



Recentes Avanços no Uso do Fulerenos- C_{60} e Seus Derivados como Aditivos e Intercamadas em Células Solares de Perovskita

Recent Advances in the Use of Fullerene- C_{60} and Its Derivatives as Additives and Interlayers in Perovskite Solar Cells

Vivian H. D. Araújo,^{a,*} Guilherme M. Fernandes,^a Gustavo C. Costa,^a Leandro J. Santos,^a Juliana C. Tristão^a

^aUniversidade Federal de Viçosa, Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Campus Florestal, CEP 35690-000, Florestal-MG, Brasil

*E-mail: vivian.helene@ufv.br

Recebido em: 7 de Janeiro de 2022

Aceito em: 5 de Abril de 2022

Publicado online: 20 de Maio de 2022

Perovskite solar cells (PSCs) are considered as an emerging technology, and they can achieve high solar energy conversion rates. However, PSCs present some challenges such as low stability when in moist and oxygen-containing atmosphere, and these need to be overcome so PSCs can be commercialized. Due to its varied properties - such as being a good electron acceptor and the ability to passivate trap states - Fullerene- C_{60} and its derivatives are widely used in PSCs as electron transport layers (ETLs), additives in perovskite films, and as an interlayer between perovskite and ETL interfaces. The use of Fullerene- C_{60} derivatives as additives and interlayers leads to improvements in PSCs efficiency: an improvement in the quality of film crystallization of perovskite, and better charge extraction performance from the device itself thus decreasing charge recombination rates on the perovskite surface. A great range of derivatives used in PSCs are composed of fulleropyrrolidines. In this review article the latest use of Fullerene- C_{60} derivatives will be showcased - specially fulleropyrrolidine derivatives - as additives and interlayers, and the impact of these derivatives on the performance of perovskite solar cells will be highlighted.

Keywords: Fullerene- C_{60} ; fullerene- C_{60} derivatives; perovskite solar cell; additives; interlayers; fulleropyrrolidines.

1. Introdução

Muito tem sido discutido e pesquisado nos últimos anos no âmbito de energias renováveis, sendo uma das grandes demandas do século XXI encontrar alternativas ao uso de combustíveis fósseis e da energia nuclear. Isso se deve a alguns fatores, como o aumento da população mundial e a emissão de gases na atmosfera advindos do uso de combustíveis fósseis, como o metano e o dióxido de carbono.¹ De acordo com Qazi *et al.*,² as fontes de energias renováveis são consideradas energias limpas, pois os impactos ambientais são normalmente pequenos. Dentre elas, podemos destacar a energia eólica, a solar e a hidráulica.

Estatísticas recentes do “Key World Energy Statistics” da Agência de Energia Internacional (IEA), mostram que, globalmente, entre as renováveis, a energia solar ocupa uma porcentagem de uso menor que 2%, Figura 1. Além da energia solar, a geotérmica, a eólica e a oceânica também tiveram pouco crescimento em seu uso em quase 50 anos.

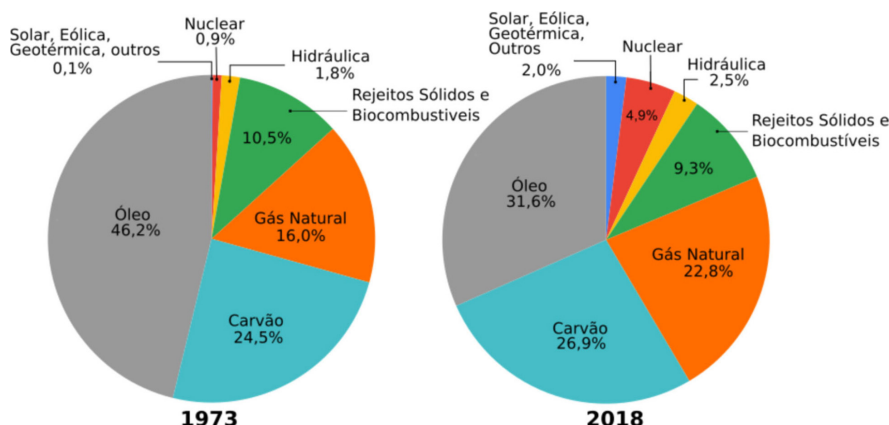


Figura 1. Utilização dos diferentes tipos de energia em 1973 e em 2018 em Mtoe (milhões de toneladas de óleo equivalente, adaptado de 3)

Apesar de ainda contribuir com uma fração muito pequena da matriz energética renovável, a energia solar é considerada uma grande aposta para o futuro devido a suas vantagens sobre as outras fontes de energia renovável. Para a construção de usinas hidrelétricas, por exemplo, rios são mudados de curso e partes de florestas são destruídas, o que causa um significativo impacto ambiental e social. Em relação a energia eólica, algumas das desvantagens encontram-se no processo de instalação e na restrição do seu uso a ambientes urbanos, além da geração de poluição sonora e alteração dos cursos de migração de aves marinhas.⁴

Os problemas destacados anteriormente não afetam, entretanto, a geração de energia por meio de células solares, uma vez que essa tecnologia é de fácil instalação e manutenção, ocupa menos espaço, podendo ser instalada no telhado e janelas dos edifícios, causa menos impactos ambientais durante sua fabricação e são menos dependentes de condições climáticas, uma vez que podem ser projetadas para operarem em condições de baixa radiação solar.⁴

Apesar da energia hidráulica ainda ser a mais utilizada entre as fontes de energia renovável no Brasil (Atlas de Energia Elétrica do Brasil - Aneel),⁵ devido a localização geográfica do país, a energia solar representa grande potencial de uso, trazendo a longo prazo benefícios econômicos e sociais.⁶ A energia solar pode ser utilizada diretamente para o abastecimento de água quente ou convertida em eletricidade, por meio do efeito fotovoltaico em células solares, sendo estas constituídas por materiais semicondutores, basicamente por uma camada positiva (p) e uma negativa (n).⁷

Esses dispositivos fotovoltaicos são considerados apostas promissoras para a diminuição da emissão de gases de efeito estufa, causada pelo uso de combustíveis fósseis. Apesar disso, para que seu uso seja efetivo como matriz energética, alguns desafios precisam ser superados, como a efetiva conversão e armazenamento da luz solar, de maneira economicamente viável e ambientalmente correta.^{8,9}

As células solares são classificadas em células de primeira, segunda e terceira gerações e se diferenciam pela tecnologia e os materiais que as constituem.^{7,10} A Figura 2

resume as três gerações de células solares existentes e suas vantagens e desvantagens.

As células solares de primeira geração são comerciais e se baseiam em silício cristalino como camada ativa, apresentando alta eficiência de conversão de energia, por volta de 26%. Porém, possuem como desvantagem o alto custo de produção de seus dispositivos. Já as células de segunda geração objetivam diminuir o custo de fabricação dos dispositivos fotovoltaicos e são baseadas em filmes finos de materiais inorgânicos como, por exemplo, telureto de cádmio (CdTe) e disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS). Entretanto, consomem alta quantidade de energia para a preparação dos seus filmes, além de possuírem menor taxa de conversão de energia quando comparadas às baseadas em silício.⁹

Por fim, algumas das células solares de terceira geração são consideradas uma tecnologia fotovoltaica emergente, apresentando boas taxas de conversão de energia, como as células solares orgânicas (OSCs) e as baseadas em perovskitas como camada ativa. Apesar disso, alguns desafios precisam ser superados para sua comercialização em escala industrial, como, por exemplo, na etapa de produção e melhoria da estabilidade e eficiência dos dispositivos.^{9,10,11}

Alguns estudos, em escala piloto, já estão sendo feitos para viabilizar a comercialização destas células solares, como exemplo as pesquisas desenvolvidas no centro de inovações do CSEM (Centro Suíço de Eletrônica e Microtecnologia), situado na cidade de Belo Horizonte/MG.¹²

As células solares à base de perovskitas (PSCs, do inglês *Perovskites Solar Cells*) se destacam entre as tecnologias emergentes devido ao alto poder de conversão de energia (PCE, do inglês *Power Conversion Efficiency*) e possuem, além disso, menor custo de produção, quando comparadas às de silício, por não necessitarem de vácuo extremo nem altas temperaturas para serem produzidas.¹³

Atualmente, utiliza-se o termo perovskita para se referir a compostos que possuem estrutura cristalina semelhante à da perovskita mineral CaTiO₃, a qual possui fórmula geral

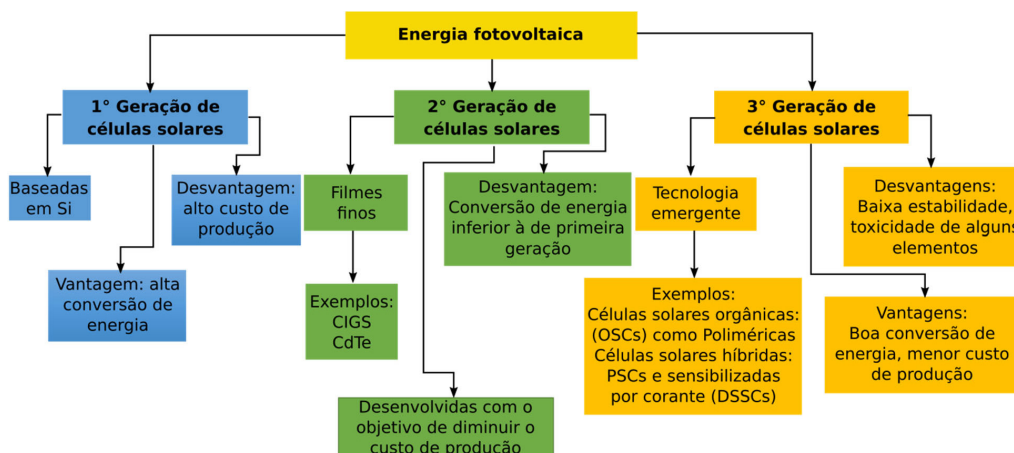


Figura 2. Diferentes gerações de células solares (adaptada de 10)

ABC_3 , onde os sítios A e B são cátions e C é um sítio ocupado por um ânion.⁷ Perovskitas de haletos orgânico-inorgânicos são muito utilizadas em células solares, possuindo fórmula básica ABX_3 , sendo o sítio aniônico X, ocupado por um íon haleto, usualmente cloro, bromo ou iodo, o sítio A sendo um cátion orgânico, normalmente metilamônio (MA) ou formamidínio (FA) e o chumbo sendo o principal metal ocupando o sítio B,⁸ como representado na Figura 3.

