

Perovskita, um novo material que promete maior rendimento em células fotovoltaicas – Revisão

Resumo: O desenvolvimento social, industrial e comercial está diretamente ligado à oferta de energia. A busca por energias renováveis com maiores disponibilidades faz parte das preocupações científicas atuais. Neste sentido, novos materiais surgem, dentre eles este estudo vem apresentar a perovskita. A perovskita é um material sintético obtido principalmente através da junção de titânio e cálcio, formando o titanato de cálcio (CaTiO_3), que pode ser quimicamente preparado com o intuito de ganhar ou perder elétrons adquirindo assim propriedades semicondutoras, característica importante e que sugere a aplicação em aproveitamento de energia solar. O presente estudo, portanto, tem o objetivo de apresentar uma revisão bibliográfica a respeito deste material, quais suas vantagens, em qual estágio tecnológico ele se encontra e quais os principais desafios futuros que devem ser superados para que sua viabilidade comercial ganhe notoriedade. Apesar de sua descoberta recente, já que o primeiro registro do material foi datado em 2009, sua evolução vem chamando a atenção ao ponto de já ser apontado como o material que irá substituir o silício, trazendo maiores eficiências de conversão da energia solar em energia elétrica.

Palavras-chave: Perovskita; Novos materiais para conversão de energia solar; Aproveitamento da energia solar.

Abstract: Social, industrial and commercial development is directly related to the supply of energy. The search for renewable energies with greater availability is part of the current scientific concerns. In this sense, new materials emerge, among them this study presents the perovskite. The perovskite is a synthetic material obtained mainly through the joining of titanium and calcium, forming the calcium titanate (CaTiO_3), which can be chemically prepared with the purpose of gaining or losing electrons, acquiring semiconductive properties, an important characteristic and suggesting the application in the use of solar energy. The present study, therefore, aims to present a bibliographical review about this material, what its advantages are, what technological stage it is in and what are the main future challenges that must be overcome so that its commercial viability gains notoriety. Despite its recent discovery, since the first record of the material was dated in 2009, its evolution comes to attention to the point of already being pointed as the material that will replace silicon, bringing greater efficiencies of conversion of solar energy into electric energy.

Keywords: Perovskite; New materials for conversion of solar energy; Use of solar energy.

1. Introdução

O desenvolvimento de tecnologias para transformar energia renovável em eletricidade é essencial para o avanço da sociedade. Para coletar energia solar várias técnicas fotovoltaicas foram inventadas e desenvolvidas no último meio século. Até o momento, as células solares mais comercializadas incluem células solares de silício cristalino (69,5%), células solares de silício multicristalino (23,9%) e células solares de CdTe (6,6%) (QIU et al., 2018).

As eficiências de conversão de energia certificadas desses módulos solares atingem valores de 24,4% para o silício monocristalino, 19,9% para o silício multicristalino e 18,6% para o CdTe, respectivamente, nas melhores condições (QIU et al., 2018).

Atualmente a produção de energia proveniente de módulos fotovoltaicos atende pouco mais de 1% da necessidade de energia mundial, o que chama atenção e motiva a busca por novas tecnologias nesta área (QIU et al., 2018). Para aproveitar ao máximo a energia solar disponível, devemos reduzir o custo da tecnologia de células solares existentes ou desenvolver novas tecnologias fotovoltaicas.

Neste sentido as células solares de perovskita, a nova tecnologia mais promissora na academia e na indústria, prometem ser uma alternativa altamente competitiva às células solares de silício e outras alternativas comerciais. As células solares de perovskita são dispositivos fotovoltaicos de alto desempenho que têm o potencial de entrar no mercado em um futuro próximo. (QIU et al., 2018).

Os baixos custos de processamento e as matérias-primas altamente abundantes podem permitir um tempo de retorno de energia curto e baixas emissões totais de CO₂. Após um aumento impressionante no desempenho de conversão de aproximadamente 10% em 2012 para 22,1% no início de 2016, os especialistas esperam ver mais melhorias na eficiência nos próximos anos. A pesquisa de células solares de perovskita ainda encontra-se em estágio inicial, considerando que o primeiro trabalho foi publicado em 2009 (QIU et al., 2018).

2. Revisão Bibliográfica

2.1 O Material

O titanato de cálcio (CaTiO₃) é o material chamado de perovskita. Entretanto, com relação ao estudo de células solares qualquer mineral que possua a fórmula AMX₃, ou estrutura parecida, pode ser chamada de perovskita. Essas estruturas podem ser totalmente inorgânicas, formadas por diferentes elementos da tabela periódica, ou podem ser híbridas, onde um dos cátions é uma molécula ou íon orgânico (SZOSTAK, 2016).

Ainda de acordo com Szostak (2016), a perovskita possui a estrutura formada pela coordenação de 6 ânions “X” ao cátion “M”, formando uma unidade MX_6 , chamado de octaedro. Essas unidades se ligam entre si pelos vértices e, quando acontece a conexão entre 8 unidades, gera uma vacância, onde o cátion “A” é dodecoordenado pelos ânions, como mostra a Figura 1.

