

EFEITO DA UMIDADE NOS MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DA PEROVSKITA $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ *

Alexandre Pinheiro Guimarães¹

Davi Ricardo Santos de Sousa²

Leandro Augusto Iorio Pires³

Leonardo de Araujo Duarte⁴

Neuton Severo de Farias Neto⁵

Leila Rosa de Oliveira Cruz⁶

Gabriel Bartholazzi Lugão de Carvalho⁷

Paulo Victor Nogueira da Costa⁸

Resumo

Este trabalho visa a observar e analisar os diferentes processos de degradação de amostras de perovskitas expostas à umidade e ao vácuo. Foram separados dois grupos de amostras, que foram mantidos em condições diferentes: em vácuo e ao ar. Em diferentes datas, foram feitas análises microestruturais e óticas como forma de acompanhar a evolução da degradação. Concluiu-se que a umidade acelera significativamente o processo de degradação e que o principal mecanismo de degradação por umidade é o irreversível.

Palavras-chave: Perovskita; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; Umidade; Degradação

EFFECT OF HUMIDITY ON THE DEGRADATION MECHANISMS OF THE $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PBI}_3$ PEROVSKITE

Abstract

This work analyzes the degradation processes in the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite compound. Two groups of samples were submitted to different ambient conditions: vacuum and air. Microstructural and optical analyzes were carried out in order to follow the degradation evolution. It was concluded that humidity significantly accelerates degradation process, mainly by an irreversible mechanism.

Keywords: Perovskite; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; Humidity; Degradation

¹ Engenharia/graduando, aluno, Seção de Ensino Básico – SE/1, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenharia/graduando, aluno, Seção de Ensino Básico – SE/1, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³ Engenharia/graduando, aluno, Seção de Ensino Básico – SE/1, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁴ Engenharia/graduando, aluno, Seção de Ensino Básico – SE/1, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁵ Engenharia/graduando, aluno, Seção de Ensino Básico – SE/1, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁶ Física, Doutor em Ciências, Professor Titular, Seção de Engenharia de Materiais – SE/8, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁷ Engenheiro de Materiais, Mestre em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia de Materiais – SE/8, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁸ Física/bacharel, Mestre, aluno de doutorado, Seção de Engenharia de Materiais – SE/8, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Perovskita é um termo que se refere a uma classe de materiais com a estrutura cristalina do CaTiO_3 e com fórmula molecular expressa como ABX_3 , onde A e B são cátions e X é um ânion que se liga com ambos, formando uma estrutura octaédrica ao redor de B. Esses materiais exibem propriedades como ferroeletricidade e piezoeletricidade, podendo ser aplicados na fabricação de capacitores, dispositivos de memória etc [1].

No entanto, é no campo das energias renováveis, em especial, na área de energia solar fotovoltaica, que o estudo de materiais com a estrutura da perovskita vem se destacando. Algumas perovskitas, devido à disposição de seus átomos na estrutura cristalina, possuem excelentes propriedades óticas, tais como, alto coeficiente de absorção e capacidade de absorver os fótons em todo o espectro visível, características essas que resultam do fato de seus níveis de banda eletrônicos serem similares aos dos materiais utilizados em células solares sensibilizadas por corante [2]. Como exemplo, pode-se citar a perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Essa forma híbrida da perovskita, formada por haletos e organometálicos, é a mais pesquisada para aplicação em células solares fotovoltaicas, as chamadas células solares de perovskita (CSP) [3]. Ela mantém a estrutura ABX_3 , na qual A é um cátion orgânico (como CH_3NH_3^+ e $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$), B é um íon metálico (como Pb^{2+} e Sn^{2+}), e X é um íon halogênio (como I^- , Cl^- e Br^-). Todas essas características fazem com que as CSP prometam eficiência bem superior à das células de silício cristalino, material comumente utilizado na indústria de módulos solares fotovoltaicos.

O principal obstáculo para a utilização das CSP em larga escala é a baixa estabilidade da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, que degrada devido à perda do componente orgânico. Existem dois principais mecanismos de degradação a serem estudados: o reversível e o irreversível. O mecanismo irreversível está diretamente relacionado com a Equação 1, a qual, no sentido direto, representa a formação da perovskita. A degradação é representada pela reação no sentido inverso, onde ocorre a perda da parte orgânica na fase gasosa, o que explica a irreversibilidade. A degradação pode ocorrer em várias etapas, por diversos caminhos e com diferentes fatores motivadores, como exposição a luz, oxigênio e umidade [4]. O mecanismo reversível, por sua vez, está intimamente relacionado com a presença de água, sendo necessário que a perovskita entre em contato com vapor d'água [5] o que leva à formação de complexos hidratados, tais como $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e, posteriormente, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6]. Tais hidratados, expostos a altas temperaturas e/ou baixas umidades, são revertidos à perovskita [6, 7]. Uma vez detalhadas as peculiaridades termodinâmicas e cinéticas destes mecanismos, pode-se esperar um controle deles, com a consequente produção de um material mais estável e comercialmente viável.