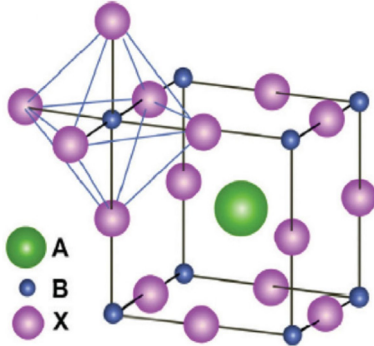


Figura 3. Fórmula básica da perovskita (adaptada de 7)

As primeiras células solares de perovskitas possuíam configuração baseadas nas células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs), sendo, por sua vez, o corante substituído pelas perovskitas, que foram então depositadas sobre uma camada mesoporosa de óxido metálico, usualmente TiO_2 . Após esta configuração inicial, PSCs planares, que se assemelhavam a configuração de células de filmes finos, foram preparadas sem a camada porosa de TiO_2 . Os dispositivos planares podem possuir configuração regular ou invertida, dependendo de qual camada transportadora (de elétrons ou de buracos) é iluminada primeiramente. PSCs possuem uma junção *p-i-n* ou *n-i-p* no qual a letra *i* representa a camada intrínseca, sem dopagem, sendo neste caso a perovskita.^{9,13}

Na configuração invertida, inspirada nas células solares orgânicas, a camada absorvedora de luz é depositada entre uma camada transportadora de elétrons (ETL, do inglês *Electron Transport Layer*), e uma camada transportadora de buracos (HTL, do inglês *Hole Transport Layer*). O HTL é depositado sobre um eletrodo condutor transparente (TCO, do inglês *Transparent Conducting Film*), como o óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e sobre a camada de ETL é depositado um metal que funciona como eletrodo, como a prata ou alumínio, como exemplificado na Figura 4.^{9,13}

Existem ainda muitos desafios para a comercialização das PSCs, sendo um deles referente à etapa de produção das células solares. O *spin-coating* é o método padrão mais utilizado para a síntese dos dispositivos por produzir revestimentos uniformes e com largura ideal. Apesar disso, para que este método seja ainda mais eficiente, existem dificuldades, como o desperdício de materiais que acaba encarecendo a síntese.¹⁴

Na construção das primeiras PSCs, a camada de perovskita era depositada sobre o óxido metálico mesoporoso

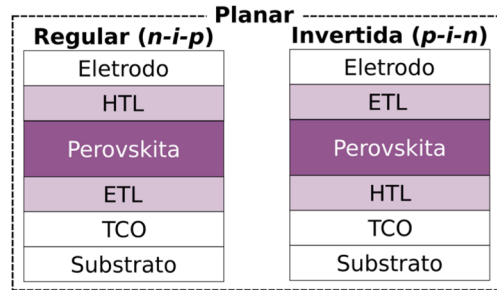


Figura 4. Representação básica das configurações planares regular e invertida de uma PSC (adaptada de 13)

através de somente uma etapa usando-se uma mistura do cátion orgânico e do iodeto de chumbo. Entretanto, esse método produz muitas variações na morfologia do filme, diminuindo a qualidade do mesmo e consequentemente a performance do dispositivo. Em 2013, Burschka *et al.*¹⁵ produziram uma PSC usando pela primeira vez um método sequencial de duas etapas sem a utilização do óxido metálico mesoporoso, no qual consiste primeiro na introdução de uma solução de PbI_2 que posteriormente é transformado na perovskita adicionando-se o cátion orgânico metilamônio.

Ainda que o método de revestimento em duas etapas tenha melhorado a qualidade dos filmes de perovskita, devido ao caminho limitado para a difusão do metilamônio na camada de iodeto de chumbo mais profunda, esse método pode resultar em uma conversão incompleta de PbI_2 na perovskita $MAPbI_3$ (MAPI), podendo ocasionar um alinhamento de banda desfavorável no dispositivo, além de resultar em mais estados de armadilha de portador de carga no filme.¹⁶

Para que as células solares alcancem bom desempenho, o transporte e a extração das cargas geradas, elétrons e buracos, devem ser eficientes. Essa eficiência é impactada diretamente por defeitos estruturais presentes no filme de perovskita. Cada átomo, idealmente, ocupa um lugar específico na rede cristalina e qualquer desvio mínimo desse ideal é considerado um defeito, o que causa desordem não só na rede de ligação como nos níveis de energia dos orbitais moleculares, impactando no movimento de cargas livres através dos mesmos. Estas imperfeições cristalinas no filme formam estados eletrônicos em níveis de energia diferentes dos da banda onde as cargas se movimentam, o que faz com que as cargas fotogeradas livres sofram um decaimento energético e fiquem “capturadas”, os chamados estados de armadilha.¹⁷

Além dos obstáculos já relatados para a produção das células solares, a instabilidade das PSCs é um dos grandes dilemas em torno da sua comercialização, uma vez que são muito sensíveis à umidade e ao oxigênio. Uma outra preocupação recai sobre sua composição, devido a presença de chumbo, um metal considerado de alta toxicidade, no sítio B da sua estrutura¹⁸ (Figura 3).

Vários fatores influenciam o risco efetivo de toxicidade de um material, sendo a solubilidade em água um dos mais preocupantes. Já é bem relatado que em contato com a água

ou umidade, as perovskitas de halogênio e chumbo formam compostos solúveis, que podem se acumular lentamente na cadeia alimentar. Partindo-se de estudos computacionais, foi verificado que a configuração eletrônica do Pb²⁺ que compõem as perovskitas ABX₃ é a responsável pelo comportamento fotovoltaico das mesmas e, devido a isso, elementos do grupo IV são candidatos promissores como substitutos a ele, a exemplo do estanho. No entanto, uma das dificuldades em se utilizar o estanho ocupando o sítio B em perovskitas de haletos orgânicos é a sua fácil oxidação de Sn²⁺ para Sn⁴⁺.¹⁹

Nos últimos anos, em virtude do entendimento dos impactos ambientais das PSCs ainda ser obscuro, estudos sobre a avaliação do ciclo de vida (LCAs) da mesma têm ganhado destaque. Esse método avalia o custo do dispositivo, o investimento de energia, materiais usados, subprodutos e emissões para calcular os impactos para o meio ambiente. É importante ressaltar que as avaliações desses impactos em relação às PSCs podem variar entre os estudos devido aos diferentes parâmetros utilizados pelos grupos de pesquisa. Neste contexto, alguns pesquisadores sugerem que o composto orgânico mais utilizado como HTL, o Spiro-OMeTAD (Figura 5), traz vários riscos ambientais associados à sua síntese, sendo recomendado materiais com síntese mais simples ou materiais inorgânicos como o tiocianato de cobre (CuSCN). Além disso, métodos de encapsulamento para as PSCs estão sendo estudados com o objetivo de diminuir a instabilidade das células ao reduzir a infiltração de oxigênio e água e, conseqüentemente, prevenir a degradação do material, diminuindo o vazamento de produtos tóxicos na atmosfera.¹⁸

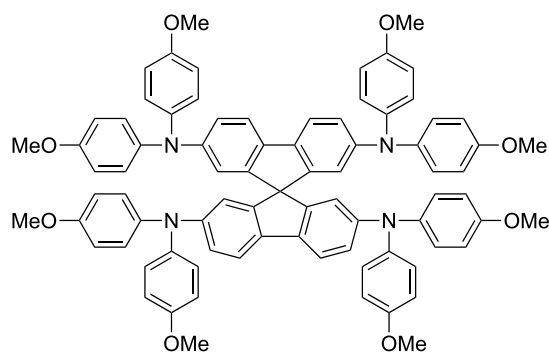


Figura 5. Estrutura química do Spiro-OMeTAD, um dos compostos mais utilizados como HTL em PSCs

Pensando nos desafios citados anteriormente, diferentes métodos vêm sendo empregados para que ocorra a melhora na performance de PSCs. Muitos estudos, teóricos e experimentais, têm sido realizados a fim de melhorar a estabilidade das mesmas, assim como aprimorar sua eficiência. Pensando-se na utilização de diferentes metais como alternativas ao uso de chumbo, a engenharia de composição é um dos métodos utilizados para melhorias na performance do dispositivo. Estudos iniciais eram direcionados para a variação de cátions orgânicos no sítio A,

assim como a mistura de cátions orgânicos e inorgânicos.²⁰ Atualmente, muitos trabalhos também se baseiam em estudos com variações do metal do sítio B e dos haletos do sítio X.²¹⁻²³

Como exemplo, no trabalho de Zhao *et al.*,²⁴ é relatado o uso de perovskitas de estanho mistas usando-se como cátions orgânicos o formamidínio e metilamônio [(FA)_x(MA)_{1-x}SnI₃] como camada de captação de luz. Uma série de experimentos foi realizada a fim de investigar o impacto da mistura de cátions orgânicos nas propriedades estruturais e ópticas da célula solar. Os autores demonstraram que a mistura de cátions pode efetivamente melhorar o desempenho fotovoltaico, especialmente em relação a tensão de circuito aberto de PSCs baseadas em estanho, melhorando, também, a morfologia do filme de perovskita e inibindo a recombinação nos dispositivos.

Apesar desse empenho em encontrar alternativas ao chumbo, como destacado por Schileo e Grancini,²⁵ PSCs baseadas em estanho são instáveis e ainda apresentam baixas eficiências, enquanto PSCs usando-se chumbo em sua composição possuem bons PCEs, sendo o Pb um elemento abundante, barato e que pode ser reutilizado de diferentes maneiras, apesar de sua toxicidade.

Outro método comumente empregado para melhora na estabilidade das PSCs é a engenharia de interface/aditivos e técnicas de passivação. Nesses métodos otimiza-se a transferência de cargas entre as interfaces do dispositivo diminuindo os espaços de armadilha no material e também melhorando a qualidade do filme de perovskita, aumentando, assim, a sua eficiência.²⁶ Esse método pode ser empregado nas diferentes interfaces do dispositivo, como mostrado na Figura 6.

Além do uso de aditivos na otimização do dispositivo, a engenharia de interface/aditivos também pode ser empregada durante a formação do filme de perovskita, utilizando-se uma gama de compostos diferentes como ácidos e bases de Lewis. Dependendo da composição destes aditivos e do processo em que serão empregados, o uso dos mesmos pode afetar a cristalização e formação do filme da camada de absorção da luz, na passivação de defeitos tanto no material quanto na superfície e interface.²⁷

Os aditivos podem ser incorporados na perovskita MAPI de quatro maneiras: adicionados na solução precursora do método de uma etapa; adicionados na solução orgânica do método de deposição em duas etapas, método no qual os precursores da perovskita de metilamônio são adicionados separadamente; introduzidos como antisolvente e, por fim, adicionados no tratamento final de deposição.²⁷

Neste artigo, focaremos nos resultados encontrados na engenharia de interface entre o ETL e a perovskita, usando o fulereo-C₆₀ e seus derivados como aditivos.