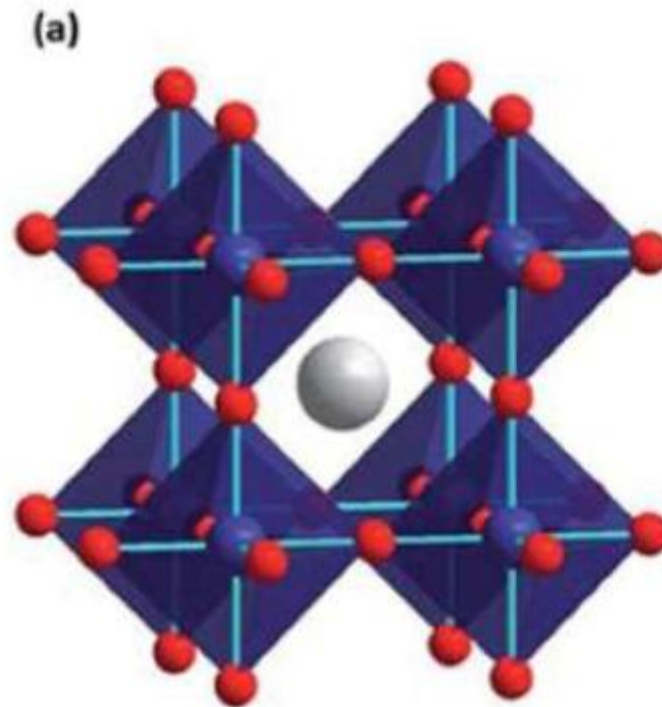


Figura 1 - Estrutura cúbica da perovskita AMX_3 . O cátion “A” está representado em branco, o cátion “M” em azul e o ânion “X” em vermelho.

Figure 1 - Perovskite cubic structure AMX_3 . Cation "A" is represented in white, the cation "M" in blue and the anion "X" in red.

(SZOSTAK, 2016)

As PSC (Célula Solar de Perovskita) híbridas, baseadas em haletos orgânicos-inorgânicos chama a atenção da academia por terem chegado à uma eficiência superior a 20% em poucos anos de estudo. Em uma célula típica de perovskita, a camada ativa é composta pelo material estuado – responsável pela absorção – e é colocada entre placas transportadoras de elétrons (ETL – do inglês, *Electron Transport Layer*) que normalmente se utiliza o TiO_2 ou fulereno e uma camada transportadora de buracos (HTL – do inglês, *Hole Transport Layer*), sendo utilizado o SPIRO:OMeTAD ou PEDOT:PSS. Uma dessas camadas é depositada sobre um eletrodo condutor transparente – sendo utilizado, normalmente, o FTO ou o ITO, e sobre a camada sobranete é depositado um metal –

geralmente utiliza-se Au, Ag ou Al. A Figura 2 mostra a origem dessas configurações (RAPHAEL et al, 2017).

