

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

DanielYanke Brasilino

**Síntese de nanopartículas de perovskitas duplas *lead-free*
e mudança de agentes de superfície**

São Carlos

2022

DanielYanke Brasilino

**Síntese de nanopartículas de perovskitas duplas *lead-free*
e mudança de agentes de superfície**

Monografia apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof. Dr. Danilo Manzani

**São Carlos
2022**

*Dedico este trabalho à minha família.
Um ciclo termina e é de imenso prazer em dizer
à vocês que eu consegui me formar em química.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial ao Dr. Daniel Andgeli de Moraes, Prof. Dr. Laudemir Varanda e ao laboratório de materiais coloidais por toda a ajuda técnica e por disponibilizar o laboratório como suporte para a pesquisa, ao Prof. Dr. Danilo Manzani por todo o suporte e orientações durante, ao projeto de pesquisa em áreas estratégicas, PIPAE, pelo auxílio financeiro e à universidade de São Paulo pelo suporte técnico e infraestrutura.

“O maior bem do homem é uma mente inquieta.”

Isaac Asimov

RESUMO

As perovskitas são um dos temas mais discutidos em nanotecnologia nos dias atuais, sua imensa gama de composições permite que elas apresentem propriedades diversas, essas que são grande alvo de estudos em células solares e em foto-catálise. Uma grande barreira no estudo de nanopartículas de perovskitas é a substituição de um componente recorrente, o chumbo, por outros elementos que demonstrem propriedades similares às produzidas com o Pb, essas que são chamadas perovskitas *lead-free*. Neste trabalho, foram sintetizada PV duplas livre de chumbo na composição de $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ adquiridos da síntese por *hot injection* e a modificação de agentes de superfície para melhorar a estabilidade coloidal e resistência à degradação por luz das nanopartículas.

Como resultados foi possível notar que dentre as duas metodologias de síntese estudadas a *hot injection* se mostrou mais eficiente, sendo possível obter reprodutibilidade e controle de tamanho e formato utilizando como reagentes de partida os acetatos. As nanopartículas obtidas no processo tem tamanho médio de 10 nm e formato cúbico. Os possíveis principais planos superficiais das nanopartículas são (200), (220) e (400).

Utilizando da metodologia otimizada, o estudo de agentes de superfície foi feito usando como ligantes a trifenil fosfina, brometo de cetrimônio, hexadecanotiol, oleilamina e ácido oleico. O estudo mostrou que o hexadecanotiol preserva a estabilidade coloidal das nanopartículas preservando a sua absorção característica em 430 nm. Entretanto, o uso do mesmo aumenta a energia de band gap das nanopartículas de 3,40 eV para 3,77 eV.

ABSTRACT

Perovskites are one of the most discussed topics in nanotechnology nowadays, their immense range of compositions allows them to present different properties, which are the main target of studies in solar cells and photocatalysis. A major barrier in the study of perovskite nanoparticles is the replacement of a recurrent component, lead, by other elements that demonstrate properties similar to those produced with Pb, which are called *lead-free* perovskites. In this work, lead-free double PVs were synthesized in the composition of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ acquired from the synthesis by *hot injection* and precipitation and the modification of surface agents to improve the colloidal stability and resistance to degradation by light of the nanoparticles.

As a result from the synthesis process, it was possible to notice that among the two synthesis methodologies studied, *hot injection* proved to be more efficient, being possible to obtain reproducibility and control of size and format using acetates as starting reagents. The nanoparticles obtained in the process have an average size of 10 nm and cubic shape. The possible main surface planes of nanoparticles are (200), (220) and (400).

Using the optimized methodology, the study of surface agents was carried out using triphenyl phosphine, cetyltrimonium bromide, hexadecanethiol, oleylamine and oleic acid as ligands. The study showed that hexadecanethiol preserves the colloidal stability of nanoparticles preserving their characteristic absorption at 430 nm. However, its use increases the band gap energy of the nanoparticles from 3.40 eV to 3.77 eV.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Relação de comprimento de onda de emissão por composição de haletos em perovskitas (MAYRINCK; FONSECA; SCHIAVON, 2020)	19
Figura 2 – Amostras para ensaios de agentes de superfícies.	26
Figura 3 – Difratogramas das amostras de nanopartículas feitas por meio de precipitação, a) reações utilizando como anti-solvente o isopropanol, b) reações utilizando como anti solvente o tolueno à temperatura ambiente e c) sob aquecimento d) comparação entre os picos observados nas sínteses ppt D e ppt G.	29
Figura 4 – Imagens de microscopia de transmissão das nanopartículas de perovskitas produzidas por precipitação.	31
Figura 5 – Dispersão de tamanho das nanopartículas sintetizadas à partir da síntese dos acetatos.	32
Figura 6 – Difratograma de raios X das perovskitas $Cs_2AgBiBr_6$ em tolueno comparando com o padrão ICSD.	33
Figura 7 – Aspecto das amostras de (a) CTAB, (b) oleilamina e (c) hexadecanotiol após duas semanas.	34
Figura 8 – Espectroscopia de absorção UV-Vis das amostras (a) na presença de luz e (b) na ausência de luz.	35
Figura 9 – Curvas de Tauc para a amostra a)referência e para a amostra contendo b)hexadecanotiol.	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Agentes de superfície utilizados nas sínteses por precipitação.	23
Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de perovskitas duplas por precipitação.	23
Tabela 3 – Sínteses feitas por meio de precipitação, agentes de superfície usados e temperaturas de síntese.	24
Tabela 4 – Solventes e agentes de superfície utilizados na síntese por <i>hot-injection</i>	25
Tabela 5 – Reagentes utilizados para a síntese das nanopartículas de perovskitas duplas $Cs_2AgBiBr_6$	25
Tabela 6 – Média de diâmetro (d_m) obtida das nanopartículas sintetizadas por precipitação.	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difratometria de raios X
NP	Nanopartículas
OA	Ácido oleico
OLA	Oleilamina
ODE	1-octadeceno
PV	Perovskitas
TFF	Trifenil fosfina
TEM	Microscopia eletronica de transmissão
USP	Universidade de São Paulo
UV-Vis	Espectrometria UV-Vis

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.0.1	Tipos de perovskitas	17
1.0.2	Nanotecnologia em perovskitas	18
1.1	Objetivos	21
2	MATERIAIS E MÉTODOS	23
2.1	Precipitação	23
2.2	Hot injection	24
2.2.1	Método de síntese	24
2.2.2	Lavagem	25
2.3	Teste de agentes de superfície	25
2.4	Caracterização	26
2.4.1	Difratometria de raios x(DRX)	26
2.4.2	Microscopia eletrônica de transmissão(TEM)	26
2.4.3	Espectroscopia eletrônica de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	27
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
3.1	Sínteses das nanopartículas de perovskitas	29
3.1.1	Precipitação	29
3.1.2	<i>Hot-injection</i>	31
3.2	Teste de agentes de superfície	33
4	CONCLUSÃO	37
	REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é ramo do desenvolvimento científico que visa o desenvolvimento e aplicação de materiais em escala nanométrica, trazendo para matérias já conhecidos melhores propriedades ópticas, térmicas, mecânicas e elétricas (LUFASO; WOODWARD, 2004a). Dentro desse nicho de materiais se encontram as perovskitas (perovskitas) caracterizadas por sua formula mínima ABC_3 primeiramente caracterizada pela composição de óxido de cálcio e titânio, CaTiO_3 (PETROVIĆ; CHELLAPPAN; RAMAKRISHNA, 2015). As perovskitas apresentam diversas composições constituídas por A e B sendo ocupados por cátions bivalentes e monovalentes respectivamente e C que é ocupada por íons óxido O^{2-} , mas também por halogênios como Cl^- , Br^- e F^- . As espécies que podem compor uma perovskita precisam necessariamente respeitar uma fator de tolerância, descritas por meio da equação

$$\tau = \frac{r_a + r_b}{\sqrt{2}(r_b + r_c)}, \quad (1.1)$$

onde r_a , r_b e r_c representam os raios dos cátions A e B e dos ânions C respectivamente. Nessa equação para $\tau = 1$ espera-se que o tamanho dos íons utilizados seja ideal, assim as perovskitas apresentam estruturas cubicas onde A é ocupado por cátions de maior valência e de maior tamanho cercado por oito sítios octaédricos BC_6 , nos casos $\tau > 1$ o raio r_a demonstra-se maior do que o esperado e para $\tau < 1$ tem-se o que o raio r_a é pequeno para o sítio entre as estruturas BC_6 . Para os casos $\tau > 1$ e $\tau < 1$ a estrutura cristalina característica das perovskitas ABC_3 , cubica de corpo centrado onde os grupos de BC_6 se apresentam nos vértices, é passiva de deformações, destorcendo a orientação dos sítios octaédricos em fase, para o mesmo lado, ou fora de fase, para lados distintos. Tal deformação é conhecida como distorção Jahn-Teller (LUFASO; WOODWARD, 2004b) e tem como resultado da diminuição da linearidade que provoca a diminuição da energia de rede dentro que os cristais formados apresentam, em contra-ponto a sua energia elástica aumenta, as tornando mais flexíveis. Tal efeito dá a estes materiais características diversas que podem ser usadas em diversos campos do conhecimento, como por exemplo em células solares, LEDs e sínteses artificiais.