1.1. Importância do fulereo-C₆₀ e derivados para melhorar a performance das PSCs

O fulereo-C₆₀ e seus derivados, muito empregados em células solares orgânicas, também são largamente utilizados

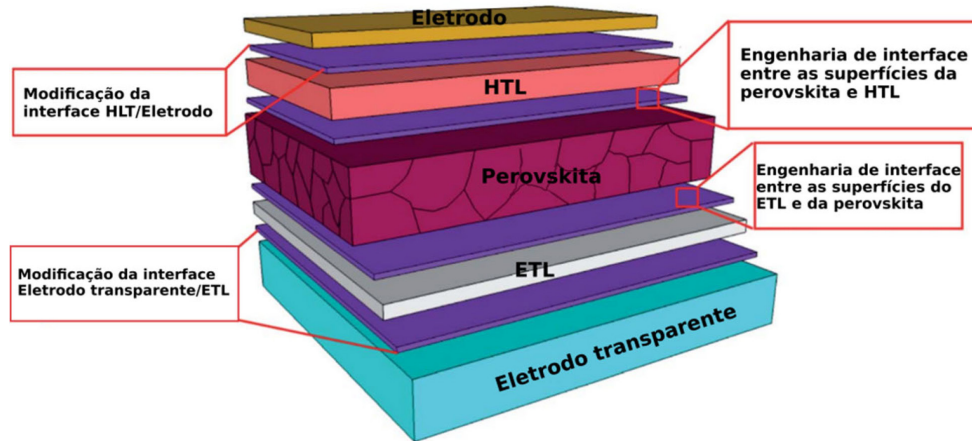


Figura 6. Camadas de uma PSC e possibilidades de modificação da engenharia de interface (adaptada de 26)

como ETL em PSCs. Um exemplo é o éster metílico do ácido [6,6]-fenil-C₆₁-butírico (PCBM), Figura 7, que é utilizado como ETL devido a sua boa solubilidade em solventes orgânicos, o que facilita a montagem dos dispositivos solares. Apesar de muito utilizado, o PCBM possui uma síntese complexa, de alto custo e baixo rendimento e, devido a esses fatores, muitas pesquisas têm sido direcionadas para a obtenção de derivados mais efetivos e com uma rota de síntese mais viável economicamente.²⁸

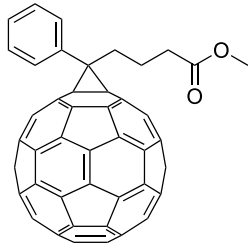


Figura 7. Estrutura química do PCBM

O uso dos fulerenos e derivados se deve principalmente ao fato do fulereno-C₆₀ ser um bom acceptor de elétrons e o nível dos seus orbitais moleculares desocupados de menor energia (LUMO) se aproximarem ao da banda de condução das perovskitas. Além disso, sua forma esférica favorece a interface com a mesma, alcançando uma distribuição homogênea na superfície que absorve a luz, o que melhora a performance do dispositivo.²⁹⁻³⁰

Como discutido no trabalho de Jeng *et al.*,³¹ o primeiro que utilizou PSCs na configuração invertida, um valor mais alto do nível do LUMO aumenta a tensão de circuito aberto da célula solar, o que melhora o desempenho da mesma. Como destacado na Figura 8, o fulereno-C₆₀ possui o nível LUMO de -4,5 eV, enquanto o PCBM possui o mesmo valor do nível LUMO da perovskita MAPI, -3,9 eV. Estudos utilizando o PCBM e outros derivados fullerênicos vêm demonstrando maior eficiência do que quando usado o fulereno-C₆₀ sem modificações. Ademais, o uso do fulereno-C₆₀ sem modificação traz como desvantagem a sua baixa solubilidade em solventes usuais.

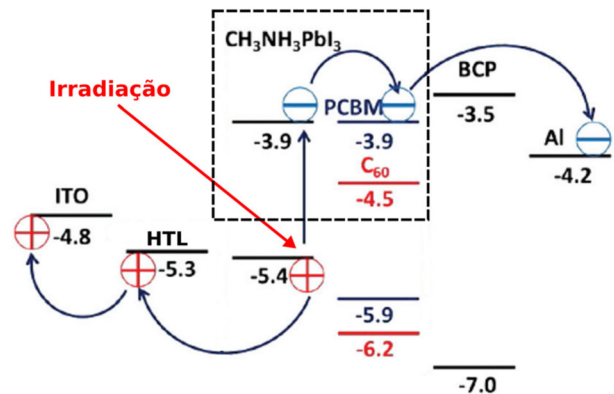


Figura 8. Ilustração dos valores dos níveis HOMO e LUMO da perovskita MAPI, do PCBM e do fulereno-C₆₀ (adaptada de 31)

Apesar dos desafios, a preparação de soluções contendo o fulereno-C₆₀ como ETL tem se mostrado desejável para a fabricação de PSCs. No entanto, essas soluções precisam ser feitas em filmes espessos o suficiente para proporcionar uma cobertura completa no dispositivo, o que pode prejudicar o transporte de elétrons. Em 2013, Zhou *et al.*³² reportaram uma PSC com estrutura ITO/fulereno-C₆₀/MAPbI₃/C, contendo como ETL o fulereno-C₆₀ dopado com brometo de hexametônio (HMB). Essa PSC atingiu um PCE máximo de 16,03%, sem histerese de corrente-tensão, enquanto a célula sem o fulereno-C₆₀ dopado atingiu um PCE máximo de 12,22%, com histerese no dispositivo. Além disso, a PSC usando-se o fulereno-C₆₀ dopado também apresentou boa estabilidade, diminuição dos estados de armadilha e menor recombinação de cargas no dispositivo.

Outro fator que está diretamente relacionado ao uso do fulereno-C₆₀ e seus derivados como ETL é a capacidade de passivar os estados de armadilha existentes nas superfícies da perovskita e nos limites de grão do dispositivo, o que suprime a histerese e conseqüentemente aumenta a eficiência das células solares.³³ Esses defeitos geralmente são formados durante a cristalização do filme de perovskita, em especial na superfície do material, ocasionado pela falta de composição estequiométrica local ou ligações de superfície inadequadas, podendo levar a formação de

armadilhas, como já discutido anteriormente. O processo de passivação tem como principal objetivo diminuir a recombinação de cargas na superfície, diminuindo também os estados de armadilha no material. Muitos compostos capazes de passivar superfícies podem formar ligações químicas com os elementos, no caso da perovskita, em sua superfície, mitigando os efeitos negativos do defeito no dispositivo fotovoltaico,^{34,30} como ilustrado na Figura 9.

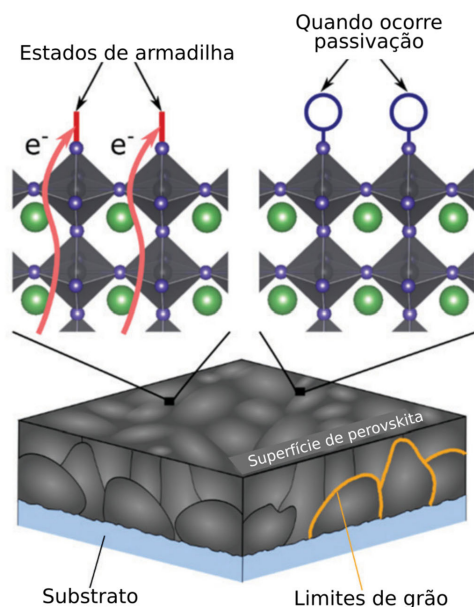


Figura 9. Ilustração do efeito de passivação na superfície da perovskita (adaptada de 17)

Além do uso do fulereo-C₆₀, muitos trabalhos sobre engenharia de interface são relatados na literatura usando seus derivados como ETLs. Nestes trabalhos, diferentes metodologias são utilizadas para a síntese de derivados do fulereo-C₆₀ contendo diferentes grupos funcionais, como por exemplo as reações de Bingel e de Prato, que são importantes metodologias para a obtenção de derivados com maior solubilidade em solventes usuais e seletividade com a perovskita.³⁵⁻⁴⁰

Como exemplo, no trabalho de Yuan *et al.*,⁴¹ foram sintetizados duas fuleropirrolidinas perfluorofenil substituídas (FP-i e FP-ii), como mostrado na Figura 10, por meio de uma cicloadição 1,3-dipolar. Os mesmos foram introduzidos como ETLs em duas PSCs, uma híbrida e uma inorgânica: MAPbI_{3-x}Cl_x e CsPbI₂Br. Segundo os autores, a escolha por derivados fulerênicos fluorados se deve a algumas propriedades apresentadas por eles como, por exemplo, a resistência à umidade e ao calor, alta condutividade, alta hidrofobicidade e adequado nível de energia LUMO. Em PSCs híbridas, os dispositivos que foram confeccionados com esses derivados fluorados alcançaram uma eficiência maior que em PSCs híbridas usando-se o PCBM.

O fulereo-C₆₀ e seus derivados, considerados ácidos de Lewis, também podem ser inseridos como aditivos na

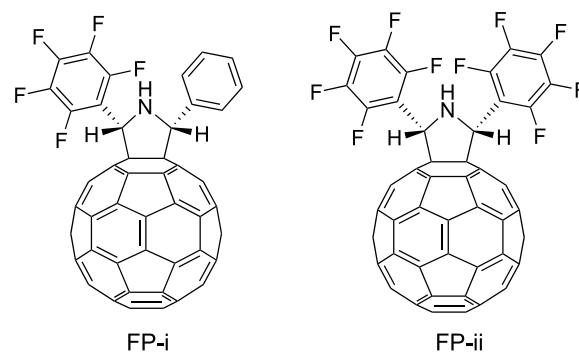


Figura 10. Estrutura química dos derivados FP-i e FP-ii

perovskita ou em blendas com a mesma, empregando-se engenharia de aditivos e técnicas de passivação. No trabalho de Shao *et al.*,⁴² é demonstrado que uma blenda dupla de PCBM e fulereo-C₆₀ pode passivar a superfície da perovskita, diminuindo a recombinação de cargas e a histerese do dispositivo, aumentando a eficiência da PSC, uma vez que o PCBM pode se difundir nos limites de grão da perovskita.

Poucos trabalhos foram encontrados usando o fulereo-C₆₀ sem modificações como aditivo. Além do trabalho de Shao *et al.* citado anteriormente, no trabalho de Liu *et al.*,⁴³ o fulereo-C₆₀ foi introduzido como aditivo em filmes de perovskita híbridas de Sn e Pb, (MA/FA)Pb_(1-x)Sn_xI₃, e possuía como objetivo a passivação nos limites de grão *in situ*, além de dificultar a entrada de oxigênio e umidade na PSC. Os autores relataram que os dispositivos alcançaram boa performance, atribuindo a mesma aos efeitos de passivação do fulereo-C₆₀ na interface, o que melhora a recombinação de cargas e diminui os estados de armadilha no dispositivo.

Younes *et al.*,⁴⁴ em um trabalho recente, desejavam melhorar o desempenho de dispositivos com estrutura invertida, suprimindo as limitações encontradas na deposição do PCBM usado como ETL. Os autores demonstraram que a dopagem de fulereo-C₆₀ no PCBM permitia a formação de um filme de melhor qualidade, com menor rugosidade na interface da PSC, o que proporcionou uma diminuição da perda de corrente elétrica e maior condutividade, resultando em melhora na eficiência da transferência e coleta de carga na interface. Além disso, a dopagem conseguiu fornecer menor taxa de histerese causada pela hidrofobicidade do fulereo, aumentando a eficiência da PSC de 14,20% para 17,46% na célula usando-se PCBM dopado por fulereo-C₆₀.

