UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
Departamento de Ciências Naturais
Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74 –
Fábricas, São João del-Rei – MG CEP 36301-160
Secretaria: Sala A-2.17 Tel.: (32) 3379-5143
E-mail: ppgmq@ufsj.edu.br

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

ANDRE FELIPE VALE DA FONSECA

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE NANOCRISTAIS DE PEROVSKITAS INORGÂNICAS ($CsPbBr_3$)

São João del-Rei

setembro de 2022

ANDRE FELIPE VALE DA FONSECA

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE NANOCRISTAIS DE PEROVSKITAS INORGÂNICAS ($CsPbBr_3$)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais da Universidade Federal de São João del-Rei, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química. Orientador(a): Prof. Dr. Marco Antônio Schiavon e Coorientador(a): Prof. Dr. Arnaldo César Pereira

São João del-Rei

setembro de 2022

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F676c

Fonseca, André Felipe Vale.
Caracterização Eletroquímica de Nanocristais de Perovskitas Inorgânicas (CsPbBr3) / André Felipe Vale Fonseca ; orientador Marco Antônio Schiavon; coorientador Arnaldo César Pereira. -- São João del Rei, 2022.
141 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais - Doutorado) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2022.

1. Nanomateriais. 2. Perovskitas. 3. Eletroquímica. 4. Físico-Química. I. Schiavon, Marco Antônio, orient. II. Pereira, Arnaldo César, co orient. III. Título.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA

HOMOLOGAÇÃO DE TESE DE DOUTORADO Nº 2 / 2022 - PPGMQ (13.31)

Nº do Protocolo: 23122.038712/2022-34

São João del-Rei-MG, 20 de setembro de 2022.

A Tese "**Caracterização Eletroquímica de Nanocristais de Perovskitas Inorgânicas (CsPbBr3)",** elaborada por **André Felipe Vale da Fonseca** e aprovada por todos os membros da Banca Examinadora, foi aceita pelo Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, da Universidade Federal de São João del-Rei como requisito parcial à obtenção do título de

DOUTOR EM QUÍMICA

(Assinado digitalmente em 22/09/2022 11:11)
MARCO ANTONIO SCHIAVON
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
FQMAT (13.14)
Matrícula: 1443844

(Assinado digitalmente em 21/09/2022 08:31)
WAGNER SOUZA MACHADO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DCNAT (12.12)
Matrícula: 1527524

(Assinado digitalmente em 20/09/2022 14:43)
ANTONIO GOMES DE SOUZA FILHO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 541.512.873-53

(Assinado digitalmente em 20/09/2022 15:45)
PAULO ROBERTO BUENO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 167.189.538-06

(Assinado digitalmente em 20/09/2022 16:10)
GIOVANNA MACHADO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 519.487.700-59

Para verificar a autenticidade deste documento entre em **https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp** informando seu número: **2**, ano: **2022**, tipo: **HOMOLOGAÇÃO DE TESE DE DOUTORADO**, data de emissão: **20/09/2022** e o código de verificação: **e4826ce642**

Agradecimentos

A Deus, inteligência suprema e causa primária de todas as coisas, pelo dom da vida e por sempre me dar forças nessa caminhada;

Agradeço imensamente aos meus pais Ataíde e Célia pelo enorme apoio que sempre deram em todas as fases de meus estudos. Muito obrigado por tanto amor e ensinamentos! Também agradeço aos meus irmãos Bruno e Bruna, pelo amor, carinho e apoio;

Ao amor da minha vida, Letícia, por ser tão companheira e apoiadora dos meus sonhos, me ajudando a levantar a cada obstáculo. Há pessoas que chegam na nossa vida para mudá-la permanentemente para melhor, trazendo imensa felicidade e aprendizado constante. E essa pessoa indescritivelmente magnífica é a que Deus enviou para a minha vida como um presente;

A toda minha família, em especial à minha avó Maria, que a cada conversa experiente me motivava ainda mais a continuar na caminhada e confiar em mim mesmo. Espero que, de onde esteja, saiba que sempre foi uma componente imensa na força motriz da minha vida de estudos;

Ao meu orientador Prof. Dr. Marco Antônio Schiavon, pelo enorme apoio que sempre deu à minha carreira e pelos ensinamentos que, sem dúvida alguma, foram essenciais. Foi quem me iniciou nesse caminho acadêmico, mais de dez anos de convivência, amizade e muito aprendizado. Muita gratidão e admiração!

Ao meu coorientador Prof. Dr. Arnaldo, pelo grande apoio na área de eletroquímica. Área essa que, desde a graduação, tinha muito interesse, o que me levou a aventurar nesse doutorado na aplicação aos nanomateriais. Obrigado por ser meu apoio nesse tema!

A todos os meus amigos do Grupo de Pesquisa em Química de Materiais (GPQM) pelo companheirismo e contribuição. Muitas amizades foram construídas aqui: Betinho, Sarah, Ana Beatriz, Carol, Letícia Tartuci, Guimê, Isabela, Luis Fernando, e vários outros! Obrigado por compartilharem momentos da minha vida nessa caminhada. Em especial gostaria de agradecer à Thaís, que desde seu início participativo do GPQM, caminhou lado a lado com essa minha

trajetória acadêmica. Também agradeço especialmente ao Brener, por nossa longa amizade desde os primeiros dias do curso de graduação, e pelas várias discussões científicas que fizemos durante todos esses anos de convivência. Muito obrigado a todos os amigos do GPQM que fizeram parte dessa caminhada de estudos.

Ao Dr. Jefferson Bettini (LNNano) pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

À Prof.ª Dr.ª Giovanna Machado (UFPE), ao Prof. Dr. Antônio Gomes Filho (UFC), ao Prof. Dr. Paulo R. Bueno (UNESP) e ao Prof. Dr. Wagner S. Machado (UFSJ) por terem aceitado ao convite para banca examinadora dessa tese de doutorado.

Às agências de fomento FAPEMIG, CNPq e em especial à CAPES pela bolsa concedida para realização desse projeto.

Agradeço a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

“Cada dia que amanhece assemelha-se a uma página em branco, na qual gravamos os nossos pensamentos, ações e atitudes. Na essência, cada dia é a preparação de nosso próprio amanhã.”

Chico Xavier

Resumo

Os nanocristais de perovskita (PNCs) têm sido considerados bons candidatos para aplicações optoeletrônicas e fotovoltaicas devido à sua intensa fotoluminescência com *bandgap* ajustável de acordo com a composição. Entre as estratégias recentes para melhorar a estabilidade e rendimento quântico de fotoluminescência de PNCs têm se destacado o recobrimento da superfície de NCs emissivos $CsPbBr_3$ (fase 3D) com uma casca não emissiva Cs_4PbBr_6 (fase 0D), reduzindo as vias não radiativas através da passivação da superfície. No presente trabalho sintetizamos e pós-tratamos os PNCs sintetizados com diferentes solventes polares para controlar os defeitos de superfície e a composição das fases cristalinas, avaliando como essa fase 0D pode afetar as propriedades de transferência de carga. A caracterização dos materiais pós-tratados foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM), técnicas espectroscópicas e eletroquímicas que permitiram demonstrar que o acetato de etila induziu mudança de fase em PNCs pós-tratados, descascando a camada 0D, e melhorando as propriedades de transferência de carga externa confirmadas por voltametria cíclica e fotoluminescência. Além disso, a voltametria cíclica apontou a existência de estados de armadilha profundos para esses PNCs, que foram correlacionados com suas propriedades ópticas. Por outro lado, o pós-tratamento com isopropanol removeu o excesso de ligantes de superfície de cadeia longa, mantendo a estrutura 0D@3D, com propriedades ópticas superiores, apesar de baixa eficiência na transferência, indicada por voltametria cíclica e fotoluminescência. Os resultados aqui relatados foram correlacionados com defeitos de superfície, fases cristalinas e capacidade de transferência de elétrons de PNCs que são fundamentais para definir aplicações em dispositivos fotovoltaicos e fotoeletroquímicos. Além disso, as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial foram eficazes em descrever comparativamente as energias das bordas de bandas eletrônicas para os nanocristais 3D em fraco regime de confinamento quântico e para os *nanoplatelets*/nanoplacas (fase 2D) sob forte regime de confinamento quântico. Foi realizada uma otimização no processo de síntese dos *nanoplatelets*, com a finalidade de aumentar a sua estabilidade na presença do eletrólito em solvente polar. Os resultados obtidos indicam um maior deslocamento de potencial da banda de condução em relação à banda de valência, indicando a possibilidade de contribuição dos buracos-pesados (HH) na estrutura de bandas dos *nanoplatelets*. Além disso, observou-se diferença significativa entre os valores de *bandgap* óptico e eletroquímico, sendo essa diferença, proporcional ao confinamento quântico e à energia de ligação do éxciton.

Abstract

Perovskite nanocrystals (PNCs) have been considered good candidates for optoelectronic and photovoltaic applications due to their bright luminescence, tunable bandgap, and higher stability. Among the recent strategies to enhance the stability and PLQY of PNCs is covering the emissive CsPbBr3 (3D phase) nanocrystal surface with a Cs4PbBr6 shell (0D phase), reducing the non-radiative pathways through surface passivation. Here, we have synthesized and post-treated the synthesized PNCs with different polar solvents to control the surface defects and the crystalline phase composition to evaluate how this 0D phase could affect the charge transfer properties. The characterization of the post-treated materials was performed by high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), spectroscopical, and electrochemical techniques which allowed us to demonstrate that ethyl acetate induced phase change in post-treated PNCs, peeling the 0D shell, and improving the external charge transfer properties as confirmed by cyclic voltammetry and TRPL. Besides that, cyclic voltammetry pointed out the existence of deep trap states for these phases exchanged PNCs, which were correlated with their optical properties. On the other side, post-treatment with isopropanol removed the excess of long-chain surface ligands, keeping the as growth 0D@3D structure, with higher optical properties. The results reported here will correlate the relationships between surface defects, crystalline phases, and electron transfer ability of PNCs which are mandatory for their application in photovoltaic and photoelectrochemical devices. In addition, cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry techniques were effective in comparatively describing the electronic band edge energies for 3D nanocrystals in weak quantum confinement regime and for 2D nanoplatelets under strong quantum confinement regime. An optimization was carried out in the process of synthesis of NPLs, to increase their stability in the presence of the electrolyte in polar solvent. The results obtained indicate a greater potential displacement of the conduction band in relation to the valence band, indicating the possibility of contribution of heavy holes (HH) in the band structure of NPLs. In addition, a significant difference is observed between the optical and electrochemical bandgap values, and this difference is proportional to the quantum confinement and the exciton binding energy.

Lista de abreviaturas e símbolos

CB (*Conduction Band*): Banda de condução;
CBM (*Conduction Band Minimum*): Mínimo da banda de condução;
CE: Contraeletrodo;
CPS (*Counts per second*): Contagens por Segundo;
CV (*Cyclic Voltammetry*): Voltametria Cíclica;
DCM: Diclorometano;
DPV (*Differential Pulse Voltammetry*): Voltametria de pulso diferencial;
$E_{1/2}$: Potencial de meia-onda;
E^0: Potencial padrão;
E_{pa} / E_{pc}: Potencial de pico anódico / Potencial de pico catódico;
EtOAc: Acetato de etila;
Fc: Ferroceno;
FWHM (*Full Width at Half Maximum*): Largura à meia altura;
HI (*Hot Injection*): Injeção à quente;
HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*): Microscopia eletrônica de alta resolução;
I_{pa} / I_{pc}: Corrente de pico anódico / Corrente de pico catódico;
IRF (*Instrument Response Function*): Função resposta instrumental;
Isop: Isopropanol;
LARP (*Ligand-Assisted Reprecipitation*): Reprecipitação assistida por ligantes;
LED (*Light Emitting Diodes/Devices*): Diodos ou Dispositivos emissores de luz;
NCs: Nanocristais;
NHE (*Normal Hydrogen Electrode*): Eletrodo normal de hidrogênio;
NPLs (*Nanoplatelets*): Nanoplacas;
NWs (*Nanowires*): Nanofios;
OA (*Oleic acid*): Ácido Oleico;
OAm: Oleilamina;
ODE: 1-Octadeceno;
PL (*Photoluminescence*): Fotoluminescência;
PLQY (*Photoluminescence Quantum Yield*): Rendimento quântico de fotoluminescência;
PNCs (*Perovskite Nanocrystals*): Nanocristais de perovskitas;
QRE (*Quasi-reference Electrode*): Eletrodo de quase-referência;
RE (*Reference Electrode*): Eletrodo de referência;
SAED (*Selected Area Electron Diffraction*): Difração de elétrons de área selecionada;
SEC (*Spectroelectrochemistry*): Espectroeletroquímica;
$TBAPF_6$: Hexafluorofosfato de Tetrabutilamônio;
TEM (*Transmission Electron Microscopy*): Microscopia eletrônica de transmissão;
TRPL (*Time Resolved Photoluminescence*): Fotoluminescência resolvida no tempo;
UV-Vis: Ultra-violeta e visível;
VB (*Valence Band*): Banda de valência;

VBM (*Valence Band Maximum*): Máximo da banda de valência;
WE (*Working Electrode*): Eletrodo de trabalho;
XRD (*X-ray diffraction*): Difração de raios-X;
ΔE_p: Separação entre potenciais de pico;
ν: Velocidade de varredura;
Hex: Hexano;
T_{eb}: Temperatura de ebulição;
T_{fus}: Temperatura de fusão;
P_{vap}: Pressão de vapor;
ρ: Densidade;

Lista de ilustrações e figuras

Figura 1: (a) Esquema representativo de diagramas de níveis de energia e (b) Espectros de fluorescência dependentes do tamanho dos pontos quânticos. [18] 4
Figura 2: (a) Esquema mostrando o diagrama de energia do éxciton e os portadores de cargas livres e (b) o espectro de absorção genérico desse sistema.[14] 4
Figura 3: Imagem ilustrativa dos espectros de emissão dos PNCs dependentes da composição de haletos. 7
Figura 4: (a) Imagem representativa da perovskita composta por uma estrutura tridimensional do octaedro BX_6; (b) Distorções do octaedro BX_6 da perovskita e as possíveis estruturas cristalinas para a fórmula geral da perovskita ABX_3.[48] 11
Figura 5: (a) Imagem ilustrativa da sobreposição dos orbitais p do ânion de halogênio e os orbitais s e p dos cátions de Pb^2; (b) Estruturas cristalinas das fases $CsPbX_3$ cúbica e Cs_4PbX_6 romboédrica.[61] 14
Figura 6: Representação esquemática do diagrama de energia de defeitos presentes na estrutura eletrônica dos diferentes pontos quânticos. 15
Figura 7: Dimensionalidades das perovskitas (ABX_3) e materiais relacionados, em nível morfológico e molecular.[86] 17
Figura 8: Esquema eletrônico simples equivalente à célula eletroquímica de três eletrodos.[100] 20
Figura 9: A via geral da reação eletroquímica.[100] 22
Figura 10: Perfil de potencial na região de dupla camada elétrica.[99] 24
Figura 11: (a) Diagrama da modulação do nível de Fermi do eletrodo em função da aplicação de potencial e (b) esquema de transferência eletrônica heterogênea.[100] 25
Figura 12: Perfil de potencial em função do tempo utilizado na CV. [100] 27
Figura 13: (a) Voltamograma cíclico genérico; (b) Voltamogramas cíclicos para transferência de elétrons reversível (a), quase-reversível (b) e irreversível (c).[100] 28
Figura 14: Decaimento das correntes capacitiva e faradaica após a aplicação de um degrau de potencial. [100] ... 31
Figura 15: Representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo na DPV. (a) Em instrumentos analógicos; (b) Em instrumentos digitais.[101] 32
Figura 16: Perfil voltamétrico de experimento DPV (ΔI vs E).[100] 33
Figura 17: Comparação entre as técnicas de voltametria linear e de pulso diferencial.[101] 34
Figura 18: Representação esquemática dos processos de transferência de carga envolvendo nanopartículas semicondutoras.[111] 36
Figura 19: Esquema do estudo de nanopartículas por diferentes técnicas: eletroquímicas e espectroscópicas.[111] 38
Figura 20: Esquema da síntese *Hot Injection.*[60] 42
Figura 21: Voltamograma da limpeza da superfície do eletrodo de disco de platina em H_2SO_4. 45
Figura 22: Representação da célula eletroquímica utilizada nos experimentos de voltametria cíclica. 47
Figura 23: Representação de uma célula eletroquímica como potenciostato.[102] 49
Figura 24: Efeito da queda ôhmica na distorção dos voltamogramas. 50
Figura 25: Simulações CV de processos reversíveis sem a presença de resistência não compensada e com resistência de 100Ω adicionada (a,b),e suas respectivas semi-integrais (c,d). 52
Figura 26: Esquema do cálculo da resistência não compensada usando o voltamograma e sua semi-integral. .. 53
Figura 27: Esquema das reações eletroquímicas do par Fc/Fc^+. 56
Figura 28: (a) Voltamogramas de Fc/Fc^+ vs. Eletrodo de Ag/AgCl e (b) determinação do potencial do eletrodo Ag/AgCl para diferentes velocidades de varredura (v). 56
Figura 29: Voltametria cíclica do par redox Fc/Fc^+ após adições sucessivas de hexano. (V_{DCM} = 4 ml; [$TBAPF_6$] = 100 mM; [Fc] = 4 mM) 59
Figura 30: Fotografias dos ciclos de purificação do hexano com H_2SO_4. 60

Figura 31: (a) Voltametria cíclica do par Fc/Fc^{+} com adições de hexano após purificação vs. Ag/AgCl e (b) variação nos potenciais de pico e de meia-onda. (V_{DCM} = 4 ml; [$TBAPF_6$] = 100 mM; [Fc] = 4 mM; ν = 50 $mV.s^{-1}$) 61
Figura 32: Voltametria cíclica do ferroceno com adições de hexano após purificação vs. $Fc^{0/+}$. (V_{DCM} = 4 ml; [$TBAPF_6$] = 100 mM; [Fc] = 4 mM; ν = 50 $mV.s^{-1}$) 63
Figura 33: Resistência do sistema de análise em função do volume adicionado de Hexano. 63
Figura 34: (a) Espectros UV-Vis dos PNCs, (b) espectro ampliado de absorção de borda de banda / PL e (c) curvas de decaimento de PL sondadas na emissão máxima. 66
Figura 35: Curvas analíticas para determinações de PLQY. Valores de absorbância no comprimento de onda de excitação (450 nm). 69
Figura 36: Mecanismo de recombinação eletrônica em PNCs. 69
Figura 37: Padrões XRD obtidos para os PNCs e suas fases cristalinas detectadas. 72
Figura 38: Representações da estrutura cristalina de (a) $CsPbBr_3$ cúbico, (b) $CsPbBr_3$ ortorrômbico e (c) Cs_4PbBr_6 romboédrico. 72
Figura 39: Método de refinamento de Rietveld aplicado aos padrões de difração XRD. 74
Figura 40: (a) Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED), vista superior (*top-view*) e HRTEM, respectivamente, para PNCs tratados com Isop (b, c) e acetato de etila (d, e). 75
Figura 41: Distribuição de tamanhos de NCs tratados com (a) isopropanol e (b) acetato de etila. 76
Figura 42: Imagens TEM para os PNCs tratados com Isop (a) e EtOAc (b), e padrão SAED para essas amostras (c). 77
Figura 43: (a) UV-Vis e (b) PL dos PNCs em hexano (linha preta) e no eletrólito utilizado nos experimentos CV (linha vermelha). 78
Figura 44: (a) Voltamograma cíclico dos PNCs tratados com diferentes antissolventes e (b) Voltamograma cíclico de fundo (branco, *blank*) e dos ligantes de superfície. (ν = 100 $mV.s^{-1}$ com $TBAPF_6$ 60 $mmol.L^{-1}$ em DCM). 79
Figura 45: Níveis energéticos das bandas de borda de condução e valência dos PNCs obtidos por CV. 80
Figura 46: Voltamogramas cíclicos de PNCs tratados com EtOAc antes e depois da adição de $PbBr_2$. (ν = 100 $mV.s^{-1}$ com $TBAPF_6$ 60 $mmol.L^{-1}$ em DCM). 81
Figura 47: Corrente de pico anódico (i_{pa}) em função da concentração de PNCs 0D@3D tratados com diferentes antissolventes. 82
Figura 48: Mecanismos de transferência de carga na interface PNC/Pt. 83
Figura 49: (a) Curvas de decaimento PL de filmes finos de PNCs depositados em SiO_2* e mp-TiO_2, e (b) Mecanismos de transferência de carga envolvidos. 84
Figura 50: Contribuições das componentes de decaimento obtidas por *Global Fitting*. 85
Figura 51: (a) Decaimento PL de PNCs purificados por EtOAc em TiO_2 sob excitação frontal e traseira (invertida), e (b) esquema de excitação de filmes finos. 86
Figura 52: (a) Espectros de absorção e emissão e (b) imagens de HRTEM dos NPLs. 88
Figura 53: Evolução temporal dos espectros de absorção UV-Vis dos NPLs em (a) DCM e (b) DCM/$TBAPF_6$. (c) Absorbância em 450nm em função do tempo de exposição. 89
Figura 54: (a) Espectros de absorção UV-Vis e (b) derivada de segunda ordem dos espectros referentes aos NPLs após 30 minutos de exposição ao DCM. 90
Figura 55: Evolução temporal dos espectros PL dos NPLs em DCM. 91
Figura 56: Espectros de absorção e emissão dos NPLs em acetonitrila (a,d), carbonato de propileno (b,e), e tetrahidrofurano (c,f). 92
Figura 57: (a) Espectros de absorção e emissão dos NPLs passivados com $ZnBr_2$ e comparação entre espectros de (b) absorção e (c) emissão com os NPLs não passivados com $ZnBr_2$. 93
Figura 58: *Fitting* do modelo QW aos dados de espectroscopia de absorção. 95

Figura 59: Espectros de absorção e emissão dos NPLs@$ZnBr_2$ em DCM/$TBAPF_6$ sob baixa (a,b) e alta (c,d) concentração. 97
Figura 60: Espectros de (a) absorção e (b) emissão dos NPLs passivados com $ZnBr_2$ em DCM/$TBAPF_6$. 98
Figura 61: (a) Voltametria cíclica dos NPLs e (b) comparação das curvas CV dos NPLs (2D) com NCs (3D). 99
Figura 62: Ampliação do pico anódico (A_1) normalizado e após remoção de *background*. 100
Figura 63: (a) Voltamogramas dos NPLs em função do tempo e (b) FWHM do pico A_1 referente à essas medidas. 101
Figura 64: Curvas de voltametria de pulso diferencial (DPV) dos NPLs 2D e NCs 3D de $CsPbBr_3$. Parâmetros otimizados: E_{puls}: 100 mV; $\boldsymbol{\nu}$: 20 mV.s^{-1}; t_{puls}: 30ms. 102
Figura 65: Deconvolução gaussiana da DPV de (a) NCs 3D e (b) NPLs 2D. 103
Figura 66: Diagrama de níveis energéticos dos NCs 3D e NPLs 2D. 104
Figura 67: Estimativa das bordas de bandas das fases 3D e 2D em relação às massas efetivas dos portadores de carga nos casos (a) $m_e=m_h$ e (b) $2m_e=m_h$. 105
Figura 68: Voltamograma dos NPLs convertido para a escala de comprimento de onda (λ/nm). 106
Figura 69: Análise comparativa dos espectros de absorção UV-Vis e dados de CV para as amostras de (a) NCs 3D e (b) NPLs 2D. 107
Figura 70: Análise comparativa do modelo QW e dados de CV para os NPLs 2D. 109
Figura 71: Esquema ilustrativo da diferença entre os valores de *bandgap* obtidos por técnicas eletroquímicas e espectroscópicas 110

