA *et al.*, 2021). Neste estudo, como mostra os gráficos na Figura 38 (a-f), o que se observa são tamanhos de grãos bastante reduzidos, chegando a apresentar tamanho médio de 40 nm, aproximadamente. Os tamanhos de grãos foram analisados utilizando o *software ImageJ* como ferramenta de mensuramento. Os dados foram plotados no *software Origin* e revelaram uma tendência clara de redução no tamanho médio dos grãos de MAPbI₃ a partir da introdução de PQC's ao filme. Essa observação indica que a presença de PQC's durante o processo de cristalização influencia significativamente o crescimento do cristal de perovskita, favorecendo a formação de grãos cada vez menores e consequentemente filmes mais compactos.



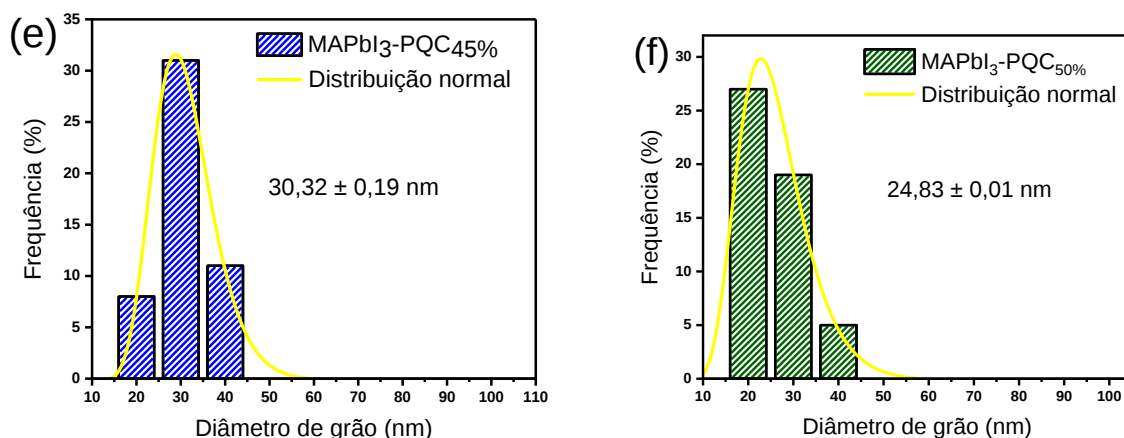


Figura 38. Tamanho de grão estimado usando o software imageJ: (a) MAPbI₃-controle (pura); (b) MAPbI₃-CQD_{20%}; (c) MAPbI₃-CQD_{30%}; (d) MAPbI₃-CQD_{40%}; (e) MAPbI₃-CQD_{45%}; (f) MAPbI₃-CQD_{50%};

A comparação entre os filmes de MAPbI₃ controle e modificada por adução de 50% de PQC's revelou uma redução significativa no tamanho médio dos grãos, de 52,72 nm para 24,83 nm. As imagens de MEV corroboram essa observação, evidenciando a formação de um filme mais homogêneo, com menor presença de defeitos superficiais. Como descrito, a diminuição no tamanho dos grãos pode ser atribuída ao aumento no número de núcleos de cristalização (MA, Yuhui *et al.*, 2019), promovido pela adição dos PQC's, o que resulta em um maior número de grãos de menor tamanho e, conseqüentemente, filmes de MAPbI₃ mais compacto.

5.4 Difração de raios X dos filmes de MAPbI₃

A difração de raios X foi empregada para caracterizar a estrutura cristalina da perovskita MAPbI₃ e monitorar sua degradação ao passar do tempo. Como mostrado, os filmes de MAPbI₃ foram assistidos por 1.488 horas exposto as condições ambientais de laboratório. Nesse intervalo de tempo, foram realizadas análise de difração de raios X nas primeiras 24h após síntese, bem como no décimo quinto (15° dia/360h) e trigésimo dia decorrido à síntese (30° dia/720h). Os difratograma de raios X são exibidos na Figura 39 (a-c), onde “cb” identifica os picos de difração relacionados a fase cúbica, “tt” a fase tetragonal; “!” e “!!” os picos de difração característico da fase anatase e rutila do TiO₂, e “*” picos característicos do substrato de FTO.

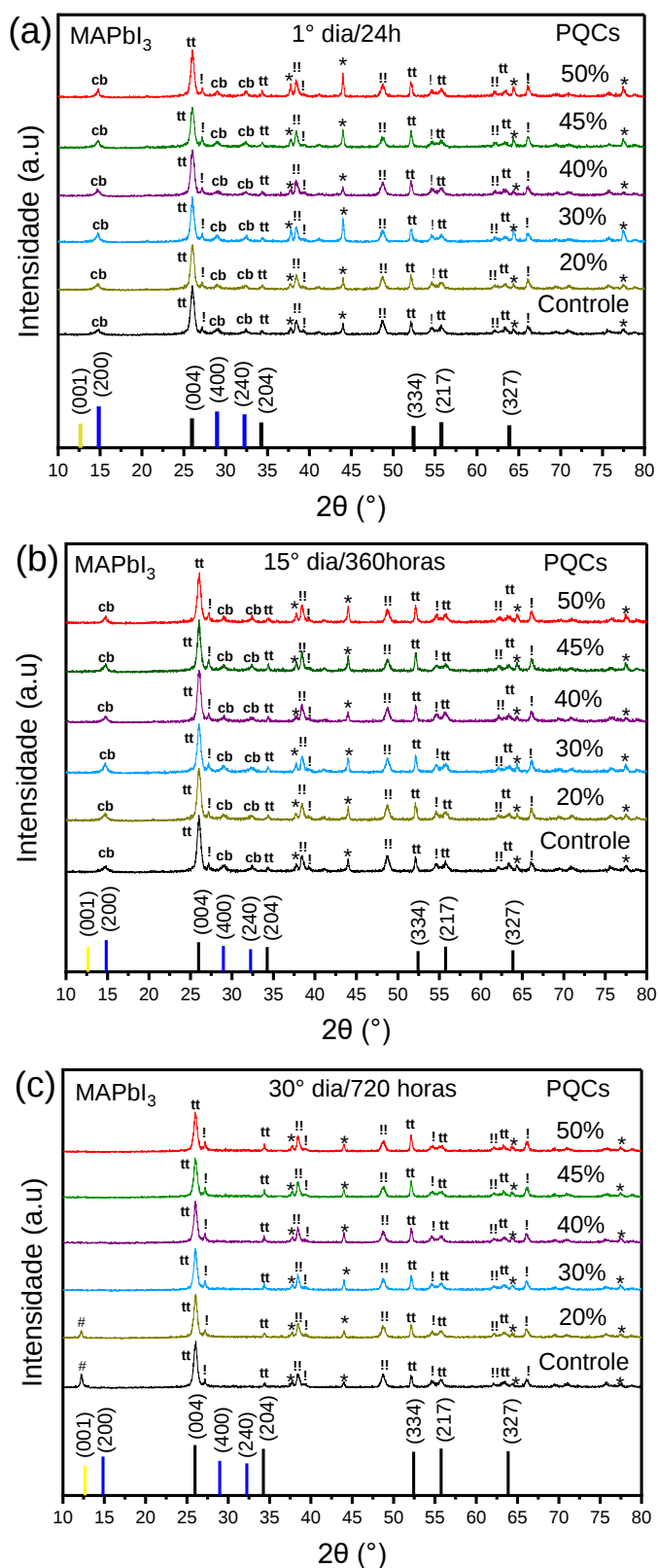


Figura 39. Padrão de difração da MAPbI₃ pura e modificada por introdução de PQCs: (a) Realizado nas primeiras horas pós síntese (0/24h); (b) Após 360h; e (c) Após 720h.

Conforme mostrado no difratograma da Figura 39 (a), a técnica de difração de raios X revelou a coexistência de fases cristalinas mista em todos os filmes de MAPbI₃ analisados. Em

nenhum dos casos, picos de difração característico do PbI_2 foi observado nesse primeiro momento, sinalizando completa conversão da camada de PbI_2 em material de MAPbI_3 . Os picos de difração observados são referentes a fase cúbica (cb) e tetragonal (tt) da perovskita de MAPbI_3 de grupo espacial Im-3 e I4/mcm conforme disponível na base de dados ICSD nº 241481 e 241477. As informações quanto as fases, posições dos picos e planos cristalográficos estão organizadas na Tabela 1.

Tabela 1. Informações cristalográfica da Perovskita de MAPbI_3 .

Tempo	Fase	Grupo Espacial	ICSD	2 θ	Planos (hkl)	Referência
0h à 360h	Cúbica	Im-3m	241481	14,9°	(200)	(KATRUSIAK, 2016)
				28,9°	(400)	
				32,3°	(240)	
	Tetragonal	I4/mcm	241477	25,8°	(004)	
				32,2°	(204)	
				52,4°	(334)	
				55,9°	(217)	
				64,0°	(327)	
720h	PbI ₂	P-3m1	68819	12,7°	(001)	(PALOSZT <i>et al.</i> , 1990)
	Tetragonal	I4/mcm	241477	25,8°	(004)	(KATRUSIAK, 2016)
				32,2°	(204)	
				52,4°	(334)	
				55,9°	(217)	
				64,0°	(327)	

No difratograma da Figura 39b observa-se que mesmo após o décimo quinto dia (15°/360h) a integridade dos filmes é mantida, confirmados pela conservação das fases cúbica e tetragonal da MAPbI_3 inicial para todos os filmes. Por outro lado, como mostrado no difratograma da Figura 39c, a partir do trigésimo dia (30°/720h) de exposição às condições ambientais, os filmes de MAPbI_3 pura e modificada por adução de PQC's começam a apresentar os primeiros sinais de PbI_2 residuais, exibindo um pico de difração característico em torno de 12,7°. Outra observação notável é o desaparecimento da fase cúbica, prevalecendo a fase tetragonal da MAPbI_3 . Todavia, o desaparecimento da fase cúbica pode ser explicado pela menor estabilidade termodinâmica da MAPbI_3 sob condições ambientais, favorecendo a transição de fase (JR & PAULA, 2020; SIMENAS *et al.*, 2024). Por sua vez, o surgimento de PbI_2 residual mostra estar relacionado a ausência de aditivo com potencial de suprimir os

processos que levam a degradação da MAPbI₃ induzido pela interação desse material com a umidade e o oxigênio ambiente (MANGRULKAR & STEVENSON, 2021).