Desta forma, este trabalho visa a estudar a ocorrência desses mecanismos em função da temperatura e da umidade local. Para isso, amostras da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, mantidas em recipientes a vácuo e ao ar, com umidade monitorada, por diversos tempos, tiveram a microestrutura e as propriedades óticas avaliadas.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais

2.1.1 Preparação dos substratos

Filmes finos da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ foram depositados sobre substratos de vidro soda-lime, de $1 \times 1 \text{ cm}^2$, cortados manualmente, e cobertos por um filme fino de óxido de estanho dopado com flúor. Antes da deposição, os substratos foram então submetidos a um processo de limpeza, a fim de retirar qualquer gordura ou sujeira adsorvida na superfície. Para isso, eles foram submetidos a duas agitações ultrassônicas com álcool isopropílico por 15 min e, em seguida, a três agitações em água destilada durante o mesmo tempo. Os substratos foram, então, postos dentro de uma estufa para secagem.

2.1.2 Preparação da solução de perovskita

Para a preparação da solução precursora, foi utilizada uma mistura de iodeto de metil amônio (MAI) e iodeto de chumbo (PbI_2) na proporção estequiométrica de 1:1, dissolvidos em 1 mL de dimetilformamida (DMF), de tal modo que os precursores tivessem 10% em peso da solução, para a formação da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. A solução foi submetida a agitação ultrassônica por 1 h para que os precursores se dissolvessem completamente e uma solução homogênea fosse formada. Finalmente, o material passou por um filtro de politetrafluoretileno de $0,20 \mu\text{m}$ para remoção de qualquer resíduo que tivesse permanecido.

2.2 Método

2.2.1 Deposição do filme por spray

Os filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ foram depositados a partir da solução precursora pela técnica de spray. Para a deposição foi utilizada uma pistola comercial de spray da marca STEULA modelo BC 66, bico de 0,3 mm. Numa capela, a pistola foi posta a 10 cm do substrato e conectada a um cilindro de nitrogênio, gás que foi utilizado para transporte da solução a uma pressão de 5 MPa. Então, após colocado 1 mL de solução no recipiente da pistola, esta foi disparada, por de cerca de 1 s, sobre o substrato. Os substratos foram colocados sobre um bloco de grafite, o qual foi aquecido em uma placa quente a $110/120 \text{ }^\circ\text{C}$. O bloco de grafite foi utilizado para garantir uma temperatura homogênea na superfície de contato com o substrato. Após os disparos, o substrato foi deixado sobre a placa por 30 s a fim de assegurar a completa evaporação do solvente. Nessas condições, foram obtidos filmes com $2 \mu\text{m}$ de espessura.

2.2.2 Armazenamento das amostras

Foram fabricadas 8 amostras, separadas em 2 grupos de 4 amostras. Dentro de cada grupo, as amostras foram numeradas de 1 a 4. O primeiro grupo foi deixado em um dessecador a vácuo, à temperatura ambiente, com pressão de aproximadamente 25 Torr, de forma a minimizar a presença de umidade. O

segundo grupo foi deixado ao ar, sob a influência da umidade e à temperatura ambiente, variáveis que foram monitoradas todos os dias.

2.2.3 Monitoramento da umidade e temperatura com Arduino

Para monitorar as condições do ar presente ao redor das amostras de perovskita do segundo grupo, utilizou-se o sensor de temperatura e umidade DHT11 para arduino. Sua precisão é de $\pm 5\%$ para a umidade e de ± 2 °C de acordo com a especificação do fabricante. Os dados obtidos pelo sensor DHT11 foram enviados via bluetooth para um dispositivo conectado. Isso foi possível devido ao uso do módulo bluetooth HC-05 para arduino, sendo feita a análise em vários momentos do dia. Foram observadas as seguintes faixas de variação: de 70% a 75% para a umidade e de 26 °C a 28 °C para a temperatura.

