

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Projeto de Iniciação Científica Voluntária

*Síntese e caracterização estrutural de novas
perovskitas duplas 2D hidrofóbicas*

Orientador: Prof. Dr. Willian Xerxes Coelho Oliveira

Orientado: Victor Carvalho de Sousa - 2022423172

Belo Horizonte, Dezembro de 2022

Introdução e Justificativa

As perovskitas halógenas têm se mostrado com elevado potencial para produção de energia solar, sozinhas ou aliadas com o silício. Entretanto as mais eficientes são aquelas contendo chumbo em sua composição, que é muito tóxico o que impede muitas de suas aplicações.¹ Na tentativa de obter um material de baixa toxicidade destes foi proposta a troca do chumbo por uma combinação de 50% de cátion monovalente e 50% trivalente que simulará a ocupação do sítio por um íon divalente como o chumbo(II).² Um composto importante desta família e muito estável, ao contrário da perovskita de chumbo, é $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$. Apesar de muito estável e possuir elementos pouco tóxicos a eficiência dela é baixa na conversão de luz em energia solar.³ A esperança é quando se substitui o brometo por iodeto, porém o material resultante é altamente instável frente a umidade. Assim, a busca por alternativas que deixem a superfície delas hidrofóbica, sem comprometer o transporte de cargas é o ideal. Uma forma de se conseguir isto é a produção das chamadas perovskitas 2D, em que se utiliza um espaçador orgânico catiônico de cadeia longa que permite a formação da estrutura de octaedros compartilhados pelo vértice, mas em apenas duas direções, na terceira o espaçador cria uma lacuna hidrofóbica.⁴ Estes materiais perovskita 2D são muito mais estáveis frente a umidade e por terem similaridades com o material original não há grande resistência no transporte de cargas. Portanto a busca por compostos deste tipo é essencial na tentativa de tornar a tecnologia aplicável.

¹ W. Ke, M. G. Kanatzidis. Prospects for low-toxicity lead-free perovskite solar cells. *Nat. Comm.* **2019**, *10*, 965. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08918-3>

² C. J. Bartel, J. M. Clary, C. Sutton, D. Vigil-Fowler, B. R. Goldsmith, A. M. Holder, C. B. Musgrave. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5135–5145. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12440>

³ H. Lei, D. Hardy, F. Gao. Lead-Free Double Perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$: Fundamentals, Applications, and Perspectives. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2105898. <https://doi.org/10.1002/adfm.202105898>

⁴ a) G. Li, J. Song, J. Wu, Z. Song, X. Wang, W. Sun, L. Fan, J. Lin, M. Huang, Z. Lan, P. Gao. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 3614-3623. DOI: 10.1021/acsenergylett.1c01649. b) Eun-BiKim, M. S. Akhtar, H.-S. Shin, S. Ameen, M. K. Nazeeruddin. A review on two-dimensional (2D) and 2D-3D multidimensional perovskite solar cells: Perovskites structures, stability, and photovoltaic performances. *J. Photochem. Photobiol.* **2021**, *48*, 100405. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2021.100405>

Objetivos gerais

Sintetizar perovskitas 2D halógenas de estanho de fórmula geral $(\text{Cat}^{n+})_x\text{Cs}_y\text{AgBiBr}_{(4+2y+2.x.n)}$, onde Cat^{n+} é um cátion orgânico.

Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são

1. Sintetizar perovskitas utilizando como cátion os ácidos conjugados de oleamina (OL), dietilenotriamina (DETA) e pentametildietilenotriamina (PMDETA) na forma de monocristais.
2. Variar a quantidade estequiométrica de céσιο, com y entre 0 e 1.
3. Difratar os monocristais e refinar a estrutura cristalina das perovskitas 2D

Metodologia

As perovskitas propostas serão preparadas adicionando sob aquecimento em HBr um sal de bismuto (Bi_2O_3 ou BiCl_3), nitrato de prata a amina e/ou um sal de céσιο (Cs_2CO_3 ou CsI) na estequiometria desejada. A quantidade de ácido é aquela que permite solubilizar os reagentes a quente (90-120 °C) e não a frio, para que durante o processo de resfriamento lento das soluções haja cristalização do produto.⁵ Caso a adição simples do ácido não seja suficiente para solubilização do material a quente será adicionado um solvente orgânico polar para auxiliar, como dimetilformamida ou dimetilsulfóxido ou ainda etilenoglicol.

Será variada tanto a estequiometria do céσιο, para obtenção dos materiais de espessuras distintas de camadas de octaedros compartilhados pelos vértices, quanto de cátion orgânico até se obter estruturas do tipo perovskita.

Os monocristais obtidos serão analisados por difração de raios X de monocristal para determinação da estrutura final, ou seja, será usada de modo analítico. Ela também será utilizada para avaliação da eficiência da variação das relações estequiométricas, bem como do tipo de material 2D obtido. Para tal, serão utilizados os difratômetros de monocristal do Laboratório de Cristalografia da UFMG – LabCri.

⁵ L. Yin, H. Wu, W. Pan, B. Yang, P. Li, J. Luo, G. Niu, J. Tang. Controlled Cooling for Synthesis of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Single Crystals and Its Application for X-Ray Detection. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1900491. <https://doi.org/10.1002/adom.201900491>