1.0.1 Tipos de perovskitas

Com formula mínima das perovskitas, ABC_3 e a equação 1.1 as composições possíveis são inúmeras. Os cátions bivalente e monovalente que as compõem podem ser constituídos de quaisquer elementos da tabela periódica (SCHLOM *et al.*, 2008), essas que são conhecidas como perovskitas inorgânicas. A evolução dos estudos com perovskitas totalmente inorgânicas mostrou que o uso de chumbo como cátion monovalente, B , fornece ao material propriedades luminescentes muito características (PROTESESCU *et al.*, 2015),

de tal modo que as composições que se seguiram para essas perovskitas tiveram em mente sempre manter os cátions Pb^+ em sua composição, desse modo, outras formulas mínimas de perovskitas totalmente inorgânicas caracterizadas, essas que são: APb_2X_5 e APb_4X_6 . Nessas composições o grau de oxidação dos cátions Pb muda, tornando as propriedades referentes à banda de condução e de valência do material diferentes das encontradas para a primeira fórmula mínima.

Outros tipos de perovskitas comumente estudadas são as metalorgânicas, estas que são compostas por aminas constituindo o cátion A e tem formula básica de $(RNH_3)_2BC_4$. B pode ser ocupado por diversos cátions bivalentes e em sua maior parte por metais de transição, neles se destacam Cu^{2+} , Pb^{2+} e Mn^{2+} e C é ocupado por um halogênio. Esta composição de perovskitas permite que o material apresente grande mobilidade de elétrons, graças à estrutura cristalina e a fotossensibilidades devido à presença uma alquilamina, RNH_2 , o que o tornou alvo de diversos estudos para células solares (RAPHAEL *et al.*, 2018; MAYRINCK; FONSECA; SCHIAVON, 2020).

O estudo e o uso das perovskitas organometálicas e totalmente inorgânicas com Pb em sua composição demonstram propriedades ópticas em definidas (ALMEIDA *et al.*, 2018) com grande rendimento quântico de fotoluminescente entretanto o uso extensivo do chumbo é evitado devido à sua alta toxicidade. Desse modo as perovskitas duplas totalmente inorgânicas *lead-free* foram desenvolvidas no intuito de apresentar uma alternativa com rendimento similar as perovskitas compostas por chumbo, para isso utilizam de dois cátions B um mono valente e outro trivalente. Essas perovskitas apresentam formula mínima de $A_2BB'X_6$, onde A é um cátion bivalente, B e B' são cátions metálicos mono e trivalente e C é ocupado por halos.

Esta composição tem como objetivo apresentar rendimento quântico de fotoluminescência próximo às composições das perovskitas totalmente inorgânicas por meio de uma mudança de uma mudança na banda de condução, essa que é feita utilizando para isso dois cátions com valências distintas, onde o mais valente, B' possui mais menos elétrons e B possui mais elétrons, de modo que a estrutura possa apresentar um efeito doador de elétrons do entre B e B' .

1.0.2 Nanotecnologia em perovskitas

Nanopartículas de perovskitas amplamente são estudadas em aplicações de óticas e ótico-elétricas (RAPHAEL *et al.*, 2018). Perovskitas à base de chumbo possuem propriedades ópticas muito características, sendo altamente empregadas nos estudos da síntese de nanopartículas, NP, (MAYRINCK; FONSECA; SCHIAVON, 2020), nesta escala, as perovskitas à base de chumbo apresentam eficientes propriedades luminescentes, sendo passivas de controle de comprimento de onda de emissão pela composição dos halos que as constituem, como visto na Figura 1.

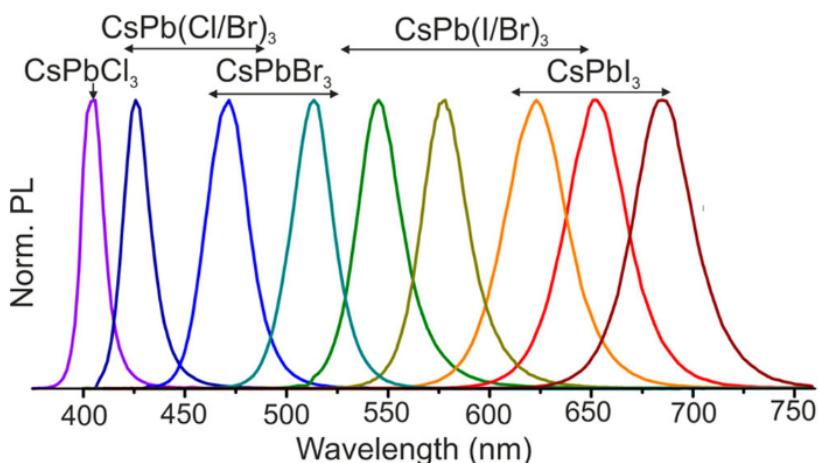


Figura 1 – Relação de comprimento de onda de emissão por composição de halatos em perovskitas (MAYRINCK; FONSECA; SCHIAVON, 2020)

Os métodos de síntese de nanopartículas de perovskitas são diversos, podendo ser realizados em meio aquoso e em meio orgânico, apresentando vários níveis de controle de tamanho e formato (PETROVIĆ; CHELLAPPAN; RAMAKRISHNA, 2015). Dentre eles dois métodos foram empregados nesse trabalho: injeção à quente (*hot-injection*) e precipitação.

As sínteses de perovskitas em meio orgânico apresentam bom controle de formato, pois o método exige que os íons constituintes sejam dissolvidos em meio orgânico por meio da formação de espécies organometálicas, usando para isso ácidos orgânicos e aminas (PROTEDESCU *et al.*, 2015; VOLONAKIS *et al.*, 2017; ALMEIDA *et al.*, 2018). Neste processo, as perovskitas formadas são encapsuladas, isto é, apresentam agentes de superfície que podem auxiliar no controle de formato das NP formadas. Estes ligantes são responsáveis por coordenar os cátions e halatos em solução formando íons complexos estáveis em meio orgânico e por ajudar na nucleação das nanopartículas após a injeção dos halatos (GENG *et al.*, 2022) ou cátion precursor (ZHOU *et al.*, 2018) no meio reacional.

Agentes de superfície com cadeias orgânicas mais curtas formam NP com formato de plaquetas, enquanto moléculas com cadeia orgânica mais longa levam à formação de NP com formato 3d como cubos, pirâmides dentre outros (GEONMONOND; SILVA; CAMARGO, 2018). Um contraponto na produção de NP de perovskitas em meio orgânico é a lavagem das mesmas, devido à alta sensibilidade das NP apresentam ao meio onde as mesmas são suspensas, podendo levar à degradação do material sintetizado (ZHANG *et al.*, 2020).