Lista de tabelas

Tabela 1: Critérios para classificação de reversibilidade em experimentos CV. 30
Tabela 2: Parâmetros utilizados nas simulações eletroquímicas. 50
Tabela 3: Dados eletroquímicos obtidos pelos voltamogramas do par Fc/Fc^{+}. 56
Tabela 4: Propriedades físico-químicas dos solventes utilizados nas análises.[127] 58
Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas CV com adições de hexano purificado. 61
Tabela 6: Resistências calculadas para o sistema de solventes Hex:DCM. 64
Tabela 7: Constantes dielétricas e momentos dipolares dos antissolventes utilizados.[135] 65
Tabela 8: Parâmetros de ajuste obtidos das curvas TRPL. 67
Tabela 9: Taxas de decaimento radiativo (k_r) e não radiativo (k_{nr}). 71
Tabela 10: Composição de fases presentes nos PNCS obtida pelo Método de Rietveld 74
Tabela 11: Comparação entre *bandgap* óptico (UV-Vis) e *bandgap* eletroquímico, e energias de bandas de borda. 80
Tabela 12: Parâmetros obtidos pela análise de ajuste global dos filmes finos de PNCs. 84
Tabela 13: Parâmetros dos espectros de absorção e emissão dos NPLs passivados ou não com $ZnBr_2$. 94
Tabela 14: Parâmetros do modelo QW para os NPLs tratados ou não com $ZnBr_2$. 95
Tabela 15: Parâmetros avaliados a partir da ampliação do pico anódico. 100
Tabela 16: Dados resultantes do *multi-fitting* aplicado às curvas DPV. 103
Tabela 17: Comparação entre os *bandgap*s eletroquímicos e ópticos. (*Valores obtidos do voltamograma de NCs 3D puros) 108

Sumário

1. INTRODUÇÃO 1

1.1 Nanomateriais 1

1.2 Semicondutores Nanocristalinos Coloidais 2

1.3 Perovskitas 5

1.3.1 Contexto Histórico 5

1.3.2 Nanocristais De Perovskitas 6

1.3.3 Métodos De Síntese de PNCs 8

1.3.4 Propriedades Eletrônicas e Estruturais dos PNCs 10

1.4 Técnicas eletroquímicas 19

1.4.1 Introdução 19

1.4.2 Reações eletroquímicas e a interface eletrodo-solução (E/S) 19

1.4.3 Voltametria Cíclica 27

1.4.4 Voltametria de Pulso Diferencial 31

1.5 Estudo eletroquímico de nanocristais 36

2. OBJETIVOS 40

2.1 Objetivos gerais 40

2.2 Objetivos específicos 40

3. MATERIAIS E MÉTODOS 41

3.1 Reagentes e solventes 41

3.1.1 Purificação do Hexano 41

3.3 Síntese dos Nanomateriais 41

3.3.1 Síntese NPLs (2D) de $CsPbBr_3$ 41

3.3.2 Síntese de NPLs com passivação inorgânica (excesso de Br^-) 42

3.3.3 Síntese de NCs de $CsPbBr_3$ (3D) e Cs_4PbBr_6@$CsPbBr_3$ (0D@3D) 43

3.3.4 Purificação dos NCs / Tratamento com solventes polares 44

3.4 Deposição de Filmes Finos 44

3.5 Técnicas de Caracterização 45

3.5.1 Caracterização Eletroquímica 45

3.5.3 Análises espectroscópicas 47

3.5.4 Difração de raios X (XRD) 48

3.6 Método da Semi-integração e determinação da queda ôhmica 48

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 55

4.1 Preparação e calibração do eletrodo de quase-referência (Ag/AgCl) 55

4.2 Análise do sistema de solventes Hexano:Diclorometano 58

4.3 Estudo de transferência eletrônica do sistema core-shell 0D@3D 65

4.4 Análise comparativa das fases 3D e 2D por voltametria cíclica (CV) e pulso diferencial (DPV) 88

5. CONCLUSÕES 111

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 113

1. Introdução

1.1 Nanomateriais

O grande avanço na pesquisa em nanomateriais ocorreu em 1959, quando Richard Feynman[1] antecipou a manipulação dos átomos e a miniaturização dos materiais na escala de nanômetros. O físico americano sugeriu que nesta dimensão nanométrica, as propriedades dos materiais seriam diferentes das propriedades de materiais na escala micro e macroscópica.[1]

Porém, os avanços começaram a surgir de fato na década de 80, com a invenção do microscópio de varredura por tunelamento, que proporcionou uma nova capacidade de medição e visualização de fenômenos que admitiram fabricar e manipular materiais com estruturas bastante pequenas, na ordem de nanômetros, por meio da manipulação em nível molecular, com a precisão atômica.[2]

Devido à elevada razão superfície/volume e ao tamanho reduzido, estes materiais nanoestruturados apresentam propriedades muito diferentes do que apresentariam em uma macroescala, sendo, portanto, fortemente dependentes da composição, arranjo dos átomos e tamanho do material.[3,4] Nesse contexto, há uma extensa variedade de materiais em constante crescimento na ciência, visando aperfeiçoamento, que permitem aplicações em dispositivos optoeletrônicos, lasers, sensores biomédicos, entre outros.[4] Dentre os materiais nanométricos, podemos enfatizar os semicondutores nanocristalinos coloidais, os quais possuem propriedades ópticas que podem ser alteradas modificando-se apenas os tamanhos das nanopartículas.[3,4] Uma das propriedades ópticas mais interessantes destes nanocristais, do ponto de vista da aplicação tecnológica, é a forte intensidade de luminescência que apresentam, podendo ser facilmente controlada por meio do ajuste do tamanho das partículas, permitindo que sejam utilizados em vários dispositivos.[4,5]

1.2 Semicondutores Nanocristalinos Coloidais

Dentre os nanomateriais, os semicondutores nanocristalinos coloidais, também conhecidos como pontos quânticos (PQs), vêm ganhando destaque devido às suas interessantes propriedades ópticas. Uma das propriedades mais notáveis dos PQs é a sua emissão de luz (fluorescência dependente do tamanho dos nanocristais. Esse nanomateriais também apresentam bandas de emissão e absorção estreitas, alta intensidade de luminescência, ampla faixa de absorção/emissão de luz, estabilidade química e resistência à fotodegradação.[6–8]

Os PQs surgiram na década de 80, onde trabalhos pioneiros mostraram teórica e experimentalmente que a redução do tamanho das partículas semicondutoras até a faixa nanométrica produz uma modificação em sua energia de *bandgap*.[9–11] As nanopartículas de PQs apresentam dimensões menores que o raio de Bohr do éxciton e exibem portadores de carga (buracos e elétrons) ligados em um forte estado de confinamento quântico nas três dimensões, daí resulta o nome 'ponto quântico'.[12,13]

Quando um semicondutor é excitado com uma energia maior ou igual ao *bandgap*, os elétrons são promovidos da banda de valência (VB) para a banca de condução (CB). São criadas vacâncias de elétrons na banda de valência, denominadas buracos eletrônicos. Os buracos têm carga positiva e todas as propriedades descritas para os elétrons também são aplicáveisaos buracos eletrônicos. O buraco também possui estados excitados, quando se aprofunda na banda de valência. Como elétrons e buracos têm cargas opostas, eles podem interagir. No entanto, um material sólido é um aglomerado de átomos, então a distância entre elétron e buracos pode ser suficientemente grande, tornando-os espécies não interagentes. Neste caso, nós os chamamos (elétrons e buracos) de portadores de carga livres. Por outro lado, quando as cargas interagem umas com as outras, elas geram uma quase-partícula chamada éxciton.[14]

Nos referimos ao éxciton como o estado ligado elétron-buraco, que pode ser analisado comparativamente ao movimento do elétron em torno do núcleo em um átomo hidrogenóide. Assim, a distância de separação do par elétron-buraco é descrita pelo raio de Bohr do éxciton (a_{ex}) e depende de cada material:[15]

$$a_{ex} = \frac{\varepsilon h^2}{\pi \mu_{ex} e^2} \qquad \textbf{Eq. 1}$$

onde ε é a permissividade dielétrica do semicondutor, h é a constante de Planck, e é a carga do elétron e m_{ex} é a massa reduzida do éxciton, que por sua vez é dada por:

$$\boldsymbol{\mu_{ex} = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}} \qquad \textbf{Eq. 2}$$

Os autovalores de energia de confinamento obtidos após a resolução da equação de Schrödinger na aproximação do átomo hidrogenóide são dados pela equação abaixo:

$$\boldsymbol{E_{ex} = \left(\frac{h^2}{8R^2}\right)\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_b}\right) - \frac{1{,}8e^2}{4\pi\varepsilon R}} \qquad \textbf{Eq. 3}$$

onde R é o raio do ponto quântico, h é a constante de Planck, e é a carga elementar, ε é a permissividade do meio, m_e e m_h são as massas efetivas do elétron e buraco, respectivamente. Assim, observamos que a energia do éxciton diminui com o aumento do raio do ponto quântico.[15] A energia de *bandgap* (E_g) para o ponto quântico então é dada pela soma dessa energia excitônica ao *bandgap* do material não confinado *bulk*:

$$\boldsymbol{E_g = E_{bulk} + E_{ex}} \qquad \textbf{Eq. 4}$$

O efeito de confinamento quântico acontece quando o tamanho do nanocristal é menor que o raio de Bohr do éxciton do material, promovendo um aumento na energia de *bandgap* de modo proporcional a $1/R^2$ e dando origem a níveis discretos de energia nas bandas de valência e de condução.[16] O aprisionamento dos portadores de carga nas três dimensões faz com que os materiais apresentem suas propriedades ópticas fortemente dependentes do tamanho dos nanocristais, como pode ser visualizado na Figura 1a. O aparecimento de níveis discretos nas bandas de valência e de condução dos nanomateriais, provoca o aumento da energia de *bandgap,* que pode ser alterado de acordo com o tamanho da nanopartícula, de maneira que, quanto menor for o tamanho, maior será a E_g e, portanto, menor será o comprimento de onda de emissão[17,18], como mostrado na Figura 1b.

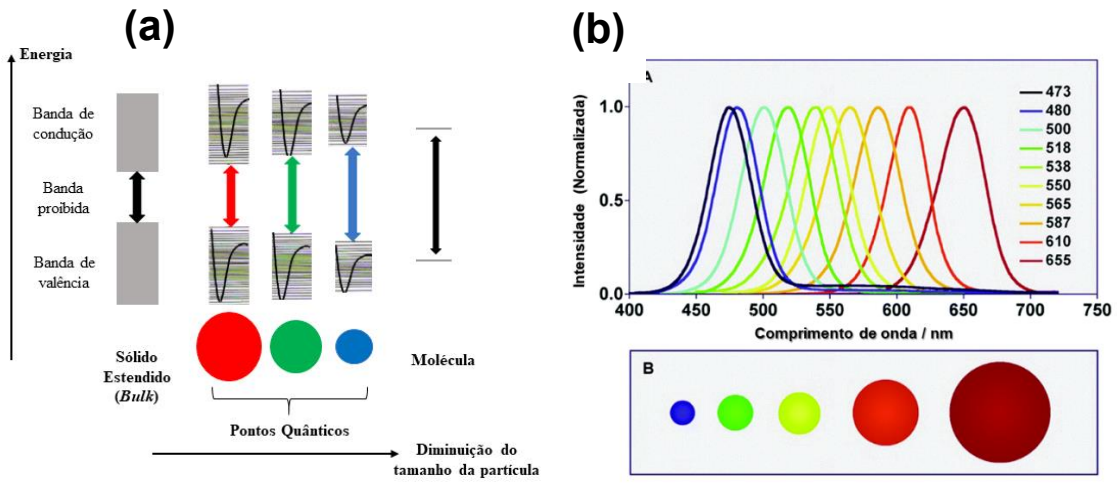


Figura 1: (a) Esquema representativo de diagramas de níveis de energia e (b) Espectros de fluorescência dependentes do tamanho dos pontos quânticos. [18]

Uma vez que o par elétron-buraco possui energia de atração de Coulomb, um estado excitônico se localiza em energias inferiores à dos portadores livres. Além disso, a diferença entre um estado excitônico e a CBM do nanomaterial (energia dos portadores livres) fornece a energia de ligação do éxciton (E_b), conforme apresentado na figura 2:

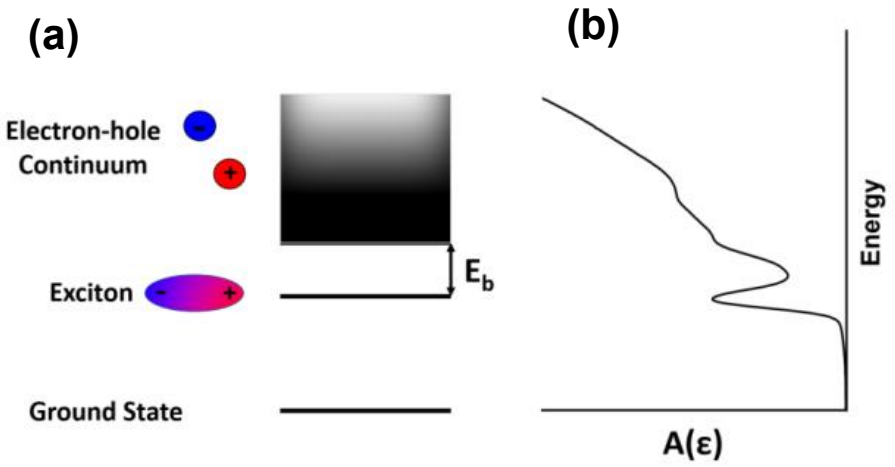


Figura 2: (a) Esquema mostrando o diagrama de energia do éxciton e os portadores de cargas livres e (b) o espectro de absorção genérico desse sistema.[14]

Valores típicos para E_b são encontrados entre 10 e 500 meV, dependendo do material, morfologia, estrutura cristalina, etc. No geral, materiais com *bandgap* menor possuem E_b menor que os de *bandgap* mais largos, devido à menor massa efetiva dos materiais de estreito *bandgap*. Dependendo do valor de E_b, éxcitons e portadores livres podem coexistir no sistema. Para valores de E_b inferiores a 25 meV, os éxcitons podem facilmente dissociar-se e converter-se em transportadores livres à temperatura ambiente. Por outro lado, valores maiores de E_b (> 100 meV) podem associar portadores livres em éxcitons à temperatura ambiente. Vale ressaltar que eles estão em equilíbrio entre si, e podem coexistir, contribuindo coletivamente para o espectro de absorção do nanomaterial, como visto na Figura 2b.[14,19]

Do ponto de vista prático, como o confinamento quântico divide o contínuo da banda em níveis de energia discretos e aumenta a transição energética do éxciton, as propriedades ópticas e eletrônicas dos nanomateriais sob confinamento quântico podem ser moduladas de acordo com a largura ou espessura (para confinamento 1D) ou diâmetro (para confinamento 2D ou 3D) do nanomaterial.[14] Isso torna essa classe de nanomateriais muito versátil para aplicação em dispositivos. Além disso, o confinamento quântico também aumenta significativamente o E_b, aumentando a taxa de recombinação radiativa desses nanomateriais, tornando-os altamente desejáveis para aplicações que requerem a emissão de luz (LEDs e LASERs).[14]

1.3 Perovskitas

1.3.1 Contexto Histórico

Os semicondutores de perovskitas são um campo emergente de materiais nanocristalinos. Inicialmente, filmes finos de perovskitas híbridas orgânica-inorgânica surgiram como um campo de pesquisa emergente, no qual, Galian e Pérez-Pietro aprimoraram estudos com nanocristais de brometo de chumbo de metilamônio ($MAPbBr_3$)[20,21] altamente emissivos no estado sólido, o que os tornam promissores para uso em dispositivos emissores de luz e aplicações fotovoltaicas. E posteriormente Zhong e colaboradores observaram em seus estudos que o aumento da energia de ligação do éxciton e sua passivação de superfície são responsáveis pelo aprimoramento do rendimento quântico nos filmes finos de perovskitas, proporcionando um potencial altamente desejável para aplicações em LEDs e Lasers.[22]

Filmes de perovskitas híbridas orgânica-inorgânica combinam as propriedades favoráveis do semicondutor inorgânico, ou seja, sua excelente mobilidade como portador de

carga, com a flexibilidade e processabilidade de baixa temperatura do material orgânico.[23] Esses materiais apresentam certo grau de confinamento quântico, porém estão confinados em duas dimensões (2D) e não em três dimensões (3D), como os pontos quânticos tradicionais. O empenho nos estudos desses semicondutores, surgiu a partir do engajamento bem-sucedido desses materiais como coletores de luz em células solares, devido aos inesperados resultados na utilização de material policristalino com alta densidade de defeitos em dispositivos fotovoltaicos.[24–27] Isto posto, com o advento das pesquisas relacionadas aos semicondutores cristalinos coloidais à base de calcogeneto e dos filmes de perovskitas híbrida orgânica-inorgânica, descritos acima, em 2015, semicondutores de haletos metálicos inorgânicos com estruturas cristalinas de perovskita ($CsPbX_3$ onde X= Br, I, Cl ou suas combinações)[28] ou também conhecidos como nanocristais de perovskitas (PNCs, do inglês *perovskite nanocrystals*) emergiram como materiais altamente promissores e estão em crescente avanço científico. A seguir apresentaremos uma revisão geral desses materiais com relação às suas propriedades, métodos de síntese, características e aplicações.

1.3.2 Nanocristais De Perovskitas

Genuinamente, a história dos nanocristais de perovskitas totalmente inorgânicos se estende há muitos anos. A existência de compostos cristalinos com composição $CsPbX_3$, bem como $CsPb_2X_5$ e $CsPb_4X_6$, foi relatada pela primeira vez em 1890.[29] Em 1957-1958, Crh. Kn. Møller lança uma nota na revista *Nature* sobre cristais com composição $CsPbX_3$ e Cs_4PbX_6, que se cristalizam em uma rede de tipo perovskita cúbica, ortorrômbica ou tetragonal e que exibem fotocondutividade. Sem maiores discussões, Møller cita que a fase Cs_4PbX_6 não apresenta luminescência, enquanto a fase $CsPbX_3$ apresenta ($CsPbCl_3$ com máximo espectral no violeta, $CsPbBr_3$ na região do verde e $CsPbI_3$ na região do vermelho).[30] A alta condutividade iônica, atualmente conhecida como o motivo para instabilidade eletrônica dos materiais de perovskitas e a possibilidade rápida de troca de íons em $CsPbX_3$ foram relatados na década de 80.[31]

Os nanocristais de perovskitas inorgânicas de estrutura $CsPbX_3$ (X = I, Br, Cl) receberam muito destaque ao serem reportados em 2015 por Protesescu *et al.,*[28] como candidatos promissores para aplicações optoeletrônicas e fotovoltaicas[32–34] devido às suas excepcionais propriedades, tais como: elevado rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY, do inglês *Photoluminescence Quantum Yield*), estreitas bandas de emissão com largura

à meia altura (FWHM, do inglês *Full Width at Half Maximum*) entre 12-42 nm, região espectral de emissão ajustável com a composição de haletos cobrindo totalmente a região do espectro visível, boas propriedades de absorção de luz e estabilidade relativamente alta em comparação com as perovskitas híbridas orgânico-inorgânicas.[35,36]

A característica mais intrigante dos pontos quânticos, em ambos os casos, tradicionais e de perovskitas, é a sua intensa fotoluminescência. Conforme observado na Figura 3, os PQs apresentam emissão de fotoluminescência dependente do tamanho dos nanocristais,[37] enquanto os nanocristais de perovskita (PNCs, do inglês *Perovskite Nanocrystals*) apresentam espectro de emissão ajustável de acordo com a composição de haletos em sua estrutura, na qual a emissão de luz em toda a região visível do espectro eletromagnético pode ser alcançada com a redução do *bandgap* na ordem Cl > Br > I. Os PNCs são nanomateriais promissores em optoeletrônica devido suas propriedades de alto coeficiente de absorção, tempo de vida radiativo curto, alto rendimento quântico de fotoluminescência sem necessidade de passivação de superfície, a não ser pela cobertura do próprio ligante de síntese.[38–40]

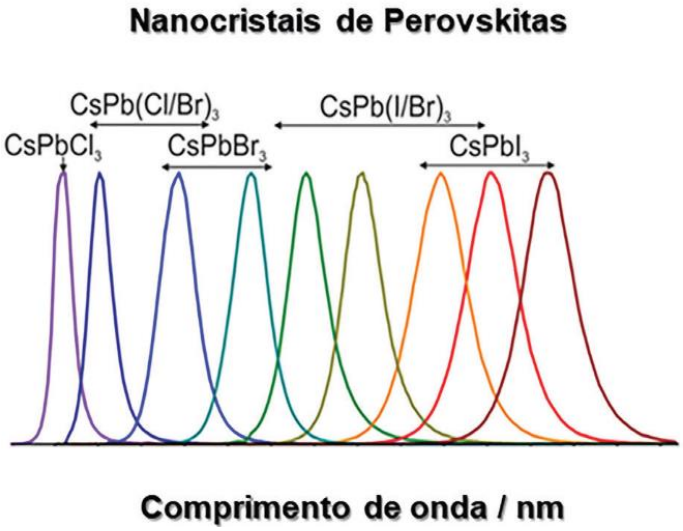


Figura 3: Imagem ilustrativa dos espectros de emissão dos PNCs dependentes da composição de haletos.

.

1.3.3 Métodos De Síntese de PNCs

Até o momento, inúmeras contribuições se concentraram nos métodos de síntese de nanocristais de perovskitas. É ideal que esses nanocristais apresentem tamanho controlado e distribuição uniforme de tamanho para rigoroso controle do comprimento de onda de emissão. O alto grau de cristalinidade e a passivação de superfície são essenciais para eliminar armadilhas de superfície e evitar supressão da fluorescência. Assim, através do controle da razão dos precursores, temperatura de reação e quantidade de ligantes, é possível obter PNCs de perovskitas com tamanhos de nanocristais ajustáveis, morfologias e boas propriedades ópticas.

Os nanocristais de perovskitas tem boa dissolução em solventes polares decorrentes da sua natureza iônica. Kovalenko, *et.al.*, relata um método econômico de fabricação de nanocristais coloidais de perovskitas, em meio orgânico, a partir da metodologia de síntese por injeção a quente, no qual os PNCs totalmente inorgânicos apresentaram um elevado valor de rendimento quântico e espectros de emissão sintonizáveis na faixa de 400 a 700 nm. Os nanocristais $CsPbX_3$ exibiram propriedades ópticas aprimoradas e durabilidade química, o que os tornou fascinantes para aplicações optoeletrônicas.

A síntese monodispersa em fase de solução de nanocristais inorgânicos de $CsPbX_3$ (X= Br, I, Cl ou iodetos mistos) aproveita a natureza iônica de ligação química nesses compostos. A precipitação controlada de Cs^+, Pb^{2+} e halogenetos X^- é obtida pela reação do oleato de césio com um haleto de chumbo (II) em um solvente de alto ponto de ebulição. Na reação, o octadeceno tem como função solubilizar os precursores, enquanto o ácido oleico e oleilamina permitem a dispersão coloidal dos nanocristais. Como seria de se esperar para esse tipo de reação coloidal, a nucleação e a cinética de crescimento são muito rápidas.

