

## **Mechanoperovskites: Estudo da síntese mecanoquímica para obtenção de perovskitas $\text{FAPbI}_3$ 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**

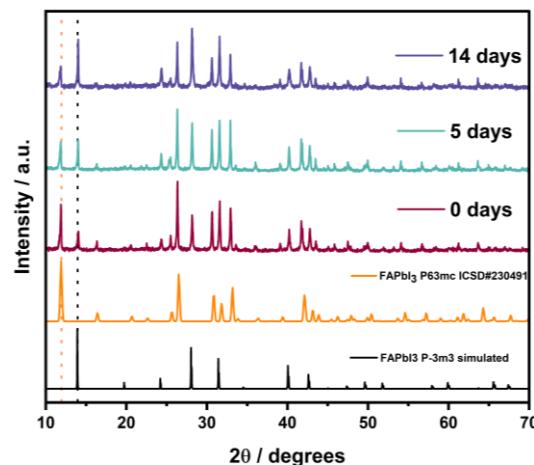
Estabilizar a fase cúbica fotoativa das mechanoperovskitas  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  e  $(\text{FA})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$  em condições ambientes (temperatura, pressão e umidade), por meio do controle do tamanho de partícula e dos cristalitos, via síntese mecanoquímica. A fase cúbica, embora 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  $\text{PbI}_2$  (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  $\text{ZrO}_2$  (3 mm de diâmetro), foram acondicionados em uma caixa acrílica sob fluxo de  $\text{N}_2$  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  $2\theta/\text{min}$ .

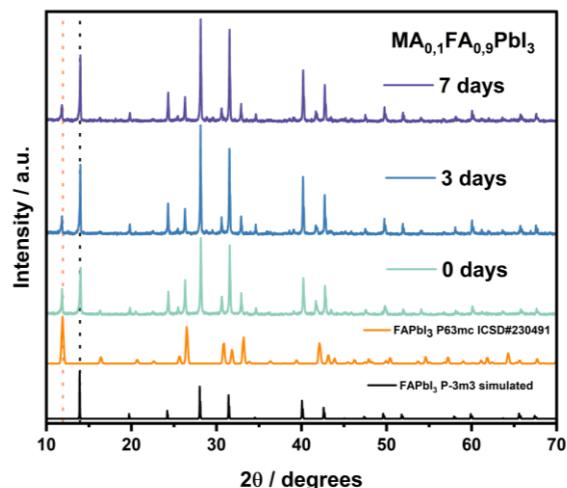
### **Resultados**

Análise por difração de raios X da síntese da perovskita  $\text{FAPbI}_3$  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 ambientais, comportamento oposto ao esperado<sup>1</sup>.



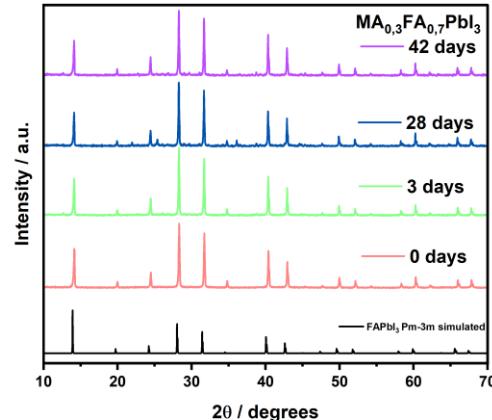
**Figura 1.** DRX da perovskita  $\text{FAPbI}_3$ , com evolução temporal de até 14 dias, todos os dados foram normalizados pela área. Contém os padrões de difração da fase hexagonal e cúbica.

Buscando estabilizar a fase cúbica, foi adicionado iodeto de metilamina (MAI), conhecido por apresentar menor desempenho fotovoltaico em comparação ao iodeto de formamidínio (FAI)<sup>2</sup>. 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 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 metaestáveis<sup>3</sup>.



**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 ambientais — 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.