Pensando-se nas diferentes funções que a esfera de carbonos do fulereo e os diferentes grupos funcionais adicionados aos derivados do fulereo-C₆₀ possuem na melhora da performance da célula solar, Hu *et al.*,⁴⁵ investigaram alterações nas estruturas e o efeito no desempenho do dispositivo. Para isso, um novo derivado fulerênico C₆₀-Ta foi sintetizado (Figura 11). O derivado contém átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre, elementos que demonstraram importantes efeito de passivação de

estados de armadilha em PSCs, além do cátion metálico Na^+ que, assim como outros cátions, pode favorecer a supressão da migração de íons no dispositivo.

Visando a obtenção de aditivos mais efetivos, o objetivo do estudo consistiu em utilizar o derivado fullerênico na camada ativa de PSCs, comparando-se as células solares que utilizaram o derivado inédito C_{60} -Ta com dispositivos que utilizaram o PCBM e o fullereno- C_{60} . Ao final do estudo foi observado que enquanto a esfera de carbonos do fullereno age facilitando a extração e transferência de elétrons na célula solar, as cadeias laterais melhoram a qualidade dos cristais de perovskita e passivam estados de armadilhas, o que ajuda a suprimir a recombinação de cargas. Em contrapartida, justamente devido a essas cadeias laterais, a extração de cargas pode ser prejudicada.

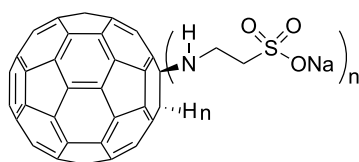


Figura 11. Estrutura química do C_{60} -Ta

Conforme relatado, apesar do fullereno- C_{60} e seus derivados serem utilizados de diferentes maneiras em PSCs, nossa atenção será voltada para os trabalhos envolvendo o uso do fullereno- C_{60} e seus derivados como aditivos na perovskita ou utilizado como intercamada entre a interface da perovskita e ETL, visando a melhoria da morfologia do filme de perovskita, além de outros parâmetros importantes para a conversão da energia solar, como a recombinação de cargas.

Em especial, o foco se dará nos trabalhos utilizando-se fulleropirrolidinas como aditivos ou intercamadas. O levantamento bibliográfico foi realizado a partir das plataformas como o *SciFinder*, *Google Scholar*, utilizando-se como palavras-chaves *fullerene additives*, *fullerene PSCs*, *fullerene perovskite*, *interface engineering fullerene PSC*, *fullerene derivatives PSC*, *additive engineering fullerene PSC*, *fullerene derivative additive PSC*, *fulleropyrrolidine interlayers* e *fulleropyrrolidine additive PSC*. Serão abordados principalmente trabalhos publicados no período de 2020 a 2021. Uma revisão completa e extensa da utilização do fullereno- C_{60} e de seus derivados na construção

de PSCs até o ano de 2020 pode ser encontrada no trabalho de Jia *et al.*³⁰

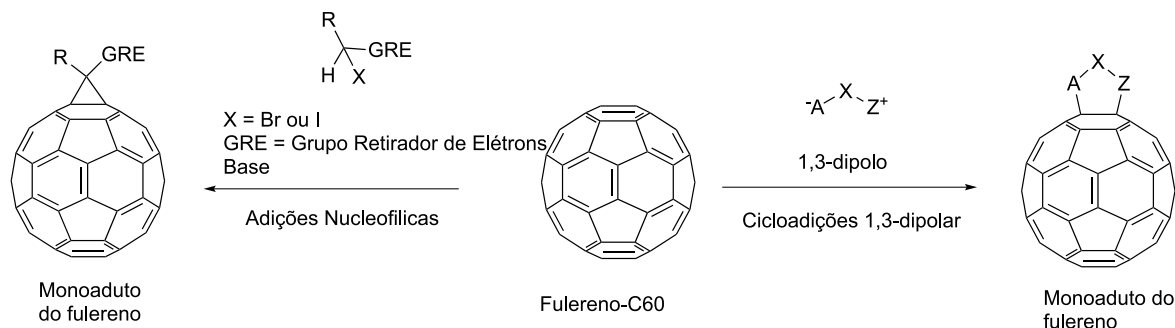
1.2. Derivados do fullereno- C_{60} como aditivos em PSCS

O fullereno- C_{60} participa de diversas reações, sendo que duas metodologias se destacam para a obtenção dos derivados utilizados nas PSCs, uma delas é a adição de compostos contendo metileno ativo e a outra a cicloadição de 1,3-dipolos, Esquema 1. Nestas reações os produtos são energeticamente favorecidos pela diminuição da tensão na molécula do fullereno- C_{60} e formados seletivamente na posição entre os ciclos de seis membros.⁴⁶

Diferentes derivados fullerênicos vêm sendo sintetizados nos últimos anos a fim de encontrar ETLs e aditivos que possam ajudar a suprir os desafios existentes para comercialização de células solares de perovskita. Um destes desafios, como já discutido, é a existência de estados de armadilha na interface entre perovskita e ETL. A seguir serão discutidos alguns trabalhos recentes que utilizam derivados fullerênicos comerciais e inéditos como aditivos, tendo como principais objetivos a passivação de armadilhas e a melhora da qualidade dos filmes de perovskita, aumentando assim a eficiência e a estabilidade dos dispositivos fotovoltaicos. A Tabela 1 sintetiza os diferentes trabalhos recentes encontrados usando-se derivados fullerênicos somente como aditivos ou como intercamada. Algumas dessas pesquisas serão discutidas mais detalhadamente a seguir.

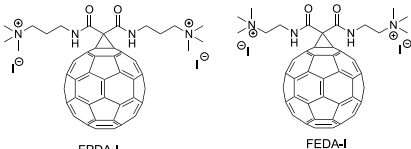
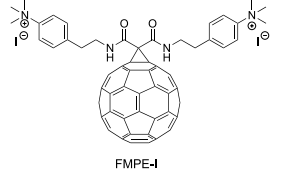
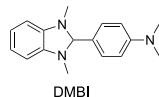
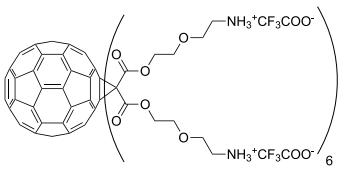
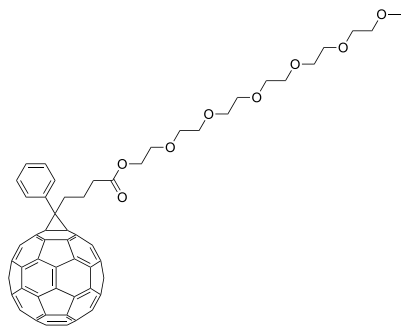
O objetivo do trabalho de Hamada *et al.*,⁴⁹ era compreender a razão pela qual PSCs híbridas Sn-Pb na configuração planar, usando-se PEDOT:PSS como HTL, não são tão eficientes quanto as PSCs na configuração invertida. Para isso, os autores fabricaram dispositivos com camadas de passivação diferentes no TiO_2 , usado como ETL: passivação utilizando-se os precursores PbI_2 e SnI_2 e uma passivação usando-se um derivado fullerênico contendo uma carboxila, Figura 12.

É reportado por Hamada *et al.*,⁴⁹ que o PbI_2 é adsorvido na superfície do TiO_2 , havendo formação de ligações Ti-O-Pb na camada porosa de TiO_2 , ocorrendo desta forma um efeito de passivação na superfície, diminuindo, conseqüentemente, as armadilhas presentes. Analogamente, foi detectado que o SnI_2 também forma ligações Ti-O-Sn, no entanto, a densidade de armadilhas nesse tipo de passivação



Esquema 1. Esquema geral dos principais métodos utilizados para a obtenção de derivados do fullereno- C_{60} utilizados nas PSCs

Tabela 1. Derivados do fulereo-C₆₀ utilizados como aditivos e intercadas em PSCs

| Estrutura do derivado fullerênico | Perovskita | Etapa em que o aditivo foi adicionado | Efeito sugerido do aditivo na PSC | Referência |
|---|--|--|--|------------|
|  <p>FPDA-I FEDA-I</p>  <p>FMPE-I</p> | MAPbI ₃ | Camada intermediária entre ETL e perovskita | Passivação de defeitos na superfície da perovskita | 47 |
| <p>PCBM dopado com</p>  <p>DMBI</p> | MAPbI ₃ | Camada intermediária entre ETL e perovskita | Passivação de defeitos, melhora na extração de cargas e na cristalização da perovskita | 48 |
| <p>Figura 12</p> | MASn _{0,3} Pb _{0,7} I ₃ | Camada intermediária entre ETL e perovskita | Melhoria na eficiência do dispositivo. Estudos da baixa eficiência com perovskitas mistas de Sn e Pn | 49 |
| <p>PCBM</p> | MAPbI _{3-x} Cl _x | Camada intermediária entre ETL (fulereo-C ₆₀) e perovskita | Otimização da morfologia da superfície e regulação dos níveis de energia no topo das camadas de perovskita, o que melhorou a extração e transporte de cargas | 50 |
|  | (FAI) _{0,85} (PbI ₂) _{0,89} (MABr) _{0,15} (PbBr ₂) _{0,15} | Aditivo do ETL (G-TiO ₂) | Aumento da hidrofiliçidade da superfície, melhorando a condutividade do ETL e a qualidade dos filmes da perovskita | 51 |
| <p>Figura 13</p> | MAPbI ₃ | Solução precursora do método de duas etapas | Supressão de migração de íons e passivação quando utilizado o C ₆₀ -PyF15 | 52 |
|  | - | Solução precursora de PbI ₂ do método de duas etapas | Supressão da migração de íons na camada de perovskita, aumento da estabilidade do dispositivo, extração de cargas mais rápida | 53 |

aumentou quando comparada a passivação com iodeto de chumbo.

Ainda, quando a superfície foi passivada com PbI₂, o tempo de vida do éxciton, ou seja, o tempo necessário para a recombinação do par elétron-buraco da perovskita MAPbI₃, teve uma pequena diminuição (43,8 ns), o que pode ser explicado pela transferência de carga mais efetiva entre a perovskita e o TiO₂ sob passivação com PbI₂, ao

invés da presença de armadilhas. Já a superfície passivada com SnI₂ apresentou o menor valor (16,6 ns) que pode ser explicado pela recombinação de cargas na interface entre TiO₂ e MAPbI₃, o que está de acordo com o maior número de armadilhas que surgem quando o TiO₂ é passivado com SnI₂.

Com isso, é esperado que PSCs baseadas em SnPb tenham uma menor eficiência na configuração regular por causa das ligações formadas entre Ti-O-Sn. Para evitar o

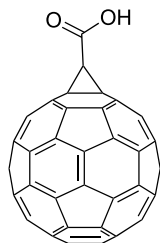


Figura 12. Estrutura química do ácido (1,2-metanofulerenoc₆₀)-61-carboxílico

contato entre essas duas camadas, o TiO₂ foi passivado com um derivado fullerênico contendo grupos carboxílicos. Os autores pontuam que já é bem conhecido que corantes orgânicos contendo grupos carboxílicos podem se ligar na superfície do TiO₂, assim esperava-se alcançar boa passivação com a adição de um derivado fullerênico contendo tais grupos. Após a adição do mesmo, foi calculado que cerca de 70% da camada de TiO₂ estava ocupada pelo derivado, havendo um aumento na eficiência de 5,14% para 7,91%, assim como houve aumento no valor da tensão de circuito aberto e do fator de forma, fatores que estão diretamente ligados a performance do dispositivo.