2.2.4 Análise Morfológica

A morfologia dos filmes foi observada em um microscópio eletrônico de varredura com filamento emissor de campo (MEV-FEG), da Quanta. A tensão de aceleração utilizada foi 10 kV. A análise teve como objetivo observar a morfologia das amostras, tamanho do grão e composição química. Cada amostra foi avaliada 2 vezes: a primeira logo após a deposição do filme (amostra como depositada) e a segunda 20 dias depois.

2.2.5 Análise das fases presentes

Para identificação das fases presentes, as amostras foram analisadas no difratômetro de raios x X'Pert PRO, da marca Panalytical. Foi feita uma análise em 4 amostras (2 de cada grupo). Essas análises se deram 27 dias após a deposição e ajudaram a avaliar a presença ou não de fases degradadas e a estabelecer uma comparação entre as amostras mantidas a vácuo e ao ar, avaliando a influência da umidade.

2.2.6 Análise Ótica

As propriedades óticas dos filmes foram estudadas em um espectrofotômetro UV-visível, modelo Carry 5000, da marca Varian. A primeira análise ocorreu no dia seguinte ao da deposição dos filmes e a segunda, 21 dias após este evento. O valor da banda proibida de cada amostra foi obtido por meio do espectro de transmitância na região visível do espectro, com o intuito de acompanhar a degradação, comparando-se os resultados da primeira análise (amostra como depositada) com os da última, e entre os 2 grupos de amostras.

2.3 Resultados

2.3.1 Análise Microestrutural

Para a exposição dos resultados, foram escolhidas as amostras mais representativas de cada grupo. A Figura 1 mostra a superfície dos filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ como depositados, enquanto as Figuras 2 e 3 mostram, respectivamente, a morfologia superficial dos filmes mantidos em vácuo e ao ar, 20

dias após a deposição. Observa-se que, nas Figuras 1 e 2, os grãos são equiaxiais e compactos, com tamanho não uniforme, enquanto, na Figura 3, uma estrutura de grãos totalmente diferente é formada.

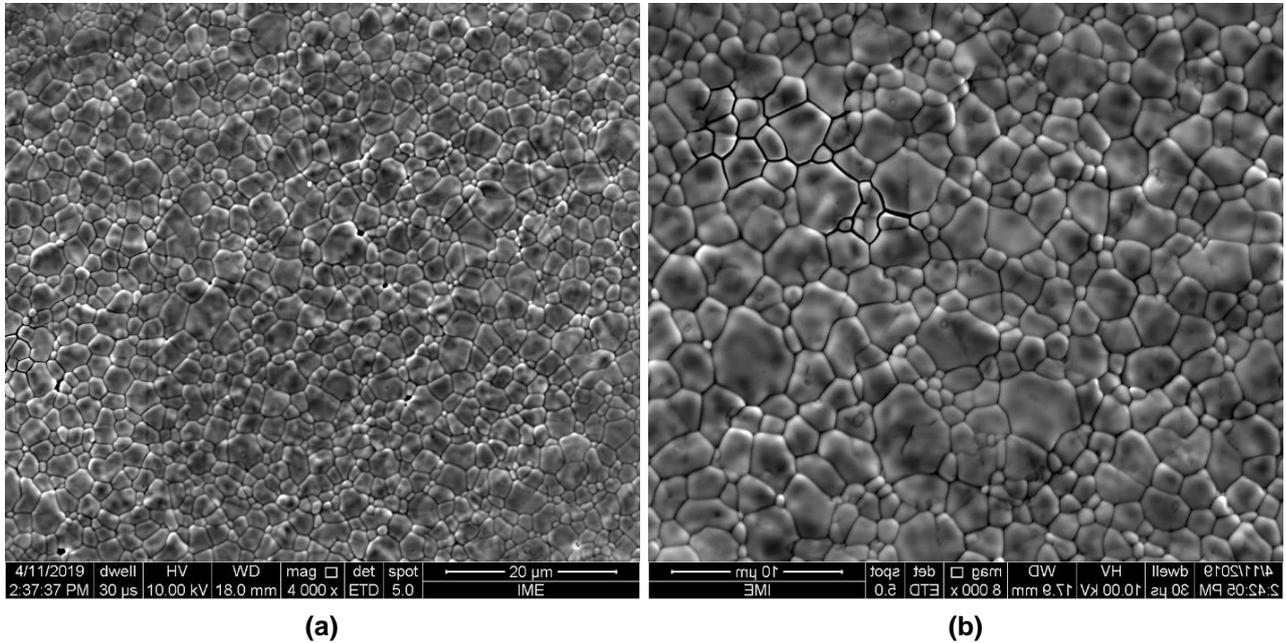


Figura 1. Imagens obtidas em MEV de uma amostra como depositada, com aumentos de: **(a)** 4.000x; **(b)** 8.000x.