As perovskitas coloidais com halatos possuem baixa estabilidade química na presença de luz ultra-violeta, oxigênio, umidade e calor dificultando a utilização desse material em larga escala industrial. Parte de sua degradação por luz ultravioleta ocorre devido

à oxidação dos cátions constituintes das perovskitas, principalmente os cátions *B* para perovskitas inorgânicas e metalorgânicas e *B* e *B'* para as perovskitas duplas. Esses cátions podem sofrer oxidação catalisada pela luz, como é visto em diversos materiais à base de prata por exemplo.

A síntese de perovskitas coloidais é muitas vezes feita em meio orgânico devido ao grande controle de tamanho e formato que essas metodologias proporcionam visto que o processo de síntese desses materiais envolve a dissolução de cátions metálicos em solventes orgânicos como o 1-octadeceno (ODE) (ZHOU *et al.*, 2018) nesse processo, moléculas orgânicas como aminas e ácidos orgânicos são usualmente usados para coordenar esses cátions em solução por meio da formação de formas positivamente e negativamente carregadas dessas funções orgânicas (ALMEIDA *et al.*, 2018), ajudando na nucleação das partículas. Dentre os diversos processos de sínteses dois foram escolhidos para este trabalho, sendo eles a metodologia *hot-injection* e a precipitação (VOLONAKIS *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2018a).

A metodologia *hot-injection* tem como mecanismo o aquecimento e coordenação de parte dos cátions e ânions que constituirão as NP de perovskitas, esses que variam dependendo dos reagentes de partida do material como haletos ou acetatos por exemplo (ZHOU *et al.*, 2018; VOLONAKIS *et al.*, 2017). Essa metodologia apresenta bom controle de tamanho das NP formadas, entretanto é necessário para o método que a atmosfera do meio reacional seja controlada, utilizando vácuo e atmosfera inerte, o que o torna de difícil manuseio.

Já a metodologia por precipitação (YANG *et al.*, 2018a) é uma alternativa de menor complexidade para a síntese de perovskitas coloidais, essas perovskitas são feitas injetando em um antissolvente orgânico de maior polaridade contendo os agentes de superfície uma solução saturada dos haletos constituintes da composição escolhida, formando o material por meio da diferença de solubilidade dos cátions em solução.

Dentre as diversas composições de perovskitas duplas coloidais, as composição $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ apresenta boa estabilidade estrutural, sendo uma das principais composições de estudadas (YANG *et al.*, 2018b; ZHANG; WANG; ZOU, 2019), apresentando bandgap indireto (1.95 eV), longo tempo de meia vida de transição (600 ns) e melhor estabilidade contra temperatura e luz do que as perovskitas contendo chumbo indicando um material promissor para aplicações optoeletrônicas. Este trabalho visa optimização da síntese nanopartículas de perovskitas duplas *lead-free* coloidais de composição $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ e o estudo de substituição de agentes de superfície para melhora da estabilidade coloidal das NP produzidas frente a presença de luz.

1.1 Objetivos

O trabalho tem como objetivo a otimização de um processo de síntese de perovskitas coloidais duplas livres de chumbo na composição $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, usando como alternativas para a síntese dois métodos: *hot injection* e precipitação.

Com a síntese otimizada, o estudo de melhores agentes de superfície para melhorar a estabilidade coloidal das nanopartículas será feito utilizando para isso cinco ligantes em potencial, esses que serão a oleilamina e o ácido oleico, afim de estudar o excesso de ambos na síntese, a trifenil fosfina (TFF), brometo de cetrimônio (CTAB) e hexadecanotiol.

Esses processos serão caracterizados de maneira à estudar o aspecto cristalino das nanopartículas, forma e tamanho, e também suas propriedades de absorção e bandgap para viabilizar o uso da composição escolhida em aplicações ópticas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese das NP de perovskitas foram feitas por dois métodos *bottom-up* sendo eles a injeção a quente *hot injection* e precipitação. Os métodos de caracterização estarão descritos nas sessões à baixo.

2.1 Precipitação

Buscando maneiras de contornar as dificuldades na separação das perovskitas do meio reacional, foram testadas sínteses utilizando a precipitação das nanopartículas em anti solvente (YANG *et al.*, 2018a). Nesta síntese, uma solução de haletos contendo a composição das perovskitas em solvente orgânico, Dimetilsulfóxido(DMSO), é injetada em um anti solvente de maior polaridade contendo os agentes de superfície, ácidos orgânicos, esses que estão classificados na tabela 1.

Ácido orgânico	n° de carbonos	Concentração v/v%
Oleico	18	10
Laurico	12	10
Hexanoico	6	10

Tabela 1 – Agentes de superfície utilizados nas sínteses por precipitação.

A montagem da síntese acontece de maneira menos complexa do que a observada em *hot injection*, a qual foi realizada em um porta amostra de 10 mL, onde o anti solvente é adicionado junto ao seu agente de superfície, ambos são mantidos em agitação com o auxilio de um agitador magnético, em seguida são adicionados 100 μ L da solução precursora contendo CsBr_2 , AgBr e BiBr_3 na proporção 2:1:1, as concentrações se encontram na tabela 2.

Compostos	Marca	Pureza	Molaridade utilizada (mmol)
Carbonato de césio	Sigma-aldrich	99%	0.2
Brometo de bismuto III	Sigma-aldrich	98%	0.12
Brometo de prata I	Sigma-aldrich	99.999%	0.2

Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de perovskitas duplas por precipitação.

A disposição das amostras foi feita de modo a estudar o efeito dos agentes de superfície na síntese nas perovskitas coloidais modificando o anti-solvente utilizado isopropanol e tolueno, como também a temperatura de 25°C e 85°C. a disposição o agente de superfície, anti-solvente utilizado e temperatura de síntese estão esquematizados na tabela 3.

Síntese	Agentes de superfície			Anti solvente		
	Ác. Oleico	Ác. Laurico	Ác. Hexanoico	Isopropanol	Tolueno	T (°C)
ppt-A	X			X		25
ppt-B		X		X		25
ppt-C			X	X		25
ppt-D	X				X	25
ppt-E		X			X	25
ppt-F			X		X	25
ppt-G	X				X	85
ppt-H		X			X	85
ppt-I			X		X	85

Tabela 3 – Sínteses feitas por meio de precipitação, agentes de superfície usados e temperaturas de síntese.

2.2 Hot injection

2.2.1 Método de síntese

As sínteses pelo método *hot-injection* foram realizados sub aquecimento utilizando manta em um balão de fundo redondo acoplado à um condensador à temperatura ambiente e a uma linha de Schlenk com entradas para N_2 e vácuo. As primeiras sínteses foram feitas partindo de brometos(ZHANG; WANG; ZOU, 2019), nesta rota uma solução estoque de oleato de césito (CsOle), foi preparada em 5 mL de ácido oleico utilizando 0,12 mmol de carbonato de césio. O processo foi feito no mesmo sistema descrito à cima sobre vácuo por 3 h à 150 °.

A NP sintetizadas pelos brometos foram feitas adicionando ao meio reacional de 10 mL de 1-octadeceno, 1 mL de ácido oleico e 500 μ L de oleilamina os brometos dos cátions Ag^+ e Bi^{3+} . A suspensão foi acoplada ao sistema previamente descrito e passou por um processo de *degass*, vácuo, por 15 min à 100 °C, processo esse que tem como objetivo remover do meio reacional quaisquer traços de umidade que possa estar presente no meio reacional advindos dos reagentes e também, no caso da síntese utilizando os acetatos, da decomposição do carbonato em CO_2 e H_2O pela decomposição na presença de ácido oleico. O sistema foi então aquecido para 150 ° e posto sub atmosfera de azoto (N_2) por 45 minutos e então 400 μ L da solução estoque previamente aquecida à 120 ° de CsOle foi injetada. A solução teve foi resfriada 5 minuto após o aquecimento.

O segundo método de produção de NP de perovskitas teve como reagente de partida os acetatos de prata e bismuto e o carbonato de césio, as concentração dos reagentes utilizados estão descritos na tabela 5, o meio reacional foi composto de 1-octadeceno(ODE), oleilamina(OLA) e ácido oleico(OA), seus volumes estão dispostos na tabela 4, ambas as tabelas estão localizadas nos apêndices. As concentrações foram mantidas na proporção estequiométrica de 2:1:1 para os cátions Cs, Ag e Bi.