Tais resultados corroboram com a discussão sobre a presença de armadilhas na interface entre TiO₂ e perovskitas de SnPb, o que pode direcionar novas pesquisas visando a melhoria na performance de tais PSCs.

Já no trabalho de Jia *et al.*,⁵² é ressaltado que a maioria dos derivados de fulereno-C₆₀ usados em PSCs de configuração invertida possuem os mesmos grupos funcionais como ésteres, polietilenoglicol e fluoroalquil, que geram interações em somente um sítio da perovskita, o que limita o efeito de passivação dos derivados. Assim, o fulereno funcionalizado com outros grupos funcionais, adicionais a esses, pode ocasionar interações com diferentes sítios da perovskita, melhorando o efeito de passivação. Dessa forma, Jia *et al.*,⁵² sintetizaram um derivado co-funcionalizado com grupos piridina e fluoroalquil e outro derivado sem o grupo perfluoroalquil, nomeados de C₆₀-PyF15 e C₆₀-PYH15 (Figura 13) para serem utilizados como aditivo na perovskita MAPI. O objetivo dos autores era avaliar o efeito do grupo perfluoroalquil.

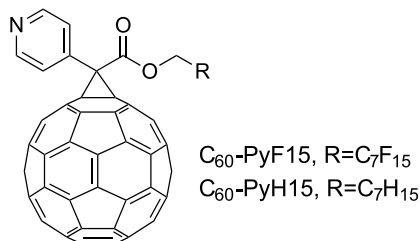


Figura 13. Estrutura química dos compostos C₆₀-PyF15 e C₆₀-PYH15

Os autores observaram, por meio de análises como microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X, espectroscopia no ultravioleta visível e ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C, que há uma interação entre

o N piridínico do derivado fullerênico C₆₀-PyF15 com os íons Pb²⁺ da perovskita, além da formação de ligações de hidrogênio entre o átomo de flúor do grupo perfluoroalquil com os cátions de metilamônio da perovskita MAPI, o que origina uma passivação em dois sítios da superfície, o que causou aumento significativo na eficiência do dispositivo, de 17% no dispositivo controle, sem aditivo, para 20%, e ainda melhorou a estabilidade, mantendo 85% da eficiência inicial por 1400 horas em um sistema com umidade relativa do ar por volta de 35% e por 660 horas sem encapsulação, sob tratamento térmico de 85°C e atmosfera de nitrogênio.

1.3. Fuleropirrolidinas como aditivos e intercamadas

Diferentes estratégias de síntese são descritas para a obtenção de aditivos derivados do fulereno-C₆₀, entre elas, a cicloadição 1,3-dipolar com ilídeos de azometina merece destaque, devido a acessibilidade e menor custo dos reagentes, quando comparados com outros métodos.⁵⁴ Os produtos dessa reação, denominados fuleropirrolidinas, são fulerenos modificados com anéis pirrolidínicos. Sendo assim, neste tópico apresentaremos os trabalhos mais recentes envolvendo a utilização de fuleropirrolidinas como aditivos.

O C₆₀-SAM, Figura 14, é uma fuleropirrolidina comercial bastante utilizada como aditivo para funcionalizar a camada transportadora de elétrons, a fim de melhorar a extração dos mesmos. As monocamadas automontadas (SAM, do inglês *self-assembled monolayers*) são filmes de moléculas orgânicas que se organizam de maneira espontânea sobre uma superfície.⁵⁵ Baseando-se nas ligações covalentes entre moléculas na superfície dos materiais, esse método tem sido bastante empregado na engenharia de interface em dispositivos fotovoltaicos.⁵⁶

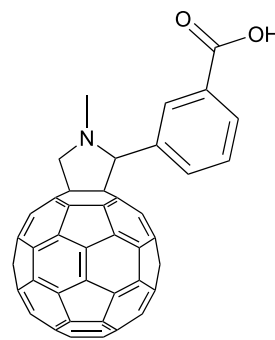


Figura 14. Estrutura química do C₆₀-SAM

Em 2012, Grancini *et al.*⁵⁷ usaram a monocamada automontada de C₆₀ para melhorar a transferência de elétrons entre o ETL mesoporoso TiO₂ e o polímero PCPDTBT, Figura 15, usado como HTL em células solares híbridas poliméricas e demonstraram que a superfície do óxido mesoporoso funcionalizada com uma molécula aceptora de elétrons, como o C₆₀-SAM, otimizou o dispositivo híbrido, tendo o C₆₀ atuado como espécie

intermediária acoplando eletronicamente o polímero semiconductor ao óxido de metal.

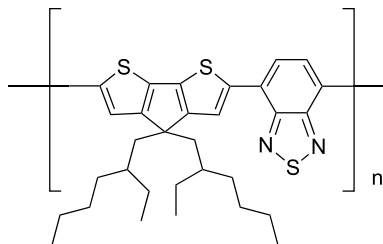


Figura 15. Representação estrutural de uma parte do PCPDTBT

Abrusci *et al.*⁵⁸ em 2013, usaram a mesma estratégia das monocamadas automontadas em PSCs, porém, mesmo observando que o C₆₀-SAM continuava otimizando a transferência de elétrons entre as camadas transportadoras, ao contrário do efeito observado em células solares poliméricas, o seu uso aumentou a tensão de circuito aberto no dispositivo, a qual é inversamente proporcional ao fator de forma (FF) da célula solar. Sendo o FF uma das principais medidas de eficiência do dispositivo. Os autores constataram que o C₆₀-SAM age como um tipo de armadilha para os elétrons, bloqueando a transferência dos mesmos para o TiO₂. Além disso, também observaram que a mudança do polímero P3HT para o SPIRO-OMeTad como HTL, aumentou a eficiência do dispositivo de 6% para 11%.

Depois dos trabalhos pioneiros discutidos acima, outros foram publicados utilizando-se o método de monocamada automontada como engenharia de interface, a exemplo dos trabalhos de Xie *et al.*⁵⁹ usando-se o derivado fullerênico nomeado de PCBDAN, Figura 16, como intercâmara, e o trabalho de Guo *et al.*,⁶⁰ utilizando-se uma blenda PCBM

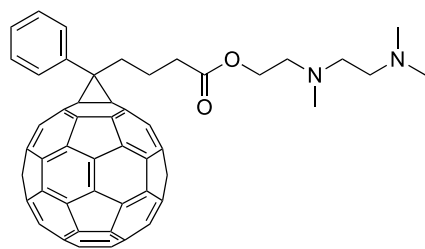


Figura 16. Estrutura química do PCBDAN

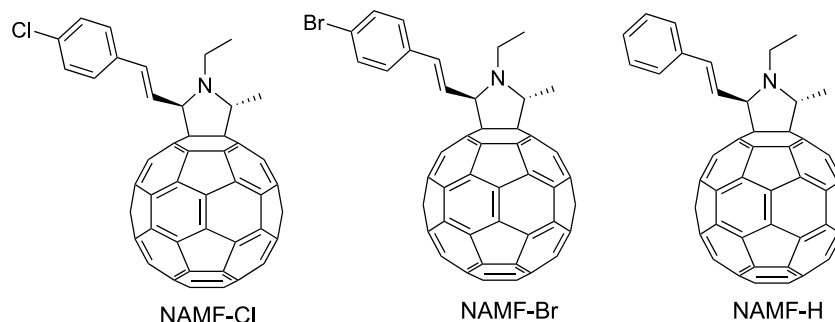


Figura 17. Estruturas químicas dos derivados NAMF-Cl, NAMF-Br e NAMF-H

e C₆₀-SAM como camada intermediária para modificar a interface entre o TiO₂, usado como ETL, e a perovskita.

No trabalho de Wang *et al.*,²⁸ os autores aplicaram engenharia de interface em PSCs planares regulares com o intuito de diminuir a acumulação de cargas na superfície e otimizar a transferência de elétrons. Para isso, foram sintetizados três derivados fullerênicos inéditos, variando-se os grupos da posição para do anel benzênico da cadeia lateral do anel pirrolidínico, sendo eles o cloro, o bromo e o hidrogênio (Figura 17).

Essas fuleropirrolidinas foram utilizadas como aditivos na interface entre o TiO₂ (ETL) e a camada de absorção de luz da perovskita. Conforme já destacado, o TiO₂ é um dos materiais mais utilizados como camada transportadora de elétrons em PSCs, porém, o mesmo possui baixa mobilidade de cargas, o que acarreta em uma alta recombinação das mesmas no dispositivo, sendo um dos fatores que compromete a transferência de cargas na célula solar. Com isso, os autores estavam interessados em investigar a melhora de alguns parâmetros da célula solar como, por exemplo, a formação do filme e a resistência do dispositivo. Utilizando-se as fuleropirrolidinas como intercâmadas foi observado uma melhora na transferência de elétrons da perovskita para o ETL, além de uma melhora do tamanho dos grãos e uma maior qualidade dos filmes. Dentre os derivados, o substituído com cloro, NAMF-Cl, foi o que atingiu valores de mobilidade de carga e condutividade próximos ao do PCBM e a melhor eficiência na configuração invertida (19,3%), superando inclusive a da PSC usando-se PCBM (18,3%).

No artigo de Tian *et al.*,⁶¹ uma nova fuleropirrolidina, nomeada DPC₆₀ (Figura 18), foi sintetizada e usada como camada intermediária entre o SnO₂, usado como ETL e a perovskita. O novo derivado fullerênico possui baixa solubilidade no solvente utilizado para preparação da perovskita, o que dificulta sua remoção durante o processo de deposição da perovskita na preparação do dispositivo, isto é importante para conseguir uma boa reprodutibilidade da PSC proposta. Essa célula solar, usando-se a DPC₆₀ como intercâmara, alcançou um PCE de 20,4% e uma melhor estabilidade quando comparada à célula solar usando-se somente o ETL.

Zheng *et al.*⁶² sintetizaram uma fuleropirrolidina catiônica inédita, contendo um grupo *tert*-butila, proveniente da fenilamina precursora, o qual chamaram de C₆₀-tBu-I

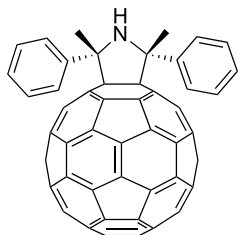


Figura 18. Estrutura química da fulleropirrolidina DPC₆₀

(Figura 19). O objetivo dos autores era avaliar a passivação da superfície da perovskita, além de verificar o transporte de cargas entre a camada ativa e o ETL (PCBM).