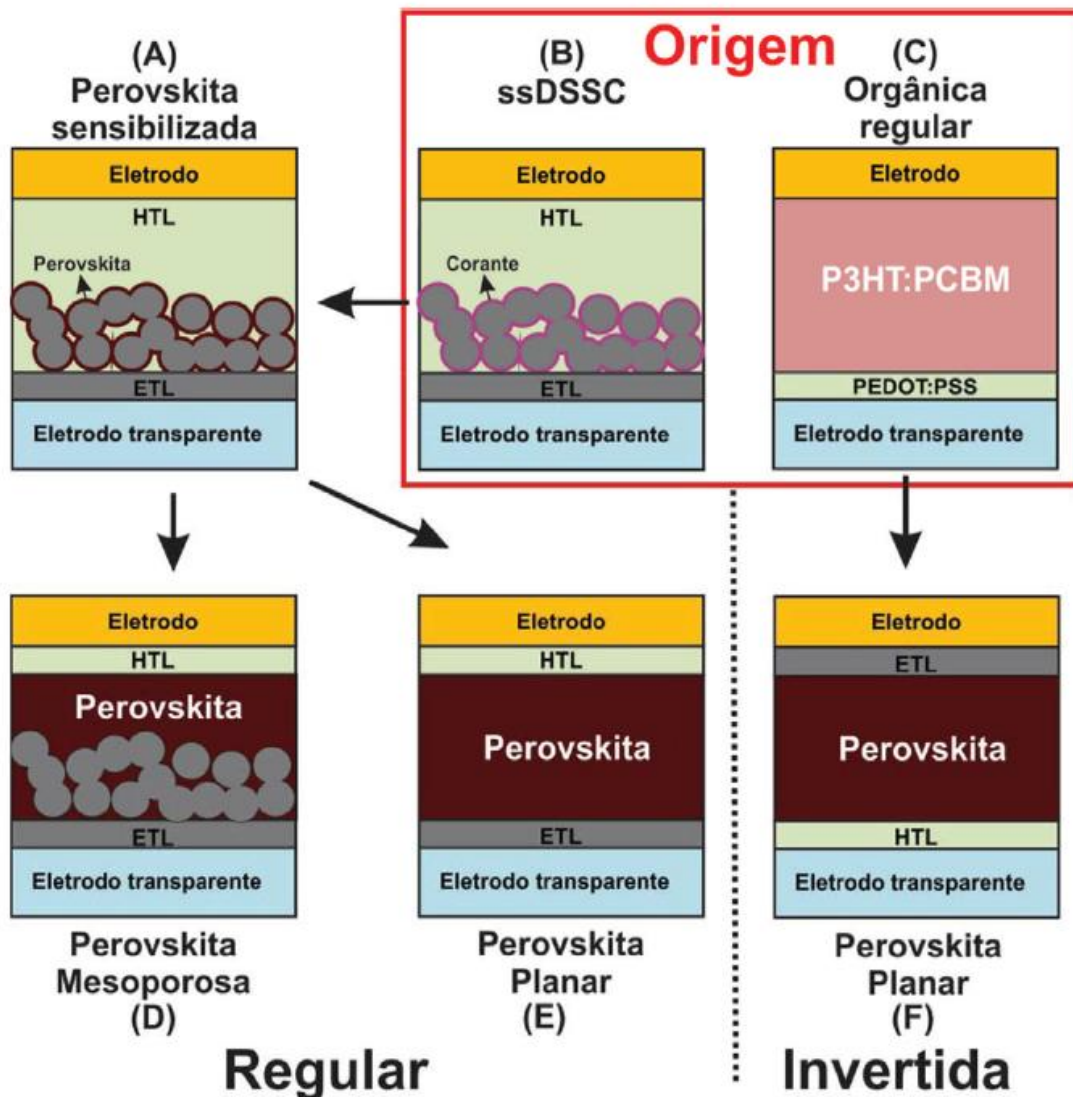


Figura 2 – Configurações diferentes da célula solar de perovskita. (A) célula solar sensibilizada, (B) célula solar sensibilizada com corantes em estado sólido (ssDSSC – do inglês, *solid state dye sensitized solar cell*), (C) célula solar orgânica regular, (D) célula solar de perovskita mesoporosa, (E) célula solar de perovskita planar e (F) célula solar de perovskita invertida.

Figure 2 - Different configurations of the perovskite solar cell. (A) sensitized solar cell, (B) solid state dye sensitized solar cell (ssDSSC – solid state dye sensitized solar cell), (C) regular organic solar cell, (D) mesoporous perovskite solar cell, (E) planar perovskite solar cell and (F) inverted perovskite solar cell.

(RAPHAEL et al, 2017)

2.2 Aplicação em aproveitamento energético

Atualmente existem vários estudos sobre os materiais utilizados na produção de placas solares utilizando a perovskita. Mcmeekin et al. (2016) diz que a perovskita de iodetos metálicos pode aumentar a eficiência de módulos fotovoltaicos comerciais de silício usados em tandem na ordem de 20% a 30%. Fabricando células de perovskita utilizando um material compositamente fotoestável, $[\text{HC}(\text{NH}_2)_2]_{0,83}\text{Cs}_{0,14}\text{Pb}(\text{I}_{0,6}\text{Br}_{0,4})_3$, com uma banda ótima de 1,74 eV, e com placas solares de perovskita fabricadas que alcançaram voltagem de 1,2 V e uma eficiência de 17% em pequenas áreas e 14,7% em células maiores. Combinando essas células com outras células de silício que possuíam eficiência de 19%, foi demonstrado a possibilidade de alcançar mais de 25% de eficiência quando utilizadas em 4 células em terminais tandem.

Outro ponto positivo para a perovskita é que fazendo algumas alterações na estrutura das placas solares é possível alcançar maiores estabilidades enquanto mantém sua eficiência. O estudo de Saliba et al. (2016) demonstra que quando o rubídio estável à oxidação (Rb^+) pode ser incorporado em “uma cascata de cátions”, criando materiais de perovskita com ótimas propriedades. Foi possível alcançar eficiências estáveis de até 21,6% em áreas pequenas e 19,0% em uma área de $0,5\text{cm}^2$ com uma eletroluminescência de 3,8%. A perda de potencial elétrico atingiu 0,39 volts, que é menor que a perda por placas comerciais de silício (0,4 volts), em um intervalo de 1,63 eV e uma tensão de 1,24V. As células revestidas mantiveram seu desempenho em torno de 95% a uma temperatura de 85°C por 500 horas sob iluminação total e rastreamento de ponto de potência máxima, como é mostrado na Figura 3.

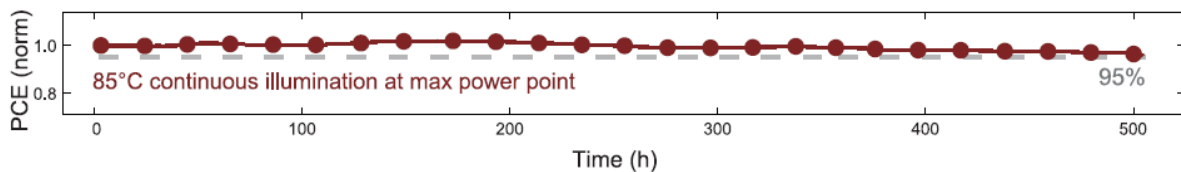


Figura 3 – Estabilidade térmica de um teste de célula de perovskita. O aparelho ficou a uma temperatura de 85°C por 500 horas sob iluminação contínua e rastreamento MPP em uma atmosfera de nitrogênio (curva vermelha e círculos). Esse envelhecimento excede as normas do setor. O aparelho reteve 95% de sua performance inicial.

Figure 3 - Thermal stability test of a perovskite solar cell. The device was aged for 500 hours at 85°C under continuous full illumination and MPP tracking in a nitrogen atmosphere (red curve, circles). This aging routine exceeds industry norms. During the light soaking at 85°C , the device retained 95% (dashed line) of its initial performance.

(SALIBA et al, 2016)

2.3 Estágio Tecnológico

Ao transferir tecnologias fotovoltaicas da escala laboratorial para aplicações industriais, alguns requisitos são muito importantes, como: baixo custo, replicação em grande área, alta produtividade, alta eficiência de conversão de energia solar para energia elétrica, longa vida útil e baixa toxicidade. Nos últimos anos, as células solares de perovskita de halogênio orgânico-inorgânico surgiram como uma tecnologia promissora de células solares de alto desempenho e baixo custo (QIU et al., 2018).

Até o momento a maioria das melhores eficiências relatadas foi obtida em pequenos dispositivos de área ativa, com aproximadamente 0,1 cm². Portanto, o desenvolvimento de protocolos para industrializar tal tecnologia é de suma importância (QIU et al., 2018).