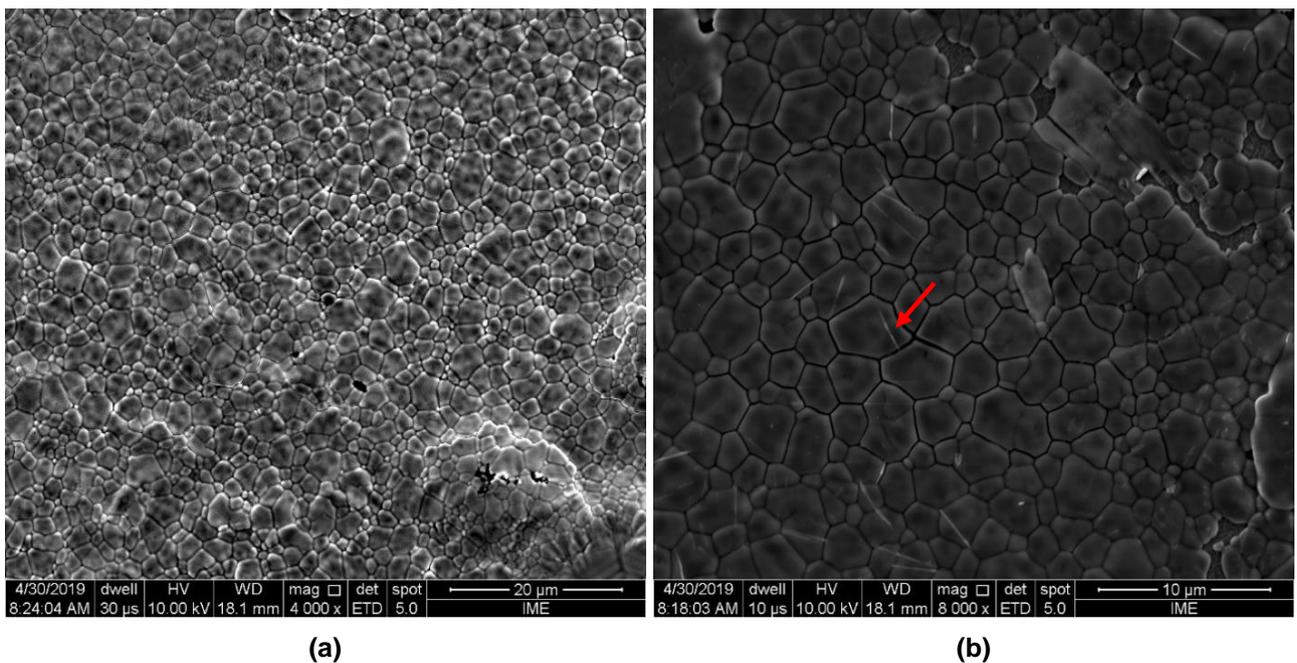


Figura 2. Imagens obtidas em MEV de uma amostra mantida a vácuo 20 dias após a deposição, com aumentos de: **(a)** 4.000x; **(b)** 8.000x.