Reagente	Marca	Pureza	Volume
1-octadeceno	Sigma-Aldrich	90%	10 ml
Oleilamina	Sigma-Aldrich	70%	0.500 ml
Ácido oleico	Sigma-Aldrich	90%	1.0 ml

Tabela 4 – Solventes e agentes de superfície utilizados na síntese por *hot-injection*

Composto	Marca	Pureza	Molaridade utilizada (mmol)
Carbonato de césio	Sigma aldrich	99%	0.2
Acetato de bismuto III	Sigma aldrich	98%	0.1
Acetato de prata I	Sigma aldrich	99.9%	0.1
Brometo de benzolila	Sigma aldrich	97%	0.6

Tabela 5 – Reagentes utilizados para a síntese das nanopartículas de perovskitas duplas $Cs_2AgBiBr_6$

Devido à sensibilidade dos cátions metálicos à oxidação e a baixa dissolução em meio orgânico, é necessário uma etapa de *degass* por 30 min, para remover trações umidade adquiridos pelos reagentes na hora da pesagem e também na decomposição dos carbonatos na presença de ácido oleico (OA). O processo de *degass* foi feito sob vácuo e aquecimento na temperatura de 130 °. Após este período o meio reacional foi submetido à atmosfera inerte de azoto (N₂) ainda sob aquecimento à mesma temperatura e a injeção de 10 μ L do precursor de brometo, brometo de benzoila.

À fim de estudar o efeito do tempo de crescimento das NP a síntese foi feita retirando alíquotas do material em tempos distintos, sendo 1, 5, 15 e 20 min, os resultados passaram por análises de difratometria de raios-x e microscopia eletrônica de transição à fim de observar a morfologia das NP formadas e suas fases.

2.2.2 Lavagem

A lavagem do material obtido foi feita utilizando acetato de etila como anti-solvente intermediário, para isso, após o resfriamento do meio reacional com um banho de gelo. O conteúdo foi passado para um tubo *falcon* onde foi adicionado 20 mL do anti-solvente seguido de uma primeira centrifugação a 10500 rpm no intuito de precipitar todo o produto e subproduto produzido durante a síntese. Em seguida o sobrenadante foi descartado e o precipitado foi redisperso com o auxílio de um banho ultrassônico em 10 mL de tolueno seguindo para uma segunda centrifugação à 1500 rpm, o sobrenadante contendo as partículas menores foi transferido para um porta amostra e o precipitado contendo partículas maiores e subprodutos foi descartado.

2.3 Teste de agentes de superfície

Para os testes de agentes de superfície foram feitas 12 diluições da suspensão final de perovskitas coloidais advindas do método *hot-injection*. Essas foram feitas diluindo

uma alíquota de 100 μL em 3 mL de tolueno, com adição da suspensão com CTAB, que foi feita utilizando isopropanol devido à baixa solubilidade do mesmo em tolueno.

O critério de escolha para os ligantes foi de acordo com a cadeia carbônica que esses apresentaram e também o tipo de interação, ligante-íon, seria possível, assim, a fim de estudar o que o excesso de oleilamina e ácido oleico podem fazer às NP sintetizadas, de mesmo modo foi escolhido o brometo de cetrimônio (CTAB) devido à presença de um grupo $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+$, a trifenil fosfina (TFF) por sua cadeia constituída de três anéis fenil e o hexadecanol devido à função orgânica tiol (RSH) ser um ligante de coordenação de caráter mais mole do que o grupo amina. Desse modo totalizando 5 agentes de superfície selecionados.

As amostras foram preparadas adicionando 100 μL da solução do respectivo ligante à uma das suspensões diluídas preparadas, totalizando as 12 amostras onde 2 são o controle, branco. As duplicatas foram separadas em 2 grupos onde um foi mantido em cima da bancada em presença de luz e outro sub a ausência de luz durante 14 dias, o aspecto inicial das amostras pode ser visto na figura 2.



Figura 2 – Amostras para ensaios de agentes de superfícies.

2.4 Caracterização

Para a caracterização das perovskitas coloidais obtidas foram feitas três técnicas de análise. Essas que foram escolhidas para se ter informações referentes à estrutura e também a cerca da absorção das nanopartículas.

2.4.1 Difratometria de raios x(DRX)

Um alíquota de 100 μL foi gotejada sobre a face espelhada e o solvente foi seco à temperatura ambiente na capela. O equipamento utilizado para análise foi o D8 Advance difracter, com fonte de radiação $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ (1,54 \AA) com o ângulo 2θ entre 10 a 75° com espaçamento de 0,015° e velocidade de 3 medidas/s.

2.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão(TEM)

O preparo das amostras para o TEM foi feita diluindo 50 μL da suspensão estoque obtida após a síntese em 2 mL de tolueno e então nas grades. Foi usado um microscópio FEI, Modelo Tecnai G2 F20(200kV) com fonte de elétrons.

2.4.3 Espectroscopia eletrônica de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As análises de UV-Vis foram preparadas dissolvendo 100 μ L das suspeções preparadas para os testes de agentes de superfície em 3 mL de tolueno. Os espectros foram obtidos na região entre 700 e 300 nm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos para a síntese das nanopartículas de perovskitas coloidais $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ por precipitação e (*hot-injection*) e posteriormente os resultados para os testes de agêntes de superfície para perovskitas coloidais.

3.1 Sínteses das nanopartículas de perovskitas

3.1.1 Precipitação

As perovskitas produzidas por precipitação apresentaram baixo controle de tamanho e forma mesmo com a presença de ácidos orgânicos como agentes de superfície. A figura 3 mostra que as NP formadas pela metodologia de precipitação apresentam diversos picos característicos porém com intensidades diferentes das NP formadas por *hot injection*.

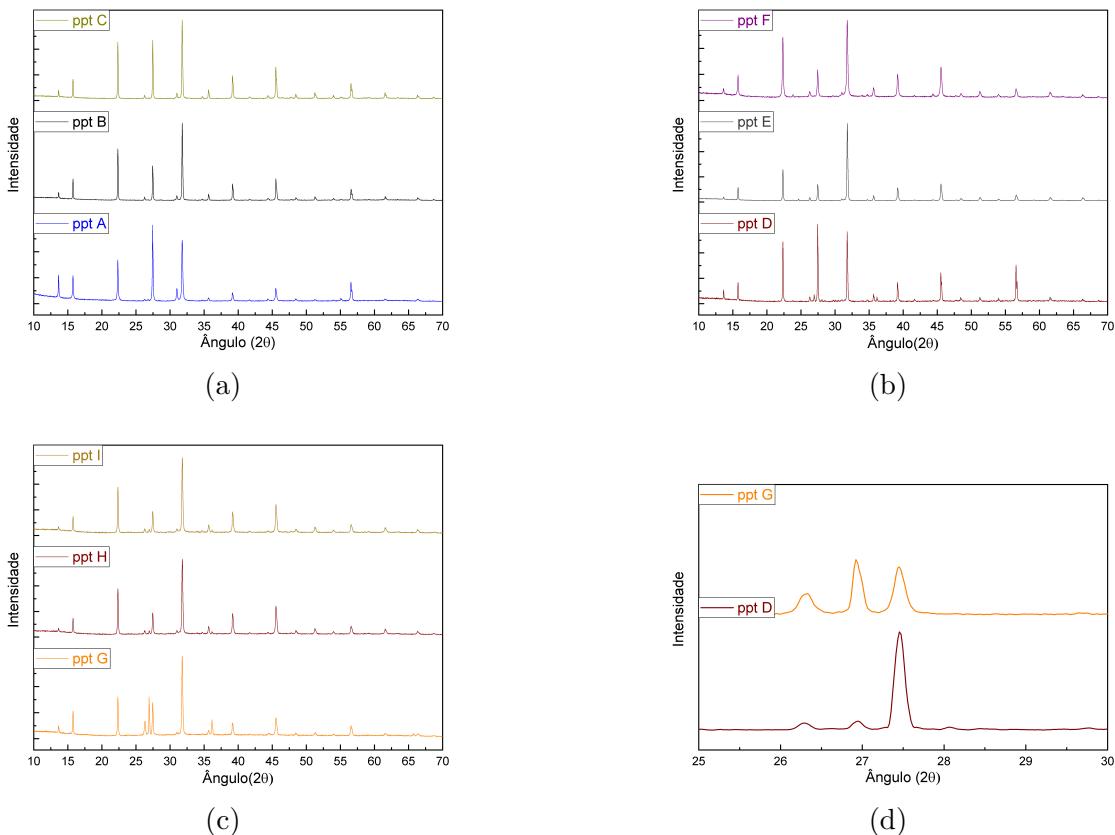


Figura 3 – Difratogramas das amostras de nanopartículas feitas por meio de precipitação, a) reações utilizando como anti-solvente o isopropanol, b) reações utilizando como anti-solvente o tolueno à temperatura ambiente e c) sob aquecimento d) comparação entre os picos observados nas sínteses ppt D e ppt G.

