



Síntese de perovskitas de cloro via recristalização em meio saturado: Uma abordagem simples para a formação de CsPbCl_3 e Cs_4PbCl_6

Marcelo A. Batista^{*1} (G); Rafael R. D. Costa² (G); Patrícia M. A. Caetano³ (PQ); Pâmela R. Patrício⁴ (PQ); Iza F. B. Silva⁵ (PQ); Ariete Righi (PQ)⁶ e Fábio L. R. Silva⁷ (PQ)

¹Departamento de Engenharia Mecatrônica, CEFET-MG, Divinópolis, Minas Gerais, Brasil

²Universidade do Estado de Minas Gerais, Unidade Divinópolis, Minas Gerais, Brasil

³Departamento de Formação Geral, CEFET-MG, Divinópolis, Minas Gerais, Brasil

⁴Departamento de Física, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

E-mail: marcelo.batista@aluno.cefetmg.br*;

RESUMO

As perovskitas inorgânicas de cloro com cério e chumbo apresentam potencial para aplicações optoeletrônicas, mas sua síntese ainda impõe desafios quanto à pureza, rendimento e controle morfológico. Neste trabalho, investigamos uma rota alternativa baseada na recristalização em meio saturado, adaptada de um método previamente descrito para perovskitas de bromo, na qual os precursores são dissolvidos separadamente em DMF/DMSO e água. A técnica dispensa ligantes como ácido oleico e oleilamina e utiliza quantidades reduzidas de tolueno, solvente de obtenção restrita. Observou-se a formação de diferentes fases cristalinas (Cs_4PbCl_6 e CsPbCl_3) a depender dos solventes e aditivos utilizados após a nucleação, sugerindo transições de fase induzidas pelo meio reacional. A abordagem demonstrou ser simples, reprodutível e promissora para futura aplicação na produção de nanocristais com controle estrutural.

Palavras-chave: perovskitas inorgânicas, CsPbCl_3 , recristalização, transição de fase, nanomateriais

Introdução

As perovskitas halogenadas de cério e chumbo (CsPbX_3 , onde $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) têm se destacado pelo seu potencial em aplicações optoeletrônicas, como LEDs, detectores e emissores na faixa do ultravioleta. Dentre essas, a fase CsPbCl_3 possui um bandgap mais largo e elevada estabilidade térmica, sendo particularmente atrativa para emissões em regiões espectrais de maior energia. Além disso, o interesse por emissores na faixa azul-esverdeada tem estimulado o desenvolvimento de rotas sintéticas capazes de fornecer nanocristais com emissão controlada, uma vez que essas cores representam uma lacuna tecnológica em dispositivos baseados em perovskitas.

No entanto, a obtenção de materiais com morfologia controlada, pureza de fase e emissão luminosa eficiente ainda representa um desafio. Métodos como injeção a quente e recristalização com antissolvente convencional, embora eficientes, requerem atmosfera inerte, controle rigoroso e o uso de ligantes como ácido oleico e oleilamina, além de solventes restritivos como o tolueno.

Neste trabalho, inspirado na metodologia proposta por Zhou et al. (1) para perovskitas de bromo, foi investigado uma rota de recristalização em meio saturado, na qual CsCl e PbCl_2 são dissolvidos separadamente em água e DMF/DMSO. A formação do precipitado ocorre pela interação entre os solventes, atuando como antissolventes entre si.

Foram obtidas amostras contendo Cs_4PbCl_6 e CsPbCl_3 , com coloração esbranquiçada e ausência de emissão sob luz UV, possivelmente associada ao tamanho das partículas. Buscamos, assim, estabelecer uma rota sintética simples, livre de ligantes, com baixo uso de tolueno, e que permita, futuramente, o controle morfológico e a obtenção de nanocristais emissivos para aplicações nas regiões azul e verde do espectro.

Experimental

Preparação das soluções precursoras

Os sais CsCl (1,2627 g) e PbCl_2 (0,2781 g) foram previamente secos em estufa e utilizados sem purificação adicional. O CsCl foi dissolvido em 1,5 mL de água deionizada, enquanto o PbCl_2 foi solubilizado em uma mistura de 4 mL de dimetilformamida (DMF) e 3 mL de dimetilsulfóxido (DMSO), sob agitação magnética, até a completa dissolução.

Síntese e formação do precipitado

A solução contendo CsCl foi adicionada lentamente à solução de PbCl_2 sob agitação vigorosa, mantendo-se uma razão molar Cs:Pb de 4:1. A reação foi conduzida à temperatura ambiente, com formação imediata de um precipitado esbranquiçado. A Figura 1 ilustra o procedimento experimental utilizado para a síntese.