Os PNCs de $CsPbX_3$ são preparados pela injeção a quente de oleato de césio em uma solução de octadeceno contendo PbX_2, ácido oleico e oleilamina. Imediatamente após a injeção, observa-se a formação dos nanocristais devido a mudança de cor da solução. No intuito de obter mais informações sobre a complexa mistura de reação e, portanto, a natureza dos possíveis ligantes, torna-se interessante considerar o mecanismo de reação subjacente. Formalmente pode-se escrever a reação de formação da perovskita como:

$$2\ Cs(OOCR) + 3\ PbX_2 \rightarrow 2\ CsPbX_3 + Pb(OOCR)_2 \qquad OOCR = \text{oleato} \quad (1)$$

O oleato de chumbo é um subproduto da síntese e o rendimento total do chumbo pode, portanto, nunca ser alcançado com esses reagentes. Porém, esta reação é realizada com excesso de PbX_2 e o oleato de césio é o reagente limitante. O conhecimento de que o oleato de chumbo é formado é considerada importante, pois sabe-se que ele irá atuar como ligante em direção a superfície dos PQs, como ocorre também na síntese de PbS.[41]

A reação 1 dita a reação geral da síntese, porém o octadeceno, a oleilamina e o ácido oleico sozinhos não são suficientes para dissolver o PbX_2. Somente com a adição simultânea é possível para dissolução completa do halogeneto de chumbo.[28] Isso sugere que há uma troca de ânions entre o halogeneto de chumbo e o ácido oleico, auxiliado pelo halogeneto de oleilamônio (oleilamina se liga ao HX), conforme a reação 2:

$$PbX_2 + xHOOCR + xRNH_2 \rightarrow PbX_{(2-x)}(OOCR)_X + xRNH_3X \qquad (2)$$

Cátions e ânions se organizam para formar núcleos cristalinos estequiométricos de $CsPbX_3$. Ao final, a síntese compreende provavelmente além dos nanocristais de $CsPbX_3$, oleato de chumbo, halogeneto de oleilamônio, ácido oleico e oleilamina, que são todas espécies de ligantes de superfície que se ligam cooperativamente à superfície dos nanocristais como pares de íons altamente dinâmicos.[42,43]

Outra metodologia desenvolvida por Xiaoming Li, *et.al.*,[44] relata a síntese desses nanocristais em temperatura ambiente, projetada de acordo com a recristalização supersaturada, livre de gás inerte e operação de injeção a quente. A recristalização supersaturada acontece quando o estado de não equilíbrio de um sistema restritamente solúvel é ativado por agitação ou presença de impureza, no qual os íons supersaturados precipitam na forma de cristal. Tais reações espontâneas de precipitação e cristalização não cessam até que o sistema atinja novamente um estado de equilíbrio.[44]

Esse mecanismo foi aplicado para sintetizar nanopartículas orgânicas.[20,22] E dessa forma, na presença de ligantes, o processo de recristalização supersaturada foi adequado para a síntese de nanocristais de perovskitas com controles de tamanho e diferentes composições, especialmente ao considerar os recursos de cristal iônico das perovskitas de halogeneto de

chumbo. A síntese pode ser descrita como transferência de íons inorgânicos, no qual a obtenção de um estado supersaturado, é alcançado usando a transferência dos cristais de um solvente polar para um solvente apolar.[44]

Inicialmente, é adicionado em um béquer os sais CsX e PbX_2 (X = Br, I, Cl ou sua mistura) que são fontes de íons, dissolvidos em dimetilformamida (DMF) ou dimetilsulfóxido (DMSO), enquanto oleilamina e ácido oleico são utilizados como ligantes de superfície. Um fato relatado pelos autores foi de que as concentrações dos íons são menores que suas solubilidades em DMF, assim, eles podem ser bem dissolvidos sem cristalização. Posteriormente, a solução é adicionada em tolueno, solvente apolar, no qual sua solubilidade é menor que 10^{-7} g/mL. Apesar da diferença de solubilidade dos sais, DMF e tolueno são miscíveis, e ao adicionar algumas gotas do precursor, sob agitação em tolueno, há formação de um estado supersaturado que induz a supersaturação, de acordo com a reação 3:

$$Cs^{+} + Pb^{2+} + 3X^{-} \rightarrow CsPbX_3 \qquad (3)$$

Assim, fica relatado pelos autores, um método simples em temperatura ambiente para a síntese de nanocristais de perovskitas altamente emissivos. Emissões que cobrem toda a região do visível e são obtidas através do controle da composição e tamanho das partículas. Os nanocristais também obtiveram elevados valores de rendimento quântico e alta estabilidade quando comparados com o método de injeção a quente.[44]

1.3.4 Propriedades Eletrônicas e Estruturais dos PNCs

Podemos considerar a classe dos PNCs como um caso especial e isoestrutural (mesma estrutura, composições diferentes) da perovskita $CaTiO_3$. Sua fórmula geral é ABX_3 e podem se diferenciar entre serem materiais híbridos baseados em haletos orgânico-inorgânicos, onde A é um cátion orgânico, B pode ser um íon metálico bivalente e X é um ânion, geralmente um haleto ou sistemas mistos de haletos. Podem ser também constituídas de materiais puramente inorgânicos, em que somente o cátion orgânico é substituído por cátions que apresentem raio iônico maior e mais eletropositivo que o cátion B. O cátion B, muitas das vezes Pb^{2+}, é tipicamente um íon metálico bivalente, podendo ser substituído por Sn^{2+}, Eu^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, etc.[45,46] A estabilidade térmica dos materiais híbridos é assunto de grande preocupação, que

acabou desencadeando estudos da nova classe dos materiais das perovskitas puramente inorgânicas, por isso o fato da substituição da parte orgânica na maioria das vezes pelo íon Cs^+.[47]

A perovskita é uma estrutura que pode acomodar muitos íons metálicos da tabela periódica com um número significativo de ânions. Uma estrutura perovskita ideal tem estrutura cristalina cúbica, que é composta por uma estrutura tridimensional do octaedro BX_6. O cátion A se localiza nos vértices da célula unitária; o cátion B, geralmente menor, está localizado no centro da estrutura, o ânion X está em cada face, conforme apresentado na Figura 4a:

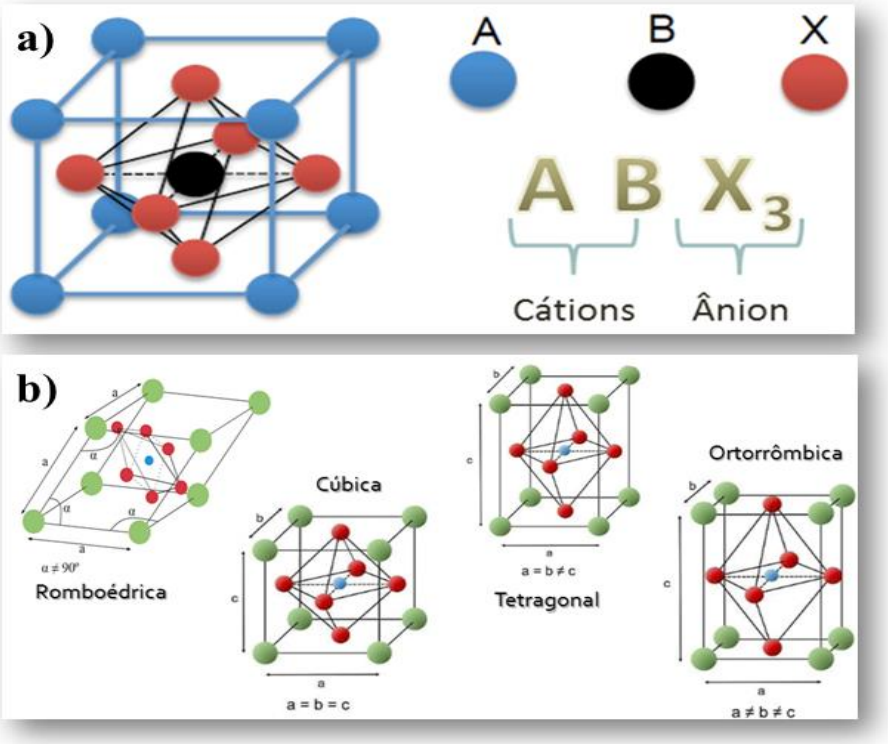


Figura 4: (a) Imagem representativa da perovskita composta por uma estrutura tridimensional do octaedro BX_6; (b) Distorções do octaedro BX_6 da perovskita e as possíveis estruturas cristalinas para a fórmula geral da perovskita ABX_3.[48]

Na maioria das vezes, a perovskita é ilustrada como uma estrutura cúbica ideal. Porém, ela pode apresentar leve distorção, a qual faz sua simetria variar. Assim, a estabilidade

cristalográfica da perovskita e sua estrutura são dependentes de um fator de tolerância, proposto por Goldschmidt para medir o desvio da idealidade da estrutura cúbica.[49] Goldschmidt[49] propôs um fator de tolerância (t) para medir o desvio da idealidade da estrutura cúbica das perovskitas, t é um número adimensional que é calculado a partir da razão entre os raios iônicos, conforme Equação 5:

$$\mathbf{t} = \frac{\boldsymbol{rA}+\boldsymbol{rX}}{\sqrt{\mathbf{2}}\,(\boldsymbol{rB}+\boldsymbol{rX})} \qquad \textbf{Eq. 5}$$

Em que *r*A, rB e rX são os raios iônicos de A, B, e X, respectivamente. Geometricamente, em uma estrutura de perovskita cúbica ideal, onde os átomos se tocam, esse fator é calculado a partir das distâncias interatômicas A-X e B-X, definidas respectivamente, segundo a equação 6:

$$(\boldsymbol{rA}+\boldsymbol{rX}) = \frac{\boldsymbol{a}}{\sqrt{\mathbf{2}}} \;\; \textbf{e} \;\; (\boldsymbol{rB}+\boldsymbol{rX}) = \frac{\boldsymbol{a}}{\mathbf{2}} \qquad \textbf{Eq. 6}$$

Em que a corresponde ao parâmetro de célula unitária cúbica. Assim, se o comprimento da ligação é mais ou menos a soma de dois raios iônicos, o valor t de uma perovskita ideal deve ser igual a 1,0. No entanto, como um fato experimental, Goldschmidt descobriu que, os valores t da maioria das perovskitas cúbicas estão na faixa de 0,8 a 1, e as perovskitas distorcidas ocorrem em uma faixa mais ampla de t, sendo: t maior que 1 hexagonal, 0,71 a 0,8 ortorrômbica ou romboédrica e abaixo de 0,71 tetragonal.

Não só o fator de tolerância, como o fator octaédrico (Fo) também é importante para entender a estrutura desses materiais, porque a inclinação do octaedro BX_6 também é responsável pelo poliformismo da perovskita.[50,51] O fator octaédrico é definido por $Fo = rB/rX$. O efeito geométrico que a inclinação do octaedro provoca é a mudança na distância A – X e o número de coordenação do sítio A, enquanto a coordenação do sítio B pouco muda. A Figura 3 (b) ilustra as possíveis estruturas cristalinas para a fórmula geral da perovskita ABX_3. A estrutura cúbica ideal pode se transformar em outra estrutura cristalina através da inclinação octaédrica BX_6, a partir das trocas de ânions ou cátions na estrutura, dessa forma, a diferença nos tamanhos dos raios iônicos provoca uma deformação na rede, que origina a variação na simetria.[51]

No caso dos pontos quânticos de perovskitas inorgânicos, com fórmula geral ABX_3, A e B são os cátions Cs^+ e Pb^{2+} e X é o ânion I^-, Br^-, Cl^-, a estrutura de halogeneto de metal está fortemente ligada, enquanto os cátions de sítio A estão previstos para estarem livres para girar à temperatura ambiente.[52,53] Para formar uma estrutura perovskita estável, os tamanhos relativos dos íons devem ser adequados e a temperatura de síntese é um fator crucial para gerar distorções na estrutura cristalina.[53]

Kovalenko, *et.al.*,[28] descreveram que $CsPbX_3$ são conhecidos por cristalizar em polimorfos cúbicos, ortorrômbicos e tetragonais. Com a fase cúbica sendo o estado de alta temperatura para todos os compostos. Curiosamente, verificaram que todos os nanocristais de $CsPbX_3$ se cristalizam na fase cúbica, o que pode ser atribuído ao efeito combinado da alta temperatura de síntese com a contribuição da energia de superfície.[28,54,55] Tom Gregorkiewicz, *et.al.*,[56] relataram que a síntese coloidal produz nanocristais de $CsPbX_3$ com estrutura de perovskita cúbica, cujo tamanho pode ser ajustado controlando a temperatura na qual a síntese é realizada. Também observaram que a síntese a uma temperatura mais alta leva a uma distribuição de tamanho maior dos nanocristais e provoca uma ocasional deformação na rede cristalina.[56]

As perovskitas existem em diferentes fases a diferentes temperaturas, uma vez que são sensíveis a temperatura. Muhammad Maqbool, *et.al.*,[57] concentraram seus estudos nas três fases diferentes (cúbica, tetragonal, ortorrômbica) e relataram que as perovskitas possuem estrutura cúbica em alta temperatura. Quando a temperatura é aumentada, ocorre uma distorção estrutural e se converte em fase tetragonal.[28,57] As propriedades estruturais tais como, constante de rede e módulo de volume da $CsPbX_3$ cúbica são obtidas a partir da otimização de volume de cada célula unitária de $CsPbX_3$.[57] As transições estruturais de ortorrômbica para tetragonal para cúbico é comum para muitas perovskitas, embora as temperaturas de transição destas fases variem em função da composição do nanocristal.[58]

Os estados eletrônicos de borda dos PNCs são principalmente formados a partir do octaedro $[PbX_6]^{4-}$, conforme demonstram estudos de cálculos teóricos.[59] Pesquisadores concluíram que o mínimo da banda de condução (BC) é derivado principalmente dos elétrons dos orbitais *p* dos átomos de chumbo (Pb-*p*). Os estados eletrônicos no máximo da banda de valência (BV) são predominantemente derivados dos orbitais *s* dos átomos de chumbo (Pb-*s*) e

dos orbitais *p* dos átomos de halogênio (X-*p*), conforme ilustrado na Figura 5a. O forte acoplamento entre os orbitais Pb-s e X-p resulta em uma pequena massa efetiva dos buracos. Quando o elemento halogêneo varia de iodo a cloro, o parâmetro de rede diminui, o que leva à uma maior sobreposição das funções de onda dos orbitais e, portanto, ao aumento do *bandgap*.[59,60]

Outra fase estável de perovskita é a Cs_4PbBr_6, que pode ocorrer em algumas condições de sínteses de PNCs. Nessa fase cristalina, os octaedros PbX_6^{4-} não apresentam compartilhamento de laterais (Figura 2b), assim os portadores de carga foto-excitados nesse tipo de material apresentam-se em um regime de forte confinamento quântico, superior ao ocorrido no $CsPbX_3$. Por essa razão, a fase Cs_4PbX_6 é também chamada de "Perovskita zero-dimensional – 0D", enquanto a fase $CsPbBr_3$ é conhecida como "Perovskita tridimensional – 3D".[60,61]

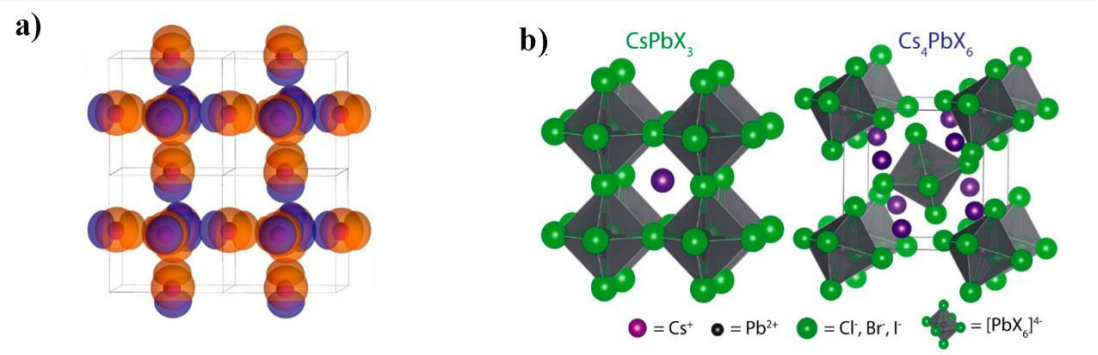


Figura 5: (a) Imagem ilustrativa da sobreposição dos orbitais p do ânion de halogênio e os orbitais s e p dos cátions de Pb^2; (b) Estruturas cristalinas das fases $CsPbX_3$ cúbica e Cs_4PbX_6 romboédrica.[61]

Diferentemente dos pontos quânticos II-VI convencionais (CdTe, CdS, etc.), defeitos pontuais em nanocristais de perovskita usualmente não levam a estados eletrônicos localizados entre a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV), que por sua vez poderiam atuar como armadilhas para portadores de carga (buracos e/ou elétrons), e por esse motivo são consideradas tolerantes à defeitos, conforme apresentado na Figura 6.[60] No entanto, a baixa estabilidade dos PNCs quando expostos ao oxigênio, irradiação contínua de luz e

água/solventes polares, permanece um obstáculo para aplicações práticas.[36,62] Várias tentativas vêm sendo realizadas no intuito de melhorar essa estabilidade dos PNCs.[63–66] Algumas mudanças nos protocolos sintéticos podem ser realizadas para aumentar a estabilidade e melhorar as propriedades foto-físicas dos PNCs, especialmente o controle da temperatura de síntese e a densidade de ligantes de superfície, que podem melhorar a via de recombinação radiativa, o que afeta diretamente o PLQY.[67]

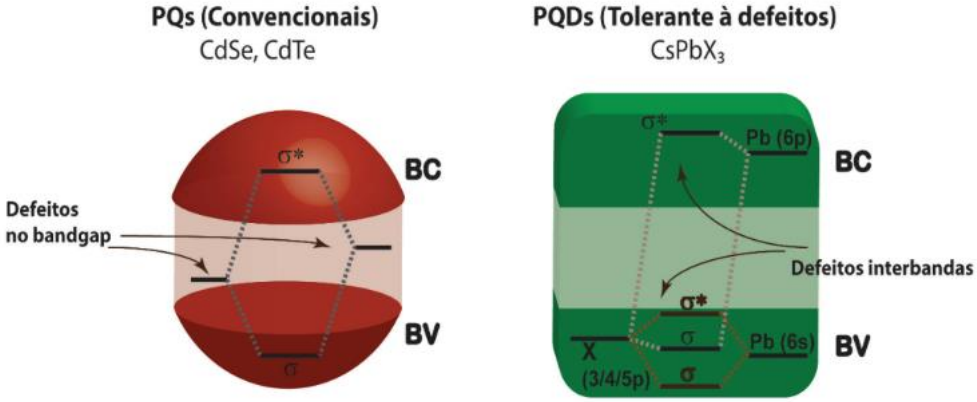


Figura 6: Representação esquemática do diagrama de energia de defeitos presentes na estrutura eletrônica dos diferentes pontos quânticos.

A maioria dos pesquisadores têm passivado eficientemente a superfície desses PNCs usando ligantes de longa cadeia carbônica, como o ácido oleico (OA) e a oleilamina (OAm). Esses ligantes podem facilmente controlar a morfologia dos PNCs e estabilizar a suspensão coloidal evitando a agregação.[68,69] No entanto, o excesso de ligantes de superfície de cadeia longa também pode atuar como uma barreira para a transferência de carga, limitando sua eficiência em aplicações práticas (LEDs/células solares).[35,70]

Song, et.al. demonstraram que a eficiência quântica externa (EQE) e o brilho de LEDs baseados em PNCs com ligantes de cadeia longa foram significativamente baixos (0,1% e 1000 $cd.m^{-2}$), apesar de seu alto PLQY em suspensão coloidal.[71] Considerando este problema, Jianhai Li *et al.* otimizaram a densidade desses mesmos ligantes nas superfícies dos PNCs e foram capazes de levar a uma melhoria de 50 vezes do EQE (6,27%), obtendo brilho de até 15.000 $cd.m^{-2}$.[72]

A aplicação desses PNCs em dispositivos fotovoltaicos (células solares), embora promissora, ainda é recente e menos estudada se comparada a filmes finos ou perovskitas bidimensionais (2D). No entanto, os PNCs oferecem a possibilidade da versátil síntese coloidal e processamento usando solventes industrialmente acessíveis, além de prevenir o crescimento de grãos normalmente formados na deposição de filmes finos, resultando em tensões de circuito aberto (V_{oc}) mais elevadas.[73] O controle da camada de ligantes de superfície, assim como no caso dos LEDs, é um fator importante para aplicações em dispositivos fotovoltaicos. Abhishek Swarnkar, *et al.*, mostraram em seu trabalho que o tratamento de filmes finos de PNCs $CsPbI_3$ com acetato de metila é capaz de remover o excesso de ligantes superficiais sem modificar suas propriedades optoeletrônicas e aumentar a eficiência de conversão em até 10%.[74]

Para melhorar a estabilidade desses PNCs, além dos estudos de controle de ligantes de superfície, muitas outras tentativas têm sido realizadas nos últimos anos, a maioria delas focadas na engenharia de superfície, por exemplo pelo recobrimento de PNCs com diferentes materiais, levando a sistemas do tipo caroço-casca (*core-shell*).[63–66] Recentemente, o material mais utilizado como *shell* é a fase 0D Cs_4PbBr_6, uma outra fase derivada da perovskita 3D $CsPbBr_3$, conforme mencionado anteriormente.