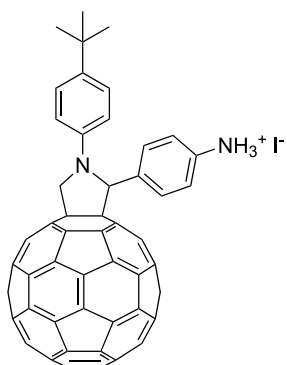


Figura 19. Estrutura química do derivado C₆₀-tBu-I

A passivação na superfície se dá pela interação entre o ânion I⁻ do C₆₀-tBu-I e o cátion Pb²⁺ da perovskita MAPI, assim como da interação entre o cátion NH₃⁺ do derivado e o ânion I⁻ da perovskita. A estabilidade da perovskita com o ambiente também foi melhorada devido a introdução do grupo *tert*-butil no derivado fullerênico. Ademais, os níveis de energia LUMO da perovskita MAPI, do ETL PCBM e do C₆₀-tBu-I são compatíveis, o que auxilia na comunicação de elétrons e diminui a barreira entre os níveis de ETL e perovskita.

No trabalho de Wang *et al.*,⁶³ também foram utilizadas fulleropirrolidinas e ressaltado o menor número de etapas para a síntese dos derivados e o menor custo da rota sintética quando comparado ao PCBM. Foram sintetizados dois novos derivados fullerênicos para aplicação como aditivos entre a camada ativa de perovskita e o ETL, TiO₂. As duas fulleropirrolidinas inéditas, denominadas de NMPPF, possuindo benzeno como porção final, e a NMTTF, contendo tiofeno (Figura 20), foram capazes de melhorar a resistência e a umidade da perovskita. O composto NMTTF mostrou uma capacidade de passivação maior que o NMPPF e que o próprio PCBM, quando usado como aditivo.

As duas fulleropirrolidinas inéditas e o PCBM exibem valores de níveis de energia LUMO compatíveis com o da perovskita, possuindo alinhamento de energia em cascata na interface entre camada ativa/ETL, como mostrado na Figura 21, o que ajuda na redução da barreira de energia para efetivo transporte de cargas.

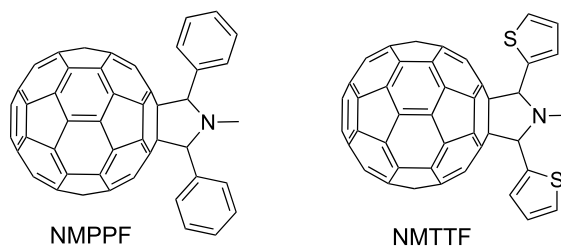


Figura 20. Estruturas químicas dos derivados NMPPF e NMTTF

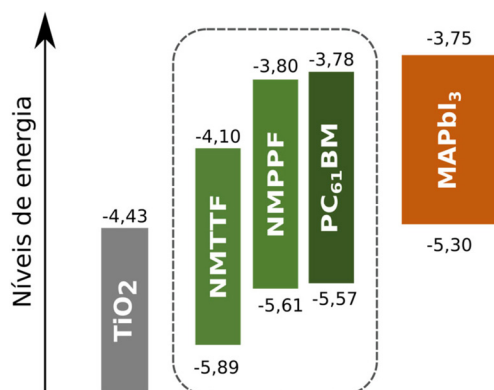


Figura 21. Alinhamento de energia em cascata dos derivados fullerênicos usados como intercamadas entre o ETL e a perovskita (adaptada da referência 63)

O dispositivo contendo o tiofeno, NMTTF, foi o que apresentou maior eficiência. Também foi analisado pelos autores a morfologia do filme de perovskita por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X, nas quais foi possível observar que o PCBM e as fulleropirrolidinas inéditas não causaram diferenças significativas na morfologia, cristalinidade e crescimento dos grãos do filme de perovskita. Com isso, o desempenho do NMTTF parece não estar relacionado com as melhorias no filme MAPI.

De acordo com os autores, uma possível explicação para os melhores resultados de NMTTF pode estar relacionada com a coordenação do S do tiofeno com os cátions de Pb²⁺, ocasionando uma passivação efetiva na superfície do material, fato evidenciado pela análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), que mostra a diminuição dos estados de armadilha no material.

Em outro trabalho do grupo, publicado em 2020, Wang *et al.*⁶⁴ destacam que o PCBM e seus derivados, muito utilizados como agentes dopantes em ETLs, apresentam diversos inconvenientes como o fato de poderem ser descartados durante o processo de fabricação das PSCs por serem solúveis nos solventes utilizados para preparação da solução precursora da perovskita, como na *N,N*-dimetilformamida (DMF). Sendo assim, os autores sintetizaram novas fulleropirrolidinas para atuarem na engenharia de interface da célula, sendo que duas fulleropirrolidinas diméricas apresentaram menor solubilidade nas soluções precursoras de perovskita, quando comparados com os seus monômeros.

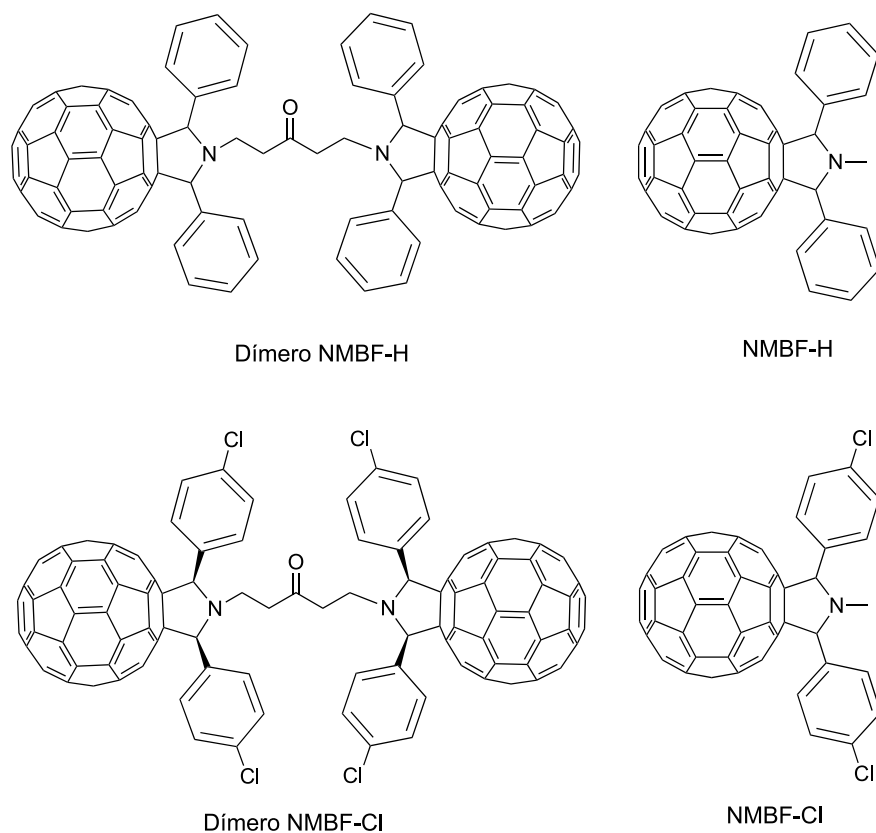


Figura 22. Estruturas químicas dos derivados NMBF-Cl e NMBF-H (monômeros e dímeros)

O derivado que obteve melhores resultados em termos de aumento do PCE, da estabilidade e diminuição da histerese foi o dímero NMBF-Cl, Figura 22. O composto foi inserido na interface $\text{SnO}_2/\text{NMBF-Cl}/(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbBr}_3)_{1-x}$, e o dispositivo alcançou um valor de PCE de 22,3% e manteve-se com a eficiência de 21% após exposição da PSC não encapsulada ao ambiente durante 1000 horas, diminuindo bruscamente a histerese da célula. Os autores sugerem que esses resultados podem ser explicados pela interação entre o cloro, presente no agente dopante, com a perovskita e óxidos de metal, aumentando o efeito de passivação da interface.

Já no trabalho de Huang *et al.*,⁶⁵ derivados fullerênicos foram utilizados para passivar defeitos no filme de SnO_2 usado como ETL em PSCs. As ligações químicas na interface entre derivados fullerênicos e o ETL dióxido de estanho vem sendo estudadas, demonstrando que os derivados passivam a superfície, diminuindo o número de defeitos e melhorando a extração de elétrons. No artigo, os autores usaram dois derivados do fulereo-C₆₀, o PCBM, e a fuleropirrolidina CTPA (Figura 23) para modificar o ETL em PSCs.

Conforme representado na Figura 23, a carboxila, presente no CTPA, interage com a superfície de SnO_2 , resultando em uma quimissorção, o que não ocorre quando o PCBM é utilizado como aditivo, sendo esse resultado sugerido por meio de estudos espectroscópicos. Devido a essa interação, apesar dos dois dispositivos, usando PCBM e CTPA, demonstrarem melhorias na extração de

cargas, quando comparados à célula solar sem aditivos, o dispositivo utilizando CTPA apresentou uma diminuição da recombinação de cargas e uma passivação de defeitos superior ao dispositivo com PCBM.

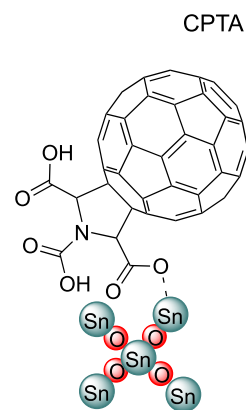


Figura 23. Interação entre CTPA e SnO_2 (adaptada de 65)

Por fim, no trabalho de An *et al.*,⁶⁶ uma fuleropirrolidina inédita denominada de FPPS (Figura 24), foi sintetizada e aplicada como camada interfacial entre o ETL (PCBM) e a perovskita, com o objetivo de melhorar a resistência do dispositivo à água, diminuindo a recombinação de cargas e aumentando sua eficiência e estabilidade frente à umidade. O derivado FPPS quando utilizado como *cross-link* recebeu a denominação de C-FPPS (Figura 24).

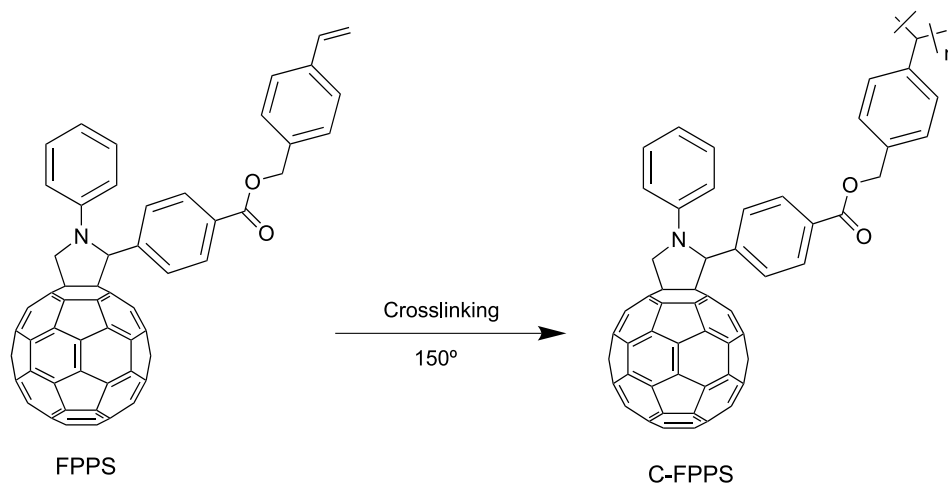


Figura 24. Estruturas químicas dos compostos FPPS e C-FPPS

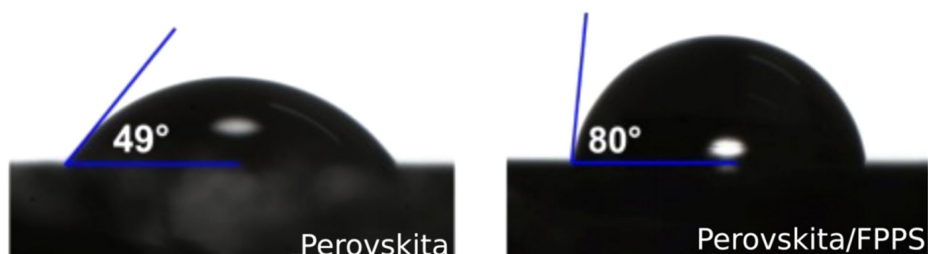


Figura 25. Ângulo de contato com a água da perovskita e da perovskita dopada com o derivado FPPS (adaptada de 66)

Para a síntese do novo derivado, alguns pontos foram considerados, como o fato do grupo funcional estireno ter a capacidade de aumentar as interações intermoleculares em estado sólido e favorecer a interligação entre os monômeros por meio de ativação térmica, sem a necessidade de um iniciador.