As análises de DRX realizadas mostram que as perovskitas produzidas pelo processo possuem picos em seu difratograma com intensidade diferente que as perovskitas feitas

por meio de *hot injection*. Isto pode ser causa do crescimento não uniforme que as partículas. Como visto na figura 4 as NP apresentam tamanhos muito maiores dos que os adquiridos pelo outro processo, assim como aspectos cristalinos distintos. Fator esse que pode demonstrar que a adição dos ácidos orgânicos no anti-solvente não os ligantes de coordenação efetivos.

Foi notado entretanto, que as NP formadas na presença do OA em tolueno com e sem aquecimento apresentam um picos distintos entre $2\theta = 26^\circ$ a $2\theta = 28^\circ$, o que pode indicar que as NP formadas apresentam crescimentos diferentes. Conforme a figura 7 o aquecimento promove uma menor intensidade do pico em $2\theta = 27^\circ$, esse que é característico do plano (222) e uma maior intensidade do pico em $2\theta = 26,3^\circ$ caracterizado pelo plano (131). Tal comportamento pode ser indicativo de que o aquecimento promove uma melhor interação entre OA como ligante na formação das NP durante a injeção da solução precursora no anti-solvente (ARAIN *et al.*, 2019).

Como complemento para as análises de DRX, foram feitos cálculos para o tamanho dos cristalitos com base na intensidade dos principais picos que as NP apresentaram. Este tratamento foi feito segundo a equação de Scherrer, equação 3.1, onde τ é o diâmetro médio do domínio cristalino, κ é o fator dimensional de superfície com o valor de 0.95, β é o comprimento da base do pico e λ o comprimento de onda utilizado na análise.

$$\tau = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (3.1)$$

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão(TEM), estão apresentadas na figura 4, podemos observar que as NP obtidas possuem tamanhos distintos, com algumas com dimensões maiores que 200 nm. Nota-se a rota de síntese não demonstrou controle de tamanho e formato efetivo, mostrando novamente que os agentes de superfície não atuaram de maneira eficaz na nucleação das perovskitas.

O comportamento esperado para as interações de ligantes com diferentes tamanhos de cadeias carbônicas foi inconclusiva, como visto nas imagens de TEM, não sendo possível notar a transição da formação de plaquetas nanométricas para as amostras feitas com ácido lúrico como de mesmo modo não foi notado formações cubicas para as perovskitas formadas utilizando ácido oleico (BEKENSTEIN *et al.*, 2018).

O tamanho dos cristalitos calculados pela equação de Scherrer, (equação 3.1) sugere que a síntese de NP de perovskitas por meio de precipitação gera cristalitos de tamanhos similares independentemente do agente de superfície utilizado. O aquecimento promovido nas sínteses das perovskitas ppt G, ppt H e ppt I não demonstraram a formação de cristalitos de tamanho menor, o que pode demonstrar que o aquecimento não foi o suficiente para a formação de partículas menores.

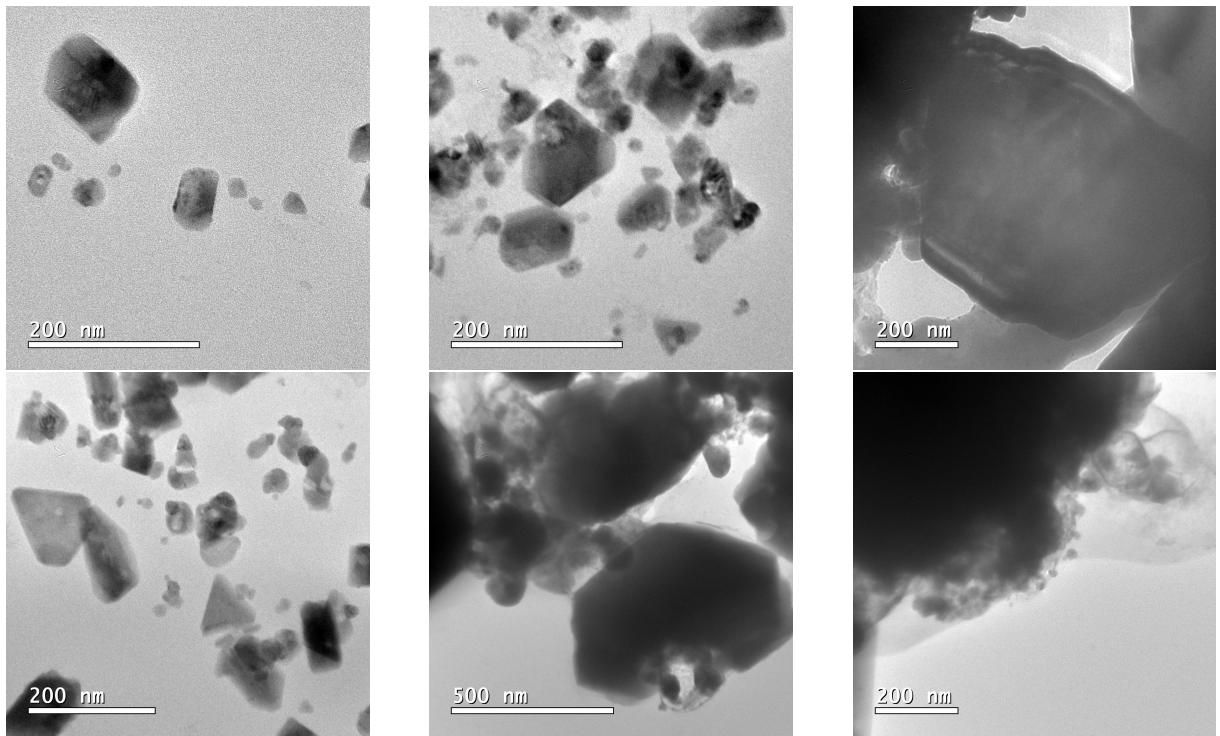


Figura 4 – Imagens de microscopia de transmissão das nanopartículas de perovskitas produzidas por precipitação.

Amostra	K	λ	d_m (nm)
ppt A	0.95	0.15406	61.7
ppt B	0.95	0.15406	66.1
ppt C	0.95	0.15406	66.3
ppt D	0.95	0.15406	71.4
ppt E	0.95	0.15406	56.6
ppt F	0.95	0.15406	48.2
ppt G	0.95	0.15406	54.6
ppt H	0.95	0.15406	52.2
ppt I	0.95	0.15406	61.2

Tabela 6 – Média de diâmetro (d_m) obtida das nanopartículas sintetizadas por precipitação.

3.1.2 *Hot-injection*

Durante o desenvolvimento da metodologia aplicada, rotas de síntese por *hot-injection* foram testadas (VOLONAKIS *et al.*, 2017; LOCARDI *et al.*, 2018), entretanto a lavagem das nanopartículas obtidas se mostrou um desafio, visto que as perovskitas podem se degradar durante o processo de lavagem voltando aos reagentes de início. No decorrer das primeiras sínteses, o uso de um anti solvente com alta polaridade como isopropanol e acetona favorecem a reação inversa das perovskitas desse modo perdendo o material durante o processo de lavagem. O uso de hexano adicionado ao meio reacional durante a primeira lavagem também dificulta a separação das NP do solvente.