Essa fase 0D é relatada em vários trabalhos como uma promissora agente passivadora *in-situ* para NCs de $CsPbBr_3$.[75–77] Uma vez que a rede cristalina de Cs_4PbBr_6 coincide com a fase cúbica $CsPbBr_3$ em pelo menos uma das direções cristalográficas, é possível promover o crescimento de uma fina camada (*shell*) de fase 0D passivando o *core* de nanocristal 3D.[78,79] A luminescência intrínseca da fase 0D ainda está em discussão na literatura. Alguns autores acreditam que nanocristais de Cs_4PbBr_6 apresentam luminescência na região do visível devido à recombinação radiativa por defeitos cristalográficos,[80,81] enquanto a grande maioria concorda em que a luminescência apresentada pelos NCs 0D, na verdade, são advindas de pequenos núcleos de $CsPbBr_3$ que podem se formar no interior das estruturas 0D.[61,82] Porém, o que já foi bem estabelecido é que o *shell* 0D pode atuar como uma camada eficiente de passivação de superfície em torno dos centros luminescentes 3D, aumentando significativamente seu PLQY e, além disso, conferindo estabilidade química.[61,83]

Conforme apresentado anteriormente, as propriedades ópticas dos PNCs são facilmente ajustáveis por sua composição de haletos (Cl, Br e I), porém suas dimensões também são

capazes de controlar suas propriedades de emissão e absorção de luz, devido ao fenômeno de confinamento quântico. Esse confinamento é mais pronunciado em nanoplacas 2D (NPLs, do ingês *nanoplatelets*) e nanocubos 0D, que podem ter suas propriedades ópticas ajustadas por sua espessura e tamanho, respectivamente, sendo que os elétrons estão confinados em 1 e 3 dimensões, respectivamente.[84,85] O 3D, 2D e 0D referem-se ao livre movimento dos elétrons em 3, 2 e 0 dimensões, respectivamente, ou seja, os elétrons estão confinados em 0, 1 e 3 dimensões, respectivamente. Essas dimensionalidades estão ilustradas na figura abaixo:

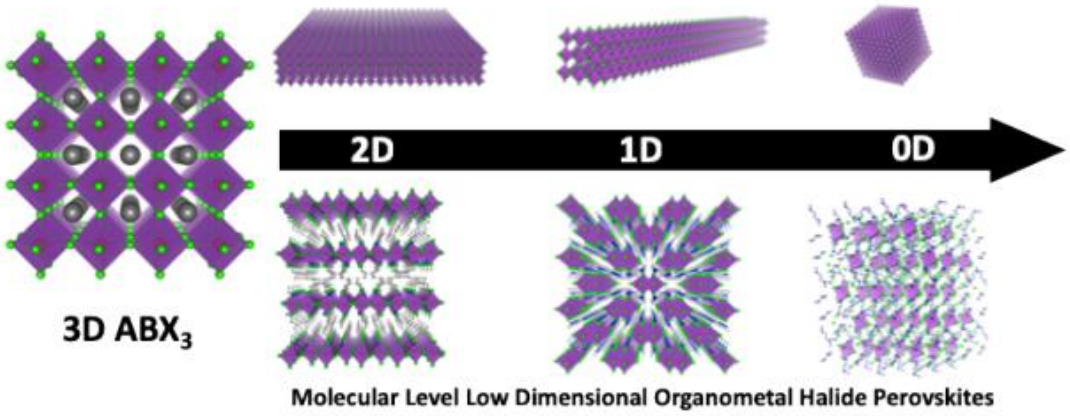


Figura 7: Dimensionalidades das perovskitas (ABX_3) e materiais relacionados, em nível morfológico e molecular.[86]

A dimensionalidade dos NCs define o efeito de confinamento quântico bem como a energia de ligação do éxciton. As formas de PNCs mais comuns relatadas na literatura são os QDs (ou nanocubos 0D), mas seu tamanho também pode ser reduzido em uma ou mais dimensões para fornecer NPls 2D ou nanofios 1D (NWs, do inglês *nanowires*).[14,87–89] Por exemplo, nanocubos 3D não exibem confinamento quântico forte em três dimensões e mostram propriedades ópticas semelhantes à fase *bulk*. Por outro lado, os nanocubos 0D exibem confinamento quântico 3D, enquanto os NPls 2D exibem confinamento quântico 1D. Outra característica importante dos PNCs é que eles exibem maior estabilidade em comparação com as perovskitas de filme fino *bulk* devido à sua passivação de superfície por ligantes. Isso abriu

portas para a produção de células solares (e outros dispositivos) de perovskita relativamente estáveis.[87–89]

PNCs de dimensionalidades reduzidas (0, 1 e 2D) oferecem alternativas eficientes para as perovskitas 3D, uma vez que apresentam elevadas energias de ligação do éxciton, além da maior capacidade de absorção óptica.[90,91]

A energia de ligação do éxciton nesse caso aumenta, devido à uma combinação entre confinamento quântico e confinamento dielétrico. O primeiro efeito ocorre conforme descrito na seção anterior, de maneira similar aos PQs convencionais, quando uma das dimensões do material se aproxima (regime de confinamento fraco) ou é menor que (regime de confinamento forte) o raio de Bohr do éxciton no *bulk*.[16] No entanto, apenas o confinamento quântico não justifica a ordem de grandeza no aumento na energia de ligação entre os NCs e suas contrapartes *bulk*.[91] Há então contribuição do efeito do confinamento dielétrico no aumento da energia de ligação do éxciton como já foi relatado na literatura para os PNCs.[92–94] Esse efeito de confinamento surge quando a camada fotoativa é intercalada entre duas camadas que apresentam constante dielétrica significativamente distintas, o que reduz a blindagem. Para os PNCs, a rede inorgânica $CsPbBr_3$ possui constante dielétrica mais elevada ($\varepsilon \approx 6$) do que a camada de ligantes de superfície ($\varepsilon \approx 2$).[14] Assim, diminuindo-se o tamanho dos PNCs, tanto o confinamento quântico, quanto o dielétrico, são aumentados, o que resulta no fato de que NPls (2D) ou NWs (1D) exibem energias de ligação de éxciton mais elevadas do que os habituais PNCs fracamente confinados (3D).[14,92,95] O aumento nas energias de ligação de éxcitons induzem taxas de recombinação radiativa mais rápidas e maiores rendimentos quânticos de fotoluminescência (PLQY), fazendo desses nanomateriais fortes candidatos para aplicações em dispositivos emissores de luz,[14] tais como diodos emissores de luz (LEDs) e lasers.[86,96–98]

1.4 Técnicas eletroquímicas

1.4.1 Introdução

A eletroquímica é o ramo da Química que busca relacionar os efeitos elétricos e químicos. Grande parte deste assunto trata do estudo das mudanças químicas causadas pela passagem de corrente elétrica e a produção de energia elétrica por reações químicas. O campo da eletroquímica abrange uma enorme variedade aplicações tais como: eletroforese, estudos de corrosão, dispositivos (displays eletrocrômicos, sensores eletroanalíticos, baterias, células de combustível, células solares) e tecnologias de produção (galvanoplastia de metais e a produção em grande escala de alumínio e cloro).[99]

Os cientistas utilizam da eletroquímica em vários aspectos: podem estar interessados em obter dados termodinâmicos sobre uma reação; ou podem querer gerar um intermediário instável, como um íon radical, e estudar sua taxa de decaimento ou suas propriedades espectroscópicas; ou por exemplo, podem procurar detectar e quantificar traços de íons metálicos ou espécies orgânicas (como fármacos, por exemplo) em soluções. Há também investigações nas quais as propriedades eletroquímicas dos próprios sistemas são de interesse primário, por exemplo, no projeto de uma nova fonte de energia (geração de hidrogênio, ou células solares) ou na eletrossíntese de algum produto. Assim, muitos métodos eletroquímicos foram desenvolvidos, porém sua aplicação requer a compreensão dos princípios fundamentais das reações dos eletrodos e das propriedades elétricas das interfaces eletrodo-solução (E/S). [99]

1.4.2 Reações eletroquímicas e a interface eletrodo-solução (E/S)

A configuração mais utilizada na execução de experimentos eletroquímicos dinâmicos envolve o uso de três eletrodos: o eletrodo de trabalho (WE), um eletrodo auxiliar ou contraeletrodo (CE) e um eletrodo de referência (RE), todos conectados a um potenciostato que permite o ajuste da diferença de potencial entre o eletrodo de referência e o de trabalho. Assim, a corrente que flui através do eletrodo de referência é minimizada, evitando a polarização do RE, mantendo o potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e de referência constante. A Figura 8 apresenta o esquema eletrônico referente ao sistema e três eletrodos:

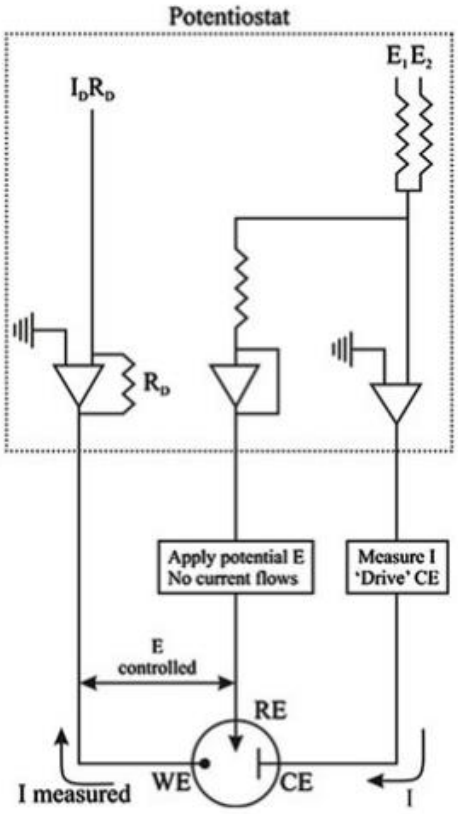


Figura 8: Esquema eletrônico simples equivalente à célula eletroquímica de três eletrodos.[100]

De um modo geral, a célula de três eletrodos apresenta as seguintes vantagens: (i) é mais adequada para soluções diluídas; (ii) pode ser usada para soluções de alta resistência (solventes orgânicos, mistura água mais solvente orgânico) e (iii) pode ser usada com eletrólitos de suporte mais diluídos.[101]

O eletrodo de referência (RE) deve possuir um potencial de equilíbrio estável, sendo assim usado como ponto de referência contra o qual o potencial dos outros eletrodos deve ser ajustado ou medido na célula eletroquímica. O potencial aplicado é, portanto, normalmente relatado como "vs" uma referência específica. Os RE's mais comuns utilizados em meio aquoso são o eletrodo de calomelano saturado (SCE, do inglês *Saturated Calomelan Electrode*), eletrodo padrão de hidrogênio (SHE, do inglês *Standard Hydrogen Electrode*) e o eletrodo Ag/AgCl. [102] Em solventes não-aquosos, eletrodos de referência baseados no par Ag/Ag^+ são

comumente empregados, consistindo em um fio de prata em uma solução contendo um sal de Ag^+, tipicamente $AgNO_3$, ou simplesmente um fio de prata recoberto por uma fina camada de AgCl, comumente chamado de eletrodo de quase-referência (QRE).[103] O potencial dos eletrodos de referência baseados em Ag/Ag+ pode variar entre os experimentos devido à flutuações na concentração de íons prata, eletrólitos ou solventes usados. Para contornar esses problemas, os potenciais de redução devem ser sempre referenciados a um composto padrão de referência com um potencial padrão (E^0) conhecido. O ferroceno é comumente incluído em todas as medições como um padrão interno, e os pesquisadores são encorajados a referenciar os potenciais relatados *versus* o par redox Fc^+/Fc. [99,102]

O contraeletrodo possui a finalidade de completar o circuito elétrico, sendo a corrente elétrica no sistema registrada à medida que os elétrons fluem entre WE e CE. Ao estudar uma reação de redução no WE, ocorre uma oxidação no CE, assim o CE deve ser escolhido para ser o mais inerte possível (geralmente um fio ou disco de platina) e deve possuir área de superfície significativamente maior que a área de superfície de WE, de maneira que a cinética de reação que ocorre em CE não iniba àquelas ocorrendo no WE. [100,102]

O eletrodo de trabalho é onde ocorrem todos os processos redox de interesse. Um potenciostato é usado para controlar o potencial aplicado no WE em função do potencial de equilíbrio do RE. O WE geralmente é feito de material inerte na faixa de potencial de interesse na análise, sendo os eletrodos de platina (Pt), ouro (Au) e de carbono vítreo (GCE, do inglês *Glass Carbon Electrode*) os mais empregados. O tipo de WE pode ser variado de experimento para experimento para fornecer diferentes janelas de potencial ou para reduzir/promover a adsorção superficial das espécies de interesse.[102]

Consideremos o seguinte processo eletroquímico genérico:

$$O(aq) + ne^-(m) \rightarrow R^{n-}(aq)$$

Se nos preocuparmos apenas com o eletrodo de trabalho, uma vez que é onde ocorrem todos os processos significativamente mensuráveis, uma visão geral da reação na interface E/S é apresentada na figura abaixo.

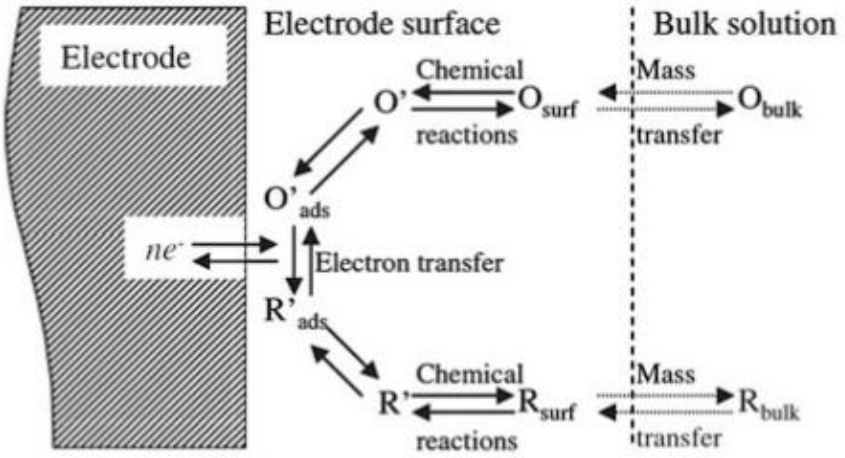


Figura 9: A via geral da reação eletroquímica.[100]

Nota-se que a corrente observada é dependente do transporte de massa que geralmente ocorre em série com outros processos, como por exemplo reações químicas, processos de adsorção/dessorção, e a constante de velocidade heterogênea da transferência eletrônica.

Inicialmente a espécie química (no caso, O) se difunde do *bulk* da solução para a interface com o eletrodo, processo denominado transporte de massa. Em seguida aplica-se um potencial diferente de E_e, essa diferença de potencial induz a troca de elétrons entre a superfície do eletrodo e a espécie em solução. O processo de transferência de elétrons entre o eletrodo WE e a espécie O(aq) ocorre via tunelamento quântico à uma distância de cerca de 10-20 Å, pois a taxa de tunelamento decai significativamente com a distância entre WE e O, uma vez que requer sobreposição das funções de onda que descrevem o elétron na superfície do eletrodo e as espécies eletroativas (no caso, a espécie O). [100]

A corrente elétrica limitante (i_l) que flui durante o processo é dada por:

$$\boldsymbol{i_l = nFAm_0C_0^*} \quad \textbf{Eq. 7}$$

Onde n é o número de elétrons (por molécula) envolvidos no processo eletroquímico, F é a constante de Faraday, A é a área do eletrodo, m_0 é o coeficiente de transferência de massa e C_0^* é a concentração da espécie O no bulk da solução. Essa é a corrente elétrica fluindo no sistema quando o processo no eletrodo está ocorrendo na taxa máxima possível para um

determinado conjunto de condições de transferência de massa, uma vez que o O está sendo reduzido a R tão rápido quanto pode ser aproximado à superfície do eletrodo por difusão.[99,100]

O eletrodo de trabalho é imerso em uma solução geralmente contendo as espécies eletroativas sob investigação e um sal eletrolítico de suporte para torná-la eletricamente condutora, bem como para controlar as condições de reação e eliminar a corrente de migração que flui em sua ausência. Para tal, é usado em concentrações entre 0,05 e 1 $mol.L^{-1}$, que são muito maiores do que a de espécies eletroativas (geralmente 10^{-5} a 10^{-2} $mol.L^{-1}$). O eletrólito de suporte às vezes também tem grande influência na reação do eletrodo, alterando a janela de potencial da solução, a estrutura da dupla camada ou reagindo com as espécies eletroativas (por exemplo, formação de complexos com íons metálicos) devendo, portanto, ser escolhido com cautela para cada sistema analítico.[103] Os sais de amônio tornaram-se o eletrólito de escolha para experimentos eletroquímicos inorgânicos realizados em solventes orgânicos, sendo os baseados em tetrabutilamônio ($^{+}NBu_4$) os mais utilizados em diclorometano ou acetonitrila. A escolha do ânion é menos padronizada, pois tendem a ser mais reativos com os analitos, sendo os mais comumente empregados: $[B(C_6F_5)_4]^{-}$, $[B(C_6H_5)_4]^{-}$,$[PF_6]^{-}$,$[BF_4]^{-}$ e $[ClO_4]^{-}$.[102] Quanto mais coordenante o ânion, maior a probabilidade de haver interações indesejadas com o cátion, o solvente ou o analito. É relatado que para estudos envolvendo nanocristais de perovskitas, o eletrólito mais utilizado é o sal $[NBu_4][PF_6]$ em diclorometano ou acetonitrila, devido a sua estabilidade, natureza não coordenante, facilidade de purificação e boa solubilidade.[104,105]

A Figura 10 mostra uma representação esquemática da composição da fase de solução próxima à superfície do WE:

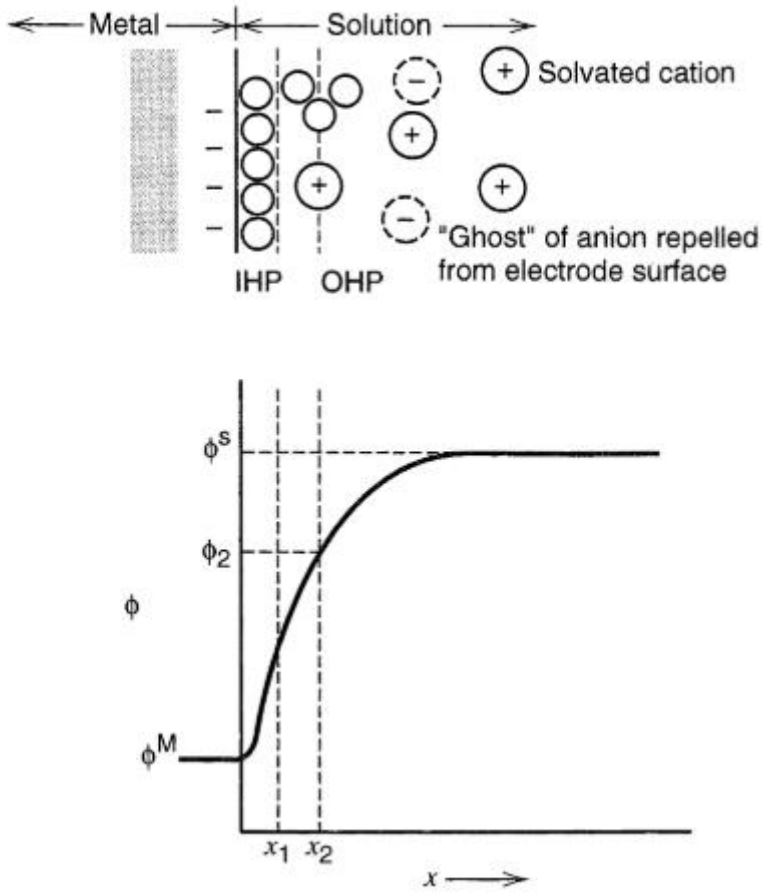


Figura 10: Perfil de potencial na região de dupla camada elétrica.[99]

É possível observar a camada compacta (também chamada de "camada de Helmholtz"), que se localiza mais próxima à superfície do eletrodo e, por isso, tem o potencial variando linearmente com a distância (~1Å). Também observamos a camada difusa (~1 nm), conhecida como camada "Gouy-Chapman", na qual o potencial varia exponencialmente com a distância, bem como os planos interno e externo de Helmholtz (IHP e OHP, respectivamente) onde ânions adsorvidos e cátions solvatados podem residir.[99,100]

A aplicação de um potencial ou tensão, V = Joule/Coulombs, é tal que a tensão seja simplesmente a energia (em Joules) necessária para movimento da carga (em Coulomb). O WE, conforme mencionado anteriormente, é um condutor elétrico, tipicamente platina, ouro, mercúrio ou carbono vítreo. A estrutura eletrônica de um metal envolve bandas de condução eletrônica nas quais os elétrons são livres para se mover por todo o metal. Os níveis de energia nessas bandas formam um contínuo de níveis, que são preenchidos até um máximo de energia (nível de Fermi). Esse nível pode ser alterado fornecendo energia elétrica na forma de aplicação de potencial ao WE, conforme apresentado na figura a seguir:[100,106]

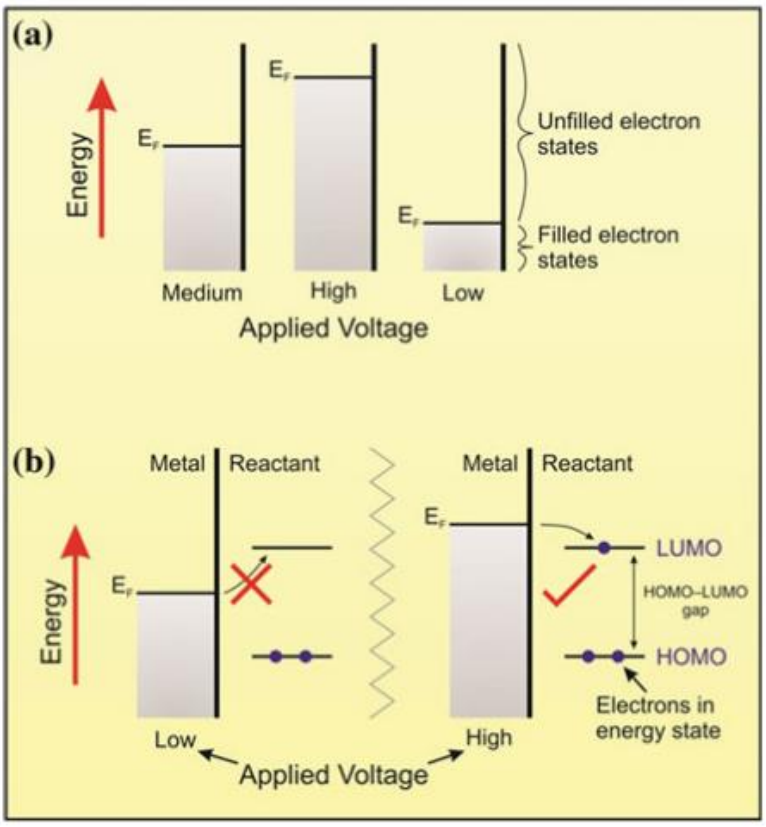


Figura 11: (a) Diagrama da modulação do nível de Fermi do eletrodo em função da aplicação de potencial e (b) esquema de transferência eletrônica heterogênea.[100]

A Figura 11a ilustra a modulação do nível de Fermi do WE pela aplicação do potencial. Ao conduzir o WE para potenciais mais negativos, a energia dos elétrons aumenta até que

possam atingir um nível alto o suficiente para que haja a transferência de carga para estados eletrônicos vazios (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) nas espécies presentes no eletrólito (no caso, a espécie O). Assim, ocorre um fluxo de elétrons do eletrodo para a espécie (uma corrente de redução) (Figura 11b). Da mesma forma, a energia dos elétrons pode ser diminuída pela aplicação de potencial mais positivo, e em algum ponto os elétrons ocupando o estado eletrônico ocupado (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) da molécula serão transferidos para o eletrodo (ocasionando uma corrente de oxidação). Os potenciais críticos nos quais esses processos ocorrem estão relacionados aos potenciais padrão, E°, para as substâncias químicas presentes no sistema.[99] Como a transferência eletrônica é realizada, nesse caso, entre uma espécie aquosa e uma superfície eletródica (duas fases diferentes), convenciona-se o termo transferência eletrônica heterogênea, diferenciando-a da homogênea, onde há a transferência de elétrons entre a mesma fase (entre moléculas em solução, por exemplo).

A força motriz (força direcionadora ou *driven force*) para essa reação eletroquímica (transferência heterogênea) é proporcional à diferença energética entre o nível de Fermi do eletrodo e o HOMO/LUMO (para redução/oxidação) da molécula em solução. Em sua essência, o poder da eletroquímica reside na simplicidade com que a força motriz de uma reação eletroquímica pode ser controlada e na facilidade com que os parâmetros cinéticos podem ser medidos.[102]

Quando traçamos uma curva da corrente em função do potencial, obtém-se uma curva corrente-potencial (i vs. E). Tais curvas podem ser bastante informativas sobre a natureza das espécies em solução, das superfícies dos eletrodos e também das reações que acontecem nas interfaces.[99] Serão apresentados a seguir dois métodos eletroquímicos dinâmicos que foram empregados nesse trabalho: a voltametria cíclica (CV) e de pulso diferencial (DPV).