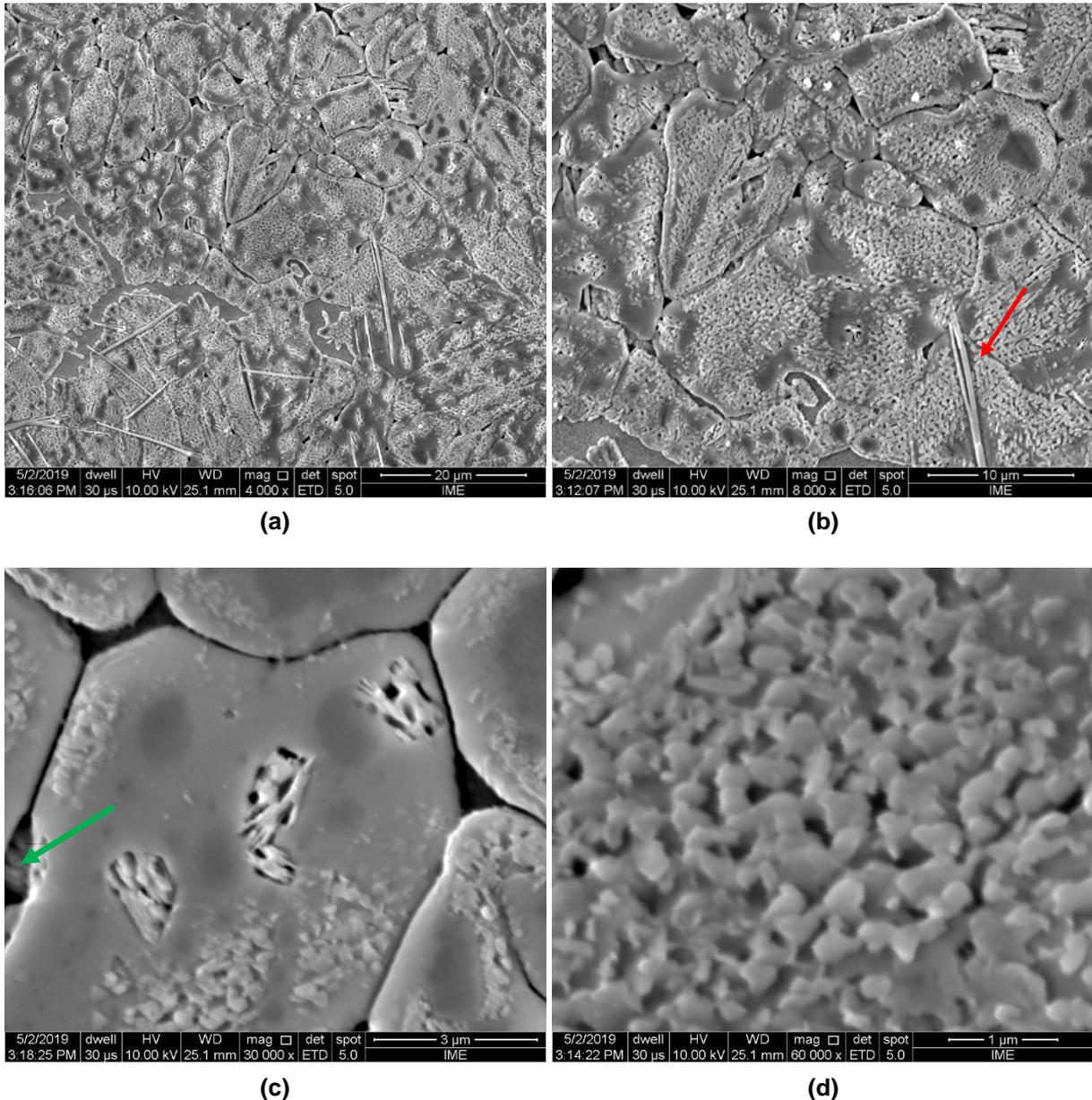


Figura 3. Imagens obtidas em MEV de uma amostra mantida ao ar 20 dias após a deposição, com aumentos de: **(a)** 4.000x; **(b)** 8.000x; **(c)** 30.000x; **(d)** 60.000x.

De fato, a umidade tem uma influência significativa na degradação da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. As amostras que foram mantidas no ambiente a vácuo, apresentaram, 20 dias após a deposição, uma morfologia muito semelhante à do dia em que foram depositadas. A incipiente degradação que ocorreu pode ser observada pelos pequenos e pontuais precipitados na forma de agulhas, os quais podem ser observados na Figura 2.b (seta vermelha). Por outro lado, as amostras que ficaram expostas constantemente à umidade do ar apresentaram nitidamente a degradação em sua microestrutura. Praticamente toda a superfície apresentou os mesmos precipitados alongados (seta vermelha) e muitos buracos. A superfície do grão também é modificada sendo praticamente toda consumida pela nova fase degradada. Na Figura 3.c, pode-se observar que a degradação ocorre inclusive no volume interior do filme (seta verde).

Figura 4 mostra os difratogramas das amostras mantidas a vácuo e ao ar, 27 dias após a deposição.

