

## SÍNTESE DE PEROVSKITAS DE HALETOS DE METAL TOTALMENTE INORGÂNICAS ESTÁVEIS E LIVRES DE CHUMBO

**Stéphany de Oliveira Romera, Daniel Angeli de Moraes, Laudemir Carlos Varanda**

Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos

stephany.romera@usp.br

### Objetivos

A conversão de energia solar em energia elétrica vem se destacando na última década e os processos fotovoltaicos tiveram um salto significativo com a utilização de sistemas e dispositivos envolvendo as perovskitas. As perovskitas híbridas (orgânicas-inorgânicas) contendo chumbo se mostraram materiais promissores, com as maiores eficiências, mas são pouco estáveis e a presença de chumbo torna o material com baixa sustentabilidade. Este trabalho visa explorar a síntese de nanocristais de perovskitas totalmente inorgânicas e livres de chumbo com base na estrutura  $Cs_8Au^{III}_4M^{III}X_{23}$ , em que M= In<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>; e X= Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>. Para efeito comparativo utilizou-se duas abordagens baseadas em sistemas não-aquoso (hot-injection) e aquoso acidificado correspondente ao tipo de haleto de metal desejado.

### Métodos e Procedimentos

As perovskitas em meio não-aquoso foram sintetizadas utilizando como base o método de IMRAN et al., 2018<sup>[1]</sup>. A síntese foi realizada em um balão de três bocas de 50mL com adição de ácido tetracloroáurico tri-hidratado (HAuCl<sub>4</sub>) e dos sais do metal de interesse (In<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup> ou Bi<sup>3+</sup>) na forma de acetatos em 1-octadeceno, seguidos de pequena quantidade dos surfactantes ácido oleico e oleilamina. O balão foi colocado em um sistema de refluxo, teve a temperatura controlada por uma manta de aquecimento e termopar, com agitação magnética e foi acoplado a uma linha de vácuo (tipo Schlenk). A solução foi aquecida sob vácuo e mantida em uma temperatura específica sob fluxo de N<sub>2</sub> por 30 minutos. Então a temperatura foi aumentada para um segundo patamar, no qual cloreto de benzoíla,

foi injetado na solução e após 1 minuto, foi resfriada até a temperatura ambiente em banho de gelo.

As sínteses de perovskitas em meio aquoso foram baseadas na metodologia descrita por LINDQUIST et al., 2021<sup>[2]</sup> com algumas modificações. Foram adicionados ao balão de três bocas, a solução estoque de ouro, seguida do cloreto ou brometo do metal (In<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup> ou Bi<sup>3+</sup>) e depois o cloreto ou brometo de célio. Após isso, foram adicionadas uma solução de ácido clorídrico e algumas gotas de ácido nítrico, para evitar a redução parcial de Au<sup>3+</sup> a Au<sup>+</sup>. O aparato experimental foi o mesmo da síntese em meio não-aquoso, sem o uso da linha de gás (atmosfera ambiente). O sistema foi aquecido até 105°C e resfriado com o auxílio de um banho de gelo até a temperatura ambiente. Para ambas as sínteses, as amostras foram purificadas por centrifugação e caracterizadas por Difratometria de raios X (DRX) para identificação das fases presentes.

### Resultados

A síntese SPVBi-2 corresponde à composição  $Cs_8Au_4BiCl_{23}$  foi realizada em meio não-aquoso. A comparação dos picos obtidos no DRX, com os dos padrões ICSD<sup>[2]</sup>, mostrou boa correspondência, inferindo a formação da fase desejada. No entanto, foram notados alguns picos correspondentes às fases secundárias (Figura 1). Ao comparar os picos obtidos para SPVBi-2 e SPVBi-2-Purificada, nota-se que os da última se mostraram mais estreitos e bem definidos. O envelhecimento da amostra sugere um aumento no tamanho das partículas durante os 10 dias que a SPVBi-2 ficou de repouso, gerando a SPVBi-2-Purificada. O amadurecimento de Oswald,<sup>[3]</sup> permite que partículas menores se dissolvam e se recristalizem na superfície das partículas

maiores, levando aos padrões de difração mais bem definidos.

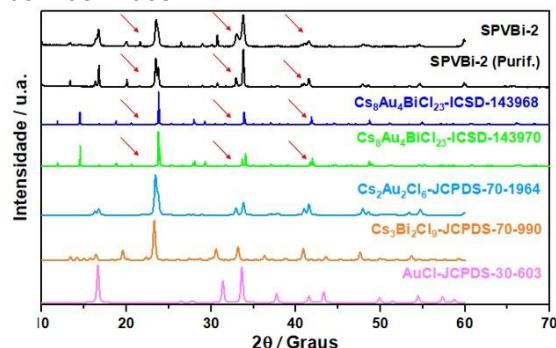


Figura 1: DRX das amostras SPVBi-2 e padrões de difração da perovskita Cs<sub>8</sub>Au<sub>4</sub>BiCl<sub>23</sub> (ICSD-143968 e 143970), indicando possíveis subfases.

