



Síntese, Caracterização e Potencial Aplicação de Perovskitas Inorgânicas Cs_4PbBr_6 e CsPbBr_3

Rafael R. D. Costa^{*1} (G), Marcelo A. Batista² (G), Maria J. M. de Oliveira¹ (G), Júlia K. A. Luís¹ (G), Rafaela G. de Freitas¹ (G), Iza F. B. e Silva² (PQ), Pamela da R. Patrício¹ (PQ), Fábio L. R. e Silva² (PQ), Patrícia M. A. Caetano¹ (PQ), Ariete Righi (PQ)³, Renan A. P. Ribeiro¹ (PQ).

¹Universidade do Estado de Minas Gerais, Unidade Divinópolis, Minas Gerais, Brasil

²Departamento de Formação Geral, CEFET-MG, campus Divinópolis, Minas Gerais, Brasil

³Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

Email: rafael.1696007@discente.uemg.br

RESUMO

Perovskitas inorgânicas Cs_4PbBr_6 e CsPbBr_3 são promissoras para optoeletrônica e fotovoltaica devido às suas propriedades ópticas. Neste trabalho foi realizado uma síntese simples e eficiente usando um sistema solvente misto de água, DMSO e DMF, que supera a baixa solubilidade do CsBr e permite a formação controlada das fases desejadas. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, confirmando alta pureza cristalina e estruturas esperadas. Estudos preliminares de fotoluminescência mostraram mudanças significativas na emissão na presença de íons Al^{3+} , sugerindo potencial como sensores luminescentes para detecção de metais. Os resultados indicam a viabilidade da síntese em larga escala e ampliam as aplicações desses materiais em dispositivos ópticos e ambientais.

Palavras-chave: Perovskitas inorgânicas, Cs_4PbBr_6 , CsPbBr_3 , fotoluminescência, sensores ópticos

Introdução

Perovskitas de haleto com fórmula geral CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) têm se destacado como materiais promissores para aplicações em fotovoltaica e optoeletrônica, devido às suas propriedades ópticas superiores, como alta eficiência de emissão, ampla absorção no espectro visível e boa estabilidade térmica (1). Dentre as diversas composições, as fases alternativas Cs_4PbBr_6 e CsPbBr_3 são especialmente interessantes por suas estruturas distintas e diferentes comportamentos ópticos, ampliando as possibilidades de aplicação desses materiais (2). Entretanto, a síntese controlada e reprodutível dessas perovskitas totalmente inorgânicas enfrenta desafios, principalmente pela baixa solubilidade do CsBr em solventes polares apróticos, o que dificulta a formação eficiente das fases desejadas. Para contornar essa limitação, neste trabalho foi utilizado um sistema misto de solventes composto por água, dimetilsulfóxido (DMSO) e dimetilformamida (DMF), que melhora significativamente a solubilidade dos íons Cs^+ , favorecendo a nucleação e crescimento controlado dos compostos perovskíticos (3). O estudo inclui a caracterização dos materiais sintetizados, utilizando técnicas como difração de raios X (DRX) para identificar as fases cristalinas e avaliar a pureza dos produtos. Além disso, investiga-se o potencial uso dessas perovskitas como sensores ópticos, por meio da análise de fotoluminescência, avaliando a resposta dos materiais à presença de diferentes íons metálicos, o que pode abrir novas possibilidades para aplicações em detecção ambiental e dispositivos optoeletrônicos.

Experimental

Síntese CsPbBr_3 e Cs_4PbBr_6

Materiais Utilizados: CsBr: 1,0640g (4 mmols); PbBr_2 : 0,3670g (1 mmols); DMF: 4 mL; DMSO: 3 mL; H_2O : 1 mL. Todos os reagentes

foram previamente secos.

Procedimento Experimental para Cs_4PbBr_6 : Todo o procedimento foi feito em condições ambiente. Inicialmente solubilizou-se o CsBr em 1 mL de H_2O sob agitação, e a solução obtida foi reservada. Em seguida, solubilizou-se o PbBr_2 em 4 mL de DMF, seguido da adição de 3 mL de DMSO. Posteriormente, 0,8 mL da solução contendo CsBr foi adicionado à solução de PbBr_2 sob agitação vigorosa. Observou-se uma mudança de coloração de transparente para verde-amarelado, indicando a formação do Cs_4PbBr_6 .

Procedimento para CsPbBr_3 : Os passos iniciais seguem os descritos para a síntese do Cs_4PbBr_6 . Após a obtenção da solução contendo Cs_4PbBr_6 , adicionou-se 4 mL de H_2O . Observa-se mudança na coloração de verde-amarelado para um tom alaranjado.

Etapas de Lavagem: Após o processo de síntese, as amostras foram centrifugadas e tiveram seu sobrenadante descartado. Em sequência, foram dispersas em 2 mL de hexano e novamente centrifugadas. Esta etapa de dispersão em hexano e centrifugação foi repetida mais uma vez. Por fim, após o último descarte do sobrenadante, as amostras foram colocadas em vidro de relógio e levadas à estufa a 80°C .