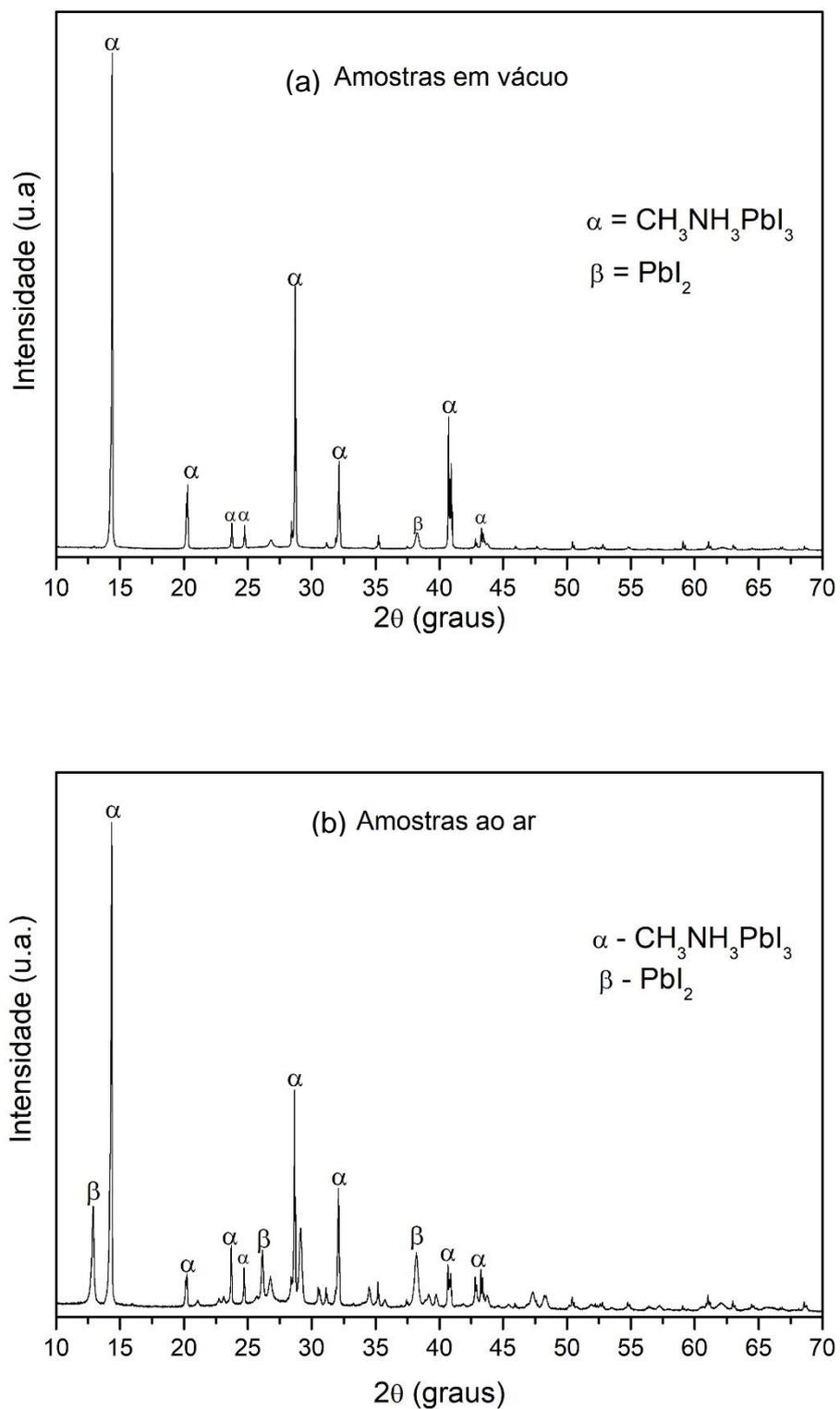


Figura 4. Difratogramas de raios x de amostras de perovskita, 27 dias após a deposição, mantidas: **(a)** a vácuo; **(b)** ao ar.

Na Figura 4.a, correspondente a amostra que foi mantida por 27 dias no vácuo, pode-se notar picos acentuados em $14,35^\circ$, $28,38^\circ$, e $40,67^\circ$, identificados por α , relativos à fase da perovskita. Além disso, marcados no difratograma por β , observam-se outros picos, bem menos intensos, referentes à fase PbI_2 , advinda da degradação do filme. Na Figura 4.b está disposto o difratograma da amostra que foi mantida ao ar ambiente durante 27 dias. Pode-se perceber que os picos mais intensos se dão pela presença de perovskita. Contudo, pode-se identificar picos em $12,90^\circ$, $26,76^\circ$ e $38,31^\circ$, correspondentes à fase degradada PbI_2 , que não foram observados na amostra mantida no vácuo (ou, então, estavam presentes com intensidade muito baixa). Eles podem ser explicados pela maior quantidade de PbI_2 no filme exposto ao ar, sugerindo uma maior degradação da perovskita nesta amostra. Na Figura 4.b, portanto, existem mais planos da fase degradada, dada a maior quantidade de picos referente à fase inorgânica. Essa fase também está em maior quantidade dada a intensidade dos picos, já que a área dos picos indica a quantidade da fase. A presença da fase PbI_2 e a ausência de complexos hidratados sugere que o principal mecanismo de degradação presente foi o irreversível.