1.4.3 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é a técnica mais amplamente utilizada para adquirir informações qualitativas sobre reações eletroquímicas. Essa técnica oferece a identificação rápida de potenciais redox distintivos das espécies eletroativas sob investigação, fornecendo informações consideráveis sobre a termodinâmica de um processo redox, cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e análise de reações eletroquímicas acopladas ou processos de adsorção.[100] A voltametria cíclica consiste basicamente em realizar uma varredura de potencial do WE usando uma forma de onda triangular como a apresentada abaixo:

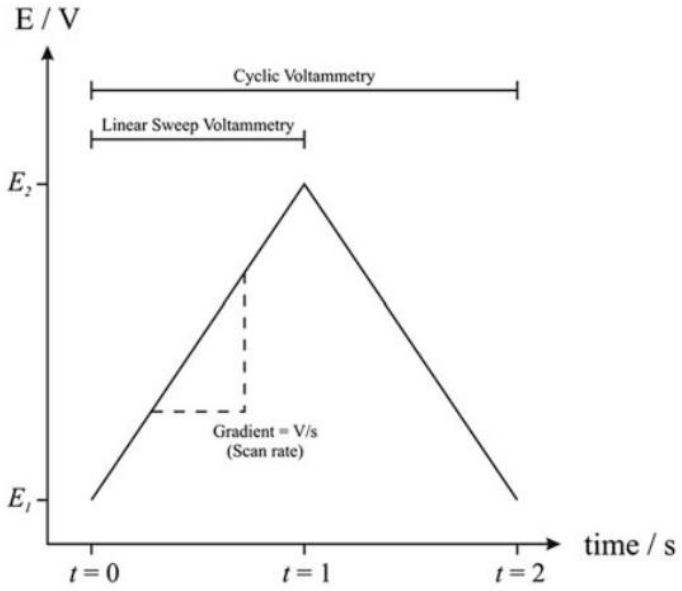


Figura 12: Perfil de potencial em função do tempo utilizado na CV. [100]

É realizada uma varredura de potencial de E_1 para E_2, onde a taxa na qual isso ocorre é a taxa ou velocidade de varredura (ν) que possui unidades de $V.s^{-1}$. Se o potencial for interrompido nessa etapa, temos uma curva de voltametria linear. Se a varredura retornar ao ponto E_1, um ciclo de potencial completo, isso é conhecido como voltametria cíclica. Durante a varredura de potencial, o potenciostato mede, em tempo real, a corrente resultante que surge

através do potencial aplicado. O gráfico de corrente versus potencial é denominado um 'voltamograma cíclico', CV.[100] Na varredura direta, o potencial é varrido negativamente no sentido E1→E2, sendo referido como traço ou varredura catódica, enquanto no sentido oposto, onde o potencial é varrido positivamente no sentido contrário, nos referimos como traço ou varredura anódica.[102]

Nos experimentos de CV, a taxa de varredura de tensão pode variar em uma ampla faixa, atingindo a taxa de varredura mais alta de 10^6 $V.s^{-1}$. Assim, o método CV é aplicável para estudar processos de eletrodos, mesmo quando os produtos ou intermediários têm tempo de vida muito curta (<10 μs).[103] A figura abaixo mostra uma curva CV típica quando o potencial é varrido conforme apresentado anteriormente:

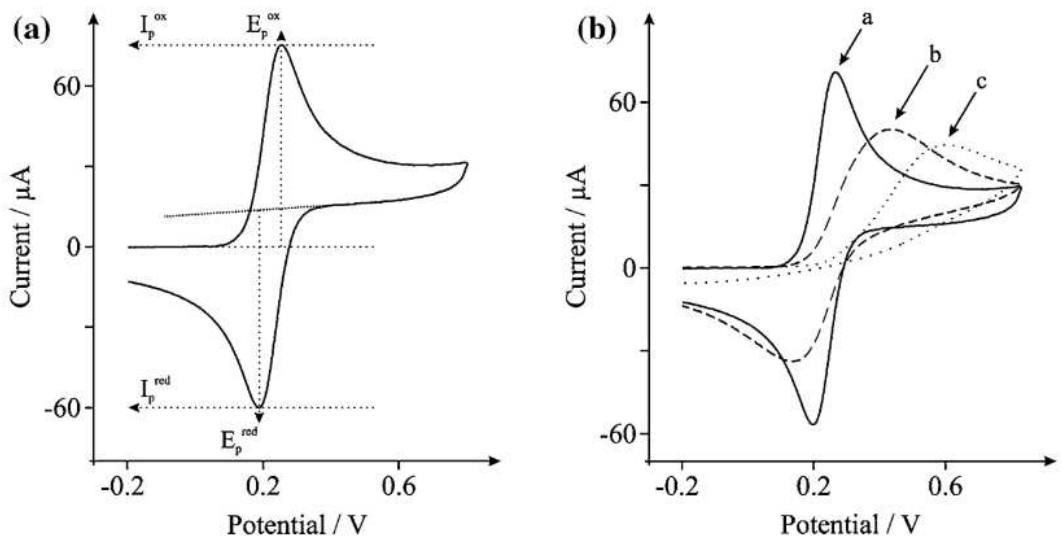


Figura 13: (a) Voltamograma cíclico genérico; (b) Voltamogramas cíclicos para transferência de elétrons reversível (a), quase-reversível (b) e irreversível (c).[100]

Na Figura 13a, observamos as principais características rotineiramente monitoradas e relatadas em experimentos CV. Nesse caso, há a presença de dois picos: um na região positiva e outro na região negativa do eixo y (corrente). O primeiro, refere-se ao processo de oxidação da espécie eletroativa, atingindo o máximo de eficiência de transferência eletrônica no potencial E_p^{ox} com uma corrente I_p^{ox}. Como estamos, nesse caso, na varredura anódica, denominamos

esses valores de potencial de pico anódico e corrente de pico anódico, respectivamente. No caso do pico de corrente negativa, temos E_p^{red} e I_p^{red}, convencionados potencial e corrente de pico catódico, respectivamente.[100]

O potencial formal ou, mais comumente chamado, potencial de meia-onda, pode ser encontrado como a média aritmética entre os dois picos que compõem o voltamograma:

$$E_f^0 = E_{1/2} = \frac{E_p^{ox} + E_p^{red}}{2} \qquad \textbf{Eq. 8}$$

Se o processo de redução é química e eletroquimicamente reversível, a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico, chamada separação pico-a-pico (ΔE_p), é de 57 mV a 25°C (2,22 RT/F), e o FWHM do pico é de 59 mV. Essa reversibilidade química é usada para indicar se o analito é estável após a redução e pode ser reoxidado posteriormente.[102] No limite 'reversível' a cinética do eletrodo é tão 'rápida' (em relação à taxa de transporte de massa) que o equilíbrio é alcançado na superfície do eletrodo ao longo do voltamograma com concentrações das espécies químicas na superfície do eletrodo governadas pela equação de Nernst:[100]

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{(Red)} = E^0 + 2,3026 \frac{RT}{nF} \log_{10} \frac{(Ox)}{(Red)} \qquad \textbf{Eq. 9}$$

Essa equação relaciona o potencial de uma célula eletroquímica (E) ao potencial padrão de uma espécie (E^0) e as atividades relativas das espécies oxidadas (Ox) e reduzidas (Red) no sistema em equilíbrio. Na equação, F é a constante de Faraday, R é a constante universal dos gases, n é o número de elétrons envolvidos no processo e T é a temperatura.[102]

Nesse caso, onde temos processos de transferências eletroquimicamente reversíveis envolvendo espécies redox sob regime de difusão, a corrente de pico é dada pela equação de Randles-Sevcik:[99]

$$\boldsymbol{i_p = 0,446nFAC^0\left(\frac{nF\upsilon D_o}{RT}\right)^{\frac{1}{2}}} \qquad \textbf{Eq. 10}$$

Notamos que a corrente de pico i_p (A) aumenta com a raiz quadrada da taxa de varredura υ (V s^{-1}), onde n é o número de elétrons transferido, A (cm^2) é a área de superfície do eletrodo, D_o (cm^2 s^{-1}) é o coeficiente de difusão do analito oxidado e C^0 (mol cm^{-3}) é a concentração do analito.[102] Portanto, um gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$ deve ser linear, passar pela origem e ter um gradiente (coeficiente angular) a partir do qual o coeficiente de difusão possa ser estimado. [100]

A forma do voltamograma se altera significativamente quando a taxa de transporte de massa supera a taxa de transferência de elétrons (Figura 13b). Quando o coeficiente de transferência de massa é comparável à constante da taxa de transferência de elétrons, o voltamograma é quase idêntico ao controlado por difusão (caso a). No entanto, quando o coeficiente de transferência de massa é aumentado, o voltamograma é alongado. Os picos se alargam e a separação dos picos aumenta porque é necessário um sobrepotencial maior para atingir a mesma taxa de transferência de elétrons (caso b). À medida que a taxa de transporte de massa aumenta, o pico reverso torna-se cada vez menos pronunciado, sendo que no limite de uma taxa de transferência de elétrons muito lenta, um caso conhecido como sistema irreversível, o pico reverso desaparece (caso c). [100] Na tabela 1 estão os critérios de diagnóstico usados para caracterizar um voltamograma cíclico de uma espécie redox em regime difusional como reversível ou irreversível: [107]

Tabela 1: Critérios para classificação de reversibilidade em experimentos CV.

Reversível	**Irreversível**
$I_p \propto v^{1/2}$	$I_p \propto v^{1/2}$
E_p independe de ν	E_p desloca-se com o aumento de ν
$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n} mV \quad (298K)$	Ausência de pico reverso
$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1$	

1.4.4 Voltametria de Pulso Diferencial

. Conforme introduzido acima, a voltametria cíclica é baseada em aplicar uma varredura de potencial, onde a resposta é um pulso de corrente que decai com o tempo à medida que as espécies eletroativas próximas à superfície do eletrodo são consumidas. Deste processo resulta uma corrente, que denominamos faradaica (I_F), que é sobreposta com uma contribuição de corrente capacitiva (I_C) devido ao acúmulo de cargas (carregamento) da dupla camada elétrica. Assim, a corrente do sistema é a soma da corrente capacitiva e faradaica: $I = I_F + I_C$. A corrente faradaica decai significativamente mais rápido após a aplicação do potencial, normalmente na escala de 10^{-6} s, conforme apresentado na Figura 14: [100]

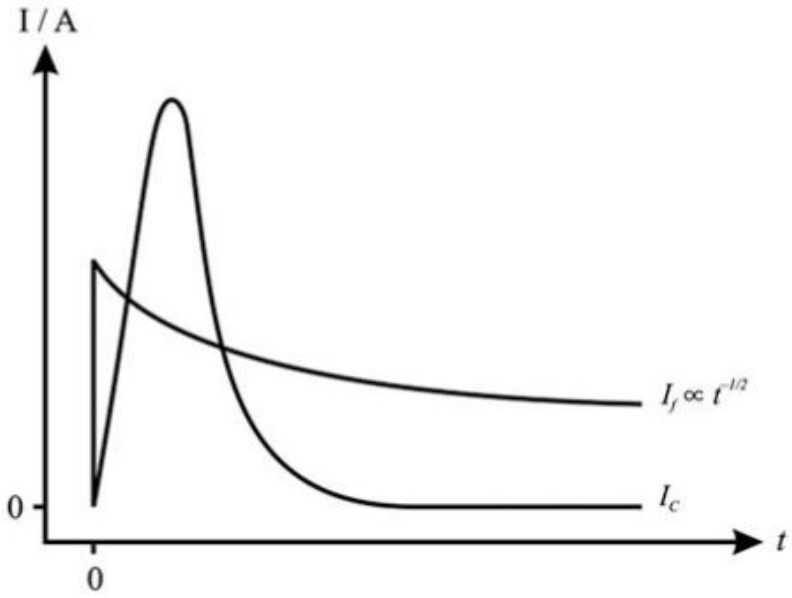


Figura 14: Decaimento das correntes capacitiva e faradaica após a aplicação de um degrau de potencial. [100]

Em técnicas de pulso, como o caso da técnica de pulso diferencial, a contribuição capacitiva é eliminada via subtração. Na prática, é medida a diferença entre os dois valores de corrente: imediatamente antes do final do pulso e imediatamente antes de sua aplicação. A Figura 15 apresenta a forma de onda de pulso utilizada em experimentos DPV. [100]

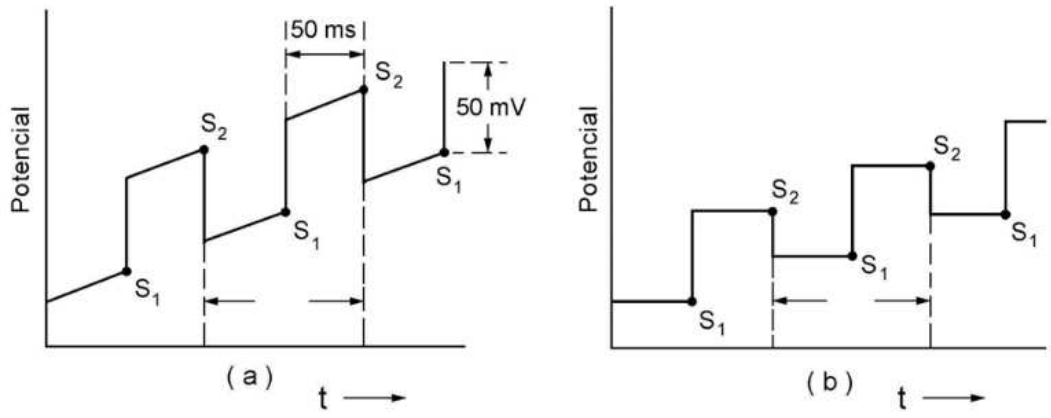


Figura 15: Representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo na DPV. (a) Em instrumentos analógicos; (b) Em instrumentos digitais.[101]

A programação de potencial é feita aplicando-se um pulso de potencial superposto em uma rampa de potencial linearmente crescente em instrumentos analógicos (Figura 15a) e cada etapa de aplicação do pulso é definida pela varredura de potencial utilizada. O pulso aplicado é de pequena amplitude (10 a 100 mV) e é imposto durante 50 a 60 ms. Na Figura 15b é apresentada a programação de potencial referente a uma instrumentação digital, onde os pulsos de potencial são superpostos em uma rampa de potencial em forma de degraus, diferentemente de uma rampa de potencial linearmente crescente, como no caso de instrumentação analógica, mas a amostragem de corrente segue o mesmo esquema da instrumentação analógica. A corrente é amostrada em dois intervalos de tempo de cerca de 15 ms cada um; o primeiro intervalo imediatamente antes da aplicação do pulso (S_1) e o segundo no fim do pulso (S_2).[101] O valor final da corrente é a diferença entre esses dois valores medidos, que é plotada contra o potencial, levando a uma onda em forma de pico, conforme mostrado na Figura 16.[100,101]

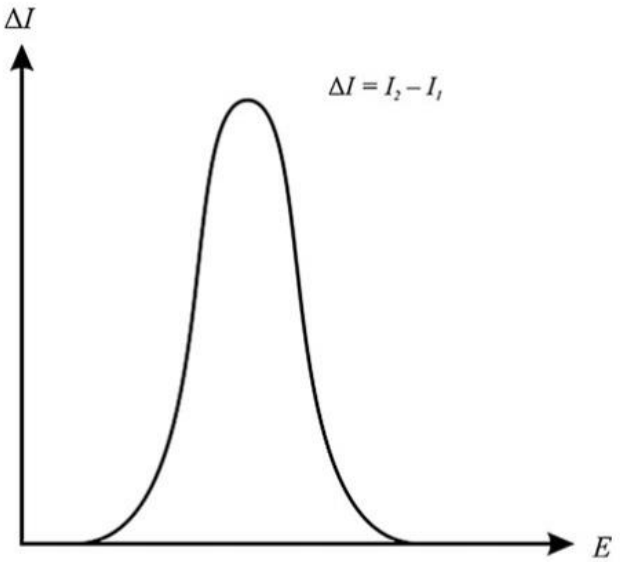


Figura 16: Perfil voltamétrico de experimento DPV (ΔI vs E).[100]

Em um sistema reversível o pico ocorre no potencial: $E_p = E_{1/2} - \Delta E/2$, onde ΔE é a amplitude do pulso. A corrente de pico é dada por:

$$\boldsymbol{I_p = \frac{nFAD^{\frac{1}{2}}C}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}}\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)} \qquad \textbf{Eq. 11}$$

Sendo:

$$\boldsymbol{\alpha = \exp\left(\frac{nF\Delta E}{2RT}\right)} \qquad \textbf{Eq. 12}$$

A DPV é útil devido às eliminações na contribuição de processos não-faradaicos (capacitivos) em geral, que são efetivamente subtraídos. Além disso, DPV é útil para resolver os sinais voltamétricos devido a duas espécies com potenciais de meia onda próximos, produzindo respostas em forma de pico facilmente quantificáveis.[100] Em razão dessa compensação, a sensibilidade da técnica de pulso diferencial (DPV) ultrapassa

significativamente à da voltametria cíclica e linear, atingindo-se limites de detecção da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} mol L^{-1}. A figura abaixo ilustra a diferença de sensibilidade entre as duas técnicas:

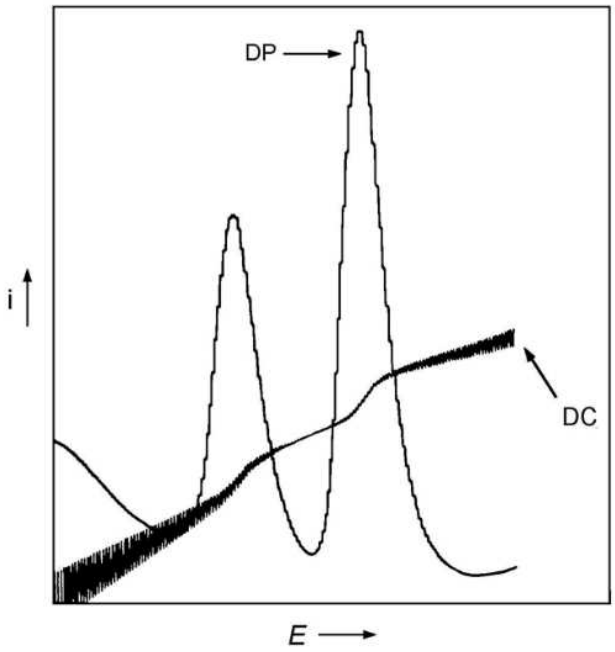


Figura 17: Comparação entre as técnicas de voltametria linear e de pulso diferencial.[101]

Comparamos na Figura 17 duas espécies eletroativas apresentando concentração idêntica nas duas técnicas, evidenciando o significativo ganho em sensibilidade ao empregar a técnica DPV. Além da sensibilidade, a resolução também é melhorada, uma vez que uma separação entre os sinais de pelo menos 200 mV se faz necessária para detectar duas espécies diferentes no voltamograma linear, enquanto para a determinação das duas substâncias eletroativas simultaneamente por DPV elas precisam apresentar uma diferença de 50 a 100 mV. [100,101]

A amplitude de pulso afeta a corrente de pico, conforme pode ser visto na equação de Parry-Osteryoung, para um processo reversível e controlado por difusão:[101]

$$I_p = \left(\frac{n^2F^2AC}{4RT}\right) x \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} \Delta E \qquad \textbf{Eq. 13}$$

Onde Ip é a corrente de pico, A é a área superficial do eletrodo, C é a concentração da espécie eletroativa, F é a constante de Faraday, D é o coeficiente de difusão da espécie, n é o número de elétrons envolvidos, t é o tempo de duração do pulso de amplitude ΔE, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta. Observamos que o aumento da amplitude do pulso é capaz de aumentar o valor de corrente, porém isso provoca um alargamento na FWHM do pico, reduzindo a resolução. Dois sinais adjacentes não podem ser resolvidos sem que a amplitude do pulso seja significativamente inferior à separação entre os dois potenciais de pico. É necessária então uma otimização de parâmetros para o aumento de sensibilidade sem grandes perdas de resolução do sinal. De um modo geral, os valores típicos mencionados na literatura são de 25 mV para sistemas com um elétron e 50 mV para sistemas com dois elétrons.[99,101]

Outro parâmetro importante a ser escolhido é a velocidade de varredura. No caso do pulso diferencial, o valor máximo recomendado para ser usado é entre 5 e 10 mV s^{-1}. O uso de velocidades de varredura muito elevadas resultam em etapas de potencial muito longas que podem até mesmo 'saltar' o pico/sinal, havendo assim perda significativa de resolução.[101]

1.5 Estudo eletroquímico de nanocristais

As técnicas eletroquímicas são ferramentas eficazes na caracterização de nanomateriais, bem como suas interfaces com outros compostos, permitindo a engenharia de dispositivos optoeletrônicos e fotovoltaicos.[108,109] A elevada relação superfície/volume dos nanomateriais é ideal para investigações eletroquímicas, que sondam predominantemente as propriedades eletrônicas na interface entre a superfície do nanomaterial, um eletrodo de trabalho metálico e um eletrólito circundante.[110]

Quatro tipos básicos de processos de transferência de carga envolvendo pontos quânticos podem ser imaginados, conforme apresentado na figura abaixo:

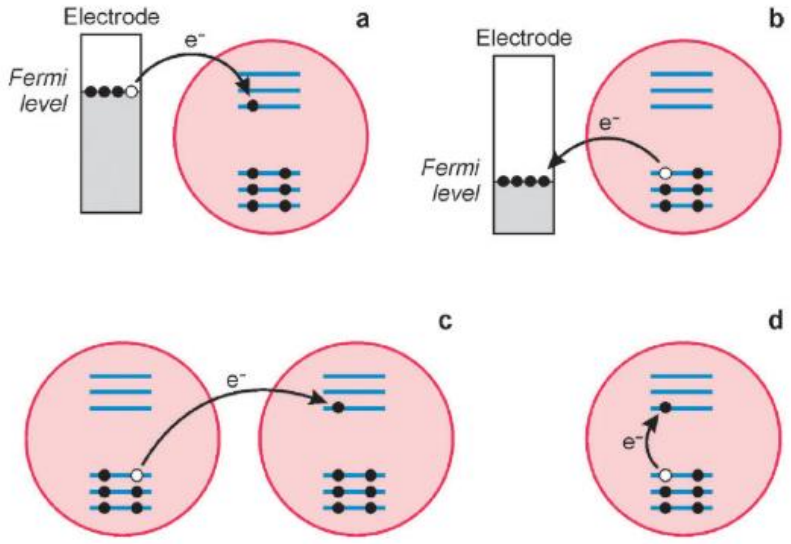


Figura 18: Representação esquemática dos processos de transferência de carga envolvendo nanopartículas semicondutoras.[111]

Assim, há a possibilidade de ocorrer: (a) injeção de elétrons em uma nanopartícula neutra, (b) extração de elétrons de uma nanopartícula neutra (ou injeção de buracos), (c) injeção simultânea de um elétron e um buraco em duas nanopartículas não interagentes (o que corresponde idealmente a remover um elétron de uma partícula e colocá-lo em uma partícula idêntica a uma distância infinita) e (d) geração de um par elétron-buraco dentro da mesma

partícula, causada por excitação óptica.[111] A energia necessária para produzir um par elétron-buraco não interagente (Figura 18c) é referido como o *gap* de quase-partícula (ε_{gap}^{qp}) e corresponde ao *bandgap* eletroquímico (ΔE_{el}), ou seja, a diferença de energia entre os picos de oxidação e redução dos QDs. Portanto, esses valores podem, a princípio, ser determinados pela utilização de experimentos voltamétricos. O *bandgap* óptico (ΔE_{op}, correspondente ao processo da Figura 18d), por sua vez, pode ser medido por métodos espectroscópicos (absorção UV-Vis) e relaciona-se com o *bandgap* eletroquímico conforme a seguinte equação:

$$\boldsymbol{\Delta E_{op} = \Delta E_{el} - J_{e,h}} \qquad \textbf{Eq. 14}$$

Onde $J_{e,h}$ é a energia total de interação de Coulomb do par elétron-buraco. Assim sendo, para qualquer sistema em regime de confinamento quântico, espera-se um *bandgap* eletroquímico maior do que o *bandgap* óptico.[111]

Os experimentos voltamétricos podem fornecer informações sobre as energias absolutas das bandas de valência e condução dos nanomateriais. Esses parâmetros também podem ser estimados com técnicas como espectroscopia de tunelamento de varredura[112] e espectroscopia de fotoelétrons.[113] Tais técnicas, no entanto, requerem equipamentos sofisticados e tratamento complexo de amostras. Por outro lado, experimentos eletroquímicos podem ser realizados com instrumentação de relativamente baixo custo e sob condições experimentais de fácil acesso. [111] Além disso, as medições voltamétricas fornecem informações mais realistas, pois os dados são obtidos a partir de um conjunto de nanopartículas livres em suspensão.[114]

No contexto da caracterização dos NCs, uma característica importante dos métodos eletroquímicos é que eles provam principalmente a superfície do nanomaterial, enquanto as medições espectroscópicas geralmente estão relacionadas a processos que ocorrem dentro da nanopartícula, conforme apresentado na Figura 19.[111]