O C-FPPS apresentou boa estabilidade em água e sua obtenção foi realizada *in situ*, a uma temperatura de 150 °C. A sua formação foi sugerida por meio da análise de imagens do filme de PSC, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, Figura 25. Conforme mostrado na Figura 25, o ângulo de contato da perovskita com a água aumentou de 49° para 80°, quando presente a camada de C-FPPS, o que indica que a inclusão do derivado fullerênico leva a uma maior estabilidade do dispositivo no ambiente.

2. Conclusão

O fullereno-C₆₀ e seus derivados são amplamente utilizados como ETLs em células solares orgânicas e de perovskitas. Muitos estudos também são realizados usando-se esses compostos como aditivos na camada de perovskita ou na de ETL, além de serem colocados como camada intermediária entre as interfaces dos mesmos.

Porém, como foi ressaltado, é importante que alguns aspectos sejam considerados no planejamento de novos derivados do fullereno-C₆₀ para serem utilizados em PSCs,

seja como aditivos ou como ETLs. Isso porque cada parte da estrutura do derivado pode influenciar na eficiência do dispositivo como, por exemplo, os aspectos eletrônicos, estruturais, a hidrofobicidade da esfera do fullereno-C₆₀, o tipo de funcionalização que será realizada e a seleção de grupos na cadeia lateral que favoreçam a interação com os diferentes sítios da perovskita, para que ocorra uma melhor cristalização do filme e passivação de defeitos.

Nesta revisão, foram apresentados os trabalhos recentes utilizando derivados fullerênicos, em especial as fuleropirrolidinas, como aditivos ou intercamadas em PSCs, sendo mostrados os avanços, as principais modificações realizadas e os resultados obtidos.

A busca por diferentes derivados do fullereno-C₆₀ para uso em células solares ainda está sendo explorada por diversos grupos de pesquisa. O esperado é que novos derivados possam ser sintetizados e utilizados na construção de PSCs, contribuindo com a melhoria da estabilidade e eficiência desses dispositivos, fatores fundamentais para sua comercialização.

Agradecimentos

Esse estudo foi financiado pela Universidade Federal de Viçosa - *campus* Florestal, pelo Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas

Gerais (FAPEMIG). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Referências Bibliográficas

- Kannan, N.; Vakeesan, D.; Solar energy for future world: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *62*, 1092. [Crossref]
- Qazi, A.; Hussain, F.; Rahim, N. A.; Hardaker, G.; Alghazzawi, D.; Shaban, K.; Haruna, K.; Towards sustainable energy: a systematic review of renewable energy sources, technologies, and public opinions. *IEEE Access* **2019**, *7*, 63837. [Crossref]
- International Energy Agency.; Key World Energy Statistics **2020**, 81. <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2020/energy-balances>
- Sampaio, P. G. V.; González, M. O. A.; Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *74*, 590. [Crossref]
- Agência Nacional de Energia Elétrica (Brasil). Atlas de energia elétrica do Brasil / Agência Nacional de Energia Elétrica. 3. ed. – Brasília: Aneel, 2008. 236 p.
- Ferreira, A.; Kunh, S. S.; Fagnani, K. C.; De Souza, T. A.; Tonezer, C.; Dos Santos, G. R.; Coimbra-Araújo, C. H.; Economic overview of the use and production of photovoltaic solar energy in brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *81*, 181. [Crossref]
- Raphael, E.; Silva, M. N.; Szostak, R.; Schiavon, M. A.; Nogueira, A. F.; Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente. *Química Nova* **2018**, *41*, 61. [Crossref]
- Correa-Baena, J. P.; Saliba, M.; Buonassisi, T.; Grätzel, M.; Abate, A.; Tress, W.; Hagfeldt, A.; Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science* **2017**, *358*, 739. [Crossref]
- Tonui, P.; Oseni, S. O.; Sharma, G.; Yan, Q.; Mola, G. T.; Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *91*, 1025. [Crossref]
- Chilvery, A. K.; Batra, A. K.; Yang, B.; Xiao, K.; Guggilla, P.; Aggarwal, M. D.; Surabhi R.; Lal, R. B.; Currie, J. R.; Penn, B. G.; Perovskites: transforming photovoltaics, a mini-review. *Journal of Photonics for Energy* **2015**, *5*, 057402. [Crossref]
- Akinoglu, B. G.; Tuncel, B.; Badescu, V.; Beyond 3rd generation solar cells and the full spectrum project. Recent advances and new emerging solar cells. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **2021**, *46*, 101287. [Crossref]
- Sítio do Centro Suíço de Eletrônica e Microtecnologia. Disponível em <<http://www.csembrasil.com.br/painel-solar-organico-produzido-no-brasil-forma-luz-em-energia-limpa-olhar-digital/>>. Acesso em: 05 de fevereiro de 2022.
- Rong, Y.; Hu, Y.; Mei, A.; Tan, H.; Saidaminov, M. I.; Seok, S. I.; McGehee, M. D.; Sargent, E. H.; Han, H.; Challenges for commercializing perovskite solar cells. *Science* **2018**, *361*. [Crossref]
- Aziz, F.; Ismail, A. F.; Spray coating methods for polymer solar cells fabrication: A review. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2015**, *39*, 416. [Crossref]
- 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* **2013**, *499*, 316. [Crossref]
- Xu, G.; Xue, R.; Chen, W.; Zhang, J.; Zhang, M.; Chen, H.; Cui, C.; Li, H.; Li, Y.; Li, Y.; New Strategy for Two-Step Deposition: Incorporation of Hydrophilic Fullerene in Second Precursor for High-Performance p-i-n Planar Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8*, 1703054. [Crossref]
- Jin, H.; Debroye, E.; Keshavarz, M.; Scheblykin, I. G.; Roeflaers, M. B. J.; Hofkens, J.; Steele, J. A.; It's a trap! On the nature of localised states and charge trapping in lead halide perovskites. *Materials Horizons* **2020**, *7*, 397. [Crossref]
- Goetz, K. P.; Taylor, A. D.; Hofstetter, Y. J.; Vaynzof, Y.; Sustainability in perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2021**, *13*, 1. [Crossref]
- Abate, A.; Perovskite solar cells go lead free. *Joule* **2017**, *1*, 659. [Crossref]
- Choi, K.; Choi, H.; Min, J.; Kim, T.; Kim, D.; Son, S. Y.; Kim, G. W.; Choi, J.; Park, T.; A Short Review on Interface Engineering of Perovskite Solar Cells: A Self-Assembled Monolayer and Its Roles. *Solar RRL* **2020**, *4*, 1900251. [Crossref]
- Du, H. J.; Wang, W. C.; Zhu, J. Z.; Device simulation of lead-free CH₃NH₃SnI₃ perovskite solar cells with high efficiency. *Chinese Physics B* **2016**, *25*, 108802. [Crossref]
- Jalalian, D.; Ghadimi, A.; Kiani, A.; Modeling of a high performance bandgap graded Pb-free HTM-free perovskite solar cell. *The European Physical Journal Applied Physics* **2019**, *87*, 10101. [Crossref]
- Kumar, M.; Raj, A.; Kumar, A.; Anshul, A.; An optimized lead-free formamidinium Sn-based perovskite solar cell design for high power conversion efficiency by SCAPS simulation. *Optical Materials* **2020**, *108*, 110213. [Crossref]
- Zhao, Z.; Gu, F.; Li, Y.; Sun, W.; Ye, S.; Rao, H.; Liu, Z.; Bian, Z.; Huang, C.; Mixed-organic-cation tin iodide for lead-free perovskite solar cells with an efficiency of 8.12%. *Advanced Science* **2017**, *4*, 1700204. [Crossref]
- Schileo, G.; Grancini, G.; Lead or no lead? Availability, toxicity, sustainability and environmental impact of lead-free perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry C* **2021**, *9*, 67. [Crossref]
- Mahapatra, A.; Prochowicz, D.; Tavakoli, M. M.; Trivedi, S.; Kumar, P.; Yadav, P.; A review of aspects of additive engineering in perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8*, 27. [Crossref]
- Zhang, F.; Zhu, K.; Additive engineering for efficient and stable perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials* **2020**, *10*, 1902579. [Crossref]
- Wang, H.; Cai, F.; Zhang, M.; Wang, P.; Yao, J.; Gurney, R. S.; Li, F.; Liu, D.; Wang, T.; Halogen-substituted fullerene derivatives for interface engineering of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 21368. [Crossref]
- Gatti, T.; Menna, E.; Meneghetti, M.; Maggini, M.; Petrozza,