Algumas empresas já tem focado no desenvolvimento de produtos de painel solar com perovskita, entre elas: Microquanta Semiconductor, Solar-Tectic, Oxford Photovoltaics, Saule Technologies e Dyesol (QIU et al., 2018).

Para fabricar filmes de perovskita de grande área de alta qualidade (boa uniformidade de filme, redução da rugosidade superficial, baixa densidade de defeitos estruturais, como furos, etc.) (QIU et al., 2018). Várias tecnologias de deposição de filme fino foram desenvolvidas, incluindo revestimento rotativo, otimizado para grandes áreas, deposição em lâminas de vidro, revestimento ranhurado, impressão, deposição por pulverização, deposição química em fase de vapor e deposição por camadas de transporte de elétrons.

Para que as aplicações industriais sejam viáveis, além da célula é necessário dominar técnicas de fabricação de módulos com este novo material. Módulos e painéis para grandes áreas já foram projetados e fabricados utilizando perovskita (Figura 4).

Até o momento a maior célula solar de perovskita registrada foi obtida através da combinação de eletrodos transparentes utilizando a técnica de revestimento por rotação. A célula possuía 25 cm² e atingiu uma eficiência de 6,8% (ZHOU, Y. ZHU, K., 2016).

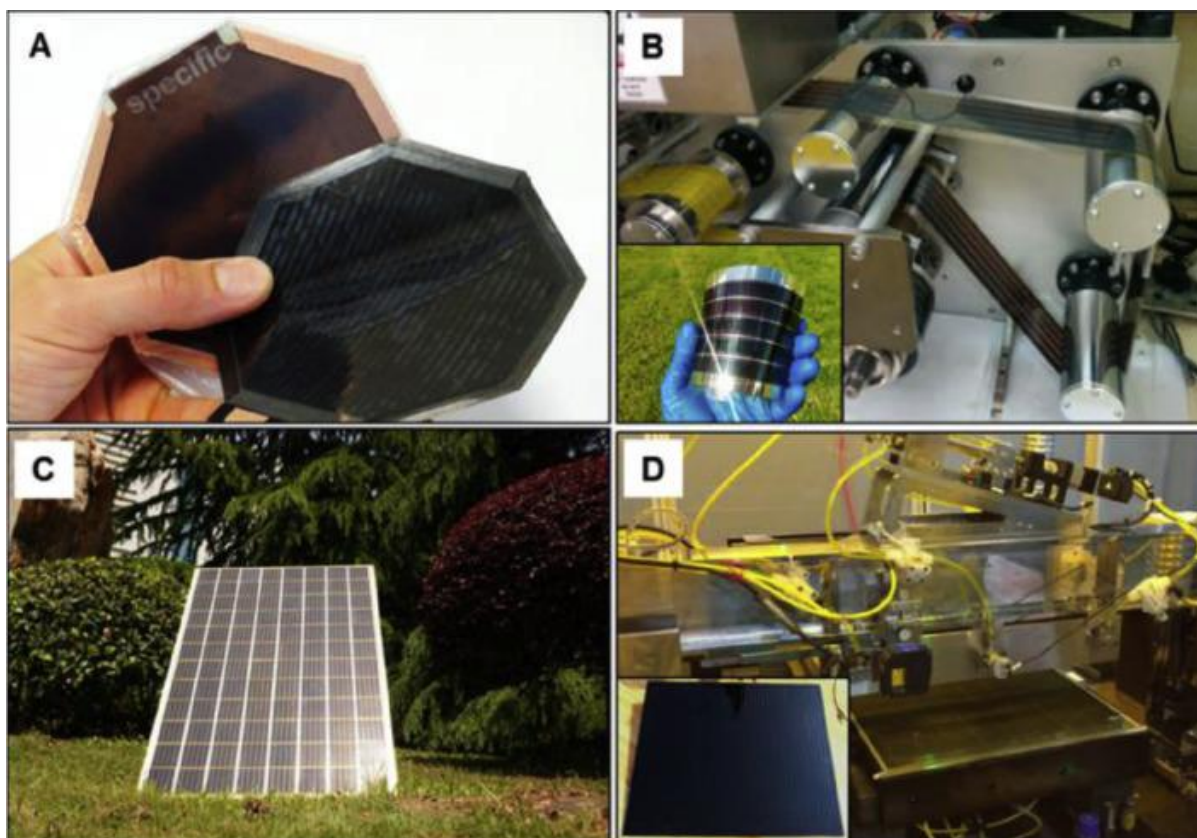


Figura 4 – (a) Células solares de perovskita impressas em folhas metálicas de baixo custo. (b) Fabricação roll-to-roll de filmes finos de perovskita MAPbI₃. (c) Painel solar de perovskita mesoscópica à base de carbono. (d) Slot-die revestido por película fina de perovskita sobre um substrato rígido.

Figure 4 - (a) Perovskite solar cells printed on low cost metal sheets. (b) Roll-to-roll production of perovskite MAPbI₃ thin films. (c) Mesoscopic perovskite solar panel based on carbon. (d) Perovskite thin film-coated slot-die on a rigid substrate.