Tratamento pós-síntese e secagem

A mistura reacional foi dividida em duas alíquotas. À primeira, adicionaram-se 2 mL de tolueno; à segunda, 2 mL de água deionizada, dando origem às amostras denominadas C-Tol e C-H₂O, respectivamente. Ambas as amostras foram imediatamente submetidas à lavagem com hexano, seguida de centrifugação. Esse procedimento foi repetido duas vezes para cada amostra. Após a separação, os sólidos foram secos em estufa, resultando em pós destinados à caracterização.



Figura 1: Esquema da Síntese

Resultados e Discussão

A caracterização por difração de raios X (XRD) [Figura 2(a)] indicou a formação das fases cristalinas esperadas, Cs₄PbCl₆ [Figura 2(c)] e CsPbCl₃ [Figura 2(b)], de acordo com o tipo de aditivo utilizado no meio reacional. As posições dos picos obtidos experimentalmente mostraram boa concordância com os padrões de difração teóricos disponíveis na literatura. A adição de tolueno favoreceu predominantemente a formação da fase Cs₄PbCl₆, enquanto a adição de água favoreceu a transição para CsPbCl₃, em linha com o comportamento descrito por Zhou et al. (1) para perovskitas de bromo.

Apesar da correta formação das fases, as amostras obtidas não apresentaram emissão sob luz ultravioleta, o que pode estar relacionado ao tamanho dos cristais. Este resultado reforça a necessidade de se investigar parâmetros que favoreçam a nucleação de nanocristais emissivos, como proporções solvente/antissolvente e controle morfológico sistemático.

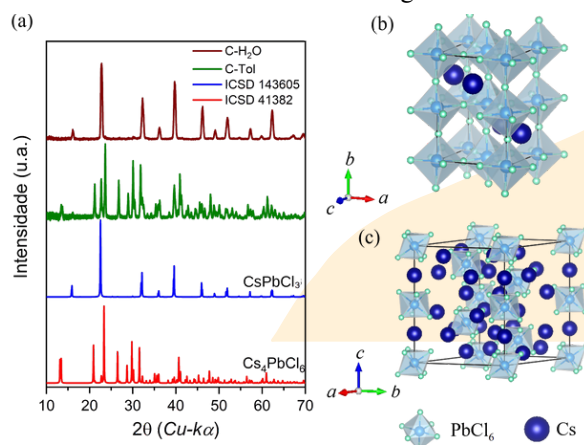


Figura 2: Difração de raios X e arranjos estruturais das fases CsPbCl₃ e Cs₄PbCl₆.

Conclusão

A rota de síntese baseada na recristalização em meio saturado mostrou-se uma alternativa viável para a obtenção das fases Cs₄PbCl₆ e CsPbCl₃ sem o uso de ligantes orgânicos e com quantidade reduzida de tolueno. A variação nos aditivos adicionados após a nucleação permitiu induzir transições de fase, com resultados consistentes com observações anteriores da literatura. Ainda que as amostras não tenham apresentado emissão sob luz UV, os resultados obtidos indicam o potencial dessa metodologia para futuras otimizações voltadas à produção de nanocristais emissivos. Estudos sistemáticos sobre a influência da composição do meio reacional são necessários para aprimorar a pureza das fases e o controle morfológico desejado. Além disso, futuras investigações buscarão aplicar essa metodologia na síntese de perovskitas mistas, combinando cloro com bromo ou iodo, como forma de modular a faixa de emissão dos materiais. Essa estratégia visa ampliar as possibilidades de aplicação optoeletrônicas.

Agradecimentos

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

Referências

- [1]ZHOU, D.; LI, W.; CHEN, M. et al. A scalable synthesis of colloidal CsPbBr₃ nanocrystals with high photoluminescence quantum yield. *Chemistry of Materials*, v. 32, n. 5, p. 1866–1873, 2020. DOI: [10.1002/adom.202001435](https://doi.org/10.1002/adom.202001435).
- [2]PROTESESCU, L.; YAKUNIN, S.; BODNARCHUK, M. I.; KRIEG, F.; CAPUTO, R.; HENDON, C. H.; YANG, R. X.; WALSH, A.; KOVALENKO, M. V. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano Letters*, v. 15, n. 6, p. 3692–3696, 2015. DOI: [10.1021/nl5048779](https://doi.org/10.1021/nl5048779).
- [3]LI, Z.; HOFMAN, E.; DAVIS, A. H.; TUNG, C.-Y.; TAO, C.; HUANG, Z.; TIAN, Y.; NEALE, N. R.; BEARD, M. C. Influence of solvents and ligands on the photoluminescence quantum yields of cesium lead halide perovskite nanocrystals. *Chemistry of Materials*, v. 28, n. 3, p. 822–831, 2016. DOI: [10.1021/acs.chemmater.5b04235](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04235).