A utilização de quantidades equivalentes de OA e OLA pode dificultar a formação

das NP pois o princípio de formação dos organometálicos está relacionado à proporção de alquilaminas (H_2NR) em relação a alquilamônios (RNH_3^+), fator muito importante na coordenação dos cátions metálicos e haletos em meio orgânico. A baixa concentração de alquilamônios dificulta o processo síntese, dessa forma, anti-solventes polares ou bases fracas de Lewis podem deslocar o equilíbrio das espécies degradando o material no processo. Dessa forma utilizando acetato de etila como base (ZHANG *et al.*, 2020) foi possível utilizar este anti-solvente que não degradou as nanopartículas durante o processo de lavagem.

A forma e o tamanho das NP sintetizadas foram investigadas por TEM, que revelou NP de formato cúbico, o que já era esperado para perovskitas coloidais formadas utilizando OA e OLA (PROTESESCU *et al.*, 2015; LOCARDI *et al.*, 2018), demonstrando controle de tamanho e formato como mostrado na figura 5.

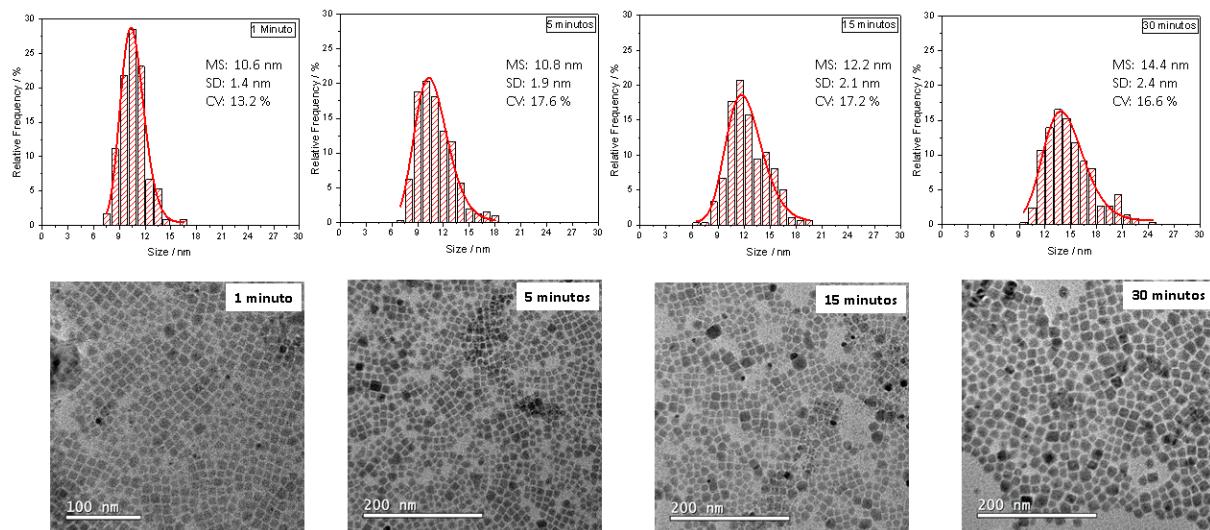


Figura 5 – Dispersion de tamanho das nanopartículas sintetizadas à partir da síntese dos acetatos.

Para utilização das NP de perovskitas em aplicações ópticas é de interesse que as partículas sintetizadas tenham tamanho próximo ou menor à 10 nanômetros mantendo assim as suas características ópticas mais intensas visto nos *quantum-dots* de perovskitas (MAYRINCK; FONSECA; SCHIAVON, 2020), segundo a figura 5 a rota de síntese proposta sintetiza NP próximas à essa magnitude o que torna a metodologia proposta muito interessante para a formação de materiais para essas aplicações. A figura 5 também demonstra que quanto maior o tempo de síntese maior a faixa de tamanho de nanopartículas formadas, onde com 1 min as NP formadas apresentam tamanho médio em 10,6 nm com desvio padrão de 1,4 nm, em 5 min as NP apresentam tamanho médio de 10,8 nm com desvio padrão de 1,9 nm e passados 30 min a média de tamanho de partículas é de 14,4 nm com desvio padrão de 2,4 nm. Esse processo é conhecido como amadurecimento de Oswald, onde um baixo tempo de síntese promove um estreitamento dos diâmetros das NP obtidas no processo. O comportamento demonstrado na figura 5 mostra que a fim de obter um menor desvio padrão entre as partículas sintetizadas o melhor tempo de

síntese é de 1 minuto. Desse modo, para os testes de agentes de superfície a síntese este tempo foi definido como padrão.

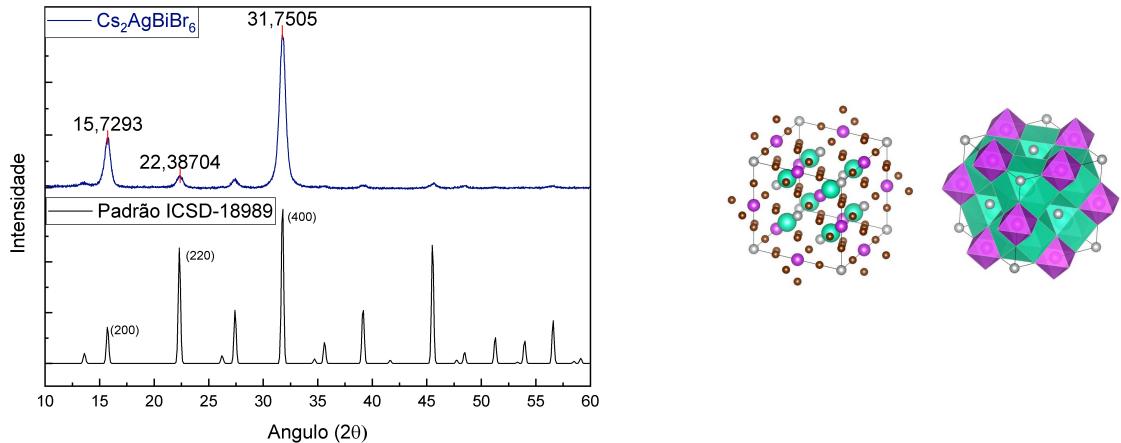


Figura 6 – Difratograma de raios X das perovskitas $Cs_2AgBiBr_6$ em tolueno comparando com o padrão ICSD.

As perovskitas formadas por meio da rota de síntese ministrada apresentam um crescimento característico, no difratograma apresentado na figura 6 nota-se que os principais planos cristalinos captados pelo DRX foram o (200), (220) e (400) onde todos apresentam uma grande concentração de estruturas $BiBr_6$. Este fato sugere que as perovskitas formadas possuem uma maior concentração de alquilamônios (RNH_3^+) do que oleatos em sua superfície, visto que nesses planos há uma maior concentração de halatos (Br^-) (ALMEIDA *et al.*, 2018). Neste caso, os alquilênios coordenam os ânions Br^- recobrindo a superfície das perovskitas coloidais sintetizadas.

3.2 Teste de agentes de superfície

Como esperado para os testes de agentes de superfície, a adição de oleilamina desencadeou a degradação das perovskitas em pouco tempo como visto na figura 7 demonstrando que as NP em suspensão tem em sua superfície grande quantidade de halatos, desse modo, a mudança no equilíbrio demonstrado pela reação 3.2 tem grande influência na durante a síntese e depois da mesma (ALMEIDA *et al.*, 2018; AKKERMANN *et al.*, 2016).



Para os testes com a testes com a trifenil fosfina e CTAB os comportamentos foram semelhantes, em ambos os casos ouve a quebra da estabilidade coloidal das nanopartículas. Entretanto a amostra contendo CTAB em isopropanol que foi mantida sob a presença de

luz apresentou aspecto branco, indicando a fotodegradação do material enquanto para a TFF a NP apenas foram precipitadas.

As análises de espectroscopia de absorção Uv-Vis mostram que dentre os ligantes estudados a TFF e o CTAB são totalmente ineficazes em manter a estabilidade coloidal das perovskitas. Sua absorção foi totalmente comprometida.