(ZHOU, Y. ZHU, K. 2016)

2.3.1 Técnicas de fabricação de perovskita

2.3.1.1 Revestimento por rotação

O revestimento por rotação é amplamente usado para depositar filmes finos de pequena área em laboratórios de pesquisa. Embora essa técnica possa não ser adequada para deposição de filmes de alta produtividade e de grande área, ela pode ser convenientemente usada para otimizar formulações de tinta em estudos fundamentais nos quais a área da célula não é o objetivo principal. Nesta técnica uma pequena quantidade de solução é primeiramente depositada em um substrato e depois espalhada completamente a superfície do substrato (Figura 5). Subsequentemente, o substrato é totalmente coberto com uma camada de solução e

centrifugado para acelerar a evaporação do solvente. A espessura do filme é controlada pela concentração da solução e velocidade de rotação.

Apesar de todas as condições de processamento (temperatura de anelamento, concentração da solução e velocidade de rotação) terem sido consideradas, a qualidade do filme de perovskita revestida por rotação é frequentemente pobre, com alta densidade de cavidades e tamanhos pequenos de grãos. Esses orifícios causam vias de derivação que degradam o desempenho da célula solar (WU et al., 2017).

Com o emprego de aditivos, a cristalização da perovskita pode ser refinada e filmes de perovskita com qualidade significativamente melhorada podem ser preparados para células solares de alto desempenho. Recentemente relatou-se que usando acetato de metilamônio e tio-semicarbazida como aditivos, foi possível formar um filme de perovskita altamente uniforme com cobertura total e grande tamanho de cristal. A eficiência certificada foi de 19,19% foi obtida para dispositivos com uma área de 1,025 cm² (WU et al., 2017).

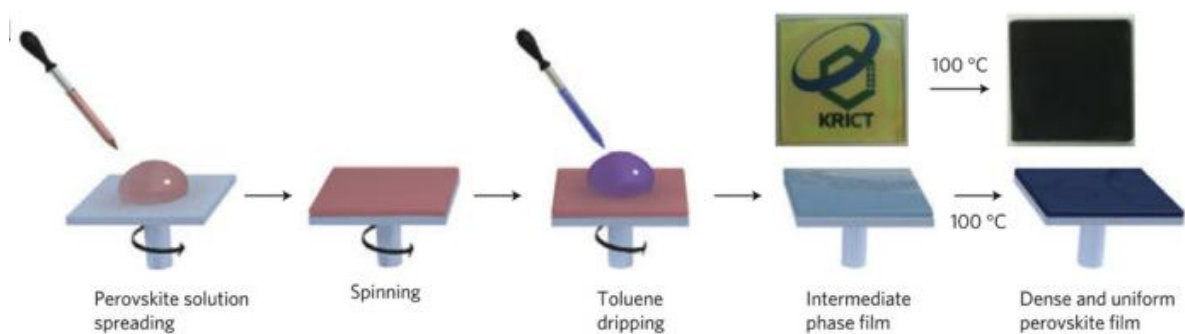


Figura 5 – Esquema de produção de célula de perovskita pelo método de rotação.

Figure 5 - Schematic of perovskite cell production by the rotation method.

(JEON et al, 2014).

2.3.1.2 Revestimento por Pulverização

O revestimento por pulverização tem sido amplamente empregado para depositar filmes de perovskita e filmes compactos de TiO₂, sendo compatível com a fabricação em larga escala e alta produtividade (Figura 6), com essa técnica áreas maiores conseguem receber a peroviskita.

O tempo de secagem do filme, a temperatura do substrato, a volatilidade do solvente e as condições de pós-recozimento são parâmetros no revestimento por aspersão que exigem controle preciso para formar um filme de perovskita de alta cobertura. Uma célula com

potencial de conversão de 11% e uma área ativa de 0,025 cm² foi produzida, indicando o potencial do revestimento por pulverização na fabricação de células solares de perovskita. Um processo de otimização semelhante foi realizado em um dispositivo de estrutura normal com TiO₂ como camada inferior e eficiência de 13% (BARROWS et al., 2014).

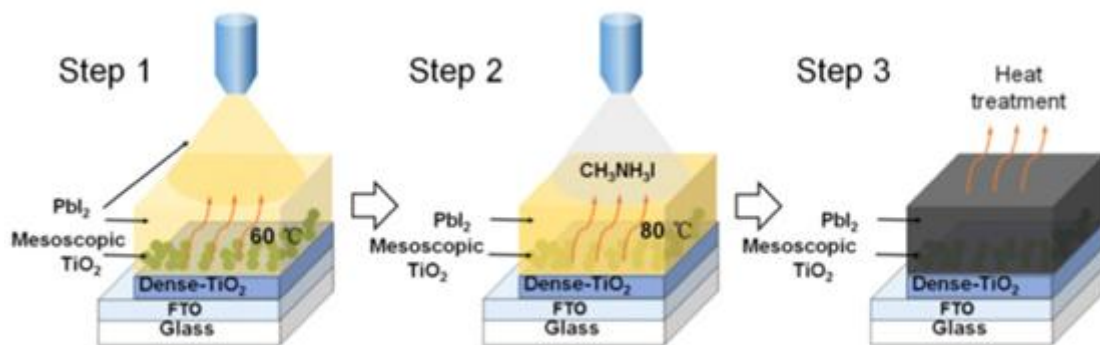


Figure 6 – Célula de perovskita produzida pela técnica de pulverização.

Figure 6 - Perovskite cell produced by the spraying technique.

(HUANG et al., 2016).

2.3.1.3 Deposição em lâminas de vidro

A deposição de películas por lâminas de vidro é simples e de baixo custo, e pode ser integrada em processos roll-to-roll para fabricação de dispositivos optoeletrônicos. Em comparação com o revestimento por rotação, quase não há desperdício de solução quando se emprega o este método.