Caracterização

A caracterização estrutural foi realizada por difração de raios X em um difratômetro Bruker D6 Phaser. As análises foram feitas no intervalo de 10° a 60° (2θ), com passo de $0,02^\circ$. Os difratogramas obtidos foram comparados com padrões do banco ICSD para identificação das fases cristalinas e avaliação da pureza dos materiais. Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Soleil da marca Horiba.

Potencial aplicação

Para avaliar o potencial sensor óptico dos materiais, foi realizado um estudo preliminar por fotoluminescência. As amostras, dispersas em solvente apropriado, foram expostas a diferentes concentrações de



íons Al^{3+} . As emissões foram registradas antes e após a adição do metal, com o objetivo de identificar alterações ópticas indicativas de interação, visando à aplicação futura como sensores luminescentes para detecção de alumínio.

Resultados e Discussão

A síntese das perovskitas Cs_4PbBr_6 e CsPbBr_3 foi realizada com sucesso utilizando um método simples e eficiente, que emprega um sistema solvente misto composto por água, DMSO e DMF para melhorar a solubilidade do CsBr e promover a nucleação controlada das fases desejadas. O processo apresentou bons rendimentos, evidenciando-se pela obtenção de materiais em fase pura e com alta cristalinidade.

A caracterização estrutural por difração de raios X (DRX), Figura 1, realizada no difratômetro D6 Phaser da Bruker, confirmou a formação das fases alvo. Os difratogramas mostraram picos bem definidos que coincidem com os padrões do banco ICSD para Cs_4PbBr_6 e CsPbBr_3 , atestando a pureza e qualidade dos cristais sintetizados. Os espectros Raman também estão de acordo com as fases pretendidas. A simplicidade e reprodutibilidade do método sugerem sua viabilidade para produção em escala maior.

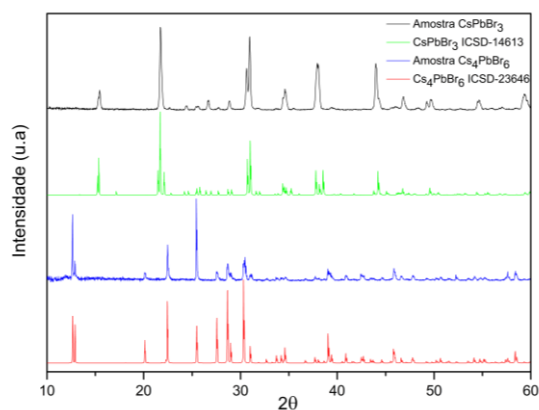


Figura 1. Difração de raios X das amostras de CsPbBr_3 e Cs_4PbBr_6

Além disso, o estudo preliminar de aplicação como sensor óptico indicou que as perovskitas apresentam resposta fotoluminescente sensível à presença de íons Al^{3+} (Figura 2). Foi observada uma alteração significativa na cor da emissão após a adição do alumínio, demonstrando a capacidade desses materiais de interagir seletivamente com metais por meio de mudanças ópticas detectáveis. Este resultado reforça o potencial das perovskitas como sensores luminescentes para monitoramento ambiental e outras aplicações tecnológicas.

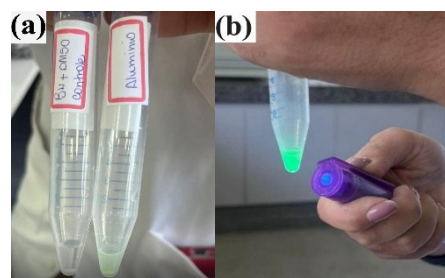


Figura 2. a) Mudança na coloração provocada pela presença de íons Al^{3+} . b) Teste de luminescência para indicação de Al com Cs_4PbBr_6

Conclusões

A síntese das perovskitas inorgânicas Cs_4PbBr_6 e CsPbBr_3 por meio de uma rota baseada em solventes mistos (água, DMSO e DMF) demonstrou ser eficiente, simples e reprodutível, superando a limitação imposta pela baixa solubilidade do CsBr em solventes convencionais. As análises por difração de raios X confirmaram a formação das fases cristalinas desejadas com alta pureza estrutural, evidenciando o sucesso da metodologia proposta. Além disso, os estudos preliminares de fotoluminescência indicaram alterações significativas na emissão óptica na presença de íons Al^{3+} , sugerindo o potencial desses materiais como sensores ópticos para detecção de metais. Os resultados obtidos reforçam a viabilidade da produção dessas perovskitas em escala laboratorial e ampliam as perspectivas de aplicação em tecnologias optoeletrônicas e ambientais, apontando caminhos promissores para futuros desenvolvimentos em materiais funcionais.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPEMIG pelo apoio financeiro, bem como à Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG) e ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) pelo suporte institucional que viabilizaram a realização deste trabalho.

Referências

1. X. Li, Y. Wu, S. Zhang, et al. CsPbX_3 quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes, *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 2435–2445.
2. L. Protesescu, S. Yakunin, B. Bodnarchuk, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut, *Nano Lett.* 2015, 15 (6), 3692–3696.
3. S. Ko, J. Kwon, Y. Kwon, J. Kim. A scalable H_2O –DMF–DMSO solvent synthesis of highly luminescent inorganic perovskite-related cesium lead bromides, *ACS Omega* 2021, 6, 10293–10301.