Já o ácido oleico preserva parcialmente as integridade do material na ausência de luz, como visto na figura 8b, entretanto, na presença de luz a OA não foi capaz de preservar as propriedades absorptivas do material.

O acréscimo de ácido oleico à suspensão também preservou parcialmente as a absorção das NP, como visto na figura 8. No entanto o OA não foi capaz de preservar a estabilidade coloidal das perovskitas na presença de luz demonstrando que o aumento da saturação de OA na suspensão após a lavagem não preserva as perovskitas na presença de luz (ZHOU *et al.*, 2018).

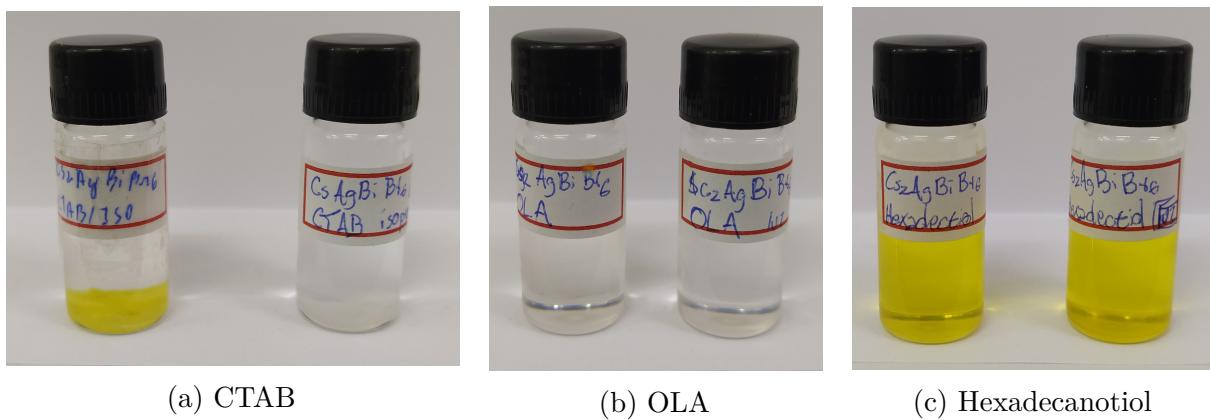


Figura 7 – Aspecto das amostras de (a) CTAB, (b) oleilamina e (c) hexadecanotiol após duas semanas.

A figura 8 mostram que a amostra controle não sofreu degradação quando armazenada na ausência de luz. Dentre todos os agentes de superfície testados, o hexadecanotiol se mostrou o mais eficaz, como pode ser notado nas figuras 7c, a suspensão não apresentou precipitado. O hexadecanotiol foi capaz de preservar as propriedades absorptivas das NP, o que pode ser explicado pelo seu grupo funcional -SH que em meio ácido protona se tornando uma forma catiônica mais polarizável em relação aos cátions alquilamônios (ALMEIDA *et al.*, 2018), interagindo melhor com os ânions brometo na superfície das NP.

Os espectros UV-Vis realizados para as amostras que permaneceram na ausência de luz mostram que dentre os cinco agentes de superfície escolhidos o hexadecanotiol apresentou os melhores resultados. Na figura 8 é possível constatar que o hexadecanotiol apresentou resultados de absorbância similares à ao branco(Tolueno), visto que o pico característico das perovskitas $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ em 430 nm (2,86 eV) está presente. A absorção mostrada nas figuras 8 a) e b) indicam um aumento da absorbância perto de 300 nm, a

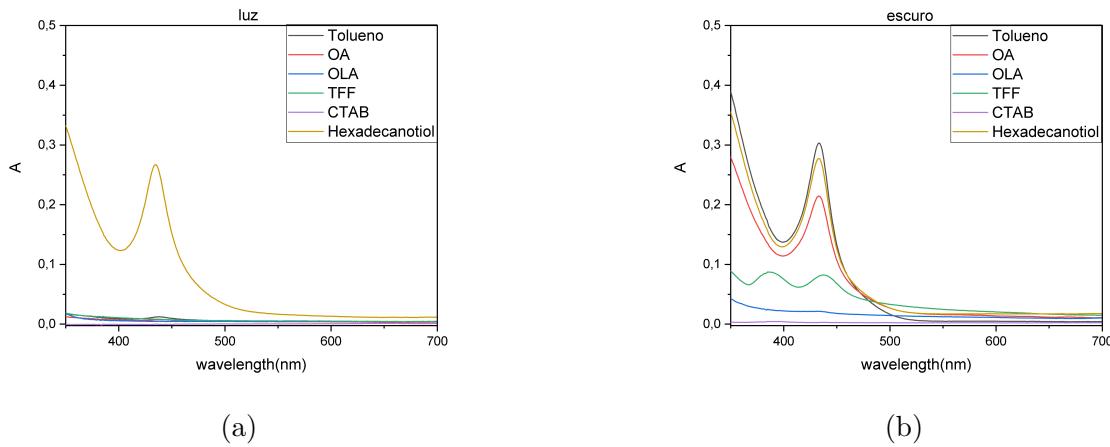


Figura 8 – Espectroscopia de absorção UV-Vis das amostras (a) na presença de luz e (b) na ausência de luz.

causa desse aumento pode ser explicada pela absorção do solvente, tolueno, que tem parte de sua absorção entre 270 a 230 nm.

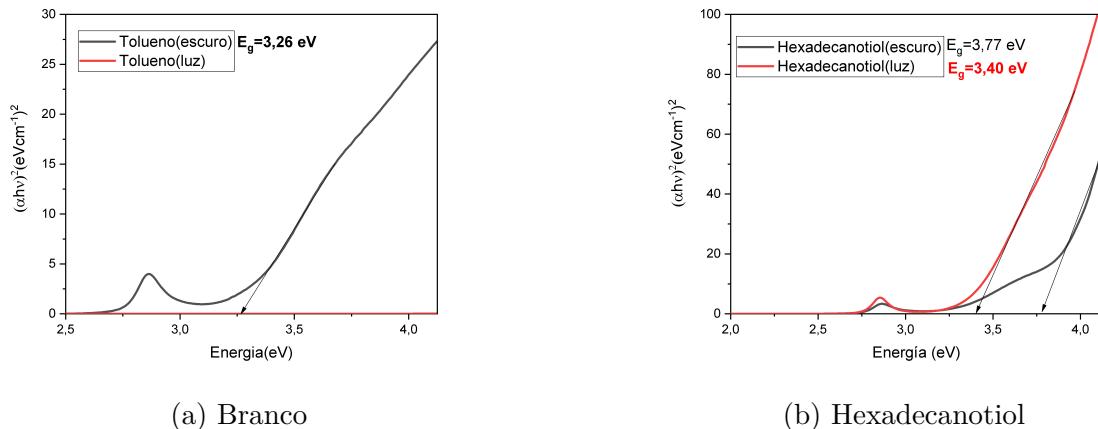


Figura 9 – Curvas de Tauc para a amostra a)referência e para a amostra contendo b)hexadecanotiol.

O *band gap* óptico foi determinado por meio da curva de Tauc, esta que pode determinar a diferença entre a banda de valência e a banda de condução, o cálculo do *band gap* foi feito por meio da equação,

$$E = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu}, \quad (3.3)$$

que representa a energia de um fóton($h\nu$) e a partir dos dados do espectro Uv-vis observados na figura 8 é calculado os coeficientes de absorção pela equação:

$$\alpha(\lambda) = 2.303 \left(\frac{A}{d} \right). \quad (3.4)$$

Os resultados estão dispostos na figura 9.

Como mostrado na nas curvas da figura 9 a) e b), o *band gap* para o branco foi de 3,26 para a amostra na ausência de luz e para as amostras contendo hexadecanotiol na presença e na ausência de luz foram respectivamente 3,4 e 3,8 eV. Os dados apontam para um aumento do *band gap* óptico na presença de hexadecanotiol, o que mostra que mesmo com a estabilidade coloidal preservada as NP apresentam mudanças significativas para os valores de *band gap* da estrutura.