2.3.1 Análise Ótica

A Figura 5 mostra os espectros de transmitância de uma amostra como depositada e de amostras mantidas em vácuo e ao ar, 21 dias após a deposição. A aresta de absorção observada entre 750 e 800 nm, em todas as amostras, refere-se à absorção fundamental da perovskita, devido à transição direta dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Assim, tal como observado nas análises de difração por raios x, mesmo 21 dias após a deposição, uma quantidade considerável da fase perovskita ainda está presente.

A aresta de absorção da fase degradada (PbI_2 , identificada nos difratogramas da Figura 4) não é observada nos espectros da Figura 5. O esperado para uma amostra completamente degradada seria identificar uma aresta de absorção referente ao PbI_2 , situada em torno de 540 nm, ou seja, no comprimento de onda do amarelo, que é a coloração do PbI_2 . A ausência dessa absorção deve-se, provavelmente, ao baixo percentual da fase degradada, conforme sugerem os resultados de difração de raios x. Acima de 800 nm, a transmitância da amostra mantida em vácuo é menor do que a das demais amostras, o que se deve a sua maior espessura, ocasionada provavelmente por uma falta de controle no tempo de deposição.

Na Figura 6, são apresentados os gráficos do quadrado do coeficiente de absorção (α) de amostras de perovskita como depositada e mantidas em vácuo e ao ar, 21 dias após a deposição, em função da energia do fóton, na região de absorção fundamental (750 a 800 nm). O coeficiente de absorção de cada amostra foi obtido a partir dos espectros de transmitância da Figura 5, segundo a Equação 2 [8]. A banda proibida da perovskita foi obtida a partir da extrapolação da região linear do gráfico para o valor de $\alpha = 0$, conforme mostra a Equação 3 [8]. Selecionando-se apenas os pontos situados em torno da aresta de absorção, foi feita uma regressão linear para fazer a extrapolação. Nas Equações 2 e 3, t é a espessura do filme, $T_{f,s}$ é a transmitância filme/substrato, T_s é a transmitância do substrato, A é uma constante, h é a constante de Planck, f é a frequência do fóton e E_g é a largura da banda proibida. Não são observadas variações significativas na banda proibida das

amostras, que ficou em torno de 1,55 eV. Esse é o valor esperado da banda proibida de uma amostra de perovskita não degradada [3].

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \frac{T_{f,s}}{T_s} \quad (2)$$

$$\alpha^2 = A(hf - E_g) \quad (3)$$

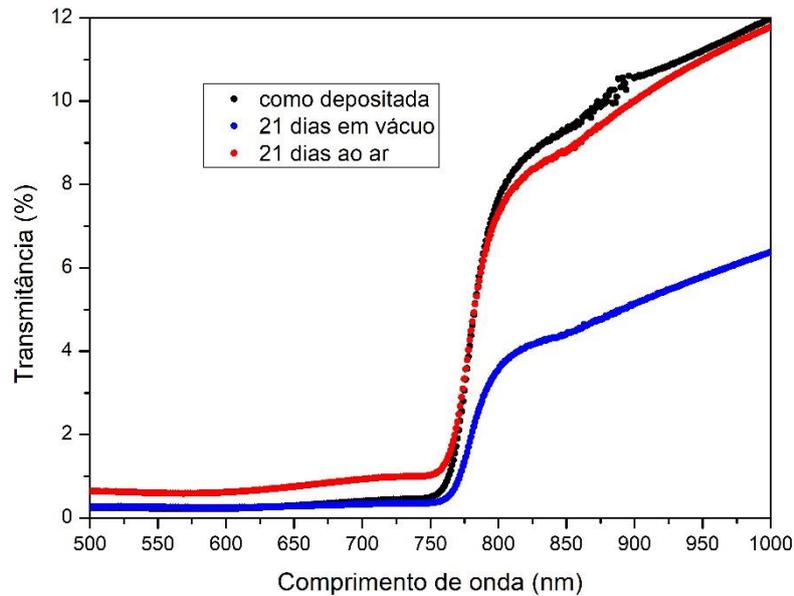
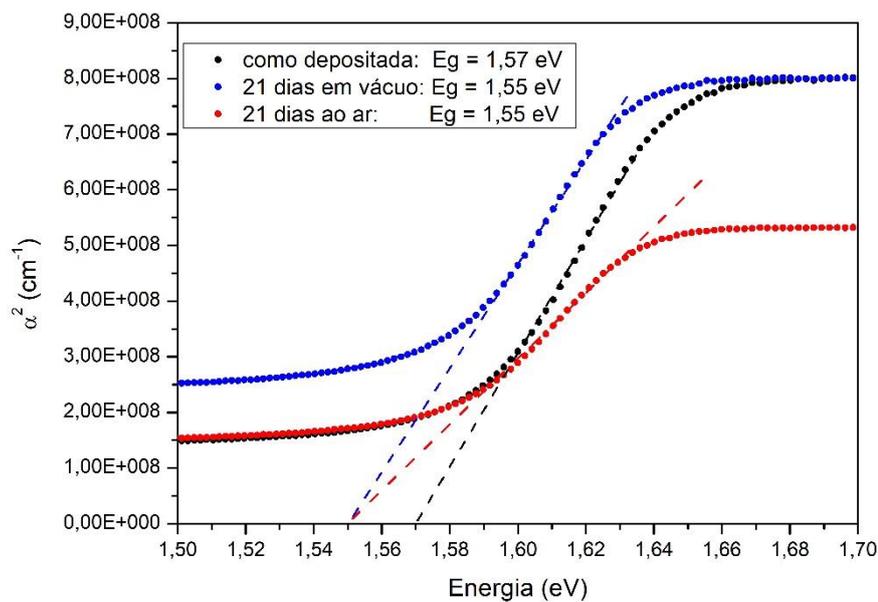


