

Mechanoperovskites: Estudo da síntese mecanoquímica para obtenção de perovskitas FAPbI_3 e $(\text{FA})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$ de fase fotoativa estável

Laura Libório Lemos

Paulo Filho Marques de Oliveira

Instituto de Química / Universidade de São Paulo

Laura.liborio@usp.br

Objetivos

Estabilizar a fase cúbica fotoativa das mechanoperovskitas $\alpha\text{-FAPbI}_3$ e $(\text{FA})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$ em condições ambientes (temperatura, pressão e umidade), por meio do controle do tamanho de partícula e dos cristalitos, via síntese mecanoquímica. A fase cúbica, embora funcionalmente desejável, é termodinamicamente instável e tende a se converter rapidamente para a fase hexagonal. A estabilização será buscada explorando os efeitos de escala nanométrica, em que a energia superficial compensa a instabilidade de volume.

Métodos e Procedimentos

Foram utilizados PbI_2 (99%), iodeto de formamidínio (FAI, 98%) e iodeto de metilamina (MAI, 98%) (Sigma-Aldrich). Os reagentes, juntamente com o jarro de PMMA e duas esferas de ZrO_2 (3 mm de diâmetro), foram acondicionados em uma caixa acrílica sob fluxo de N_2 por 20 minutos, selados e transferidos para o moinho. A moagem foi realizada em moinho P23 (Pulverisette, Fritsch), a 50 Hz por 1 hora, mantendo-se constante a massa total da mistura em 110 mg, e variando-se a proporção molar de FAI e MAI. A difração de raios X de pó (DRX) foi realizada em cada amostra utilizando um difratômetro Shimadzu 7000 Maxima ($\lambda\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), a $2\theta/\text{min}$.

Resultados

Análise por difração de raios X da síntese da perovskita FAPbI_3 indicou a presença de uma mistura de fases, com picos característicos em $12,6^\circ$ (fase hexagonal) e $\sim 14^\circ$ (fase cúbica). Curiosamente, a evolução temporal revelou uma diminuição da intensidade da fase hexagonal e aumento da cúbica, indicando uma rara transição da fase hexagonal para a cúbica em condições ambientes, comportamento oposto ao esperado¹.

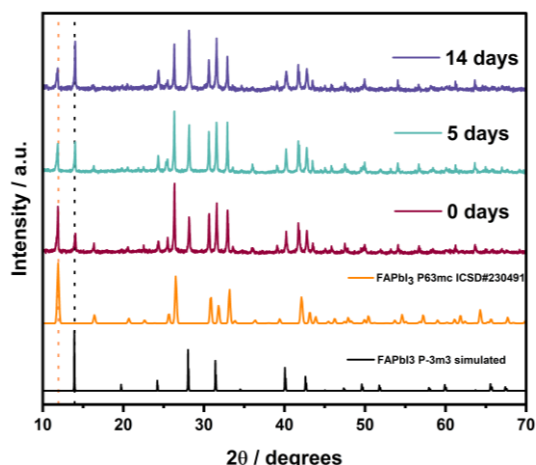


Figura 1. DRX da perovskita FAPbI_3 , com evolução temporal de até 14 dias, todos os dados foram normalizados pela área. Contém os padrões de difração da fase hexagonal e cúbica.

Buscando estabilizar a fase cúbica, foi adicionado iodeto de metilamina (MAI), conhecido por apresentar menor desempenho fotovoltaico em comparação ao iodeto de formamidínio (FAI)². Foram preparadas amostras com 10% e 30% de MAI, seguidas de monitoramento da evolução temporal. A amostra $\text{MA}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ apresentou fase mista, com aumento progressivo da intensidade dos picos de difração ao longo do tempo, sugerindo que há cristalização pós-síntese em andamento.

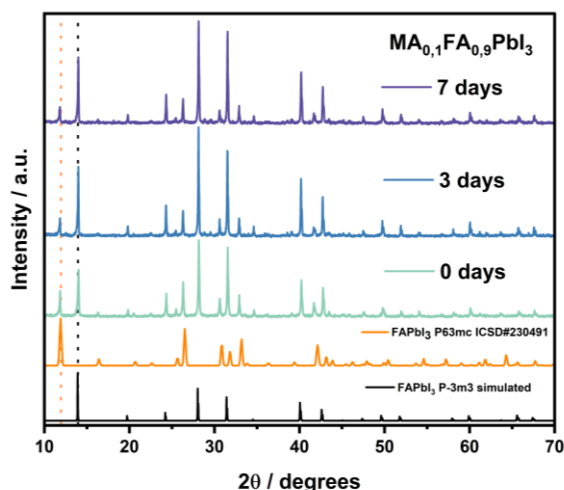


Figura 2. DRX da perovskita $\text{MA}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ normalizados pela área, com evolução temporal de até 7 dias.

A amostra $\text{MA}_{0,3}\text{FA}_{0,7}\text{PbI}_3$ apresentou resultado notável, com formação da fase cúbica pura e estável por pelo ao menos 42 dias, ao contrário de outras perovskitas obtidas evidenciando que a relação entre energia superficial e volume pode ser decisiva para a estabilização de fases metaestáveis³.

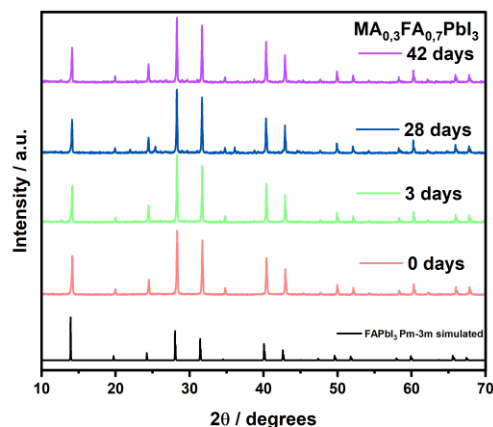


Figura 3. DRX da perovskita $\text{MA}_{0,3}\text{FA}_{0,7}\text{PbI}_3$ normalizados pela área, com evolução temporal de até 42 dias.

Conclusões

Contra a instabilidade usual, a perovskita $\text{MA}_{0,3}\text{FA}_{0,7}\text{PbI}_3$ preservou a fase cúbica pura por 42 dias em condições ambientes — um resultado raro que abre novas oportunidades para tecnologias fotovoltaicas escalonáveis e reforça sua viabilidade como precursor na fabricação de células solares. Investigações futuras poderão explorar os fatores estruturais responsáveis por essa estabilidade mecanoquímica por meio da técnica de *Pair Distribution Function* (PDF), além de quantificar as proporções de fases mistas nas demais amostras por refinamento Rietveld.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a CNPq (Processo 126139/2024-5) e FAPESP (Processo 2020/14955-6).

Referências

1. *Adv. Energy Mater.*, 2022, 12, 2200111.
2. *Nature Communications*, 2017, 8, 14075.
3. *Science*, 1997, 277, 788–791.