A técnica consiste no seguinte: o substrato recebe a solução através de um rápido movimento de lâmina sobre ele. O menor tempo de evaporação do solvente leva a uma nucleação mais lenta e crescimento de cristais, resultando em filmes de perovskita com maior cobertura e melhor qualidade quando comparados àqueles preparados por rotação (KIM et al., 2015).

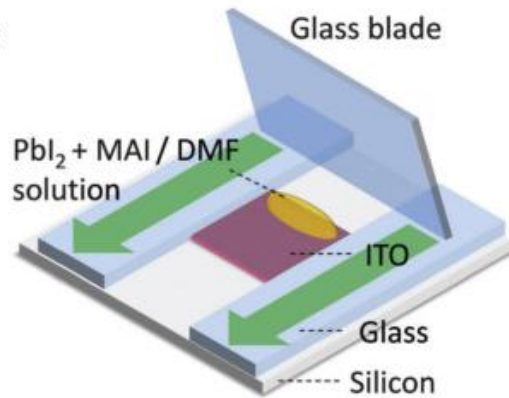


Figura 7 – Esquema de produção da célula de perovskita utilizando a técnica de lâmina.

Figure 7 - Perovskite cell production scheme using the blade technique.

(DENG et al., 2015).

2.3.1.4 Revestimento com matriz de ranhura

O revestimento com matriz de ranhura tem sido amplamente utilizado para a fabricação de células solares orgânicas e também foi recentemente introduzido na fabricação de células solares de perovskita (Figura 8).

Embora o revestimento com fenda possa ser integrado ao processamento roll-to-roll para módulos flexíveis de larga escala, o desempenho das células atualmente relatadas com grandes áreas é relativamente baixo. Com o desenvolvimento de materiais de transporte de carga, e materiais negativamente dopados pode-se atingir eficiências na ordem de 14% com este método (QIN et al., 2017).

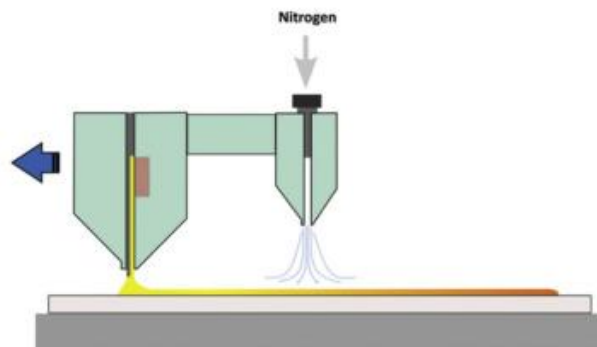


Figura 8 - Fabricação da célula de perovskita utilizando a técnica de ranhura.

Figure 8 - Manufacturing of the perovskite cell using the slot-die coating.

(HWANG et al., 2015).

2.3.1.5 Impressão

A impressão é uma técnica usada para revestir foto-anodos em células solares sensibilizadas por corantes. O processo de impressão de camada por camada começa com a impressão em tela de TiO₂, seguida pela impressão de ZrO₂ e eletrodos de carbono. Em seguida, a solução de perovskita é lançada no eletrodo de carbono poroso para que ele se infiltre no TiO₂ e no ZrO₂ mesoporosos.

Neste processo o ZrO₂ funciona como uma camada isolante porosa para evitar o contato direto entre o eletrodo de carbono e o substrato de TiO₂ / FTO. Embora seja fácil fabricar células solares com esta técnica de impressão, a infiltração da solução precursora da perovskita continua a ser um desafio, e é a principal razão para uma menor eficiência em comparação com os dispositivos fabricados por outros meios.

As propriedades mais intrigantes deste dispositivo mesoscópico revestido de carbono são a alta estabilidade e o excelente desempenho externo. Um PCE certificado de 12,8% e um desempenho estável acima de 1000 h no ar ambiente a pleno sol foi registrado para um dispositivo com uma área ativa de 0,28 cm² (MEI et al., 2014).

2.3.1.6 Deposição química em fase de vapor

As células solares de perovskita também podem ser fabricadas usando processos secos, como deposição a vácuo ou deposição de vapor químico. Além disso, a deposição a vácuo é capaz de fabricar filmes de perovskita de grande área com alta uniformidade. Neste processo já foi possível obter células de perovskita com áreas variando entre 1 a 12 cm² (LEYDEN et al., 2016).

2.3.2 Vida útil

Um dos grandes empecilhos no desenvolvimento tecnológico das células de perovskita diz respeito à sua vida útil. Embora já haja conhecimento a respeito de várias técnicas de fabricação das células estas são muito instáveis quando aplicadas em condições ambientais reais. A camada de perovskita é sensível a oxigênio, umidade, calor e iluminação (NIU et al., 2015).

A decomposição térmica do filme de perovskita é conduzida por química ácido-base na interface ZnO / MAPbI₃. A desprotonação do MA⁺ pela superfície do ZnO leva à formação de MA e PbI₂. Os grupos hidroxila básicos da superfície do ZnO aceleram ainda mais o processo de decomposição. Óxidos metálicos mais ácidos, como TiO₂ ou SnO₂, podem produzir filmes de perovskita com melhor estabilidade térmica (DKISSI et al., 2016).

No início, células solares de perovskita baseadas em eletrólitos líquidos exibiam tempos de vida de apenas dezenas de minutos. Com o desenvolvimento de materiais avançados e estruturas de dispositivos, a estabilidade das células solares melhorou significativamente e está gradualmente se aproximando dos níveis comerciais. Com o desenvolvimento de camadas de perovskita mista e de ânion misto, a estabilidade das células solares vem melhorando progressivamente (WANG et al., 2017).