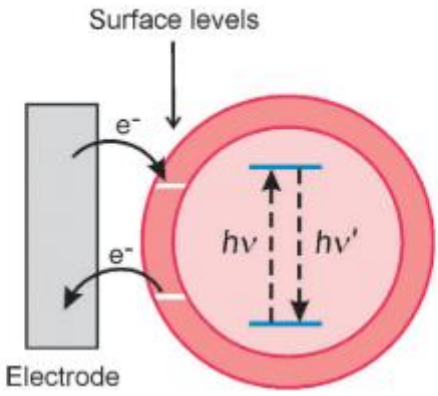


Figura 19: Esquema do estudo de nanopartículas por diferentes técnicas: eletroquímicas e espectroscópicas.[111]

Sendo assim, as análises eletroquímicas podem ser relacionadas às observações espectroscópicas (pela equação 14) e fornecem informações sobre a energética das bandas de valência e condução do nanomaterial.[111]

Defeitos de superfície dos NCs podem atuar como estados de armadilha (*trap states*) para elétrons e buracos, constituindo assim centros oxidantes e redutores, respectivamente. As análises eletroquímicas são muito sensíveis a esses estados de armadilha: como defeitos de superfície dificilmente podem ser controlados ou extintos, esta é provavelmente a principal razão pela qual os resultados de estudos eletroquímicos realizados em NCs são muitas vezes complexos de racionalizar. [111,110]

As análises podem ser realizadas tanto em soluções (ou dispersões) de NCs, quanto em filmes finos dos nanomateriais depositados na superfície do eletrodo.[115] A deposição dos NCs na superfície de um eletrodo tem a vantagem de fornecer um sinal eletroquímico de maior intensidade, sendo uma das mais realizadas metodologias de análise de QDs. Porém esses filmes finos apresentam limitações para experimentos voltamétricos:[114] por exemplo, o processo de transferência de elétrons pode causar uma reação química e/ou alteração na morfologia do filme, com consequente degradação da amostra. Além disso, as curvas de corrente-potencial observadas podem não representar o comportamento de partículas fisicamente isoladas como consequência da agregação dos nanocristais no filme. Nesse caso,

os dados eletroquímicos não podem ser utilizados para inferir parâmetros de QDs individuais, como o *gap* de quase-partícula.[111]

A voltametria cíclica é uma técnica poderosa capaz de fornecer informações sobre a energia do processo redox, a taxa de transferência de elétrons entre o eletrodo e as espécies eletroativas, os coeficientes de difusão e os parâmetros termodinâmicos e cinéticos de reações químicas possivelmente acopladas com as reações redox. No entanto, a baixa sensibilidade do CV, juntamente com a baixa solubilidade dos pontos quânticos na maioria dos solventes, às vezes limita o uso desta técnica na investigação das propriedades eletroquímicas de nanocristais em solução. O problema de sensibilidade pode ser superado usando voltametria de pulso diferencial, que suprime o sinal de fundo e aumenta a sensibilidade.[107,111] A DPV exibe uma boa relação sinal-ruído mesmo em velocidades de varredura muito lentas (por exemplo, 8 mV s^{-1}). Por esta razão, também tem sido usado como um método adequado e sensível para investigar estados eletrônicos em NCs.[110,111,116]

Um dos principais desafios nessas medições é a limitada condutividade elétrica em matrizes de NCs, o que dificulta a transferência de carga.[110] Embora isso possa ser parcialmente mitigado pela troca de ligantes com cadeias carbônicas mais curtas, como alcanotióis ou aminas, continua sendo um problema na determinação precisa da estrutura eletrônica de NCs por essa técnicas.[110] A difusão rápida dos contra-íons no filme de NCs durante o carregamento eletroquímico é importante para evitar a formação de um gradiente de carga e um sobrepotencial localizado. Além disso, é preciso verificar por outras técnicas se o eletrólito utilizado altera as propriedades do nanomaterial, uma vez que pode até mesmo passivar estados de defeitos.[110]

Assim a eletroquímica permite *insights* profundos sobre a estrutura eletrônica de uma ampla gama de nanocristais, desde semicondutores compostos até sistemas core-shell, nanomateriais plasmônicos e nanocristais.[108,111,117] A alta densidade de defeitos superficiais em nanocristais representa um desafio inerente à análise eletroquímica inequívoca desses materiais, muitas vezes exigindo técnicas complementares adicionais, como a espectroscopia óptica.[110]

2. Objetivos

2.1 Objetivos gerais

O objetivo geral desse trabalho é estudar propriedades físico-químicas e eletrônicas de nanocristais de perovskita (de composição $CsPbBr_3$) pelo uso de técnicas eletroquímicas e espectroscópicas.

2.2 Objetivos específicos

- ➔ Determinar os níveis energéticos associados à estrutura de bandas eletrônicas dos nanocristais (banda de condução e valência) por meio de voltametria cíclica e de pulso diferencial;
- ➔ Estudar a influência do tratamento com diferentes solventes nas propriedades físico-químicas dos nanomateriais, bem como nas propriedades de transferência de carga, pela combinação das técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo;
- ➔ Avaliar os processos de transferência externa de carga de sistemas *core-shell* de perovskitas 0D@3D (Cs_4PbBr_6@$CsPbBr_3$);
- ➔ Estudar as propriedades eletroquímicas de CsPbBr3 em regime de fraco e forte confinamento quântico;
- ➔ Avaliar o efeito da dimensionalidade do nanomaterial nas energias das bandas eletrônicas por técnicas voltamétricas (CV e DPV).

3. Materiais e Métodos

3.1 Reagentes e solventes

Cs_2CO_3 (99,9%), $PbBr_2$ (99%), Dodecano (99%), Ácido Oleico (OA, 90%), Oleilamina (OAm, 70%), 1-Octadeceno (90%), Cloreto de Ferro Hexahidratado ($FeCl_3.6H_2O$, 98%), Ferroceno (98%), e Hexafluorofosfato de Tetrabutilamônio ($TBAPF_6$, 98%) foram adquiridos da Sigma Aldrich. Isopropanol (99,9%), Etanol (99,5%), Acetona (99%), Acetato de Etila (99,9%), Diclorometano (DCM, 99,9%), Ácido Nítrico (65%), e Ácido Sulfúrico (95%) foram obtidos da empresa Vetec. Ácido Clorídrico (Synth, 37%), e Hexano (Exodo, 99%).

3.1.1 Purificação do Hexano

Durante a execução dos experimentos verificou-se a necessidade de purificar o Hexano, seguindo assim um procedimento relatado na literatura. Inicialmente adicionou-se 100 ml de hexano à um Erlenmeyer. Adicionou-se 10 ml de H_2SO_4 concentrado e agitou-se por aproximadamente 3 horas. Após isso, a mistura foi transferida para um funil de separação e deixada em repouso por 10 minutos para separação de fases. Descartou-se a fase inferior (aquosa) e a fase superior (hexano) foi transferida novamente para um Erlenmeyer. Esse procedimento de agitação com H_2SO_4 foi repetido até que a fase inferior da mistura não apresentasse mais coloração. Após a última lavagem, o hexano foi neutralizado com carbonato de sódio e seco com a adição de sulfato de sódio anidro. Após isso, foi mantido em peneira molecular 3Å, pré-ativada à 400 ºC por 1 hora.

3.3 Síntese dos Nanomateriais

3.3.1 Síntese NPLs (2D) de $CsPbBr_3$

Utilizamos um método previamente descrito na literatura com algumas modificações.[91] Inicialmente a solução de oleato de césio foi preparada. Para isso, adicionou-se 0,180 g de Cs_2CO_3, 180 µl de ácido oleico (OA), e 4 ml de dodecano em um balão de 3 bocas. Esta mistura foi desgaseificada e seca sob vácuo a 120 ºC por 60 minutos. Em seguida, o sistema foi aquecido sob fluxo de argônio a 150 ºC até que todo Cs_2CO_3 reagisse completamente com OA. Essa solução precursora pode ser armazenada para uso em sínteses subsequentes, tomando o cuidado de aquecer a 100ºC antes de cada uso.

Para a síntese dos NPLs, adicionou-se 0,074 g de $PbBr_2$, 500 µl de OA, 500 µl de OAm e 5 ml de dodecano em um balão de 3 bocas. Essa mistura foi desgaseificada e seca sob vácuo

à temperatura ambiente por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi aquecida a 150 ºC sob gás argônio. Após isso, removeu-se o sistema da fonte de calor e deixando esfriar até a temperatura ambiente. Por fim, injetou-se 0,2 mL da solução de oleato de Cs (preparada anteriormente) sob argônio com agitação vigorosa por 20 minutos e resfriou-se em banho de gelo por 5 minutos. A figura abaixo ilustra o processo de injeção à quente (*Hot Injection*):

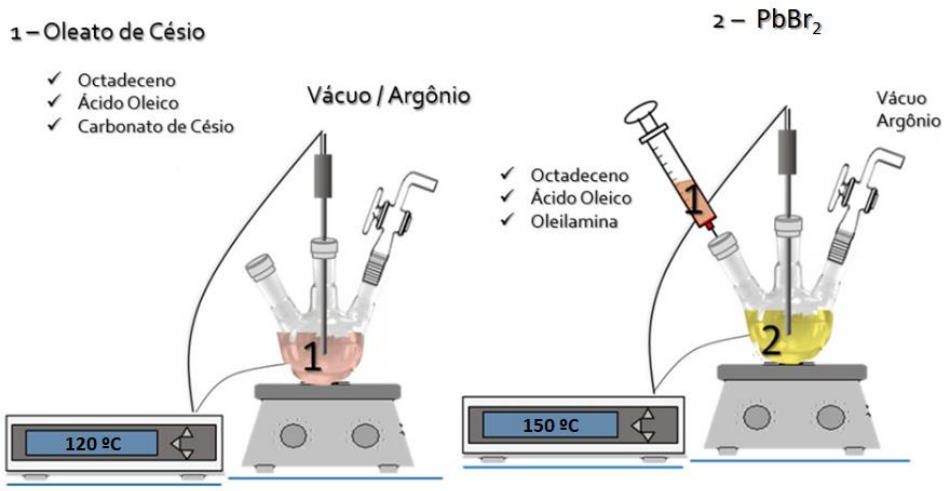


Figura 20: Esquema da síntese *Hot Injection.*[60]

Após a síntese dos NPLs, é necessária uma etapa de purificação, para remoção do excesso de ligantes de superfície e reagentes residuais. Para essa etapa, adicionou-se 6 mL de isopropanol à suspensão de NPLs e foi realizada centrifugação por 5 minutos à 9000 rpm. Após a centrifugação, descartou-se o sobrenadante e os NPLs (precipitado) foram suspensos em 5 ml de hexano.

3.3.2 Síntese de NPLs com passivação inorgânica (excesso de Br^-)

Utilizamos o mesmo método descrito anteriormente para a síntese de NPLs com algumas modificações nas proporções de reagentes/ligantes e a adição de excesso de íons Br^- ($ZnBr_2$). Inicialmente a solução de oleato de césio foi preparada iniciando-se pela adição de 0,180 g de Cs_2CO_3, 180 µl de ácido oleico (OA), e 4 ml de dodecano em um balão de 3 bocas. Esta mistura foi desgaseificada e seca sob vácuo a 120 ºC por 60 minutos. Em seguida, o sistema foi aquecido sob fluxo de argônio a 150 ºC até que todo Cs_2CO_3 reagisse completamente com

OA. Essa solução precursora pode ser armazenada para uso em sínteses subsequentes, aquecendo-se a 100ºC antes do uso.

Para a síntese dos NPLs, adicionou-se 0,074 g de $PbBr_2$, 0,029 g de $ZnBr_2$,1000 µl de OA, 1000 µl de OAm e 5 ml de dodecano em um balão de 3 bocas. Essa mistura foi desgaseificada e seca sob vácuo à temperatura ambiente por 30 minutos e, após isso, aquecida a 150 ºC sob gás argônio. Removeu-se o sistema da fonte de calor deixando esfriar até a temperatura ambiente. Por fim, injetou-se 0,2 mL da solução de oleato de Cs (preparada anteriormente) sob argônio com agitação vigorosa por 20 minutos e resfriou-se em banho de gelo por 5 minutos. Para a etapa de purificação, adicionou-se 6 mL de isopropanol à suspensão de NPLs e foi realizada centrifugação por 5 minutos à 9000 rpm. Após a centrifugação, descartou-se o sobrenadante e os NPLs (precipitado) foram suspensos em 5 ml de hexano.

3.3.3 Síntese de NCs de $CsPbBr_3$ (3D) e Cs_4PbBr_6@$CsPbBr_3$ (0D@3D)

A metodologia utilizada para a síntese dos nanocristais foi desenvolvida por Kovalenko e colaboradores.[28] Inicialmente, 0,0814 g Cs_2CO_3 e 250 µL de ácido oleico (OA) foram adicionados a um balão de fundo redondo de 3 bocas de 25 ml contendo 4 mL de 1-octadeceno (ODE), sendo, em seguida, aquecido sob vácuo a 120ºC até sua completa dissolução. Em seguida, 0,0697 g de $PbBr_2$, 0,5 mL OA e 0,5 mL oleilamina (OAm) foram adicionados a um outro balão de 3 bocas de 50 mL contendo 5 mL de ODE e aquecido sob vácuo a 120ºC. Ambos os balões foram mantidos no vácuo à 120ºC por 1 hora. Após isso, a temperatura do sistema precursor de $PbBr_2$ foi ajustada para 150 ºC, quando ambos os frascos foram preenchidos com gás inerte (Ar) e 0,4 mL de solução precursora de Cs-oleato (preparada conforme descrito acima) foram rapidamente injetados e, após 5s de reação, o sistema foi resfriado em banho de gelo até a temperatura ambiente.

Para a síntese dos NCs *core-shell* Cs_4PbBr_6@$CsPbBr_3$, foi utilizado um excesso de Cs-oleato. Assim, todo o procedimento descrito acima foi realizado de maneira idêntica com a única modificação ao se injetar 1 mL de solução precursora de Cs-oleato, ao invés de 0,4 mL conforme é utilizado para a síntese da fase $CsPbBr_3$ pura.

3.3.4 Purificação dos NCs / Tratamento com solventes polares

Os nanocristais de perovskita foram tratados por centrifugação com o uso dos antissolventes polares isopropanol (Isop) e acetato de etila (EtOAc). Para isso, 4 mL de suspensão de PNCs em octadeceno (ODE) foram misturados a 4 mL de Isop ou EtOAc e submetidos à centrifugação à 9000 rpm durante 15 minutos. Após isso, o sobrenadante foi descartado e os PNCs suspensos em 5 mL de hexano. Para os PNCs purificados com EtOAc, 4 mL desse antissolvente foram novamente adicionados ao sistema que foi submetido a outra centrifugação a 9000 rpm por 15 minutos. Finalmente os PNCs foram suspensos novamente em 5 mL de hexano. Não foram realizados experimentos sem nenhum tratamento devido à alta concentração de ligantes de superfície que resulta em grande dificuldade na preparação de filmes finos e execução dos experimentos eletroquímicos.

3.4 Deposição de Filmes Finos

Inicialmente, lâminas de microscópio (vidro boro-silicato) foram lavadas em banho ultrassom de água ultrapura (Milli-Q), etanol, isopropanol e acetona, respectivamente, durante 10 minutos em cada solvente. Após essa etapa, os substratos foram secos com jato de argônio e mantidos durante 10 minutos em um *plasma-cleaner*, imediatamente antes dos procedimentos de deposição de filmes finos. A suspensão alcoólica de NPs de TiO_2 foi então preparada pela diluição da pasta comercial *Solaronix* c-TiO_2 (anatase: 15-20 nm) em etanol (proporção 1:5) em ultrassom durante 15 minutos. Após isso, a suspensão foi depositada sobre os substratos de vidro pela técnica de *spin-coating* em uma rotação de 1000 rpm durante 10 s. Os filmes depositados foram então mantidos em um forno para tratamento térmico durante 15 minutos à 450 ºC. Os NCs foram depositados também por *spin-coating*, por 10 segundos à 800 rpm e, então, por 5 segundos à 2000 rpm. Os filmes finos foram mantidos em atmosfera inerte em uma *Glovebox* e sob condições de ausência de luz até o momento das análises.

3.5 Técnicas de Caracterização

3.5.1 Caracterização Eletroquímica

Inicialmente o eletrodo de disco de Pt, empregado como eletrodo de trabalho (1.4 mm diâmetro), foi polido em pó de alumina 0,1 µm e lavado com água ultrapura (Mili-Q). Para remoção de contaminantes adsorvidos, foram realizadas 25 varreduras sucessivas de voltametria cíclica em H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}, na faixa entre -0,2 e 1,2 V, com velocidade de 100 mV.s^{-1}, conforme apresentado na Figura 21:

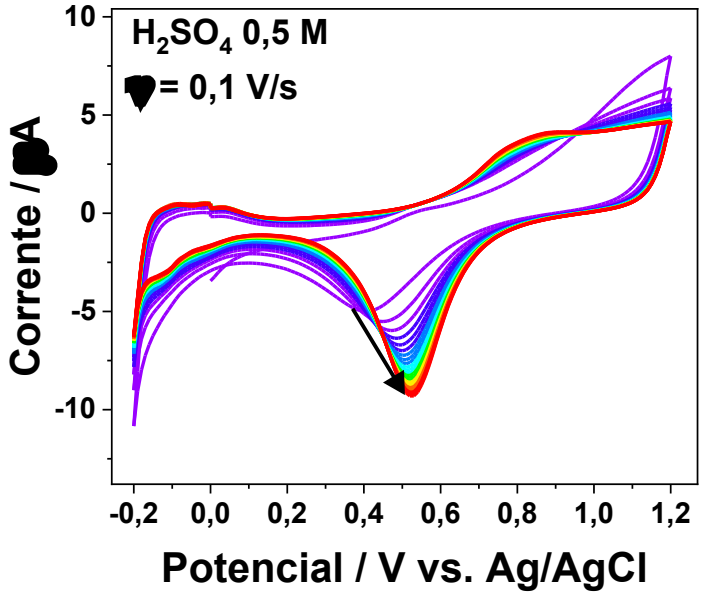


Figura 21: Voltamograma da limpeza da superfície do eletrodo de disco de platina em H_2SO_4.

Após isso, o eletrodo foi lavado exaustivamente com água ultrapura, etanol e acetona, e, finalmente, foram secos com jato de argônio. Esse procedimento foi cuidadosamente realizado antes de cada uma das análises.

Para a realização das medidas em meio não-aquoso, um eletrodo de *quasi*-referência Ag/AgCl foi fabricado. Um fio de prata metálica (Ag^0) foi mergulhado em HNO_3 concentrado durante 3 minutos para remoção de resíduos que poderiam estar adsorvidos em sua superfície.

Após essa etapa de limpeza, o fio de prata foi mantido em uma solução aquosa composta por $FeCl_3.6H_2O$ 0,25 $mol.L^{-1}$ e HCl 0,20 $mol.L^{-1}$ por 20 minutos.

Para realização dos experimentos em meio não-aquoso, devido à baixa estabilidade dos nanomateriais, foi realizado um procedimento de secagem do DCM e $TBAPF_6$ antes dos experimentos. Inicialmente o DCM foi adicionado em uma coluna de cromatografia líquida contendo Flash Sílica para remoção de excesso de água. O DCM foi coletado em um recipiente contendo 10 % m/v de peneira molecular 3 Å, pré-tratada por 1 hora à 400 ºC e resfriada à temperatura ambiente em dessecador sob vácuo. O solvente foi mantido em peneira molecular por pelo menos 12 horas antes do uso.[118] Para secagem do $TBAPF_6$, o mesmo foi mantido por 12 horas à 180 ºC, resfriado sob vácuo para evitar a readsorção de água, e mantido em frasco fechado na Glovebox.

O solvente utilizado (DCM) foi borbulhado por fluxo contínuo de N_2 ou Argônio durante 10 minutos antes dos experimentos, com a finalidade de remover o oxigênio dissolvido. A célula eletroquímica também foi purgada com N_2 antes da adição dos componentes da análise. Adicionou-se então 100 mg de Bu_4NPF_6 a 4 mL de DCM e agitou-se por 1 minuto. O fluxo de N_2 foi mantido no sistema, porém sem contato com o eletrólito, evitando a redissolução de O_2 pelo aumento da pressão parcial de N_2. Após isso, os eletrodos foram inseridos na célula eletroquímica, sendo um fio de platina utilizado como contraeletrodo (CE), o disco de platina como eletrodo de trabalho (WE) e o fio de prata recoberto com uma fina camada de AgCl como eletrodo de referência (RE).

A Figura 22 representa o esquema experimental utilizado nas medidas:

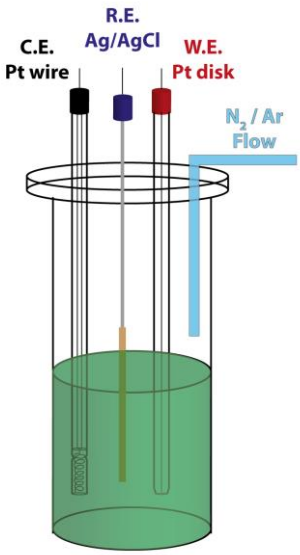


Figura 22: Representação da célula eletroquímica utilizada nos experimentos de voltametria cíclica.

Foi realizada a estabilização do sistema executando pelo menos 5 ciclos de CV de -1.0 a 1.0 V, com uma velocidade de varredura de 100 $mV.s^{-1}$. A amostra foi então adicionada ao eletrólito e homogeneizada por meio de agitação magnética durante 5 segundos. Após o repouso de 5 segundos, as análises de voltametria cíclica foram realizadas na faixa entre -1,5 e 2,0 V com velocidade de varredura (ν) de 100 $mV.s^{-1}$. As análises dos dados foram realizadas no software eL-Chem Viewer[119]. Esse software é gratuito e capaz de realizar vários tratamentos nos dados eletroquímicos, tais como, procedimentos de derivação, integração, semi-integração e compensação de queda ôhmica (*iR Drop Compensation)*.

3.5.3 Análises espectroscópicas

As análises de espectroscopia de absorção UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu 2450/2550 com resolução espectral de 1.0 nm, na região de 200-700nm. Os espectros de emissão em estado estacionário (*steady-state*) foram obtidos em um espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301 PC com resolução espectral de 1.0 nm. As fendas de excitação e emissão foram sempre mantidas em 1.5 nm e as amostras excitadas em 450 nm sem o uso de filtros ópticos. Medidas de fotoluminescência resolvidas no tempo (TRPL – do inglês

Time Resolved Photoluminescence) foram realizadas em um espectrofluorímetro Horiba Jovin-Ivon Fluorolog-3, equipado com um nano-LED como fonte de excitação pulsada com um comprimento de onda central de 454 nm. Utilizou-se uma taxa de repetição de 1.00 MHz com resolução de 50 ps e uma largura da função de resposta instrumental (IRF - do inglês *Instrument Response Function*) de 1.2 ± 0.1 ns. A detecção da emissão foi realizada em arranjo de 90º em relação à fonte de excitação. As curvas de decaimento de fotoluminescência foram avaliadas por meio do ajuste de uma função exponencial com *global-fitting*, no qual todas as constantes de tempo estão ligadas umas às outras dependendo do substrato utilizado. Todas as análises espectroscópicas foram realizadas utilizando cubetas de quartzo com um caminho óptico de 10.00 mm.