Como discutido anteriormente, os PQCs podem interagir com os componentes da MAPbI₃ por meio de ligações de hidrogênio, com íon metilamônio, ou até mesmo estabilizar o Pb²⁺ da estrutura atuando como base de Lewis, evitando que a migração de íons ocorra, garantindo maior tempo de vida ao material de MAPbI₃ (CHEN, Chaoran *et al.*, 2021; KURUKAVAK *et al.*, 2023). Como mostrado no difratograma da Figura 39c, a proporção de até 20% de PQCs mostrou-se insuficiente para garantir uma maior durabilidade do filme de Perovskita de MAPbI₃ sob condições ambientais. Por outro lado, à medida que a proporção de PQCs é acrescido ao filme, o pico característico do PbI₂ mante-se imperceptível até esse tempo de exposição, evidenciando a efetividade dos PQCs em estabilizar a estrutura da Perovskita de MAPbI₃ sob ação da atmosfera ambiente.

5.5 UV-Vis e FTIR da Perovskita de MAPbI₃

Para análise quanto influência dos PQCs na absorção de luz na região do visível, foram analisados por espectroscopia no ultravioleta visível as camadas de MAPbI₃ pura (controle) e modificada na proporção de 50% de PQC. O espectro de absorbância é exibido na Figura 40 (a). A análise revela uma intensa absorção na região de 400 a 550 nm, aproximadamente. A absorção se estende por toda região do visível, apresentando decréscimo gradual da intensidade à medida que segue em direção ao infravermelho. Nesta análise, observa-se que os PQC não altera significativamente a intensidade e deslocamento da banda de absorção, como acontece, em muitos dos casos, quando esse nanomaterial é combinado com pigmentos vegetais para aplicação em célula solar de Gratzel, por exemplo (GENC *et al.*, 2017).

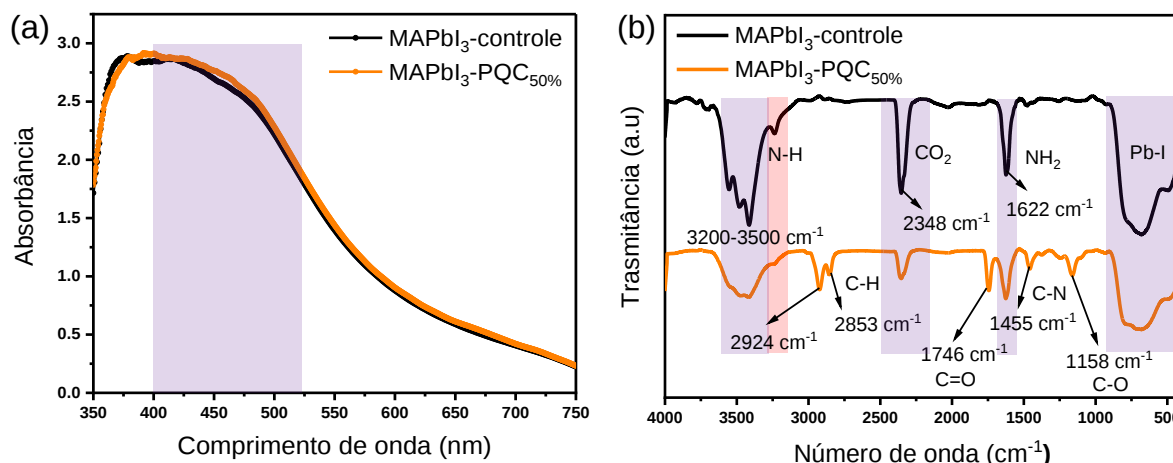


Figura 40. Filmes de perovskita de MAPbI₃ puro e modificado a 50% em volume de PQC: (a) Espectro de absorvância no UV-visível; (b) Espectro de FTIR do material de MAPbI₃.

A análise de espectroscopia no infravermelho foi utilizada para elucidar a presença dos PQC's aduzido ao filme de MAPbI₃. Nesta etapa, filmes de Perovskita de MAPbI₃ pura e modificada a 50% em volume de PQC's foram preparadas sobre substrato de vidro limpo. O filme de Perovskita foi removido do substrato e depositado em pastilha de KBr para análise. O espectro é mostrado na Figura 40 (b). Como observado, na MAPbI₃-controle (pura) são identificadas quatro bandas características, localizadas em: 3200-3500 cm⁻¹, 2348 cm⁻¹, 1622 cm⁻¹, 674 cm⁻¹. A banda larga, localizada na região entre 3200-3500 cm⁻¹, é característica de vibrações de estiramento N-H, como previsto pela presença de grupos amins (NH₂) na composição da MAPbI₃ ou CH₃NH₃PbI₃ (WEN *et al.*, 2020). A banda localizada em 2384 cm⁻¹ não se encontra base na literatura, no entanto, no contexto de perovskitas de MAPbI₃ preparada em condições ambiente, essa banda pode estar associada a contaminação da amostra por dióxido de carbono (CO₂) da atmosfera adsorvido ao filme, apresentando essa banda, nessa região, atribuída à vibração de estiramento assimétrica da molécula de CO₂ (WEN *et al.*, 2020). A banda observada em ~1622 cm⁻¹ é normalmente atribuída ao dobramento angular tipo tesoura do grupo amina (NH₂) (VÁSQUEZ-MONTOYA *et al.*, 2021). Por sua vez, a banda larga, em baixa frequência, exibida aproximadamente em 674 cm⁻¹, está associada a vibrações de estiramento do Pb-I na estrutura da Perovskita de MAPbI₃ (ARDIMAS *et al.*, 2023).

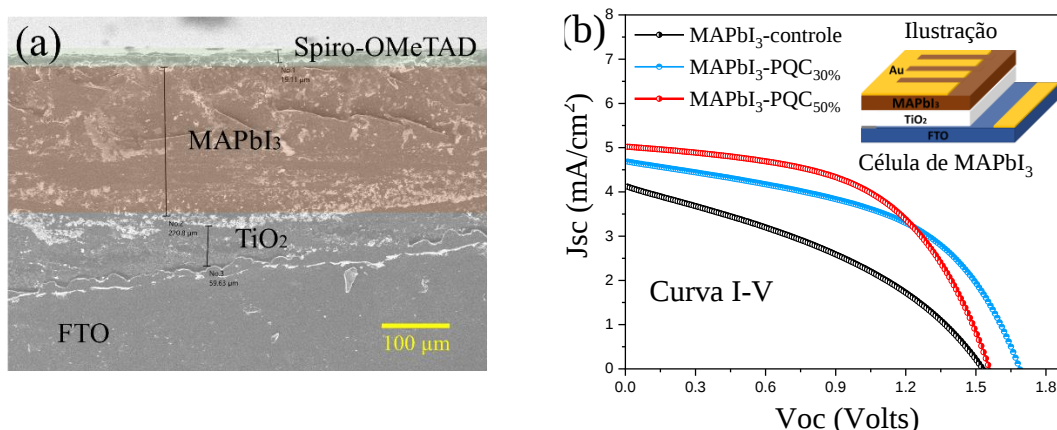
Quando modificada por adução de PQC's 50%, o espectro de FTIR exhibe, além das bandas apresentadas anteriormente, mais cinco novas bandas características dos PQC's, localizadas em: 2924 cm⁻¹ (C-H); 2853 cm⁻¹ (C-H); 1746 cm⁻¹ (C=O); 1455 cm⁻¹ (C-N) e 1158 cm⁻¹ (C-O). Essas bandas estão atribuídas a presença de grupos como ácido carboxílico, alquilas,

hidroxilas, além de grupos aminas, como apresentado anteriormente (CARVALHO *et al.*, 2019).

As observações relevantes, pós adução dos PQCs, estão relacionadas a diminuição das intensidades das bandas, indicando forte participação dos PQCs na interação com os componentes da MAPbI₃. Como observado, na banda larga localizada entre 3200-3500 cm⁻¹, os picos desaparecem dando origem a uma única banda de intensidade mais baixa do que a apresentada pela MAPbI₃ pura. Essa modificação da intensidade sinaliza claramente uma interação entre esses componentes. A evidência mais precisa é de que os PQCs estejam interagindo com os componentes da MAPbI₃ por meio de ligações de hidrogênio, alterando sua frequência vibracional e, conseqüentemente, diminuindo a intensidade da banda (GARROTE-MÁRQUEZ *et al.*, 2023; KURUKAVAK *et al.*, 2023). Assim também acontece com a banda larga, em frequências mais baixa (674 cm⁻¹), atribuída a vibração de estiramento em Pb-I, onde as evidências indicam atuações dos PQCs como base de Lewis, estabilizando o cátion menor (Pb⁺²) da estrutura de MAPbI₃ (HE *et al.*, 2021; LEE *et al.*, 2017). Essas evidências reforçam a discussão sobre o importante papel dos PQCs no suprimento do mecanismo de degradação da MAPbI₃.

5.6 Desempenho das células de MAPbI₃ pura e modificada

Finalmente, investigamos o desempenho fotovoltaico de PSCs baseadas em filmes MAPbI₃ pura e modificada com PQC. Uma micrografia de seção transversal de uma dessas célula é mostrada na Figura 41a. Para este estudo, tendo em vista a qualidades dos filmes e representação dos extremos e meios, foram selecionados os filmes de MAPbI₃ puro, tido como controle, e modificados a 30% e 50% de PQC para avaliar a influência global no desempenho fotovoltaico das células.