Figura 5. Espectros de transmitância de amostras de perovskita como depositada e mantidas em



vácuo e ao ar, 21 dias após a deposição.

Figura 6. Coeficiente de absorção de amostras de perovskita como depositada e mantidas em vácuo e ao ar, 21 dias após a deposição.

Na Tabela 1, são apresentados os valores de banda proibida de todas as amostras, 21 dias após a deposição. Nota-se que, de fato, não há variações significativas nos valores da banda proibida das amostras mantidas em vácuo e ao ar. Isso vem a confirmar o fato de que ainda havia uma predominância da fase de perovskita nas amostras, o que já fora evidenciado na análise de difração de raios x, e muito pouca quantidade da fase degradada de PbI_2 .

Tabela 1. Valores da banda proibida de todas as amostras de perovskita, 21 dias após a deposição.

#	Eg (eV)	
	Amostras em vácuo	Amostras ao ar
1	1,55	1,55
2	1,44	1,40
3	1,41	1,47
4	1,48	1,56
Valor médio	1,47	1,49

3 CONCLUSÃO

A presença de umidade no ambiente acelera a degradação da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Observou-se, a partir das análises morfológicas e de difração de raios X, a presença da fase degradada PbI_2 . Essa é a principal conclusão do trabalho, pois a presença dessa fase indica que o mecanismo principal de degradação é o irreversível. Além disso, destaca-se o sucesso da técnica de spray para produção de filmes finos da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se citar o estudo da cinética da reação de degradação da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ em contato com a umidade, observando-se amostras em diferentes condições de umidade e temperatura em intervalos maiores de tempo.

REFERÊNCIAS

- 1 Lotsch B. New Light on an Old Story: Perovskites Go Solar. *Angewandte Chemie International Edition*. 2014; 53(3):635-637.
- 2 Kojima A, Tenshima K, Shirai Y, Miyasaka T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*. 2009; 131 (17):6050-6051.
- 3 Xiao J, Shi J, Li D, Meng Q. Perovskite thin-film solar cell: excitation in photovoltaic science. *Science China Chemistry*. 2015;58(2):221--238.
- 4 Niu G, Guo X, Wang L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015;3(17):8970-8980.
- 5 Leguy A, Frost J, McMahon A, Sakai V, Kochelmann W, Law C et al. The dynamics of methylammonium ions in hybrid organic-inorganic perovskite solar cells. *Nature Communications*. 2015; 6:1-10.
- 6 Yang J, Siempelkamp B, Liu D, Kelly T. 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*. 2015;9(2):1955-1963.
- 7 Halder A, Choudhury D, Ghosh S, Subbiah A, Sarkar S. Exploring Thermochromic Behavior of Hydrated Hybrid Perovskites in Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2015;6(16):3180-3184.
- 8 Fahrenbruch A, Bube R. *Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion*. 1st ed. New York: Elsevier; 1983.