4 CONCLUSÃO

A síntese das perovskitas duplas de $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ pelo processo de *hot-injection* foi satisfatórios com relação a possibilidade de controle de tamanho e forma. O uso dos acetatos(VOLONAKIS *et al.*, 2017) como precursores ao invés dos brometos(ZHOU *et al.*, 2018) aumento a reproduibilidade da síntese assim como facilitou o processo de lavagem do produto. A presença de espécies orgânicas catiônicas é essencial para a nucleação das nanopartículas durante a síntese.

A lavagem com acetato de etila como anti solvente intermediário possibilitou uma melhor separação das NP do meio reacional, promovendo diminuição da estabilidade coloidal de partículas menores com tamanhos próximos à 10 nm(MAYRINCK; FONSECA; SCHIAVON, 2020).

Nos testes com os agentes de superfície, o hexadecanotiol se mostrou ideal para manter a integridade do material, preservando sua estabilidade coloidal e as características de absorção do material. As perovskitas obtidas por precipitação não apresentaram bom controle de tamanho e formato, a influência dos ligantes selecionados sobre o controle do tamanho e forma das PV se mostrou inconclusivo. As curvas de Tauc mostram que mesmo com o aumento da estabilidade coloidal das perovskitas sintetizadas o uso das composição escolhida para dispositivos ônticos se torna mais difícil devido ao aumento da energia de *band gap* que o uso de hexadecanotiol proporcionou à nanopartículas.

Novos estudos utilizando novas composições de perovskitas duplas serão realizados, afim de desenvolver perovskitas coloidais com melhor eficiência luminescente. tendo em vista que há uma dificuldade na fluorescência de nanopartículas de perovskitas de bismuto-prata devido as transições eletrônicas indireta que o bismuto apresenta (ZHANG; WANG; ZOU, 2019), que são proibidas, em estudos futuros devem ser utilizado outros cátions trivalentes como o antimônio ou índio (LOCARDI *et al.*, 2018).

REFERÊNCIAS

- AKKERMAN, Q. A.; MOTTI, S. G.; KANDADA, A. R. S.; MOSCONI, E.; D'INNOCENZO, V.; BERTONI, G.; MARRAS, S.; KAMINO, B. A.; MIRANDA, L.; ANGELIS, F. D.; PETROZZA, A.; PRATO, M.; MANNA, L. Solution synthesis approach to colloidal cesium lead halide perovskite nanoplatelets with monolayer-level thickness control. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 3, p. 1010–1016, 2016. PMID: 26726764. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12124>.
- ALMEIDA, G.; GOLDONI, L.; AKKERMAN, Q.; DANG, Z.; KHAN, A. H.; MARRAS, S.; MOREELS, I.; MANNA, L. Role of acid–base equilibria in the size, shape, and phase control of cesium lead bromide nanocrystals. **ACS Nano**, v. 12, n. 2, p. 1704–1711, 2018. PMID: 29381326. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b08357>.
- ARAIN, Z.; LIU, C.; YANG, Y.; MATEEN, M.; REN, Y.; DING, Y.; LIU, X.; ALI, Z.; KUMAR, M.; DAI, S. Elucidating the dynamics of solvent engineering for perovskite solar cells. **Science China Materials**, v. 62, n. 2, p. 161–172, Feb 2019. ISSN 2199-4501. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40843-018-9336-1>.
- BEKENSTEIN, Y.; DAHL, J. C.; HUANG, J.; OSOWIECKI, W. T.; SWABECK, J. K.; CHAN, E. M.; YANG, P.; ALIVISATOS, A. P. The making and breaking of lead-free double perovskite nanocrystals of cesium silver-bismuth halide compositions. **Nano Letters**, American Chemical Society, v. 18, p. 3502–3508, 6 2018. ISSN 15306992.
- GENG, C.; WANG, S.; SHEN, X.; XU, Z.; LI, L.; ZHAO, E.; ZHANG, J.; MA, S.; SUN, J.; WU, W. *et al.* Enhanced charge carrier transport in lead-free double-perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ nanocrystals grown in situ on reduced graphene oxides. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 126, n. 2, p. 1055–1063, 2022.
- GEONMONOND, R. S.; SILVA, A. G. D.; CAMARGO, P. H. Controlled synthesis of noble metal nanomaterials: motivation, principles, and opportunities in nanocatalysis. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, SciELO Brasil, v. 90, p. 719–744, 2018.
- LOCARDI, F.; CIRIGNANO, M.; BARANOV, D.; DANG, Z.; PRATO, M.; DRAGO, F.; FERRETTI, M.; PINCHETTI, V.; FANCIULLI, M.; BROVELLI, S.; TRIZIO, L. D.; MANNA, L. Colloidal synthesis of double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ and mn-doped $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society, v. 140, p. 12989–12995, 10 2018. ISSN 15205126.
- LUFASO, M. W.; WOODWARD, P. M. Jahn–teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, International Union of Crystallography, v. 60, n. 1, p. 10–20, 2004.
- LUFASO, M. W.; WOODWARD, P. M. Jahn–teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, International Union of Crystallography, v. 60, n. 1, p. 10–20, 2004.
- MAYRINCK, C. de; FONSECA, A. F. V. da; SCHIAVON, M. A. Colloidal perovskite nanocrystals: history, properties and applications. **Química Nova**, Sociedade Brasileira de Química, v. 43, p. 1264–1276, 9 2020. ISSN 16787064.

PETROVIĆ, M.; CHELLAPPAN, V.; RAMAKRISHNA, S. Perovskites: solar cells & engineering applications—materials and device developments. **Solar Energy**, Elsevier, v. 122, p. 678–699, 2015.

PROTEDESCU, 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. PMID: 25633588. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl5048779>.

RAPHAEL, E.; SILVA, M. N.; SZOSTAK, R.; SCHIAVON, M. A.; NOGUEIRA, A. F. Células solares de perovskitas: Uma nova tecnologia emergente. **Quimica Nova**, Sociedade Brasileira de Quimica, v. 41, p. 61–74, 1 2018. ISSN 16787064.

SCHLOM, D. G.; CHEN, L.-Q.; PAN, X.; SCHMEHL, A.; ZURBUCHEN, M. A. A thin film approach to engineering functionality into oxides. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 91, n. 8, p. 2429–2454, 2008.

VOLONAKIS, G.; HAGHIGHIRAD, A. A.; MILOT, R. L.; SIO, W. H.; FILIP, M. R.; WENGER, B.; JOHNSTON, M. B.; HERZ, L. M.; SNAITH, H. J.; GIUSTINO, F. Cs₂inagcl₆: A new lead-free halide double perovskite with direct band gap. **Journal of Physical Chemistry Letters**, American Chemical Society, v. 8, p. 772–778, 2 2017. ISSN 19487185.

YANG, B.; CHEN, J.; YANG, S.; HONG, F.; SUN, L.; HAN, P.; PULLERITS, T.; DENG, W.; HAN, K. Lead-free silver-bismuth halide double perovskite nanocrystals. **Angewandte Chemie**, v. 130, n. 19, p. 5457–5461, 2018. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ange.201800660>.

YANG, B.; MAO, X.; HONG, F.; MENG, W.; TANG, Y.; XIA, X.; YANG, S.; DENG, W.; HAN, K. Lead-free direct band gap double-perovskite nanocrystals with bright dual-color emission. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society, v. 140, p. 17001–17006, 12 2018. ISSN 15205126.

ZHANG, L.; WANG, K.; ZOU, B. Bismuth halide perovskite-like materials: Current opportunities and challenges. **ChemSusChem**, Wiley Online Library, v. 12, n. 8, p. 1612–1630, 2019.

ZHANG, Y.; SIEGLER, T. D.; THOMAS, C. J.; ABNEY, M. K.; SHAH, T.; GOROSTIZA, A. D.; GREENE, R. M.; KORGEL, B. A. A “tips and tricks” practical guide to the synthesis of metal halide perovskite nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 32, n. 13, p. 5410–5423, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01735>.

ZHOU, L.; XU, Y.-F.; CHEN, B.-X.; KUANG, D.-B.; SU, C.-Y. Synthesis and photocatalytic application of stable lead-free cs₂agbibr₆ perovskite nanocrystals. **Small**, v. 14, n. 11, p. 1703762, 2018. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/smll.201703762>.