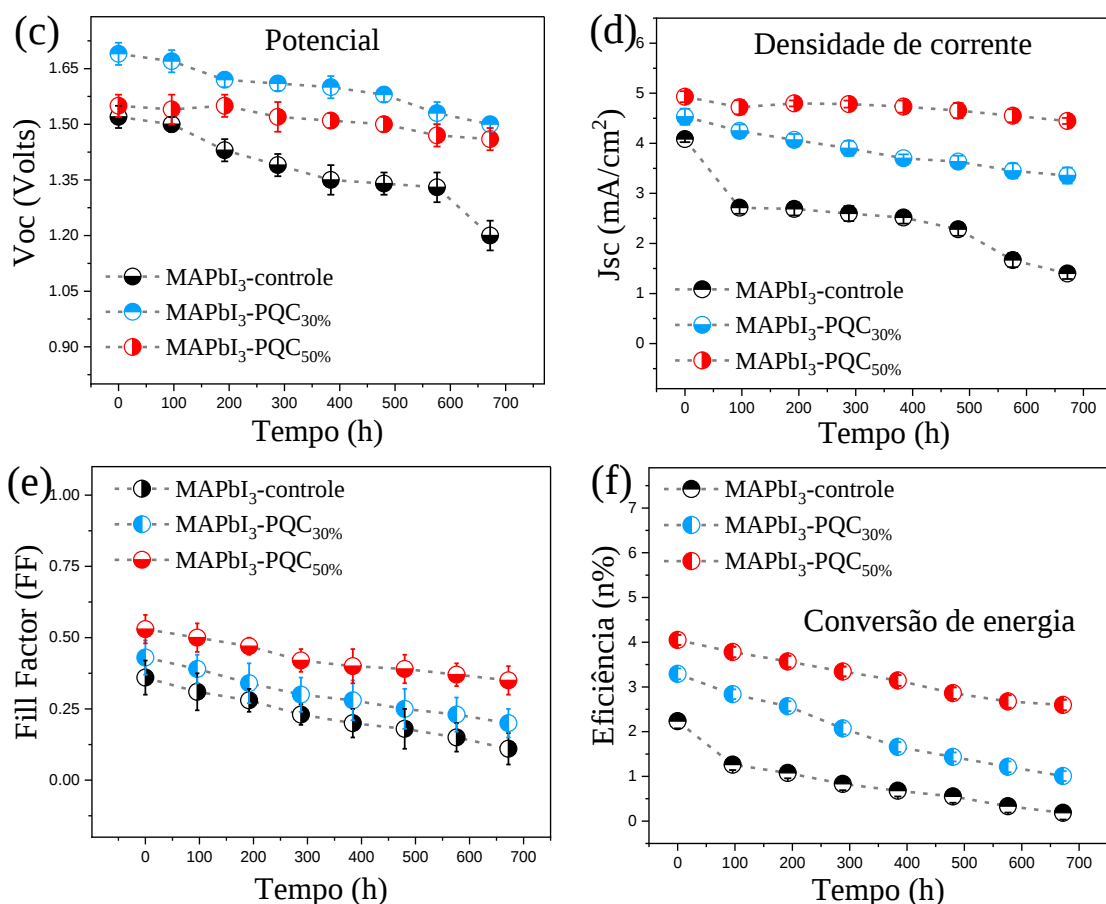


Figura 41. (a) Micrografia de seção transversal da célula; (b) Curva de densidade de corrente vs potencial. Variação dos parâmetros fotoeletroquímicos das células em tempo de 672h: (c) Variação do Voc; (d) Variação do Jsc; (e) Variação do FF; e (f) Variação da eficiência de conversão energética.

A Figura 41b exibe as curvas de densidade de corrente em função do potencial apresentado pelas PSCs propostas. Como esperado, as PSCs de MAPbI₃ modificadas à 30% e 50% em volume de PQC exibiram densidades de corrente superior à célula de referência (MAPbI₃-controle/4,08 mA.cm⁻²), apresentando valores de Jsc de 4,53 e 4,96 mA/cm², justificado pela melhor qualidade dos filmes de MAPbI₃. Como evidenciado por MEV, os filmes de MAPbI₃ puro apresentaram imperfeições como não homogeneidade de cobertura e aglomerados, justificados pela ausência de agentes nucleantes, aqui os PQCs. Esses defeitos presentes na superfície dos filmes de referência tendem a aumentar a resistência ao fluxo de carga, favorecendo processos de recombinação e afetando, consequentemente, a eficiência de coleta dessas cargas (ZHANG, Ya-Nan *et al.*, 2023).

Por sua vez, o Voc também apresentou valores ligeiramente acentuados para ambas as PSCs cujo material fotoativo (MAPbI₃) foi modificada por introdução de PQCs, exibindo Voc de 1,52 volts para PSC de referência e, 1,69 e 1,59 volts para às modificadas a 30 e 50% de PQCs. Assim como para o Jsc, o Voc também é afetado pela qualidade dos filmes (LU, Ruixue

et al., 2022). O Voc representa a maior tensão elétrica que a célula pode fornecer quando nenhuma corrente elétrica está fluindo por ela, ou seja, quando o circuito externo está aberto. Com isso, defeitos na estrutura da perovskita podem atuar como centros de recombinação, limitando a tensão e, conseqüentemente reduzindo o Voc. Outro fator considerável no julgamento do Voc é a posição do nível da energia de Fermi (E_F). É previsível que a presença dos PQC's tenha alterado a posição desse nível, fazendo com que a diferença entre E_F e o nível mais alto de energia da MAPbI₃, ocupado por elétrons no estado fundamental, forneça um maior Voc (ROCKS *et al.*, 2018, 2017).

O desempenho das células foi acompanhado em tempo de 672 horas. As medidas foram realizadas a cada 96 horas. Os parâmetros fotoeletroquímicos da PSCs são apresentados na Figura 41 (b-f). Em síntese, os valores de Voc, Jsc, FF e $\eta\%$ decaem ao passar do tempo. A PSC baseada em MAPbI₃ puro, usada com referência, mostrou maior fragilidade em manter seus parâmetros estáveis nesse período. A eficiência de conversão energética para os dispositivos proposto foram inicialmente de 2,23, 3,29 e 4,05% para MAPbI₃-controle e modificada a 30% e 50%, respectivamente. Enquanto que a eficiência apresentada ao final do período de envelhecimento foi de 0,18, 1,01 e 2,59%, respectivamente. Os resultados mostram queda de 47,08%, 69,27%, 43,46% na eficiência em relação a medida inicial. Na **Fonte de referência não encontrada**. Tabela 2, estão organizados os parâmetros fotoeletroquímicos iniciais e finais apresentados pelas células propostas.

Tabela 2. Parâmetros fotoeletroquímicos das PSCs baseada em perovskita MAPbI₃.

Perovskita	Time	Jsc (mA/cm ²)	Voc (Volts)	FF (%)	η (%)
MAPbI ₃ -control	0/24h	4.08 ± 0.06	1.52 ± 0.03	36 ± 0.06	2.23 ± 0.16
	672h	1.40 ± 0.11	1.21 ± 0.04	11 ± 0.05	0.18 ± 0.15
MAPbI ₃ -CQD _{30%}	0/24h	4.53 ± 0.13	1.69 ± 0.05	43 ± 0.06	3.29 ± 0.12
	672h	3.35 ± 0.12	1.51 ± 0.02	21 ± 0.05	1.01 ± 0.11
MAPbI ₃ -CQD _{50%}	0/24h	4.93 ± 0.11	1.55 ± 0.02	53 ± 0.05	4.05 ± 0.05
	672h	4.44 ± 0.06	1.46 ± 0.03	41 ± 0.02	2.59 ± 0.05

Os resultados aqui obtidos demonstram que a incorporação de PQC's à perovskita de MAPbI₃ é uma estratégia promissora para a fabricação de PSCs com desempenho e estabilidade aprimorados. A presença dos PQC's contribui para a obtenção de filmes de

perovskita de alta qualidade, melhorando a eficiência de conversão de energia e a durabilidade dos dispositivos em condições ambientais. Essas características tornam as PSCs de MAPbI₃ com PQC incorporado uma alternativa competitiva no mercado de energia solar. Além disso, a facilidade de obtenção e o baixo custo dos PQC, aliados às suas propriedades intrínsecas, tornam essa abordagem atrativa para a produção de PSCs de baixo custo e alta performance, impulsionando a viabilidade comercial dessa tecnologia.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse estudo, foi demonstrado a viabilidade dos PQC incorporados a filmes de perovskita de MAPbI₃ para o desenvolvimento de PSCs resistentes às condições ambientais. Os filmes de MAPbI₃ sintetizados sob condições de laboratório demonstraram excelentes qualidade, sem sinais de PbI₂ residuais inicialmente. Os primeiros sinais de PbI₂ residual foi constatado em tempo de 720 h por meio da técnica de DRX. O teste de exposição às condições de laboratório mostrou que esses filmes podem resistir a longas horas sob ação da atmosfera ambiente. As imagens de SEM revelaram uma cobertura homogênea e compacta para os filmes de MAPbI₃ contendo PQC, enquanto o de referência (pura) exibiu superfície com bastante defeitos, que sinalizam uma cristalização não controlada. O tamanho dos grãos estimado de MAPbI₃ variou de 52,72 nm a 24,83 nm, onde a presença dos PQC favoreceu a formação de grão reduzido, explicado pelo aumento de centros de nucleação. Assim, as PSCs proposta, baseadas em MAPbI₃ com volumes de 30% e 50% de PQC incorporados, apresentaram uma maior retenção da eficiência ao longo de 672 horas de envelhecimento, onde a presença dos PQC promoveu um aumento na eficiência inicial e reduziu a histerese dessas células.

Os resultados aqui obtidos demonstraram que a incorporação de PQC à perovskita MAPbI₃ representa um avanço significativo na busca por células solares mais estáveis e eficientes. A capacidade dos PQC de retardar a degradação da perovskita e melhorar a qualidade dos filmes abre novas perspectivas para a comercialização de dispositivos fotovoltaicos mais duráveis e confiáveis. Pesquisas futuras podem explorar volumes superiores aos utilizados neste estudo, visando o ponto de saturação e suas consequências para o filme de perovskita de MAPbI₃.