3.5.4 Difração de raios X (XRD)

As análises de difração de raios-X (XRD do inglês X-ray diffraction) foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, usando a radiação Kα do Cobre (Cu) como fonte de incidência. O difratômetro foi equipado com acessório de análise de filmes finos, onde o feixe era incidido com um ângulo de 2º em relação ao substrato que era rotacionado a 10 rpm, para garantir a homogeneidade e aumento do sinal coletado. O ângulo de difração foi variado de 10 a 45 graus (2θ) com uma taxa de 1ºmin^{-1}. Os difratogramas foram tratados por refinamento Rietveld por meio do software MAUD.[120]

3.6 Método da Semi-integração e determinação da queda ôhmica

A voltametria cíclica em soluções de baixa condutividade, como o caso do DCM utilizado ao longo deste trabalho, pode produzir voltamogramas que são severamente distorcidos pela polarização/queda ôhmica (IRd, do inglês *IR drop*) causada pela presença de uma resistência significativa (R) entre os eletrodos de trabalho (WE) e de referência (RE):[102]

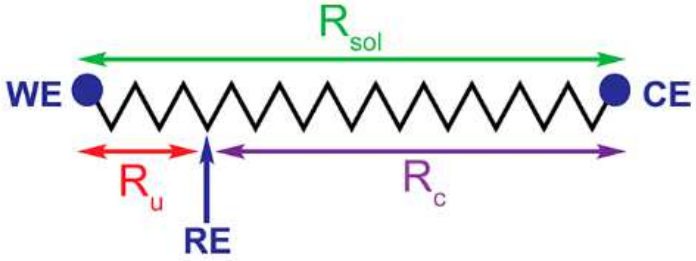


Figura 23: Representação de uma célula eletroquímica como potenciostato.[102]

As soluções eletrolíticas empregadas nos experimentos possuem uma resistência intrínseca R_{sol} na célula eletroquímica. Enquanto alguns potenciostatos podem compensar a maior parte da resistência desta solução (R_c), resta uma porção de resistência não compensada (R_u) entre o WE e o RE. Assim, durante os experimentos eletroquímicos, o potencial que o instrumento registra pode não ser exatamente o potencial experimentado pelo analito em solução devido à R_u. Este fenômeno é chamado de queda ôhmica que pode ser mitigado de três maneiras: (1) diminuir R_{sol} e, portanto, diminuir R_u, aumentando a condutividade da solução com maiores concentrações de eletrólito; (2) diminuir R_u diretamente (e aumentar R_c) diminuindo a distância que separa o RE do WE; e (3) diminuir i, reduzindo o tamanho do eletrodo de trabalho (uso de microeletrodos) ou restringindo o experimento a taxas de varredura lentas.[102,121] Porém, em alguns casos, as condições experimentais restringem o emprego desses métodos, sendo necessária a compensação da resistência para aferir corretamente os potenciais.

Para ilustrar o efeito de distorção dos voltamogramas ocasionada pela queda ôhmica, foram executadas simulações computacionais dos processos eletroquímicos envolvendo o par Fc0/Fc+, utilizando o software *Monash Electrochemistry Simulator* (MECSim). Trata-se de um pacote de software pré-compilado de simulação digital e gratuito, capaz de modelar uma grande variedade de sistemas e mecanismos eletroquímicos.[122,123] O efeito da adição sucessiva de resistências referentes à queda ôhmica é ilustrado na Figura 24:

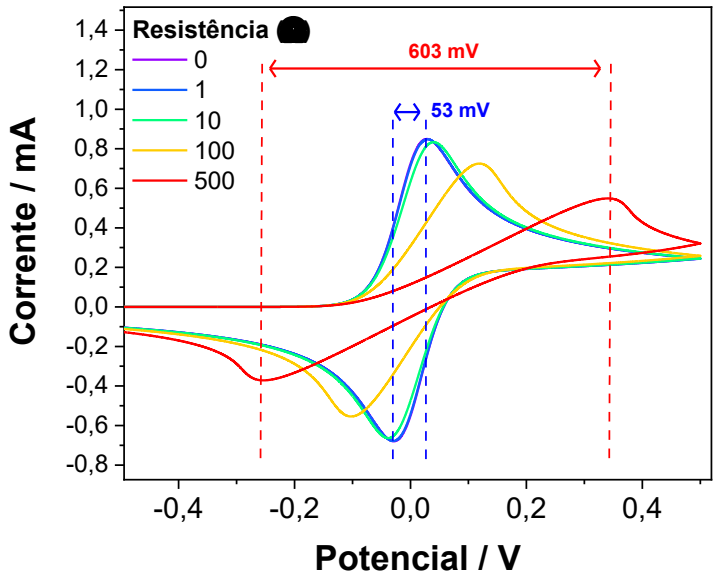


Figura 24: Efeito da queda ôhmica na distorção dos voltamogramas.

Tabela 2: Parâmetros utilizados nas simulações eletroquímicas.

Temperatura (K) = 298,2
Velocidade (V/s) = 1,00
Reação de Transferência de carga: A + 1e = B
E^0 (V) = 0,00 , k_s = 1,0E+04 cm/s , alpha = 0,50 ; K_{eqm} = 3,54E-09
Geometria do eletrodo: Planar; Área = 1,0E+00 cm^2
Composição inicial do sistema: [A] = 1,00 mM ; D = 1,00E-05 cm^2/s
[B] = 0 mM; D = 1,00E-5 cm^2/s

Dentre as várias técnicas já utilizadas para determinar a resistência não compensada, os principais são os métodos de impedância e medidas de interrupção de corrente. [124] Bond et al. descreveram um método mais prático para a estimativa direta do valor de resistência não compensada baseado no processo de semiintegração dos voltamogramas referentes ao par reversível Fc^0/Fc^+.[125] A reação redox do ferroceno pode ser empregada tanto para calibrar o potencial de referência quanto para inferir a resistência não compensada do sistema eletroquímico. Assim, leva-se em consideração a distorção causada pela resistência não

compensada nos voltamogramas, que é mais evidenciada após o procedimento de semiintegração dos dados.

É realizada a semi-integração da corrente voltamétrica I(t) em relação ao tempo e uma nova grandeza M(t) é resultante desse procedimento matemático. Por ser oriunda de um cálculo fracionário, possui propriedades intermediárias entre I(t) e a própria carga Q(t). Assim, a partir dos dados disponíveis I(Δ), I(2Δ), ..., I(jΔ), ..., I(JΔ) de períodos igualmente espaçados, a semi-integral no instante final (t= JΔ) pode ser calculada por:[125]

$$M(t) = M(J\Delta) = \frac{4}{3}\sqrt{\frac{\Delta}{\pi}}\left[I(J\Delta) + \sum_{j=1}^{j=1}\{(J-j+1)^{3/2} - 2(J-j)^{3/2} + (J-j-1)^{3/2}\}I(j\Delta)\right] \quad \textbf{Eq. 15}$$

A semi-integral M(t) é uma "função de estado" da termodinâmica, ou seja, é uma função que depende unicamente do potencial aplicado E(t) e é totalmente independente da "história" pela qual o eletrodo chegou a E(t), a essa propriedade denominamos "unicidade".

A figura abaixo apresenta a simulação de um processo reversível, com apenas um elétron envolvido, no caso da ausência de resistência descompensada e também no caso em que há a presença de resistência (queda ôhmica). Também foram realizados os procedimentos de semi-integração nas curvas CV dos dois casos, utilizando o software eL-Chem Viewer[119]:

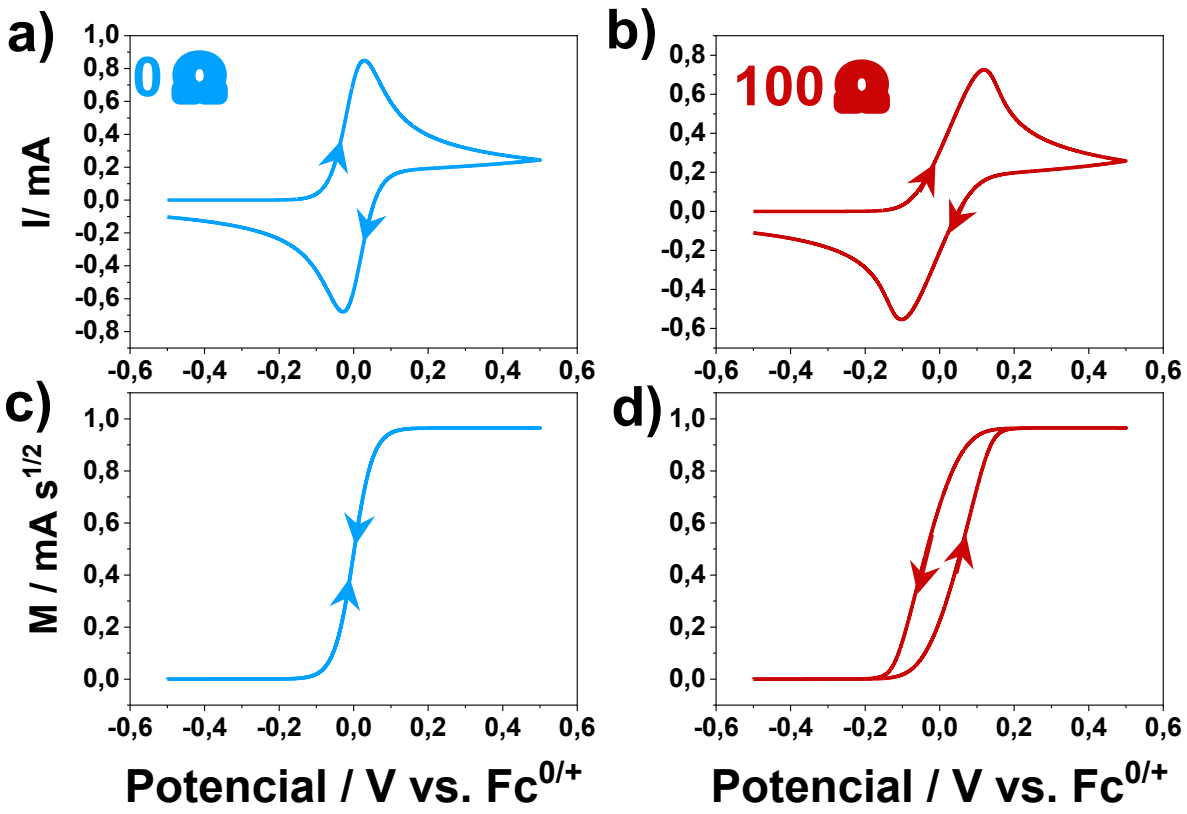


Figura 25: Simulações CV de processos reversíveis sem a presença de resistência não compensada e com resistência de 100Ω adicionada (a,b),e suas respectivas semi-integrais (c,d).

Observe que, na ausência de resistência descompensada, os dois ramos do voltamograma semi-integrado sobrepõem (Figura 25c), enquanto apresentam um espaçamento quando há a presença da resistência (Figura 25d). Analisaremos detalhadamente esse segundo caso, no qual há o espaçamento entre os ramos da curva semi-integrada proveniente da deformação da curva CV, na Figura 26.

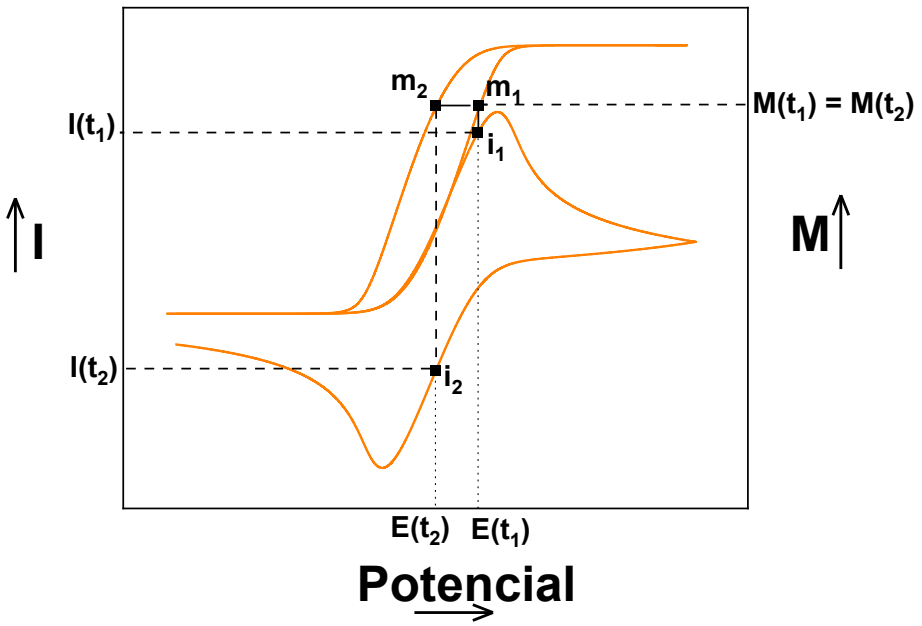


Figura 26: Esquema do cálculo da resistência não compensada usando o voltamograma e sua semi-integral.

Consideremos dois pontos arbitrários (m_1 e m_2) na curva da semi-integral que possuam os mesmos valores de semi-integral ($M(t_1)=M(t_2)$). De acordo com a propriedade da unicidade, os potenciais dos eletrodos devem ter sido iguais nos dois instantes, t_1 e t_2, aos quais os pontos correspondem, de modo que:

$$\boldsymbol{E_{real}(t_2) = E_{real}(t_1)} \quad \textbf{Eq. 16}$$

Sabe-se que o potencial real aplicado no sistema (E_{real}) difere do potencial aplicado pelo potenciostato ($E_{aplic.}$) por um termo ôhmico (RI), conforme apresentado na equação a seguir:[99]

$$\boldsymbol{E_{aplic}(t) = E_{real}(t) + RI} \quad \textbf{Eq. 17}$$

A separação entre os dois ramos da semi-integral decorre da resistência não compensada presente no sistema, conforme foi demonstrado anteriormente na Figura 25. Essa equação pode ser combinada com a equação 2 (omitindo-se o termo 'aplic.') resultando em:

$$\boldsymbol{E(t_2) - RI(t_2) = E_{real}(t_2) = E_{real}(t_1) = E(t_1) - RI(t_1)} \quad \textbf{Eq. 18}$$

Reorganizando-se, a resistência não compensada (R_u) é dada por:

$$\boldsymbol{R_u = \frac{E(t_1) - E(t_2)}{I(t_1) - I(t_2)}} \quad \textbf{Eq. 19}$$

Observamos que os termos $I(t_1)$e $I(t_2)$ são os valores de correntes nos pontos i_1 e i_2 na própria curva CV. Assim, a medição das coordenadas apropriadas dos quatro pontos (m_1, m_2, i_1, i_2) permitem o cálculo direto da resistência não compensada. Quanto à escolha dos pontos iniciais (m_1 e m_2), a precisão da medida de resistência será maior onde a separação entre os ramos da semi-integral for maior, ou seja, próximo do potencial de meia-onda $E_{1/2}$, sendo recomendado pelos autores do método, utilizar entre ¼ e ¾ da altura da onda voltamétrica.[125]

4. Resultados e Discussões

4.1 Preparação e calibração do eletrodo de quase-referência (Ag/AgCl)

Devido à dificuldade em encontrar um eletrodo de referência para solventes não-aquosos que não contaminem a solução de análise com espécies químicas indesejáveis, um eletrodo de quase-referência (QRE, do inglês *quasi-reference electrode*) pode ser empregado. O QRE pode ser até mesmo um fio metálico (Ag ou Pt), com a aproximação de que em experimentos nos quais não há mudança no *bulk* da solução, o potencial eletroquímico, apesar de desconhecido, não irá sofrer variações durante uma série de experimentos consecutivos.

Neste trabalho foi construído um QRE baseado em Ag/AgCl, utilizando um fio de prata com uma baixa concentração de íon cloreto em sua superfície.[104] O fio de prata é mergulhado por alguns minutos em solução ácida de $FeCl_3$. O meio ácido evita a reação de hidrólise do Fe^{3+} que atua como agente oxidante para Ag^0, formando assim AgCl na superfície do fio pela reação com o Cl^- presente no sistema, conforme apresentado pelas equações abaixo:

$$\boldsymbol{Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}_{(aq)} \quad (+0,771\,V;\ vs.NHE)} \qquad \textbf{Eq. 20}$$

$$\boldsymbol{Ag_{(s)} + Cl^-_{(aq)} \rightleftarrows AgCl_{(s)} + e^- \quad (-0,222\,V;\ vs.NHE)} \qquad \textbf{Eq. 21}$$

$$\boldsymbol{Ag_{(s)} + Fe^{3+}_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightleftarrows AgCl_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)} \quad (+0,549\,V;\ vs.NHE)} \qquad \textbf{Eq. 22}$$

Pela combinação das reações descritas nas equações 1 e 2, obtemos a reação combinada descrita na equação 22, na qual observa-se um valor de potencial padrão positivo. Assim, o processo de formação de uma fina camada de AgCl na superfície do fio de Ag é espontâneo, sob condições ambientes, uma vez que o potencial padrão (ε^0) da reação possui uma relação inversa à energia livre de Gibbs (ΔG^0).

O potencial do QRE versus um eletrodo de referência real qualquer deve ser calibrado antes de reportar os potenciais dos processos eletroquímicos em relação ao QRE.[99] Tipicamente, a calibração é realizada simplesmente medindo o potencial padrão vs. QRE de um par redox, que já possui seu potencial padrão conhecido em relação a um eletrodo de referência real, sob as mesmas condições. O par ferroceno/ferrocênio (Fc/Fc^+) é bastante utilizado como padrão de calibração, uma vez que ambas as formas são solúveis e estáveis em vários solventes, e, além disso, o par redox apresenta o comportamento Nernstiano.[99]

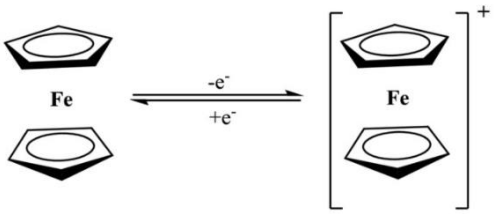


Figura 27: Esquema das reações eletroquímicas do par Fc/Fc^+.

Sendo assim, o potencial do QRE foi calibrado, antes da execução de todos os experimentos, pela medida do potencial formal de meia-onda ($E_{1/2}$) do par redox Fc/Fc^+ em diclorometano (2,4 $mmol.L^{-1}$ Ferroceno e 0,1 $mol.L^{-1}$ Bu_4NPF_6) sob várias velocidades de varredura (ν) conforme apresentado na Figura 28. Os parâmetros eletroquímicos obtidos pelas curvas de voltametria cíclica também estão apresentados na Tabela 3.

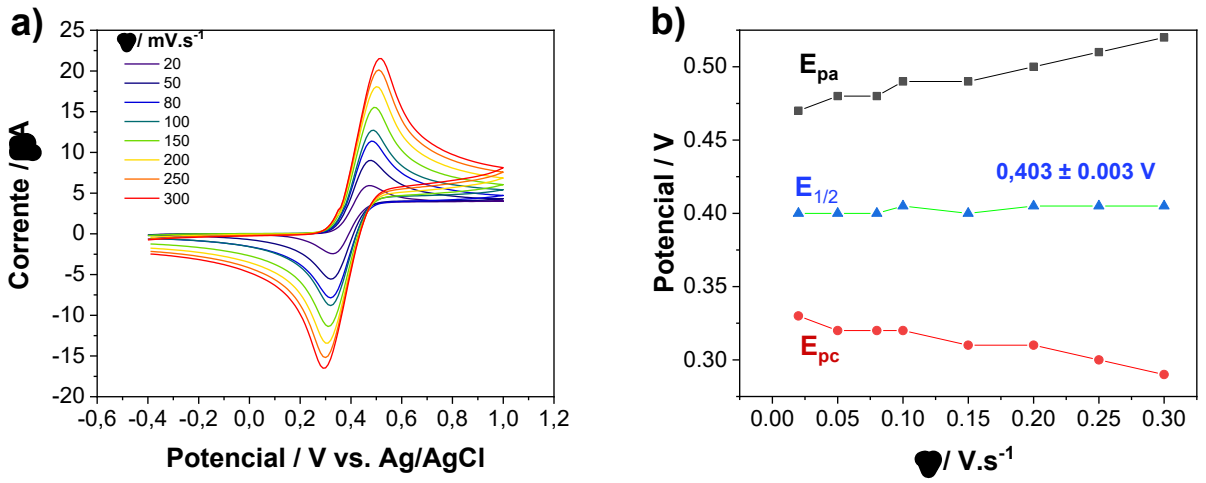


Figura 28: (a) Voltamogramas de Fc/Fc^+ vs. Eletrodo de Ag/AgCl e (b) determinação do potencial do eletrodo Ag/AgCl para diferentes velocidades de varredura (ν).

Tabela 3: Dados eletroquímicos obtidos pelos voltamogramas do par Fc/Fc^+.

$N / (V.s^{-1})$	E_{pa} / (V)	E_{pc} / (V)	I_{pa}/I_{pc}	ΔE_p /(V)	$E_{1/2}$ / (V)
0,02	0,47	0,33	0,89	0,14	0,40
0,05	0,48	0,32	0,91	0,16	0,40
0,08	0,48	0,32	0,96	0,16	0,40
0,10	0,49	0,32	0,92	0,17	0,41
0,15	0,49	0,31	0,97	0,18	0,40

0,20	0,50	0,30	1,00	0,20	0,40
0,25	0,51	0,30	0,98	0,21	0,41
0,30	0,52	0,29	0,98	0,23	0,41

É possível observar que a razão entre as correntes de pico anódico e catódico (I_{pa}/I_{pc}) é bastante próxima de 1.0, indicando eficiente reversibilidade de reação, conforme esperado para esse sistema padrão. Uma transferência eletrônica rápida e reversível de um elétron teria idealmente uma separação de picos ΔE_p = 0,059 V a 298 K (meio aquoso).[99] Os valores observados apresentam-se maiores devido à diferença do coeficiente de difusão do Fc em meio aquoso e em DCM. Além disso, há uma considerável participação da diferença de viscosidade dos dois meios eletroquímicos, uma vez que solventes mais viscosos apresentam maior resistividade elétrica.[126]

Pela análise do potencial de meia-onda ($E_{1/2}$), obtido pela relação $E_{1/2} = E_{pc} + \Delta E_p/2$, observa-se que independentemente da velocidade de varredura, o potencial de meia-onda conserva-se em 0,403 V, e esse valor foi então utilizado como o potencial de referência para as análises realizadas nesse trabalho, com o cuidado de rotineiramente efetuar a calibração do eletrodo por esse método, a fim de evitar deslocamentos (*drifts*) de potencial e garantir a reprodutibilidade das análises.

4.2 Análise do sistema de solventes Hexano:Diclorometano

Devido ao caráter iônico da rede cristalina das perovskitas e, consequentemente, baixa estabilidade em água e/ou solventes polares, os PNCs são mantidos estáveis em solventes orgânicos após a síntese. Porém, para realização das análises eletroquímicas, é necessário que o meio seja dielétrico o suficiente para permitir a movimentação de cargas elétricas e processos de transferência de carga. Assim, torna-se importante conhecer o efeito da adição de um solvente orgânico de baixa polaridade (no caso o hexano) no eletrólito utilizado, avaliando as interferências que isso pode causar nos resultados, após a injeção da amostra/analito.