- A.; Lamberti, F.; The Renaissance of fullerenes with perovskite solar cells. *Nano Energy* **2017**, *41*, 84. [[Crossref](#)]
30. Jia, L.; Chen, M.; Yang, S.; Functionalization of fullerene materials toward applications in perovskite solar cells. *Materials Chemistry Frontiers* **2020**, *4*, 2256. [[Crossref](#)]
 31. 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* **2013**, *25*, 3727. [[Crossref](#)]
 32. Zhou, J.; Hou, J.; Tao, X.; Meng, X.; Yang, S.; Solution-processed electron transport layer of n-doped fullerene for efficient and stable all carbon based perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *7*, 7710. [[Crossref](#)]
 33. Fang, Y.; Bi, C.; Wang, D.; Huang, J.; The functions of fullerenes in hybrid perovskite solar cells. *ACS Energy Letters* **2017**, *2*, 782. [[Crossref](#)]
 34. Crestani, T.; Zanesco, I.; Moehlecke, A.; Influência da passivação em células solares de silício com campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração* **2018**, *14*, 236. [[Crossref](#)]
 35. Tian, C.; Castro, E.; Wang, T.; Betancourt-Solis, G.; Rodriguez, G.; Echegoyen, L.; Improved performance and stability of inverted planar perovskite solar cells using fulleropyrrolidine layers. *ACS applied materials & interfaces* **2016**, *8*, 31426. [[Crossref](#)]
 36. Liu, Y.; Bag, M.; Renna, L. A.; Page, Z. A.; Kim, P.; Emrick, T.; Venkataraman, D.; Russell, T. P.; Understanding interface engineering for high-performance fullerene/perovskite planar heterojunction solar cells. *Advanced Energy Materials* **2016**, *6*, 1501606. [[Crossref](#)]
 37. Cao, T.; Wang, Z.; Xia, Y.; Song, B.; Zhou, Y.; Chen, N.; Li, Y.; Facilitating electron transportation in perovskite solar cells via water-soluble fullerene interlayers. *ACS applied materials & interfaces* **2016**, *8*, 18284. [[Crossref](#)]
 38. Xiong, S.; Yuan, M.; Yang, J.; Song, J.; Guo, X.; Li, X.; Li, B.; Liu, X.; Duan, C.; Liu, F.; Fahlman, M.; Bao, Q.; Engineering of the back contact between PCBM and metal electrode for planar perovskite solar cells with enhanced efficiency and stability. *Advanced Optical Materials* **2019**, *7*, 1900542. [[Crossref](#)]
 39. Sivakumar, G.; Bertoni, A. H.; Kim, H. S.; Marchezi, P. E.; Bernardo, D. R.; Hagfeldt, A.; Gratzel, M.; Zakeeruddin, S. M.; Nogueira, A. F.; Design, synthesis and characterization of 1, 8-naphthalimide based fullerene derivative as electron transport material for inverted perovskite solar cells. *Synthetic Metals* **2019**, *249*, 25. [[Crossref](#)]
 40. Li, B.; Zhen, J.; Wan, Y.; Lei, X.; Jia, L.; Wu, X.; Zeng, H.; Chen, M.; Wang, G.; Yang, S.; Steering the electron transport properties of pyridine-functionalized fullerene derivatives in inverted perovskite solar cells: the nitrogen site matters. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8*, 3872. [[Crossref](#)]
 41. Yuan, Q.; Han, D.; Yi, S.; Zhou, D.; Feng, L.; Fluorinated fulleropyrrolidine as universal electron transport material for organic-inorganic and all-inorganic perovskite solar cells. *Organic Electronics* **2020**, *77*, 105492. [[Crossref](#)]
 42. Shao, Y.; Xiao, Z.; Bi, C.; Yuan, Y.; Huang, J.; Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH₃NH₃PbI₃ planar heterojunction solar cells. *Nature communications* **2014**, *5*, 1. [[Crossref](#)]
 43. Liu, C.; Li, W.; Li, H.; Zhang, C.; Fan, J.; Mai, Y.; C60 additive-assisted crystallization in CH₃NH₃Pb_{0.75}Sn_{0.25}I₃ perovskite solar cells with high stability and efficiency. *Nanoscale* **2017**, *9*, 13967. [[Crossref](#)]
 44. Younes, E. M.; Gurung, A.; Bahrami, B.; El-Maghraby, E. M.; Qiao, Q.; Enhancing efficiency and stability of inverted structure perovskite solar cells with fullerene C60 doped PC61BM electron transport layer. *Carbon* **2021**, *180*, 226. [[Crossref](#)]
 45. Hu, L.; Li, S.; Zhang, L.; Liu, Y.; Zhang, C.; Wu, Y.; Sun, Q.; Cui, Y.; Zhu, F.; Hao, Y.; Wu, Y.; Unravelling the role of C60 derivatives as additives into active layer for achieving high-efficiency planar perovskite solar cells. *Carbon* **2020**, *167*, 160. [[Crossref](#)]
 46. Santos, L. J. D.; Rocha, G. P.; Alves, R. B.; Freitas, R. P. D.; Fullereno [C60]: química e aplicações. *Química Nova* **2010**, *33*, 680. [[Crossref](#)]
 47. Zheng, T.; Fan, L.; Zhou, H.; Zhao, Y.; Jin, B.; Peng, R.; Engineering of Electron Extraction and Defect Passivation via Anion-Doped Conductive Fullerene Derivatives as Interlayers for Efficient Invert Perovskite Solar Cells. *ACS applied materials & interfaces* **2020**, *12*, 24747. [[Crossref](#)]
 48. Wang, B.; Yang, J.; Lu, L.; Xiao, W.; Wu, H.; Xiong, S.; Tang, J.; Duan, C.; Bao, Q.; Interface engineering of air-stable n-doping fullerene-modified TiO₂ electron transport layer for highly efficient and stable perovskite solar cells. *Advanced Materials Interfaces* **2020**, *7*, 1901964. [[Crossref](#)]
 49. Hamada, K.; Tanaka, R.; Kamarudin, M. A.; Shen, Q.; Iikubo, S.; Minemoto, T.; Yoshino, K.; Toyoda, T.; Ma, T.; Kang, D. W.; Hayase, S.; Enhanced Device Performance with Passivation of the TiO₂ Surface Using a Carboxylic Acid Fullerene Monolayer for a SnPb Perovskite Solar Cell with a Normal Planar Structure. *ACS applied materials & interfaces* **2020**, *12*, 17776. [[Crossref](#)]
 50. Li, D.; Kong, W.; Zhang, H.; Wang, D.; Li, W.; Liu, C.; Chen, H.; Song, W.; Gao, F.; Amini, A.; Xu, B.; Li, S.; Cheng, C.; Bifunctional ultrathin PCBM enables passivated trap states and cascaded energy level toward efficient inverted perovskite solar cells. *ACS applied materials & interfaces* **2020**, *12*, 20103. [[Crossref](#)]
 51. Wang, P. C.; Govindan, V.; Chiang, C. H.; Wu, C. G.; Room-Temperature-Processed Fullerene/TiO₂ Nanocomposite Electron Transporting Layer for High-Efficiency Rigid and Flexible Planar Perovskite Solar Cells. *Solar RRL* **2020**, *4*, 2000247. [[Crossref](#)]
 52. Jia, L.; Huang, F.; Ding, H.; Niu, C.; Shang, Y.; Hu, W.; Li, X.; Yu, X.; Jiang, X.; Cao, R.; Zhu, J.; Wang, G. W.; Chen, M.; Yang, S.; Double-site defect passivation of perovskite film via fullerene additive engineering toward highly efficient and stable bulk heterojunction solar cells. *Nano Today* **2021**, *39*, 101164. [[Crossref](#)]
 53. Kan, C.; Tang, Z.; Yao, Y.; Hang, P.; Li, B.; Wang, Y.; Sun, X.; Lei, M.; Yang, D.; Yu, X.; Mitigating Ion Migration by Polyethylene Glycol-Modified Fullerene for Perovskite Solar Cells with Enhanced Stability. *ACS Energy Letters* **2021**, *6*, 3864. [[Crossref](#)]

54. Prato, M.; Maggini, M.; Fulleropyrrolidines: A family of full-fledged fullerene derivatives. *Accounts of chemical research* **1998**, *31*, 519. [[Crossref](#)]
55. Benites, T. A.; Ribeiro, W. C.; Góes, M. S.; Ferreira, A. A.; Bueno, P. R.; Effects of surface roughness on properties of passivation of self-assembled organic monolayers. *Química Nova* **2014**, *37*, 1533. [[Crossref](#)]
56. Hasan, A.; Pandey, L. M.; Self-assembled monolayers in biomaterials. *Nanobiomaterials* **2018**, Woodhead Publishing, 137. [[Crossref](#)]
57. Grancini, G.; Kumar, R. S. S.; Abrusci, A.; Yip, H. L.; Li, C. Z.; Jen, A. K. Y.; Lanzani, G.; Snaith, H. J.; Boosting infrared light harvesting by molecular functionalization of metal oxide/polymer interfaces in efficient hybrid solar cells. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 2160. [[Crossref](#)]
58. Abrusci, A.; Stranks, S. D.; Docampo, P.; Yip, H. L.; Jen, A. K. Y.; Snaith, H. J.; High-performance perovskite-polymer hybrid solar cells via electronic coupling with fullerene monolayers. *Nano letters* **2013**, *13*, 3124. [[Crossref](#)]
59. Xie, J.; Yu, X.; Huang, J.; Sun, X.; Zhang, Y.; Yang, Z.; Lei, M.; Xu, L.; Tang, Z.; Cui, C.; Wang, P.; Yang, D.; Self-Organized Fullerene Interfacial Layer for Efficient and Low-Temperature Processed Planar Perovskite Solar Cells with High UV-Light Stability. *Advanced Science* **2017**, *4*, 1700018. [[Crossref](#)]
60. Guo, X.; Zhang, B.; Lin, Z.; Ma, J.; Su, J.; Zhu, W.; Zhang, C.; Zhang, J.; Chang, J.; Hao, Y.; Interface engineering of TiO₂/perovskite interface via fullerene derivatives for high performance planar perovskite solar cells. *Organic Electronics* **2018**, *62*, 459. [[Crossref](#)]
61. Tian, C.; Lin, K.; Lu, J.; Feng, W.; Song, P.; Xie, L.; Wei, Z.; Interfacial Bridge Using a cis-Fulleropyrrolidine for Efficient Planar Perovskite Solar Cells with Enhanced Stability. *Small Methods* **2020**, *4*, 1900476. [[Crossref](#)]
62. Zheng, T.; Fan, B.; Zhao, Y.; Jin, B.; Fan, L.; Peng, R.; Tailored conductive fullerenes-based passivator for efficient and stable inverted perovskite solar cells. *Journal of Colloid and Interface Science* **2021**, *598*, 229. [[Crossref](#)]
63. Wang, H.; Chen, M.; Li, F.; Sun, R.; Wang, P.; Ye, F.; Zhang, H.; Miao, W.; Liu, D.; Wang, T.; Thiophene Terminated Fullerene Derivatives for Interfacial Modification toward High Efficiency MAPbI₃ Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials* **2020**, *3*, 9824. [[Crossref](#)]
64. Wang, H.; Li, F.; Wang, P.; Sun, R.; Ma, W.; Chen, M.; Miao, W.; Liu, D.; Wang, T.; Chlorinated fullerene dimers for interfacial engineering toward stable planar perovskite solar cells with 22.3% efficiency. *Advanced Energy Materials* **2020**, *10*, 2000615. [[Crossref](#)]
65. Huang, S. K.; Wang, Y. C.; Ke, W. C.; Kao, Y. T.; She, N. Z.; Li, J. X.; Luo, C. W.; Yabushita, A.; Wang, D. Y.; Chang, Y. J.; Tsukagoshi, K.; Chen, C. W.; Unravelling the origin of the photocarrier dynamics of fullerene-derivative passivation of SnO₂ electron transporters in perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8*, 23607. [[Crossref](#)]
66. An, M. W.; Xing, Z.; Wu, B. S.; Xie, F. F.; Zheng, S. Y.; Deng, L. L.; Wang, X.; Chen, B. W.; Yun, D. Q.; Xie, S. Y.; Huang, R. B.; Zheng, L. S.; Cross-linkable fullerene interfacial contacts for enhancing humidity stability of inverted perovskite solar cells. *Rare Metals* **2020**, *40*, 1691. [[Crossref](#)]