REFERÊNCIAS

- ABDELMAGEED, G.; MACKEEN, C.; HELLIER, K.; JEWELL, L.; SEYMOUR, L.; TINGWALD, M.; BRIDGES, F.; ZHANG, J. Z.; CARTER, S. Effect of temperature on light induced degradation in methylammonium lead iodide perovskite thin films and solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 174, p. 566–571, 2018. DOI: 10.1016/j.solmat.2017.09.053.
- AGNALDO, J. S.; BASTOS, J. B. V.; CRESSONI, J. C.; VISWANATHAN, G. M. Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, n. 1, p. 77–84, 2006. DOI: 10.1590/s1806-11172006000100010.
- ALSALLOUM, A. Y.; TUREDI, B.; ZHENG, X.; MITRA, S.; ZHUMEKENOV, A. A.; LEE, K. J.; MAITY, P.; GEREIGE, I.; ALSAGGAF, A.; ROQAN, I. S.; MOHAMMED, O. F.; BAKR, O. M. Low-Temperature Crystallization Enables 21.9% Efficient Single-Crystal MAPbI₃ Inverted Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters*, v. 5, n. 2, p. 657–662, 2020. DOI: 10.1021/acseenergylett.9b02787.
- AMANCIO, M. do A.; BARCELAY, Y. R.; GANDARILLA, A.; SALES, R. R.; DE SOUZA, T. M.; NOBRE, F. X.; RAPHAEL, E.; BRITO, W. R. Enhanced Grätzel Solar Cells Using Carbon Nanodots and Natural Dye. *ACS Physical Chemistry Au*, 2024. DOI: 10.1021/acspchemau.4c00080.
- AMEEN, S.; AKHTAR, M. S.; SHIN, H. S.; NAZEERUDDIN, M. K. Charge-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. [S. l.], Elsevier Ltd, 2018, 185–246 p.
- ARDIMAS; PAKORNCHOTE, T.; SUKMAS, W.; CHATRAPHORN, S.; CLARK, S. J.; BOVORNATANARAKS, T. Phase transformations and vibrational properties of hybrid organic–inorganic perovskite MAPbI₃ bulk at high pressure. *Scientific Reports*, v. 13, n. 1, p. 1–12, 2023. DOI: 10.1038/s41598-023-43020-1.
- ARISTIDOU, N.; EAMES, C.; SANCHEZ-MOLINA, I.; BU, X.; KOSCO, J.; ISLAM, M. S.; HAQUE, S. A. Fast oxygen diffusion and iodide defects mediate oxygen-induced degradation of perovskite solar cells. *Nature Communications*, v. 8, n. 1, p. 15218, 2017. DOI: 10.1038/ncomms15218.
- ARISTIDOU, N.; SANCHEZ-MOLINA, I.; CHOTCHUANGCHUTCHAVAL, T.; BROWN, M.; MARTINEZ, L.; RATH, T.; HAQUE, S. A. The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, n. 28, p. 8208–8212, 2015. DOI: 10.1002/anie.201503153.
- ARMANO, A.; BUSCARINO, G.; MESSINA, F.; SCIORTINO, A.; CANNAS, M.; GELARDI, F. M.; GIANNAZZO, F.; SCHILIRÒ, E.; AGNELLO, S. Dynamic Modification of Fermi Energy in Single-Layer Graphene by Photoinduced Electron Transfer from Carbon Dots. *Nanomaterials*, v. 10, n. 3, p. 528, 2020. DOI: 10.3390/nano10030528.
- ASGHAR, U.; QAMAR, M. A.; HAKAMI, O.; ALI, S. K.; IMRAN, M.; FARHAN, A.; PARVEEN, H.; SHARMA, M. Recent Advances in Carbon Nanotube Utilization in Perovskite Solar Cells: A Review. *Micromachines*, v. 15, n. 4, p. 529, 2024. DOI: 10.3390/mi15040529.
- AZPIROZ, J. M.; MOSCONI, E.; BISQUERT, J.; DE ANGELIS, F. Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation. *Energy &*

Environmental Science, v. 8, n. 7, p. 2118–2127, 2015. DOI: 10.1039/C5EE01265A.

BARMAN, M. K.; PATRA, A. Current status and prospects on chemical structure driven photoluminescence behaviour of carbon dots. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 37, p. 1–22, 2018. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2018.08.001.

BECKER, M. A.; RADICH, J. G.; BUNKER, B. A.; KAMAT, P. V. How does a silane film grow? Tuning the deposition steps to suppress interfacial charge recombination in solar cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 5, n. 9, p. 1575–1582, 2014. DOI: 10.1021/jz500481v.

BENTES, A. D. S.; MERCADANTE, A. Z. Influence of the stage of ripeness on the composition of iridoids and phenolic compounds in genipap (*Genipa Americana* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 62, n. 44, p. 10800–10808, 2014. DOI: 10.1021/jf503378k.

BHATTI, S.; MANZOOR, H. U.; MICHEL, B.; BONILLA, R. S.; ABRAMS, R.; ZOHA, A.; HUSSAIN, S.; GHANNAM, R. Revolutionizing Low-Cost Solar Cells with Machine Learning : A Systematic Review of Optimization Techniques. v. 2300004, 2023. DOI: 10.1002/aesr.202300004.

BI, D.; GAO, P.; SCOPELLITI, R.; OVEISI, E.; LUO, J.; GRÄTZEL, M.; HAGFELDT, A.; NAZEERUDDIN, M. K. High-Performance Perovskite Solar Cells with Enhanced Environmental Stability Based on Amphiphile-Modified CH₃NH₃PbI₃. *Advanced Materials*, v. 28, n. 15, p. 2910–2915, 2016. DOI: 10.1002/adma.201505255.

BORRIELLO, I.; CANTELE, G.; NINNO, D. Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides. *Physical Review B*, v. 77, n. 23, p. 235214, 2008. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.235214.

BRENES, R.; GUO, D.; OSHEROV, A.; NOEL, N. K.; EAMES, C.; HUTTER, E. M.; PATHAK, S. K.; NIROUI, F.; FRIEND, R. H.; ISLAM, M. S.; SNAITH, H. J.; BULOVIĆ, V.; SAVENIJE, T. J.; STRANKS, S. D. Metal Halide Perovskite Polycrystalline Films Exhibiting Properties of Single Crystals. *Joule*, v. 1, n. 1, p. 155–167, 2017. DOI: 10.1016/j.joule.2017.08.006.

BURKITT, D.; SEARLE, J.; A.WORSLEY, D.; WATSON, T. Sequential slot-die deposition of perovskite solar cells using dimethylsulfoxide lead iodide ink. *Materials*, v. 11, n. 11, 2018. DOI: 10.3390/ma11112106.

BURSCHKA, J.; PELLET, N.; MOON, S. J.; HUMPHRY-BAKER, R.; GAO, P.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, v. 499, n. 7458, p. 316–319, 2013. DOI: 10.1038/nature12340.

CAO, W.; HU, Z.; LIN, Z.; GUO, X.; SU, J.; CHANG, J.; HAO, Y. Defects and doping engineering towards high performance lead-free or lead-less perovskite solar cells. *Journal of Energy Chemistry*, v. 68, p. 420–438, 2022. DOI: 10.1016/j.jechem.2021.12.002.

CARVALHO, J.; SANTOS, L. R.; GERMINO, J. C.; TEREZO, A. J.; MORETO, J. A.; QUITES, F. J.; FREITAS, R. G. Hydrothermal Synthesis to Water-stable Luminescent Carbon Dots from Acerola Fruit for Photoluminescent Composites Preparation and its Application as Sensors. *Materials Research*, v. 22, n. 3, p. 1–8, 2019. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2018-0920.

CHEN, Chang-Wen; KANG, H.; HSIAO, S.; YANG, P.; CHIANG, K.; LIN, H. Efficient and Uniform Planar-Type Perovskite Solar Cells by Simple Sequential Vacuum Deposition. *Advanced Materials*, v. 26, n. 38, p. 6647–6652, 2014. DOI: 10.1002/adma.201402461.

CHEN, Chaoran; HU, J.; XU, Z.; WANG, Z.; WANG, Y.; ZENG, L.; LIU, X.; LI, Y.; MAI, Y.; GUO, F. Natural methionine-passivated MAPbI₃ perovskite films for efficient and stable solar devices. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, v. 4, n. 4, p. 1261–1269, 2021. DOI: 10.1007/s42114-021-00238-9.

CHEN, Q.; ZHOU, H.; HONG, Z.; LUO, S.; DUAN, H.-S.; WANG, H.-H.; LIU, Y.; LI, G.; YANG, Y. Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process. *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, n. 2, p. 622–625, 2014. DOI: 10.1021/ja411509g.

CHEN, Y.; YANG, X.; LIU, P.; WANG, W.; RAN, R.; ZHOU, W.; SHAO, Z. Improving Moisture/Thermal Stability and Efficiency of CH₃NH₃PbI₃-Based Perovskite Solar Cells via Gentle Butyl Acrylate Additive Strategy. *Solar RRL*, v. 5, n. 3, 2021. DOI: 10.1002/solr.202000621.

CHHABRA, V. A.; KAUR, R.; KUMAR, N.; DEEP, A.; RAJESH, C.; KIM, K. H. Synthesis and spectroscopic studies of functionalized graphene quantum dots with diverse fluorescence characteristics. *RSC Advances*, v. 8, n. 21, p. 11446–11453, 2018. DOI: 10.1039/c8ra01148f.

DA SILVA, J. C.; DE ARAÚJO, F. L.; SZOSTAK, R.; MARCHEZI, P. E.; MORAL, R. F.; DE FREITAS, J. N.; NOGUEIRA, A. F. Effect of the incorporation of poly(ethylene oxide) copolymer on the stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 8, n. 28, p. 9697–9706, 2020. DOI: 10.1039/D0TC02078H.

DAI, Z.; XIONG, J.; LIU, W.; LIU, N.; DAI, J.; HUANG, Y.; ZHANG, S.; SONG, Q.; ZHANG, Z.; LIANG, W.; ZHANG, J.; DAI, Q.; ZHANG, J. Perovskite Films Treated with Polyvinyl Pyrrolidone for High-Performance Inverted Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials*, v. 5, n. 4, p. 4448–4460, 2022. DOI: 10.1021/acsaem.1c04056.

DE WOLF, S.; HOLOVSKY, J.; MOON, S.-J.; LÖPER, P.; NIESEN, B.; LEDINSKY, M.; HAUG, F.-J.; YUM, J.-H.; BALLIF, C. Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 5, n. 6, p. 1035–1039, 2014. DOI: 10.1021/jz500279b.

DHIVYAPRASATH, K.; ASHOK, M. Degradation Behavior of Methylammonium Lead Iodide (CH₃NH₃PbI₃) Perovskite Film in Ambient Atmosphere and Device. *Solar Energy*, v. 255, p. 89–98, 2023. DOI: 10.1016/j.solener.2023.03.021.

DINCER, F.; MERAL, M. E. Critical Factors that Affecting Efficiency of Solar Cells. *Smart Grid and Renewable Energy*, v. 01, n. 01, p. 47–50, 2010. DOI: 10.4236/sgre.2010.11007.

DING, H.; YU, S. B.; WEI, J. S.; XIONG, H. M. Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism. *ACS Nano*, v. 10, n. 1, p. 484–491, 2016. DOI: 10.1021/acsnano.5b05406.

ETGAR, L.; GAO, P.; XUE, Z.; PENG, Q.; CHANDIRAN, A. K.; LIU, B.; NAZEERUDDIN, M. K.;

GRÄTZEL, M. Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 42, p. 17396–17399, 2012. DOI: 10.1021/ja307789s.

FABREGAT-SANTIAGO, F.; BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G.; BOSCHLOO, G.; HAGFELDT, A. Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 87, n. 1–4, p. 117–131, 2005. DOI: 10.1016/j.solmat.2004.07.017.

FALARAS, C.; STATHATOS, E. Performance Enhancement and Stability Improvement in Perovskite Solar Cells via Interface Functionalization. *Electronics*, v. 12, n. 15, p. 3319, 2023. DOI: 10.3390/electronics12153319.

FRANCISCO-LÓPEZ, A.; CHARLES, B.; ALONSO, M. I.; GARRIGA, M.; CAMPOY-QUILES, M.; WELLER, M. T.; GOÑI, A. R. Phase Diagram of Methylammonium/Formamidinium Lead Iodide Perovskite Solid Solutions from Temperature-Dependent Photoluminescence and Raman Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 124, n. 6, p. 3448–3458, 2020. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b10185.