A degradação de células solares tem principalmente duas causas. A primeira é ambiental (temperatura, umidade, oxigênio etc.). A segunda é intrínseca (interação químicas entre os materiais constituintes). Degradação devido ao primeiro fator pode ser minimizado com técnicas de encapsulamento apropriadas. Normalmente, no encapsulamento são empregados uma cobertura de vidro com um dessecante e um epóxi inerte (Figura 9). Com este método de vedação, uma célula solar pode permanecer estável sob condições de escuridão maiores que 1350 horas (MATTEOCCI et al., 2016).

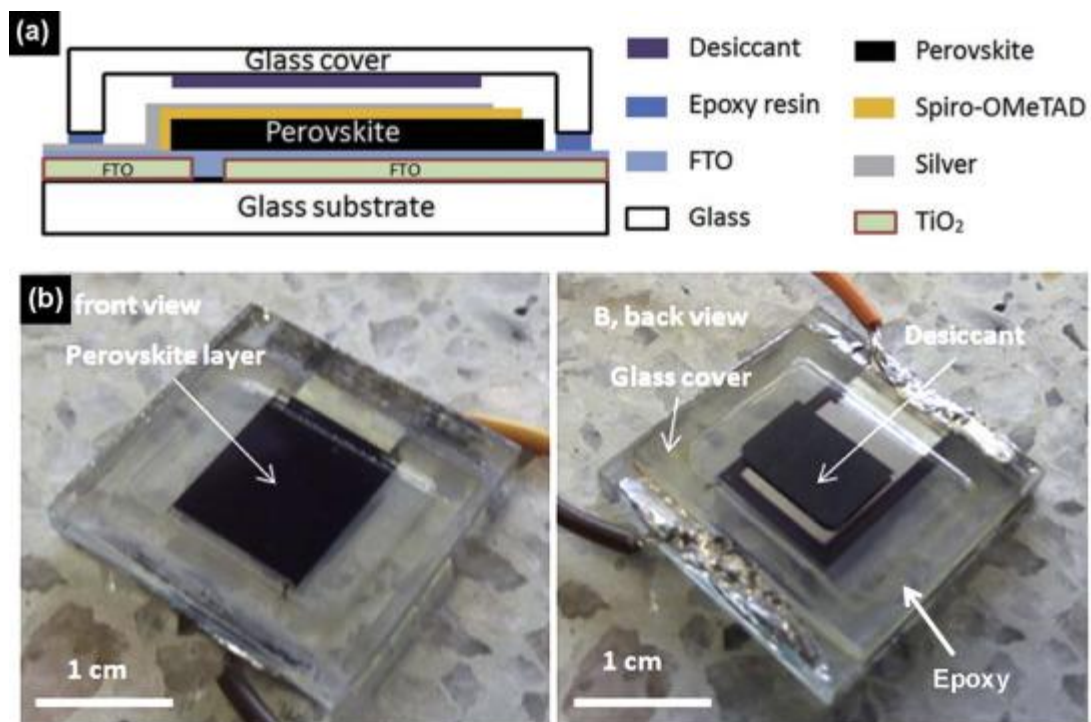


Figura 9 – (a) camadas de encapsulamento. (b) célula real encapsulada.

Figure 9 - (a) encapsulation layers. (b) encapsulated real cell.

(LI et al., 2015).

O trabalho desenvolvido por Leijtens et al. (2013) mostra resultados obtidos com o desenvolvimento da perovskita de cátions mistos Rb, as células revestidas com polímero

mantiveram 95% de seu desempenho inicial a 85 °C após 500 h sob iluminação solar. No entanto, sob todas as condições de calor e luz empregadas, ainda não há consenso sobre como medir e extrapolar o tempo de vida das células solares de perovskita.

3. Conclusões

O rápido aumento da eficiência de conversão de energia para células solares de perovskita é impressionante, sendo várias vezes mais rápido do que qualquer outra tecnologia solar. No entanto, na maioria dos casos, essas altas eficiências foram obtidas em células em escala laboratorial com áreas muito pequenas.

A primeira questão a enfatizar é a necessidade de desenvolver métodos de fabricação que permitam alto desempenho em grandes painéis solares de perovskita. Em geral, o desempenho de módulos solares de perovskita depende da técnica de deposição empregada. A segunda grande questão diz respeito ao tempo de vida dessas células solares de perovskita em larga escala. Atualmente, a estabilidade ainda é uma limitação severa e muitas células da perovskita sobrevivem por apenas alguns meses.

No entanto, uma vida útil de 20 anos, como apresentados pelos módulos de silício, é necessária para atingir um LCOE suficientemente baixo. Mecanismos de degradação e possíveis soluções para a questão da estabilidade estão sob intensa investigação por grupos de pesquisa em todo o mundo.

A terceira questão que é uma preocupação significativa para os investidores, fabricantes e clientes é a toxicidade do chumbo, que apresenta uma enorme fonte de poluição nas fases de fabricação e descarte. A grande quantidade de chumbo em uma fazenda solar de perovskita pode causar sérios danos ao meio ambiente e aos seres humanos (QIU et al., 2018).

Para comercializar a tecnologia de células solares de perovskita num futuro próximo, há várias questões fundamentais que precisam ser abordadas:

- crescimento e deposição de película fina com padrões aceitáveis;
- o processo deve ser escalonável e reproduzível;
- alta estabilidade e longa vida útil;
- baixa toxicidade.

Para ser competitiva, as empresas de manufatura também estarão preocupadas com o custo. Embora as matérias-primas para a produção de células solares de perovskita sejam baratas e abundantes, análises recentes de custo-benefício e requisitos de comercialização não são totalmente positivas até o presente momento.