Em meio aquoso, para as sínteses das perovskitas Cs<sub>8</sub>Au<sub>4</sub>BiCl<sub>23</sub> e Cs<sub>8</sub>Au<sub>4</sub>InCl<sub>23</sub>, foram geradas as amostras ASPVBi-1 e ASPVIn-1. Na segunda síntese, se buscou melhorar a estabilidade das nanopartículas utilizando o surfactante ácido mercapto-1-decanólico (MUA), que atua dificultando a agregação. Para isso, uma solução MUA em isopropanol foi injetada a quente, gerando as sínteses ASPVBi-2 e ASPVIn-2.

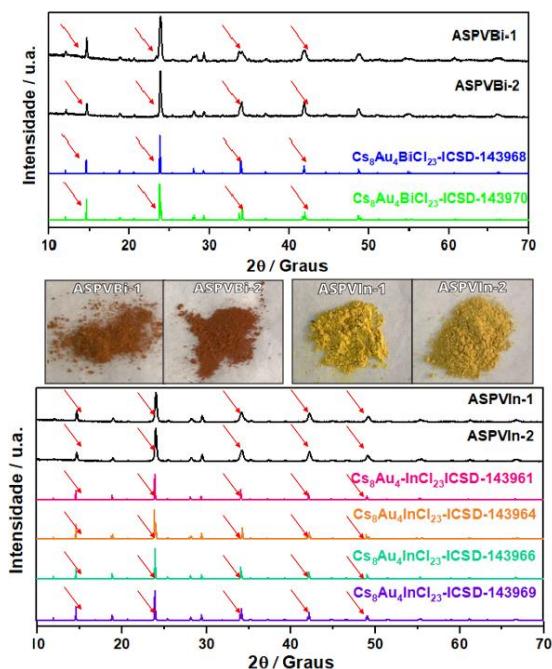


Figura 2: DRX das amostras ASPVBi e ASPVIn e padrões de difração da perovskita Cs<sub>8</sub>Au<sub>4</sub>BiCl<sub>23</sub> (ICSD-143968 e 143970) e Cs<sub>8</sub>Au<sub>4</sub>InCl<sub>23</sub> (ICSD-143961, 143964, 143966 e 143969).

Nos resultados das sínteses ASPVBi-1 e ASPVIn-1 (Figura 2), pode-se notar que houve sucesso ao sintetizar as fases das perovskitas Cs<sub>8</sub>Au<sub>4</sub>BiCl<sub>23</sub> e Cs<sub>8</sub>Au<sub>4</sub>InCl<sub>23</sub>, através da comparação dos dados de DRX com os padrões ICSD de cada fase e composição. Foi possível concluir que a adição do MUA proporcionou melhora significativa nas sínteses. Ao comparar os picos da ASPVBi-1 e da ASPVBi-2, pode-se notar que na última, os picos ficaram mais estreitos e bem definidos. Outro fator avaliado foi a cor característica dos precipitados, nos quais as cores laranja amarronzada e amarela para as amostras ASPVBi e ASPVIn, respectivamente, condizem com o descrito na literatura.

## Conclusões

Houve avanço na metodologia em sistemas não-aquosos, já que os dados de difratometria de raios X indicaram a majoritária formação da fase perovskita, porém houve a formação de fases secundárias em pequena proporção. Já os resultados para os sistemas em meio aquoso, foram muito promissores, uma vez que se obteve as estruturas perovskitas Cs<sub>8</sub>Au<sub>4</sub>BiCl<sub>23</sub> e Cs<sub>8</sub>Au<sub>4</sub>InCl<sub>23</sub> sem a presença de outras fases. Há poucos parâmetros para a comparação destas estruturas com a literatura visto que foram recentemente reportadas e o fato de se ter obtido sucesso em sintetizá-las com as adaptações realizadas em tão pouco tempo deve ser destacado.

## Referências Bibliográficas

- [1] Lindquist, K. P.; Boles, M. A.; Mack, S. A.; Neaton, J. B.; Kurunadasa, H. I. Gold-Cage Perovskites: A Three-Dimensional Au<sup>III</sup>-X Framework Encasing Isolated MX<sub>6</sub><sup>3-</sup> Octahedra (M<sup>III</sup>=In, Sb, Bi; X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>). *J. Am. Chem. Soc.*, 143, 7440-7448, 2021.
- [2] Imran, M.; Caligiuri, V.; Wang, M.; Goldoni, L.; Prato, M.; Krahne, R.; De Trizio, L.; Manna, L. Benzoyl Halides as Alternative Precursors for the Colloidal Synthesis of Lead-Based Halide Perovskite Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 2656-2664, 2018.
- [3] TADROS, T. (2013). Ostwald Ripening. In: Tadros, T. (eds) Encyclopedia of Colloid and Interface Science. Springer, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20665-8>.