FROST, J. M.; BUTLER, K. T.; BRIVIO, F.; HENDON, C. H.; VAN SCHILFGAARDE, M.; WALSH, A. Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Letters*, v. 14, n. 5, p. 2584–2590, 2014. DOI: 10.1021/nl500390f.

FUTSCHER, M. H.; LEE, J. M.; MCGOVERN, L.; MUSCARELLA, L. A.; WANG, T.; HAIDER, M. I.; FAKHARUDDIN, A.; SCHMIDT-MENDE, L.; EHRLER, B. Quantification of ion migration in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells by transient capacitance measurements. *Materials Horizons*, v. 6, n. 7, p. 1497–1503, 2019. DOI: 10.1039/C9MH00445A.

GAMRY. GAMRY Instrumentos (<https://www.gamry.com/application-notes/physechem/dssc-dye-sensitized-solar-cells/>). accessed in December. 2024.

GARROTE-MÁRQUEZ, A.; LODEIRO, L.; SURESH, R.; CRUZ HERNÁNDEZ, N.; GRAU-CRESPO, R.; MENÉNDEZ-PROUPIN, E. Hydrogen Bonds in Lead Halide Perovskites: Insights from Ab Initio Molecular Dynamics. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 127, n. 32, p. 15901–15910, 2023. DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c02376.

GENC, R.; ALAS, M. O.; HARPUTLU, E.; REPP, S.; KREMER, N.; CASTELLANO, M.; COLAK, S. G.; OCAKOGLU, K.; ERDEM, E. High-Capacitance Hybrid Supercapacitor Based on Multi-Colored Fluorescent Carbon-Dots. *Scientific Reports*, v. 7, n. 1, p. 1–13, 2017. DOI: 10.1038/s41598-017-11347-1.

GIORGI, G.; YAMASHITA, K. Organic–inorganic halide perovskites: an ambipolar class of materials with enhanced photovoltaic performances. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, n. 17, p. 8981–8991, 2015. DOI: 10.1039/C4TA05046K.

GLÓRIA, J.; BRITO, W.; GANDARILLA, A.; LARRUDE, D.; CARLOS, J.; ARAÚJO, F.; ALMEIDA, M. E.; MANZATO, L.; MARIÚBA, L. A. M. Solubilization, characterization, and protein coupling analysis to multiwalled carbon nanotubes. *High Performance Polymers*, v. 33, n. 3, p. 338–344, 2021. DOI: 10.1177/0954008320958035.

GODDING, J. S. W.; RAMADAN, A. J.; LIN, Y.-H.; SCHUTT, K.; SNAITH, H. J.; WENGER, B. Oxidative Passivation of Metal Halide Perovskites. *Joule*, v. 3, n. 11, p. 2716–2731, 2019. DOI: 10.1016/j.joule.2019.08.006.

GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Die Naturwissenschaften*, v. 14, n. 21, p. 477–485, 1926. DOI: 10.1007/BF01507527.

GUO, Q.; YUAN, F.; ZHANG, B.; ZHOU, S.; ZHANG, J.; BAI, Y.; FAN, L.; HAYAT, T.; ALSAEDI, A.; TAN, Z. Passivation of the grain boundaries of CH₃NH₃PbI₃ using carbon quantum dots for highly efficient perovskite solar cells with excellent environmental stability. *Nanoscale*, v. 11, n. 1, p. 115–124, 2019. DOI: 10.1039/C8NR08295B.

GUO, Q.; YUAN, F.; ZHANG, B.; ZHOU, S.; ZHANG, J.; BAI, Y.; FAN, L.; HAYAT, T.; ALSAEDI, A.; TAN, Z. using carbon quantum dots for highly efficient perovskite solar cells with excellent environmental. 2018. DOI: 10.1039/c8nr08295b.

GUO, R.; DAHAL, B. Ambient processed (110) preferred MAPbI₃ thin films for highly efficient perovskite solar cells. , p. 2056–2064, 2021. DOI: 10.1039/d0na01029d.

HAN, J.; ZHOU, Y.; YIN, X.; NAN, H.; TAI, M.; GU, Y.; LI, J.; ORON, D.; LIN, H. An Excellent Modifier: Carbon Quantum Dots for Highly Efficient Carbon-Electrode-Based Methylammonium Lead Iodide Solar Cells. *Solar RRL*, v. 3, n. 9, p. 1–10, 2019. DOI: 10.1002/solr.201900146.

HE, J.; FANG, W.-H.; LONG, R.; PREZHDO, O. V. Bidentate Lewis bases are preferred for passivation of MAPbI₃ surfaces: A time-domain ab initio analysis. *Nano Energy*, v. 79, p. 105491, 2021. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105491.

HEMMATI, A.; EMADI, H.; NABAVI, S. R. Green Synthesis of Sulfur- and Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots for Determination of L-DOPA Using Fluorescence Spectroscopy and a Smartphone-Based Fluorimeter. *ACS Omega*, v. 8, n. 23, p. 20987–20999, 2023. DOI: 10.1021/acsomega.3c01795.

HERNÁNDEZ-GRANADOS, A.; CORPUS-MENDOZA, A. N.; MORENO-ROMERO, P. M.; RODRÍGUEZ-CASTAÑEDA, C. A.; PASCOE-SUSSONI, J. E.; CASTELO-GONZÁLEZ, O. A.; MENCHACA-CAMPOS, E. C.; ESCORCIA-GARCÍA, J.; HU, H. Optically uniform thin films of mesoporous TiO₂ for perovskite solar cell applications. *Optical Materials*, v. 88, n. December 2018, p. 695–703, 2019. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.12.044.

HIRSCH, A. The era of carbon allotropes. *Nature Materials*, v. 9, n. 11, p. 868–871, 2010. DOI: 10.1038/nmat2885.

HOSHIKAWA, T.; IKEBE, T.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K. Effects of electrolyte in dye-sensitized solar cells and evaluation by impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 25, p. 5286–5294, 2006. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.01.053.

HU, S.; TRINCHI, A.; ATKIN, P.; COLE, I. Tunable Photoluminescence Across the Entire Visible Spectrum from Carbon Dots Excited by White Light. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, n. 10, p. 2970–2974, 2015. DOI: 10.1002/anie.201411004.

HWANG, I. Challenges in Controlling the Crystallization Pathways and Kinetics for Highly Reproducible Solution-Processing of Metal Halide Perovskites. 2023. DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c05787.

IEA. International Energy Agency (<https://www.iea.org/reports/renewables-2023/electricity>) - acesso em: 22 de maio de 2024. 2024.

IM, J. H.; LEE, C. R.; LEE, J. W.; PARK, S. W.; PARK, N. G. 6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell. *Nanoscale*, v. 3, n. 10, p. 4088–4093, 2011. DOI: 10.1039/c1nr10867k.

IRENA. International Renewable Energy Agency (<https://www.irena.org/Publications/2023/Jul/Renewable-energy-statistics-2023>) - acesso em 21 de maio de 2024. 2024.

JENG, J. Y.; CHIANG, Y. F.; LEE, M. H.; PENG, S. R.; GUO, T. F.; CHEN, P.; WEN, T. C. CH₃NH₃PbI₃ perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells. *Advanced Materials*, v. 25, n. 27, p. 3727–3732, 2013. DOI: 10.1002/adma.201301327.

JIANG, K.; SUN, S.; ZHANG, L.; LU, Y.; WU, A.; CAI, C.; LIN, H. Red, green, and blue luminescence by carbon dots: Full-color emission tuning and multicolor cellular imaging. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 54, n. 18, p. 5360–5363, 2015. DOI: 10.1002/anie.201501193.

JIANG, M.; WU, J.; LAN, F.; TAO, Q.; GAO, D.; LI, G. Enhancing the performance of planar organo-lead halide perovskite solar cells by using a mixed halide source. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, n. 3, p. 963–967, 2015. DOI: 10.1039/C4TA05373G.

JR, E.; PAULA, D. Entropy-driven stabilization of the cubic phase of MaPbI₃ at room temperature. 2020.

KAO, M. C.; CHEN, H. Z.; YOUNG, S. L.; KUNG, C. Y.; LIN, C. C. The effects of the thickness of TiO₂ films on the performance of dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films*, v. 517, n. 17, p. 5096–5099, 2009. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.03.102.

KATRUSIAK, A. Mechanism of Pressure-Induced Phase Transitions, Amorphization, and Absorption-Edge Shift in Photovoltaic Methylammonium Lead Iodide. 2016. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b01648.

KHAN, S.; DUNPHY, A.; ANIKE, M. S.; BELPERAIN, S.; PATEL, K.; CHIU, N. H. L.; JIA, Z. Recent Advances in Carbon Nanodots: A Promising Nanomaterial for Biomedical Applications. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 22, n. 13, p. 6786, 2021. DOI: 10.3390/ijms22136786.

KHATOON, S.; KUMAR YADAV, S.; CHAKRAVORTY, V.; SINGH, J.; BAHADUR SINGH, R.; HASNAIN, M. S.; HASNAIN, S. M. M. Perovskite solar cell's efficiency, stability and scalability: A review. *Materials Science for Energy Technologies*, v. 6, p. 437–459, 2023. DOI: 10.1016/j.mset.2023.04.007.

KIRBIYIK, Ç.; TOPRAK, A.; BAŞLAK, C.; KUŞ, M.; ERSÖZ, M. Nitrogen-doped CQDs to enhance the power conversion efficiency of perovskite solar cells via surface passivation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 832, p. 154897, 2020. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154897.

KIRBIYIK KURUKAVAK, Ç.; YILMAZ, T.; BÜYÜKBEKAR, A.; TOK, M.; KUŞ, M. Phosphorus doped carbon dots additive improves the performance of perovskite solar cells via defect passivation in MAPbI₃ films. *Materials Today Communications*, v. 35, n. December 2022, 2023. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.105668.

KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 17, p. 6050–6051, 2009. DOI: 10.1021/ja809598r.

KUMAR, N.; KANNADASAN, R.; BEENARANI, B. B.; ALSHARIF, M. H.; KIM, M.; INAMUL, Z. H. Recent developments in perovskite materials , fabrication techniques , band gap engineering , and the stability of perovskite solar cells. *Energy Reports*, v. 11, n. December 2023, p. 1171–1190, 2024. DOI: 10.1016/j.egyr.2023.12.068.

KUNDU, Soumya; KELLY, T. L. In situ studies of the degradation mechanisms of perovskite solar cells. *EcoMat*, v. 2, n. 2, 2020. DOI: 10.1002/eom2.12025.