4. Referências

Barrows, A.T.; Pearson, A.J.; Kwak, C.K.; Dunbar, A.D.F.; Buckley, A.R.; Lidzey, D.G. Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition, **Energy Environ.** (2014) 2944 - 2950.

Deng, Y.; Peng, E.; Shao, Y.; Xiao, Z.; Dong, Q.; Huang, J. Scalable fabrication of efficient organolead trihalide perovskite solar cells with doctor-bladed active layers, **Energy Environ.** (2015) 1544 - 1550.

Dkhissi, Y.; Meyer, S.; Chen, D.; Weerasinghe, H.C.; Spiccia, L.; Cheng, Y-B.; Caruso, R.A. Stability comparison of perovskite solar cells based on zinc oxide and titania on polymer substrates, **ChemSusChem** (2016) 687-695.

Huang, H.; Shi, J.; Zhu, L.; Li, D.; Luo, Y.; Meng, Q. Two-step ultrasonic spray deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for efficient and large-area perovskite solar cell. **Nano Energy**, 27 (2016), pp. 352-358.

Hwang, K.; Jung, Y-S.; Heo, Y-J.; Scholes, F.H.; Watkins, S.E.; Subbiah, J.; Jones, D.J.; Kim, D-Y.; Vak, D. Toward large scale roll-to-roll production of fully printed perovskite solar cells, **Adv. Mater.** 27 (2015) 1241-1247.

Jeon, N.J.; Noh, J.H.; Kim, Y.C.; Yang, W.S.; Ryu, S.; Seok, S.I. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells, **Nat. Mater.** 13 (2014) 897 - 903.

Kim, J.H.; Williams, S.T.; Cho, N.; Chueh, C-C; Jen, A.K.Y. Enhanced environmental stability of planar heterojunction perovskite solar cells based on blade-coating, **Adv. Energy Mater.** 5 (2015).

Leijtens, T.; Eperon, G.E.; Noel, N.K.; Habisreutinger, S.H.; Petrozza, A.; Snaith, H.J. Stability of metal halide perovskite solar cells, **Adv. Energy Mater.** 5 (2015).

Leyden, M.R.; Jiang, Y.; Qi, Y.B. Chemical vapor deposition grown formamidinium perovskite solar modules with high steady state power and thermal stability, **J. Mater. Chem.** (2016) 13125-13132.

Li, S-G.; Jiang, K-J.; Su, M-J.; Cui, X-P.; Huang, J-H.; Zhang, Q-Q.; Zhou, X-Q; Yang, L-M.; Song, Y-L. Inkjet printing of CH₃NH₃PbI₃ on a mesoscopic TiO₂ film for highly efficient perovskite solar cells, **J. Mater. Chem. A** 3 (2015) 9092-9097.

Matteocci, F.; Cin_a, L.; Lamanna, E.; Cacovich, S.; Divitini, G.; Midgley, P.A.; Ducati, C.; Di Carlo, A. Encapsulation for long-term stability enhancement of perovskite solar cells, **Nano Energy** 30 (2016) 162-172.

MCMEEKIN, D. P. et al. A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells. **Science**, [s.l.], v. 351, n. 6269, p.151-155, 7 jan. 2016. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.aad5845>.

Mei, A.; Li, X.; Liu, L.; Ku, Z.; Liu, T.; Rong, Y.; Xu, M.; Hu, M.; Chen, J.; Yang, Y.; Gratzel, M.; Han, H. A hole-conductorfree, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability, **Science** 345 (2014) 295-298.

Niu, G.; Guo, X.; Wang, L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells, **J. Mater. Chem.** (2015) 8970-8980.

Qin, T.; Huang, W.; Kim, J-E; Vak, D.; Forsyth, C.; McNeill, C. R.; Cheng, Y.B. Amorphous hole-transporting layer in slot-die coated perovskite solar cells, **Nano Energy** 31 (2017) 210 - 217.

Qiu, L.; Ono, L.K; Qi, Y. Advances and challenges to the commercialization of organic–inorganic halide perovskite solar cell technology. **Materials Energy Today**. Volume 7, March 2018, Pages 169-189.

Raphael, El. et al. Células solares de perovskitas: Uma nova tecnologia emergente. **Química Nova**, [s.l.], p.1-14, 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170127>.

SALIBA, M. et al. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance. **Science**, [s.l.], v. 354, n. 6309, p.206-209, 29 set. 2016. American Association for the Advancement of Science (AAAS).
<http://dx.doi.org/10.1126/science.aah5557>.

SZOSTAK, Rodrigo. **Células Solares Híbridas Baseadas em Peroviskita**. 2016. 67 f. Tese (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

Wang, Z.; Shi, Z.; Li, T.; Chen, Y.; Huang, W. Stability of perovskite solar cells: a prospective on the substitution of the A cation and X anion, **Angew. Chem. Int. Ed.** 56 (2017) 1190-1212.

Wu, Y.; Xie, F.; Chen, H.; Yang, X.; Su, H.; Cai, M.; Zhou, Z.; Noda, T.; Han, L. Thermally stable MAPbI₃ perovskite solar cells with efficiency of 19.19% and area over 1 cm² achieved by additive engineering, **Adv. Mater.** 29 (2017).

Zhou, Y.; K. Zhu, K. Perovskite solar cells shine in the “valley of the sun”. **ACS Energy Letters**, 1 (2016), pp. 64-67. DOI: 10.1021/acseenergylett.6b00069