KUNDU, Sumana; SAROJINIJEEVA, P.; KARTHICK, R.; ANANTHARAJ, G.; SARITHA, G.; BERA, R.; ANANDAN, S.; PATRA, A.; RAGUPATHY, P.; SELVARAJ, M.; JEYAKUMAR, D.; PILLAI, K. V. Enhancing the Efficiency of DSSCs by the Modification of TiO₂ Photoanodes using N, F and S, co-doped Graphene Quantum Dots. *Electrochimica Acta*, v. 242, p. 337–343, 2017. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.05.024.

KURUKAVAK, Ç. K.; YILMAZ, T.; BÜYÜKBEKAR, A.; TOK, M. Phosphorus doped carbon dots additive improves the performance of perovskite solar cells via defect passivation in MAPbI₃ films. v. 35, n. December 2022, p. 1–8, 2023. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.105668.

LAN, X.; MASALA, S.; SARGENT, E. H. Charge-extraction strategies for colloidal quantum dot photovoltaics. *Nature Materials*, v. 13, n. 3, p. 233–240, 2014. DOI: 10.1038/nmat3816.

LANG, F.; SHARGAIEVA, O.; BRUS, V. V.; NEITZERT, H. C.; RAPPICH, J.; NICKEL, N. H. Influence of Radiation on the Properties and the Stability of Hybrid Perovskites. *Advanced Materials*, v. 30, n. 3, 2018. DOI: 10.1002/adma.201702905.

LEE, J. W.; BAE, S. H.; HSIEH, Y. T.; DE MARCO, N.; WANG, M.; SUN, P.; YANG, Y. A Bifunctional Lewis Base Additive for Microscopic Homogeneity in Perovskite Solar Cells. *Chem*, v. 3, n. 2, p. 290–302, 2017. DOI: 10.1016/j.chempr.2017.05.020.

LI, G.; XU, J.; XU, K. Physiological Functions of Carbon Dots and Their Applications in Agriculture: A Review. *Nanomaterials*, v. 13, n. 19, p. 2684, 2023. DOI: 10.3390/nano13192684.

LI, S.; LI, L.; TU, H.; ZHANG, H.; SILVESTER, D. S.; BANKS, C. E. The development of carbon dots : From the perspective of materials chemistry. *Materials Today*, v. 51, n. December, p. 188–207, 2021. DOI: 10.1016/j.mattod.2021.07.028.

LI, Xiaodong; KE, S.; FENG, X.; ZHAO, X.; ZHANG, W.; FANG, J. Enhancing the stability of perovskite solar cells through cross-linkable and hydrogen bonding multifunctional additives. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 9, n. 21, p. 12684–12689, 2021. DOI: 10.1039/D1TA01572A.

LI, Xiaodong; ZHANG, W.; WANG, Y.-C.; ZHANG, W.; WANG, H.-Q.; FANG, J. In-situ cross-linking strategy for efficient and operationally stable methylammonium lead iodide solar cells. *Nature Communications*, v. 9, n. 1, p. 3806, 2018. DOI: 10.1038/s41467-018-06204-2.

LI, Xiaodong; ZHANG, W.; ZHANG, W.; WANG, H.-Q.; FANG, J. Spontaneous grain polymerization for efficient and stable perovskite solar cells. *Nano Energy*, v. 58, p. 825–833, 2019. DOI: 10.1016/j.nanoen.2019.02.009.

LI, Xiongjie; YU, H.; LIU, Z.; HUANG, J.; MA, X.; LIU, Y.; SUN, Q.; DAI, L.; AHMAD, S.; SHEN, Y.; WANG, M. Progress and Challenges Toward Effective Flexible Perovskite Solar Cells. *Nano-Micro Letters*, v. 15, n. 1, p. 206, 2023. DOI: 10.1007/s40820-023-01165-8.

LIU, L.; WANG, H.; YANG, F. Humidity resistive coating strategy of perovskite film for cost-effective perovskite solar cells. *Next Energy*, v. 6, p. 100211, 2025. DOI: 10.1016/j.nxener.2024.100211.

LIU, X.; ZHAO, W.; CUI, H.; XIE, Y.; WANG, Y.; XU, T.; HUANG, F. Organic–inorganic halide perovskite based solar cells – revolutionary progress in photovoltaics. *Inorganic Chemistry Frontiers*, v. 2, n. 4, p. 315–335, 2015. DOI: 10.1039/C4QI00163J.

LU, R.; LIU, Y.; ZHANG, J.; ZHAO, D.; GUO, X.; LI, C. Highly efficient (200) oriented MAPbI₃ perovskite solar cells. *Chemical Engineering Journal*, v. 433, p. 133845, 2022. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133845.

LU, S.; ZHAO, X.; ZHU, S.; SONG, Y.; YANG, B. Novel cookie-with-chocolate carbon dots displaying extremely acidophilic high luminescence. *Nanoscale*, v. 6, n. 22, p. 13939–13944, 2014. DOI: 10.1039/C4NR03965C.

LUO, H.; DIMITROV, S.; DABOCZI, M.; KIM, J. S.; GUO, Q.; FANG, Y.; STOECKEL, M. A.; SAMORÌ, P.; FENWICK, O.; JORGE SOBRIDO, A. B.; WANG, X.; TITIRICI, M. M. Nitrogen-Doped Carbon Dots/TiO₂ Nanoparticle Composites for Photoelectrochemical Water Oxidation. *ACS Applied Nano Materials*, v. 3, n. 4, p. 3371–3381, 2020. DOI: 10.1021/acsanm.9b02412.

LUO, Z.; ZHANG, X.; WANG, C.; ZHANG, W.; ZHENG, W. How do carbon dots with amine terminals help perovskite solar cells perform better? *Journal of Alloys and Compounds*, v. 969, n. September, p. 172340, 2023. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.172340.

MA, Yongchao; HANGOMA, P. M.; PARK, W. I.; LIM, J.-H.; JUNG, Y. K.; JEONG, J. H.; PARK, S. H.; KIM, K. H. Controlled crystal facet of MAPbI₃ perovskite for highly efficient and stable solar cell via nucleation modulation. *Nanoscale*, v. 11, n. 1, p. 170–177, 2019. DOI: 10.1039/C8NR08344D.

MA, Yuhui; CHENG, Y.; XU, X.; LI, M.; ZHANG, C.; CHEUNG, S. H.; ZENG, Z.; SHEN, D.; XIE, Y.; CHIU, K. L.; LIN, F.; SO, S. K.; LEE, C.; TSANG, S. Suppressing Ion Migration across Perovskite

Grain Boundaries by Polymer Additives. *Advanced Functional Materials*, v. 31, n. 3, 2021. DOI: 10.1002/adfm.202006802.

MA, Yuhui; ZHANG, H.; ZHANG, Y.; HU, R.; JIANG, M.; ZHANG, R.; LV, H.; TIAN, J.; CHU, L.; ZHANG, J.; XUE, Q.; YIP, H.; XIA, R.; LI, X.; HUANG, W. Enhancing the Performance of Inverted Perovskite Solar Cells via Grain Boundary Passivation with Carbon Quantum Dots. 2019. DOI: 10.1021/acsami.8b18867.

MANDAL, B.; SARKAR, S.; SARKAR, P. Exploring the electronic structure of graphene quantum dots. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 14, n. 12, 2012. DOI: 10.1007/s11051-012-1317-3.

MANGRULKAR, M.; STEVENSON, K. J. The progress of additive engineering for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ photo-active layer in the context of perovskite solar cells. *Crystals*, v. 11, n. 7, 2021. DOI: 10.3390/cryst11070814.

MEWADA, A.; VISHWAKARMA, R.; PATIL, B.; PHADKE, C.; KALITA, G.; SHARON, M.; SHARON, M. Non-blinking dendritic crystals from C-dot solution. *Carbon Letters*, v. 16, n. 3, p. 211–214, 2015. DOI: 10.5714/CL.2015.16.3.211.

MIYASAKA, T.; KULKARNI, A.; KIM, G. M.; ÖZ, S.; JENA, A. K. Perovskite Solar Cells: Can We Go Organic-Free, Lead-Free, and Dopant-Free? *Advanced Energy Materials*, v. 10, n. 13, 2020. DOI: 10.1002/aenm.201902500.

MOAZZEZI, P.; YEDDU, V.; DAYNEKO, S.; HARUTA, Y.; KOKABA, M. R.; RICHTSMEIER, D.; AHMED, Y.; AMARO, A.; BAZALOVA-CARTER, M.; NAVARRETE-L, A. M.; SAIDAMINOV, M. I. Kinetics of Space-Confined Inverse Temperature Crystallization: Gradients Enlarge Thin Perovskite Single Crystals. 2024. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.4c00740.

NAMESPETRA, A. M.; HENDSBEE, A. D.; WELCH, G. C.; HILL, I. G. Development of simple hole-transporting materials for perovskite solar cells. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 94, n. 4, p. 352–359, 2016. DOI: 10.1139/cjc-2015-0427.

NEZHAD-MOKHTARI, P.; ARSALANI, N.; GHORBANI, M.; HAMISHEHKAR, H. Development of biocompatible fluorescent gelatin nanocarriers for cell imaging and anticancer drug targeting. *Journal of Materials Science*, v. 53, n. 15, p. 10679–10691, 2018. DOI: 10.1007/s10853-018-2371-8.

NREL. National Renewable Energy Laboratory (<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>). Gráfico - acesso em: 2024.

NREL. National Renewable Energy Laboratory <<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>> acesso fevereiro de 2023.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*, v. 353, n. 6346, p. 737–740, 1991. DOI: 10.1038/353737a0.

PALOSZT, B.; STEURER, W.; SCHULZ, H. The structure of PbI_2 , polytypes 2H and 4H : a study of the 2H-4H transition. *J. Phys.:Condens. Matter* 2, v. 5285, n. 5285–5295, p. 1–12, 1990.

PANERU, R.; KANG, X.; BUDHATHOKI, S.; CHEN, Z.; YANG, Q.; TJENG, S. T.; DAI, Q.; WANG, W.;

TANG, J.; FAN, M. Enhancement effect of biomass-derived Carbon Quantum Dots (CQDs) on the performance of Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs). *Journal of Environmental Sciences*, n. xxxx, p. 1–13, 2024. DOI: 10.1016/j.jes.2024.10.001.

PARK, C.; KO, H.; SIN, D. H.; SONG, K. C.; CHO, K. Organometal Halide Perovskite Solar Cells with Improved Thermal Stability via Grain Boundary Passivation Using a Molecular Additive. *Advanced Functional Materials*, v. 27, n. 42, 2017. DOI: 10.1002/adfm.201703546.

PATIL, K. R.; SATHAYE, S. D.; KHOLLAM, Y. B.; DESHPANDE, S. B.; PAWASKAR, N. R.; MANDALE, A. B. Preparation of TiO₂ thin films by modified spin-coating method using an aqueous precursor. *Materials Letters*, v. 57, n. 12, p. 1775–1780, 2003. DOI: 10.1016/S0167-577X(02)01067-4.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. A. *Introduction to Spectroscopy*. 4. [S. l.: s. n.], 2008, 752 p.

PETROVIĆ, M.; CHELLAPPAN, V.; RAMAKRISHNA, S. Perovskites: Solar cells & engineering applications - materials and device developments. *Solar Energy*, v. 122, p. 678–699, 2015. DOI: 10.1016/j.solener.2015.09.041.

PONSECA, C. S.; SAVENIJE, T. J.; ABDELLAH, M.; ZHENG, K.; YARTSEV, A.; PASCHER, T.; HARLANG, T.; CHABERA, P.; PULLERITS, T.; STEPANOV, A.; WOLF, J.-P.; SUNDSTRÖM, V. Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination. *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, n. 14, p. 5189–5192, 2014. DOI: 10.1021/ja412583t.

QAID, S. M. H.; GHATHAN, H. M.; AL-ASBAHI, B. A.; ALDWAYYAN, A. S. Solvent Effects on the Structural and Optical Properties of MAPbI₃ Perovskite Thin Film for Photovoltaic Active Layer. *Coatings*, v. 12, n. 5, p. 549, 2022. DOI: 10.3390/coatings12050549.

RAMANUJAM, J.; BISHOP, D. M.; TODOROV, T. K.; GUNAWAN, O.; RATH, J.; NEKOVEI, R.; ARTEGIANI, E.; ROMEO, A. Flexible CIGS, CdTe and a-Si:H based thin film solar cells: A review. *Progress in Materials Science*, v. 110, p. 100619, 2020. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2019.100619.

RAPHAEL, E.; JARA, D. H.; SCHIAVON, M. A. Optimizing photovoltaic performance in CuInS₂ and CdS quantum dot-sensitized solar cells by using an agar-based gel polymer electrolyte. *RSC Advances*, v. 7, n. 11, p. 6492–6500, 2017. DOI: 10.1039/c6ra27635k.

RAPHAEL, Ellen; SILVA, M. N.; SZOSTAKB, R.; SCHIAVONA, M. A.; NOGUEIRAB, A. F. Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente. *Química Nova*, v. 41, n. 1, p. 61–74, 2018.

RIBEIRO, I. P.; MATOS, F. F. D. S.; ALEXANDRIA, A. R. Avaliação Computacional da Influência da Temperatura na Potência de um Painel Fotovoltaico. *Conexões - Ciência e Tecnologia*, v. 10, n. 5, 2016. DOI: 10.21439/conexoes.v10i5.1160.

RIMAL, V.; SHISHODIA, S.; SRIVASTAVA, P. K. Novel synthesis of high-thermal stability carbon dots and nanocomposites from oleic acid as an organic substrate. *Applied Nanoscience*, v. 10, n. 2, p. 455–464, 2020. DOI: 10.1007/s13204-019-01178-z.

ROCKS, C.; SVRCEK, V.; MAGUIRE, P.; MARIOTTI, D. Understanding surface chemistry during MAPbI₃ spray deposition and its effect on photovoltaic performance. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 5, n. 4, p. 902–916, 2017. DOI: 10.1039/c6tc04864a.

ROCKS, C.; SVRCEK, V.; VELUSAMY, T.; MACIAS-MONTERO, M.; MAGUIRE, P.; MARIOTTI, D. Type-I alignment in MAPbI₃ based solar devices with doped-silicon nanocrystals. *Nano Energy*, v. 50, n. May, p. 245–255, 2018. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.05.036.

ROOJ, B.; MANDAL, U. A review on characterization of carbon quantum dots. *Vietnam Journal of Chemistry*, v. 61, n. 6, p. 693–718, 2023. DOI: 10.1002/vjch.202300022.

ROSENTHAL, S. J.; CHANG, J. C.; KOVTUN, O.; MCBRIDE, J. R.; TOMLINSON, I. D. Biocompatible Quantum Dots for Biological Applications. *Chemistry & Biology*, v. 18, n. 1, p. 10–24, 2011. DOI: 10.1016/j.chembiol.2010.11.013.

ROSS, S.; WU, R.-S.; WEI, S.-C.; ROSS, G. M.; CHANG, H.-T. The analytical and biomedical applications of carbon dots and their future theranostic potential: A review. *Journal of Food and Drug Analysis*, v. 28, n. 4, p. 678–696, 2020. DOI: 10.38212/2224-6614.1154.

RÜHLE, S.; SHALOM, M.; ZABAN, A. Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. *ChemPhysChem*, v. 11, n. 11, p. 2290–2304, 2010. DOI: 10.1002/cphc.201000069.

SA, S.; HAGFELDT, A.; PFEIFER, L.; VLACHOPOULOS, N.; SA, S.; PFEIFER, L. Chem Soc Rev Rapid hybrid perovskite film crystallization from solution. , p. 7108–7131, 2021. DOI: 10.1039/d0cs01272f.

SAKTHIVEL, T.; KUMAR, K. A.; SENTHILSELVAN, J.; JAGANNATHAN, K. Effect of Ni dopant in TiO₂ matrix on its interfacial charge transportation and efficiency of DSSCs. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, n. 3, p. 2228–2235, 2018. DOI: 10.1007/s10854-017-8137-2.

SALIM, K. M. M.; MASI, S.; GUALDRÓN-REYES, A. F.; SÁNCHEZ, R. S.; BAREA, E. M.; KREČMAROVÁ, M.; SÁNCHEZ-ROYO, J. F.; MORA-SERÓ, I. Boosting Long-Term Stability of Pure Formamidinium Perovskite Solar Cells by Ambient Air Additive Assisted Fabrication. *ACS Energy Letters*, v. 6, n. 10, p. 3511–3521, 2021. DOI: 10.1021/acsenergylett.1c01311.

SARAF, R.; MATHUR, A.; MAHESHWARI, V. Polymer-Controlled Growth and Wrapping of Perovskite Single Crystals Leading to Better Device Stability and Performance. 2020. DOI: 10.1021/acsam.0c04346.

SARKER, S.; AHAMMAD, A. J. S.; SEO, H. W.; KIM, D. M. Electrochemical Impedance Spectra of Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Spreadsheet Calculation. *International Journal of Photoenergy*, v. 2014, p. 1–17, 2014. DOI: 10.1155/2014/851705.

SCARPULLA, M. A.; MCCANDLESS, B.; PHILLIPS, A. B.; YAN, Y.; HEBEN, M. J.; WOLDEN, C.; XIONG, G.; METZGER, W. K.; MAO, D.; KRASIKOV, D.; SANKIN, I.; GROVER, S.; MUNSHI, A.; SAMPATH, W.; SITES, J. R.; BOTHWELL, A.; ALBIN, D.; REESE, M. O.; ROMEO, A.; ... HAYES, S. M. CdTe-based thin film photovoltaics: Recent advances, current challenges and future prospects. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 255, p. 112289, 2023. DOI:

10.1016/j.solmat.2023.112289.

SHABBIR, H.; CSAPÓ, E.; WOJNICKI, M. Carbon Quantum Dots: The Role of Surface Functional Groups and Proposed Mechanisms for Metal Ion Sensing. *Inorganics*, v. 11, n. 6, p. 262, 2023. DOI: 10.3390/inorganics11060262.

SHAO, Y.; FANG, Y.; LI, T.; WANG, Q.; DONG, Q.; DENG, Y.; YUAN, Y.; WEI, H.; WANG, M.; GRUVERMAN, A.; SHIELD, J.; HUANG, J. Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic–inorganic halide perovskite films. *Energy & Environmental Science*, v. 9, n. 5, p. 1752–1759, 2016. DOI: 10.1039/C6EE00413J.

SHEIKH MOHD GHAZALI, S. A. I.; FATIMAH, I.; ZAMIL, Z. N.; ZULKIFLI, N. N.; ADAM, N. Graphene quantum dots: A comprehensive overview. *Open Chemistry*, v. 21, n. 1, p. 1–23, 2023. DOI: 10.1515/chem-2022-0285.

SIDDIQUE, A. B.; PRAMANICK, A. K.; CHATTERJEE, S.; RAY, M. Amorphous Carbon Dots and their Remarkable Ability to Detect 2,4,6-Trinitrophenol. *Scientific Reports*, v. 8, n. 1, p. 1–10, 2018. DOI: 10.1038/s41598-018-28021-9.

SIMENAS, M.; GAGOR, A.; BANYS, J.; MACZKA, M. Phase Transitions and Dynamics in Mixed Three- and Low-Dimensional Lead Halide Perovskites. *Chemical Reviews*, v. 124, n. 5, p. 2281–2326, 2024. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00532.

SMAGULOVA, S.; EGOROVA, M.; TOMSKAYA, A. Investigation of the properties of carbon quantum dots synthesized by the hydrothermal method. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 693, n. 1, 2019. DOI: 10.1088/1757-899X/693/1/012031.

SOLAR. Portal Solar/ Energia Solar no Mundo (<https://www.portalsolar.com.br/energia-solar-no-mundo>) - acesso em: 21 de maio de 2024. 2024.

SONAI, G. G.; MELO JR., M. A.; NUNES, J. H. B.; MEGIATTO JR., J. D.; NOGUEIRA, A. F. Solar cells sensitized with natural dyes: an introductory experiment about solar energy for undergraduate students. *Química Nova*, v. 332, n. 10, p. 29–53, 2015. DOI: 10.5935/0100-4042.20150148.

SOO, Y. H.; NG, C. Y.; JUN, H. K.; NG, S. A.; LOW, F. W.; TAN, C. G.; LOCKMAN, Z. PMMA interlayers prepared with various solvents and their effects on the thermal stability of ambient air-processed MAPbI₃ perovskite films. *Synthetic Metals*, v. 301, p. 117527, 2024. DOI: 10.1016/j.synthmet.2023.117527.

SOUSA, H. B. A.; MARTINS, C. S. M. You Don ' t Learn That in School : An Updated Practical Guide to Carbon Quantum Dots. 2021.

STRANKS, S. D.; EPERON, G. E.; GRANCINI, G.; MENELAOU, C.; ALCOGER, M. J. P.; LEIJTENS, T.; HERZ, L. M.; PETROZZA, A.; SNAITH, H. J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science*, v. 342, n. 6156, p. 341–344, 2013. DOI: 10.1126/science.1243982.

TANG, H.; XU, T.; QIN, X.; ZOU, K.; LV, S.; FAN, J.; HUANG, T.; CHEN, L.; HUANG, W. Carbon

Quantum Dot-Passivated Perovskite/Carbon Electrodes for Stable Solar Cells. *ACS Applied Nano Materials*, v. 4, n. 12, p. 13339–13351, 2021. DOI: 10.1021/acsanm.1c02850.

TRAVIS, W.; GLOVER, E. N. K.; BRONSTEIN, H.; SCANLON, D. O.; PALGRAVE, R. G. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system. *Chemical Science*, v. 7, n. 7, p. 4548–4556, 2016. DOI: 10.1039/C5SC04845A.

VAN DYK, E. E.; MEYER, E. L. Analysis of the effect of parasitic resistances on the performance of photovoltaic modules. *Renewable Energy*, v. 29, n. 3, p. 333–344, 2004. DOI: 10.1016/S0960-1481(03)00250-7.

VÁSQUEZ-MONTOYA, M.; MONTOYA, J. F.; RAMIREZ, D.; JARAMILLO, F. Understanding the precursor chemistry for one-step deposition of mixed cation perovskite solar cells by methylamine route. v. 57, p. 386–391, 2021. DOI: 10.1016/j.jchem.2020.08.059.

VASUDEVAN, D.; GADDAM, R. R.; TRINCHI, A.; COLE, I. Core-shell quantum dots: Properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 636, p. 395–404, 2015. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.02.102.

VITORETI, A. F.; CORRÊA, L. B.; RAPHAEL, E.; PATROCÍNIO, A. O. T.; NOGUEIRA, A. F.; SCHIAVON, M. A. Células solares sensibilizadas por pontos quânticos. *Química Nova*, v. 40, n. 4, p. 436–446, 2016. DOI: 10.21577/0100-4042.20160192.

WANG, B.; LU, S. The light of carbon dots: From mechanism to applications. *Matter*, v. 5, n. 1, p. 110–149, 2022. DOI: 10.1016/j.matt.2021.10.016.

WANG, K.; HUO, J.; CAO, L.; YANG, P.; MÜLLER-BUSCHBAUM, P.; TONG, Y.; WANG, H. Fully Methylammonium-Free Stable Formamidinium Lead Iodide Perovskite Solar Cells Processed under Humid Air Conditions. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 15, n. 10, p. 13353–13362, 2023. DOI: 10.1021/acsami.2c23134.

WANG, L.; ZHU, S.-J.; WANG, H.-Y.; QU, S.-N.; ZHANG, Y.-L.; ZHANG, J.-H.; CHEN, Q.-D.; XU, H.-L.; HAN, W.; YANG, B.; SUN, H.-B. Common Origin of Green Luminescence in Carbon Nanodots and Graphene Quantum Dots. *ACS Nano*, v. 8, n. 3, p. 2541–2547, 2014. DOI: 10.1021/nn500368m.

WANG, Q.; CHEN, B.; LIU, Y.; DENG, Y.; BAI, Y.; DONG, Q.; HUANG, J. Scaling behavior of moisture-induced grain degradation in polycrystalline hybrid perovskite thin films. *Energy & Environmental Science*, v. 10, n. 2, p. 516–522, 2017. DOI: 10.1039/C6EE02941H.

WANG, R.; XUE, J.; MENG, L.; LEE, J.-W.; ZHAO, Z.; SUN, P.; CAI, L.; HUANG, T.; WANG, Z.; WANG, Z.-K.; DUAN, Y.; YANG, J. L.; TAN, S.; YUAN, Y.; HUANG, Y.; YANG, Y. Caffeine Improves the Performance and Thermal Stability of Perovskite Solar Cells. *Joule*, v. 3, n. 6, p. 1464–1477, 2019. DOI: 10.1016/j.joule.2019.04.005.

WANG, S.; ZHU, Y.; LIU, B.; WANG, C.; MA, R. Introduction of carbon nanodots into SnO₂ electron transport layer for efficient and UV stable planar perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 7, n. 10, p. 5353–5362, 2019. DOI: 10.1039/c8ta11651b.

WANG, Yang; ZHOU, L.; LI, H.; ZHU, H.; ZHANG, T.; YIN, M.; XIANG, Q.; HOU, C. Synergistic effects of a self-generating electricity photoelectrocatalytic system with N-doped carbon quantum dots in BTEX degradation. *Separation and Purification Technology*, v. 359, p. 130750, 2025. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.130750.

WANG, Yousheng; YANG, Y.; WU, S.; ZHANG, C.; WANG, Z.; HU, J.; LIU, C.; GUO, F.; MAI, Y. Interfacial engineering with carbon-graphite-Cu: δNi_1 - δO for ambient-air stable composite-based hole-conductor-free perovskite solar cells. *Nanoscale Advances*, v. 2, n. 12, p. 5883–5889, 2020. DOI: 10.1039/d0na00852d.

WEN, Y.; ZHU, G.; SHAO, Y. Improving the power conversion efficiency of perovskite solar cells by adding carbon quantum dots. *Journal of Materials Science*, v. 55, n. 7, p. 2937–2946, 2020. DOI: 10.1007/s10853-019-04145-9.

WU, C.; WANG, K.; YAN, Y.; YANG, D.; JIANG, Y.; CHI, B.; LIU, J.; ESKER, A. R.; ROWE, J.; MORRIS, A. J.; SANGHADASA, M.; PRIYA, S. Fullerene Polymer Complex Inducing Dipole Electric Field for Stable Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, v. 29, n. 12, p. 1–10, 2019. DOI: 10.1002/adfm.201804419.

WU, J.; LAN, Z.; LIN, J.; HUANG, M.; HUANG, Y.; FAN, L.; LUO, G.; LIN, Y.; XIE, Y.; WEI, Y. Counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*, v. 46, n. 19, p. 5975–6023, 2017. DOI: 10.1039/c6cs00752j.

XIE, L.; CHEN, J.; VASHISHTHA, P.; ZHAO, X.; SHIN, G. S.; MHAISALKAR, S. G.; PARK, N.-G. Importance of Functional Groups in Cross-Linking Methoxysilane Additives for High-Efficiency and Stable Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters*, v. 4, n. 9, p. 2192–2200, 2019. DOI: 10.1021/acsenenergylett.9b01356.

XU, X.; RAY, R.; GU, Y.; PLOEHN, H. J.; GEARHEART, L.; RAKER, K.; SCRIVENS, W. A. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 40, p. 12736–12737, 2004. DOI: 10.1021/ja040082h.

YANG, H.-L.; BAI, L.-F.; GENG, Z.-R.; CHEN, H.; XU, L.-T.; XIE, Y.-C.; WANG, D.-J.; GU, H.-W.; WANG, X.-M. Carbon quantum dots: Preparation, optical properties, and biomedical applications. *Materials Today Advances*, v. 18, p. 100376, 2023. DOI: 10.1016/j.mtadv.2023.100376.

YANG, J.; SIEMPELKAMP, B. D.; LIU, D.; KELLY, T. L. Investigation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Degradation Rates and Mechanisms in Controlled Humidity Environments Using in Situ Techniques. *ACS Nano*, v. 9, n. 2, p. 1955–1963, 2015. DOI: 10.1021/nn506864k.

YIN, Y.; FU, S.; ZHOU, S.; SONG, Y.; LI, L.; ZHANG, M.; WANG, J.; MARIYAPPAN, P.; ALSHEHRI, S. M.; AHAMAD, T.; YAMAUCHI, Y. Efficient and Stable Ideal Bandgap Perovskite Solar Cell Achieved by a Small Amount of Tin Substituted Methylammonium Lead Iodide. *Electronic Materials Letters*, v. 16, n. 3, p. 224–230, 2020. DOI: 10.1007/s13391-020-00206-3.

YU, P.; WEN, X.; TOH, Y. R.; TANG, J. Temperature-dependent fluorescence in carbon dots. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 48, p. 25552–25557, 2012. DOI: 10.1021/jp307308z.

ZHANG, F.; ZHU, K. Additive Engineering for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, v. 10, n. 13, 2020. DOI: 10.1002/aenm.201902579.

ZHANG, H.; ZHANG, S.; JI, X.; HE, J.; GUO, H.; WANG, S.; WU, W.; ZHU, W.; WU, Y. Formamidinium Lead Iodide-Based Inverted Perovskite Solar Cells with Efficiency over 25 % Enabled by An Amphiphilic Molecular Hole-Transporter. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 63, n. 16, 2024. DOI: 10.1002/anie.202401260.

ZHANG, Q.; SU, R.; DU, W.; LIU, X.; ZHAO, L.; HA, S. T.; XIONG, Q. Advances in Small Perovskite-Based Lasers. *Small Methods*, v. 1, n. 9, p. 1–12, 2017. DOI: 10.1002/smtd.201700163.

ZHANG, Y.-N.; LI, Q.; LI, B.; WANG, C.-X. Insight into structure defects in high-performance perovskite solar cells. *Journal of Power Sources*, v. 570, p. 233011, 2023. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.233011.

ZHAO, B.; NI, J.; WANG, Y.; SUN, L.; BAI, Y.; HAN, S.; CHEN, Z.; ZHANG, Y.; GAO, F.; YU, W.; LI, S. Short wavelength light absorption and conversion films containing carbon nanodots for light damage prevention. *Dyes and Pigments*, v. 223, p. 111947, 2024. DOI: 10.1016/j.dyepig.2024.111947.

ZHAO, Y.; WEI, J.; LI, H.; YAN, Y.; ZHOU, W.; YU, D.; ZHAO, Q. A polymer scaffold for self-healing perovskite solar cells. *Nature Communications*, v. 7, n. 1, p. 10228, 2016. DOI: 10.1038/ncomms10228.

ZHENG, D.; YE, M.; WEN, X.; ZHANG, N.; LIN, C. Electrochemical methods for the characterization and interfacial study of dye-sensitized solar cell. *Science Bulletin*, v. 60, n. 9, p. 850–863, 2015. DOI: 10.1007/s11434-015-0769-0.

ZHENG, H.; XU, X.; XU, S.; LIU, G.; CHEN, S.; ZHANG, X.; CHEN, T.; PAN, X. The multiple effects of polyaniline additive to improve the efficiency and stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 7, n. 15, p. 4441–4448, 2019. DOI: 10.1039/C8TC05975F.

ZHU, S.; MENG, Q.; WANG, L.; ZHANG, J.; SONG, Y.; JIN, H.; ZHANG, K.; SUN, H.; WANG, H.; YANG, B. Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 52, n. 14, p. 3953–3957, 2013. DOI: 10.1002/anie.201300519.

ZHUANG, J.; WANG, J.; YAN, F. Review on Chemical Stability of Lead Halide Perovskite Solar Cells. *Nano-Micro Letters*, v. 15, n. 1, p. 84, 2023. DOI: 10.1007/s40820-023-01046-0.