A Tabela 4 apresenta as principais propriedades físico-químicas referentes aos dois solventes presentes no sistema analítico:

Tabela 4: Propriedades físico-químicas dos solventes utilizados nas análises.[127]

Solvente	Fórmula	T_{eb} (ºC)	T_{fus} (ºC)	ρ (g/mL)	Polaridade Relativa	P_{vap} (hPa)	μ (D)	ε	Viscosidade (mPa.s)
DCM	CH_2Cl_2	39,8	-96,7	1,326	0,309	475	1,6	9,0	0,42
Hexano	C_6H_{14}	69,0	-95	0,655	0,009	160	0	1,9	0,29

Inicialmente foram avaliadas as curvas CV do par redox padrão $Fc^{0/+}$ após adições sucessivas de pequenos volumes de hexano, e os resultados estão apresentados na Figura 29:

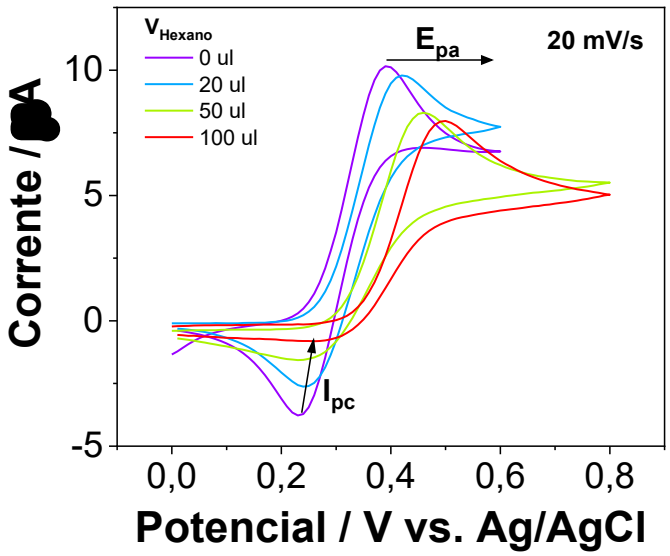


Figura 29: Voltametria cíclica do par redox Fc/Fc^+ após adições sucessivas de hexano. (V_{DCM} = 4 ml; [$TBAPF_6$] = 100 mM; [Fc] = 4 mM)

Observa-se um deslocamento do potencial de pico anódico (E_{pa}) e do potencial de meia onda para maiores potenciais, além de uma diminuição significativa da corrente de pico catódico (I_{pc}) com as adições sucessivas de alíquotas de hexano. Isso caracteriza a perda na reversibilidade da reação de oxirredução do Fc, mesmo com adições em baixo volume, sendo que o maior volume adicionado apresenta proporção de 1:40.

Possivelmente, isso se relaciona com a presença de alguma impureza presente no hexano, capaz de reduzir instantaneamente o Fc^+ gerado por meio de uma transferência eletrônica homogênea como apresentado a seguir:

$$\boldsymbol{Fc^0 - e^- \rightarrow Fc^+} \qquad \textbf{Eq. 23}$$

$$\boldsymbol{Fc^+ + A \rightarrow Fc^0 + A^+} \qquad \textbf{Eq. 24}$$

Assim, o mecanismo reacional torna-se do tipo EC, onde há uma reação química acoplada subsequente ao processo de transferência eletrônica WE → Fc^0.

O n-hexano comercializado com menor grau pureza que o HPLC pode conter outros hidrocarbonetos alifáticos em menores concentrações.[128] Porém conforme relatado na literatura, os contaminantes principais são os ftalatos provenientes dos plastificantes utilizados nas embalagens comerciais, juntamente com hidrocarbonetos aromáticos e derivados de enxofre (tiofenos, por exemplo).[129]

Sendo assim, foi realizado um procedimento de purificação no qual o hexano é mantido sob agitação magnética com ácido sulfúrico durante 3 horas, conforme relatado por Neto et. al.[129] Após esse tempo, as fases foram separadas em funil de separação e um novo ciclo de agitação foi iniciado (descrito com detalhes no item 3.2), conforme apresenta a Figura 30.

Figura 30: Fotografias dos ciclos de purificação do hexano com H_2SO_4.

Observa-se que após a agitação com o H_2SO_4 (agente oxidante forte), mesmo não sendo esperada reação química sob condições ambientes, por se tratar o hexano de um hidrocarboneto saturado, a fase inferior (H_2SO_4), que inicialmente era transparente, apresentou coloração alaranjada. Essa coloração tornou-se menos intensa a cada ciclo de agitação/separação. Após não mais apresentar coloração sob agitação, foi feita a separação das fases, neutralização da fase orgânica e secagem (detalhes na seção experimental 3.2). Após esse processo de purificação, foram realizadas novamente as análises de voltametria cíclica com adições sucessivas de hexano e os resultados estão apresentados na Figura 31:

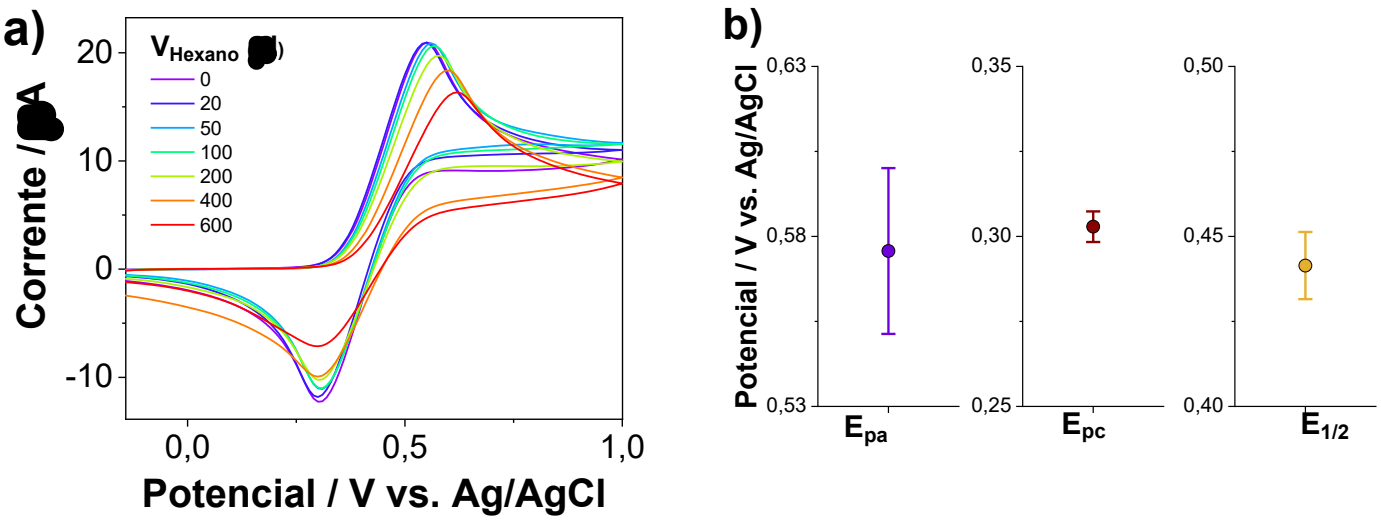


Figura 31: (a) Voltametria cíclica do par Fc/Fc^+ com adições de hexano após purificação vs. Ag/AgCl e (b) variação nos potenciais de pico e de meia-onda. (V_{DCM} = 4 ml; [$TBAPF_6$] = 100 mM; [Fc] = 4 mM; ν = 50 $mV.s^{-1}$)

Observa-se na Figura 31 a presença dos picos de oxidação e redução do Fc, confirmando a presença anterior de contaminantes redutores no hexano onde, dessa vez, apenas a reação descrita na equação 23 acontece de forma reversível. Há também deslocamentos nos valores de E_{pa} e $E_{1/2}$, detalhados na Figura 31b, que demonstra a taxa de variação dos potenciais de pico e $E_{1/2}$ após as adições de hexano. Há um aumento no potencial de meia-onda principalmente devido à variação no potencial do processo oxidativo (E_{pa}). Com base nessas análises, os parâmetros eletroquímicos estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas CV com adições de hexano purificado.

V_{Hex} (µl)	E_{pa} (V)	I_{pa} (µA)	E_{pc} (V)	I_{pc} (µA)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE (V)	I_{pa}/I_{pc}
0	0,55	20,63	0,30	-20,60	0,43	0,13	1,00
20	0,55	20,59	0,30	-21,70	0,43	0,13	0,95
50	0,56	20,61	0,31	-22,48	0,44	0,13	0,92
100	0,57	20,36	0,31	-21,21	0,44	0,13	0,96
200	0,58	19,38	0,30	-19,36	0,44	0,14	1,00
400	0,60	18,04	0,30	-14,48	0,45	0,15	1,25
600	0,62	15,89	0,30	-10,78	0,46	0,16	1,47

É possível observar uma diminuição da corrente de pico com o aumento da concentração. Em sistema similar na literatura, os pesquisadores relacionam essa evidência com a queda no coeficiente de difusão no sistema tolueno:acetonitrila, devido ao aumento na viscosidade da solução eletrolítica já que o tolueno apresenta viscosidade superior à acetonitrila.[130] Porém, no sistema hexano:DCM isso não é justificável, devido à menor viscosidade do hexano em relação ao DCM, conforme apresentado na Tabela 4. Possivelmente, há uma preferência das moléculas de Fc a serem solvatadas pelo hexano, diminuindo a eficiência do processo de transferência heterogênea, já que o potencial de oxidação é gradualmente aumentado enquanto o de redução permanece pouco alterado. Essa última evidência pode ser justificada pela melhor solvatação da espécie oxidada (carregada positivamente) por solvente polar. Enquanto isso, os potenciais de meia onda aumentaram com a concentração de hexano, provavelmente devido à mudanças nos potenciais de junção líquida entre os solventes.[130]

Também é válido destacar que mesmo após as adições de hexano, apesar dessas alterações nas curvas, o sistema manteve sua semi-reversibilidade, com alterações pouco significativas nos valores de ΔE e a proporção I_{pa}/I_{pc} próxima de 1,00 até a adição de 200 ul.

O potencial de meia-onda do Ferroceno é amplamente utilizado como padrão analítico interno em sistemas utilizando QRE, conforme detalhado na seção anterior (seção 4.1), sendo relatado como independente do solvente.[131] Para melhor avaliação do comportamento, as curvas da Figura 31a foram normalizadas em referência ao $E_{1/2}$ do ferroceno em cada análise, conforme apresentado na Figura 32.

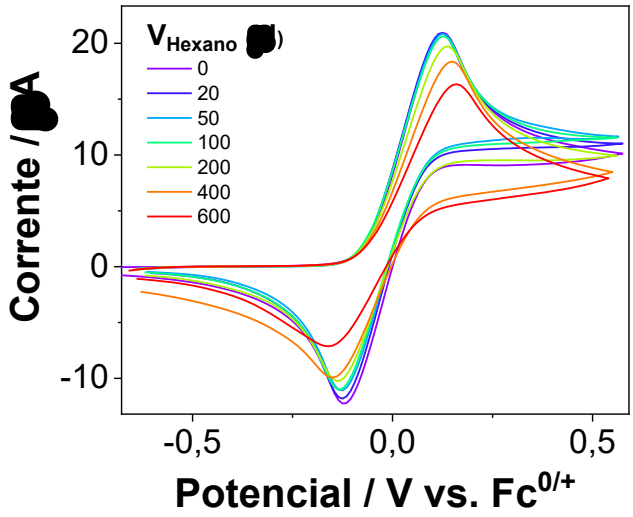


Figura 32: Voltametria cíclica do ferroceno com adições de hexano após purificação vs. $Fc^{0/+}$. (V_{DCM} = 4 ml; [$TBAPF_6$] = 100 mM; [Fc] = 4 mM; ν = 50 $mV.s^{-1}$)

Observa-se o comportamento de aumento da resistência não compensada de maneira similar ao descrito na Figura 24 (Seção 3.6). Assim, foi aplicada a metodologia de determinação de resistência dos solventes por semi-integração e os resultados estão apresentados na Figura 33 e os dados dispostos na Tabela 6.

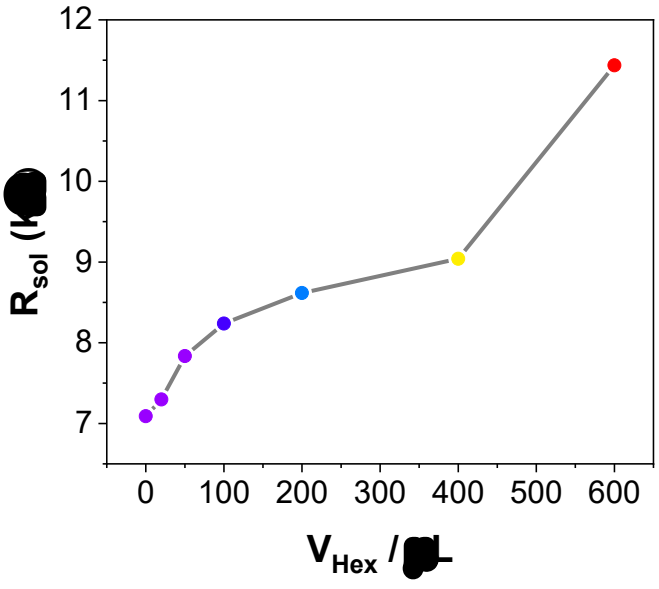


Figura 33: Resistência elétrica do sistema de análise em função do volume adicionado de Hexano.

Tabela 6: Resistências elétricas calculadas para o sistema de solventes Hex:DCM.

V_{Hex} (µL)	R_{sol} (kΩ)	R_{add}* (kΩ)	R_{add}* %
0	7,09	0	--
20	7,30	0,21	3%
50	7,84	0,75	11%
100	8,24	1,15	16%
200	8,62	1,53	22%
400	9,04	1,95	28%
600	11,44	4,35	61%

* Em relação à resistência na ausência de Hex.

O valor de resistência não compensada para o sistema na ausência de hexano apresentado está de acordo com o reportado na literatura para o DCM.[125] Conforme esperado, com o aumento da concentração de hexano no sistema, ocorre também um aumento na resistência não compensada. Observa-se uma tendência de aumento limitado a aproximadamente 9 kΩ, porém, após a adição de 600 µl ocorre um aumento significativo, uma vez que nessa situação a quantidade de hexano passa a contribuir com 25% do volume total do sistema analítico.

De fato, a escolha do ferroceno como padrão interno é adequada quando os valores de $E_{1/2}$ são comparados para uma mesma composição de solventes. A mudança do meio implica uma variação das interações de Fc e Fc^+ com o ambiente, que incluem efeitos de solvatação e a formação de pares de íons $Fc^{+}\cdots X^{-}$, onde X− é o ânion do eletrólito suporte.[132]

Do ponto de vista prático, é evidente que se deve preferencialmente adicionar volumes de amostra (em hexano) até um limite de 100 uL / 4 mL de eletrólito, o que acarretaria um aumento de ~16% na resistência não compensada do sistema, sendo os dados finais passíveis de tratamento para compensação de resistência utilizando softwares. Outro ponto a se destacar, é a importância da calibração em tempo real do sistema eletroanalítico, ou seja, não apenas antes, mas durante as análises é importante a adição do padrão Fc para atribuição precisa dos potenciais eletroquímicos, além de uma estimativa do efeito resistivo em diferentes amostras para fins de comparação.

4.3 Estudo de transferência eletrônica do sistema *core-shell* 0D@3D

Muitos solventes polares (também chamados de não-solventes ou antissolventes) são utilizados na purificação de PNCs com a finalidade de reduzir a solubilidade, levando a condições de supersaturação e precipitando os PNCs sem o excesso de ligantes.[133] O isopropanol (Isop) é um dos antissolventes não-coordenantes mais utilizados nesse intuito, resultando em PNCs com boa estabilidade e excelentes propriedades luminescentes.[134] O outro antissolvente utilizado nesse trabalho é o acetato de etila (EtOAc), o qual apresenta momento de dipolo similar ao Isop, porém com uma constante dielétrica significativamente reduzida, como apresentado na Tabela 7.

Tabela 7: Constantes dielétricas e momentos dipolares dos antissolventes utilizados.[135]

	Constante Dielétrica/ ε	**Momento Dipolar/ μ (D)**
Isop	18,3	1,58
EtOAc	6,08	1,78

Diferentemente dos álcoois (no caso o Isop), os quais atuam significativamente apenas na redução da densidade de ligantes de superfície, os ésteres (no caso EtOAc) já foram demonstrados atuando como solventes coordenantes, modificando significativamente a superfície dos PNCs. Wheeler *et al.* relataram recentemente um processo de troca de ligante baseado na reação de hidrólise de acetato de metila, onde os ácidos carboxílicos gerados se ligam fortemente à superfície dos PNCs ($CsPbI_3$ PNCs), liberando os ligantes nativos de cadeia longa.[43]

A Figura 34a apresenta os espectros UV-Vis dos PNCs após tratamento com os diferentes antissolventes, enquanto a Figura 34b apresenta a absorção de bandas de borda com os espectros de emissão (PL) no estado estacionário (*steady-state)*.

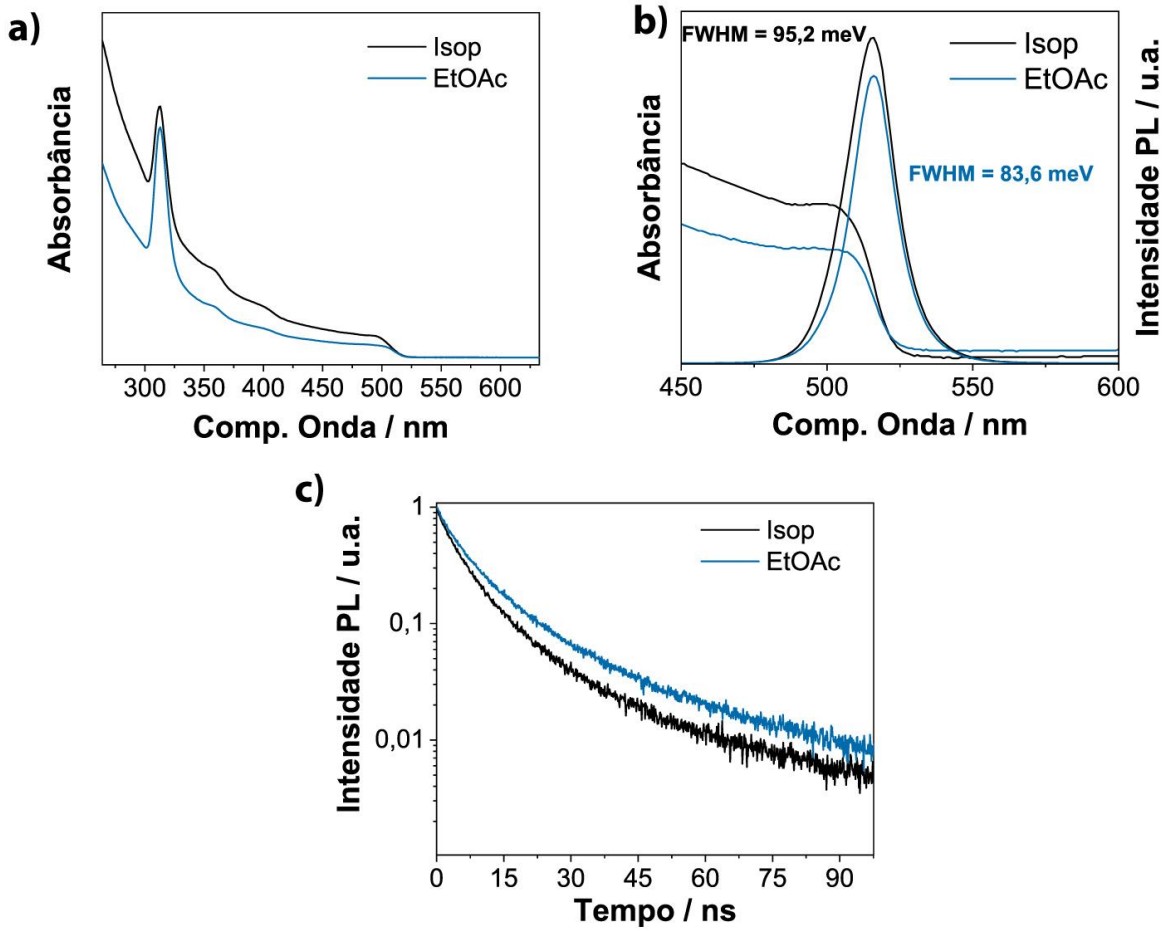


Figura 34: (a) Espectros UV-Vis dos PNCs, (b) espectro ampliado de absorção de borda de banda / PL e (c) curvas de decaimento de PL sondadas na emissão máxima.

Os espectros UV-Vis (Figura 34a) apresentam uma banda de absorção intensa em torno de 315 nm (3,94 eV), referente à presença da fase 0D Cs_4PbBr_6, que apresenta forte regime de confinamento quântico.[77] Também estão presentes bandas de absorção em 506 e 508 nm, as quais correspondem às absorções da transição energética entre as bordas das bandas de condução e valência, relacionadas aos *bandgaps* de 2,45 e 2,44 eV para Isop e EtOAc, respectivamente.

Os espectros PL (Figura 34b) apresentam bandas simétricas centralizadas em 516 nm com FWHM de 95,2 e 83,6 meV para purificação com Isop e EtOAc, respectivamente, os quais são atribuídos à emissão do primeiro estado excitônico dos NCs 3D ($CsPbBr_3$). Não foram observadas mudanças significativas na absorção ou emissão dos nanomateriais após o

tratamento com os diferentes antissolventes e os valores obtidos são consistentes com os valores relatados para esse sistema.[61,75]

A Figura 34c apresenta as curvas de decaimento transiente de fotoluminescência (TRPL) que foram ajustadas por meio de uma função bi exponencial conforme a Equação 4:

$$A(t) = \alpha_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \alpha_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \qquad \textbf{Eq. 25}$$

Onde A(t) é a intensidade de fotoluminescência, α_1 e α_2 são as amplitudes correspondentes às constantes de decaimento τ_1 e τ_2 respectivamente. O tempo de vida médio (τ_{ave}) foi calculado utilizando a equação abaixo:

$$\tau_{ave} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2} \qquad \textbf{Eq. 26}$$

Os parâmetros obtidos pelo ajuste exponencial aplicado nas curvas de decaimento TRPL estão apresentados na Tabela 8:

Tabela 8: Parâmetros de ajuste obtidos das curvas TRPL.

	α_1	τ_1 (ns)	α_2	τ_2 (ns)	τ_{ave} (ns)
Isop	0,56	3,73	0,44	11,74	9,11
EtOAc	0,46	3,51	0,54	12,58	10,73

Os parâmetros de ajuste obtidos por TRPL mostram um componente de decaimento mais rápido (τ_1) atribuído à recombinação do éxciton pela banda de borda, e um componente mais longo (τ_2) provavelmente referente ao decaimento por níveis de armadilha de recombinação (defeitos de superfície). Observa-se que os PNCs tratados com EtOAc apresentam valores de τ_2 e α_2 maiores em comparação com os PNCs tratados com Isop, levando a um aumento do tempo de decaimento médio (τ_{ave}). Isso pode ser justificado pelo maior valor de energia de ligação do éxciton para a fase Cs_4PbBr_6 (~353 meV) em comparação com os valores mais baixos relatados para o $CsPbBr_3$ (~19-62 meV).[79,136] A forte sobreposição das

funções da onda dos portadores em Cs_4PbBr_6 facilita a recombinação dos portadores de carga, diminuindo o tempo de vida médio (τ_{ave}).[79] No sistema perovskita *core-shell* 0D@3D, a camada protetora (*shell*) confina os portadores de carga no núcleo (*core*), o que facilita os éxcitons a seguir a dinâmica de portadores como nos sistemas *core-shell* tipo-I de QDs convencionais (por exemplo, CdSe/ZnS ou CdSe/ZnSe).[79,137] Isso pode ser um indicativo do maior grau de passivação pela camada 0D em torno dos PNCs 3D tratados com Isop em comparação com os PNCs tratados com EtOAc.

Foram realizadas medidas de rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY) para esses NCs pela aplicação da Equação 27:

$$\mathbf{\Phi_X = \Phi_{ST}\left(\frac{Grad_X}{Grad_{ST}}\right)\left(\frac{\eta_X^2}{\eta_{ST}^2}\right)} \qquad \textbf{Eq. 27}$$

Onde ST e X se referem ao padrão (*standard*) e à amostra respectivamente, Φ é o rendimento quântico de fluorescência, Grad é o gradiente do gráfico de intensidade de fluorescência integrada vs. absorbância e η é o índice de refração do solvente para amostra e padrão (nesse caso em específico, foi utilizado o corante Fluoresceína como padrão).

A fotoluminescência integrada para amostra e padrão, excitada em 450 nm, foi plotada em função da densidade óptica também em 450 nm, conforme apresentado na Figura 35. Todos os demais parâmetros de análise foram mantidos iguais para as medições padrão e de amostra.

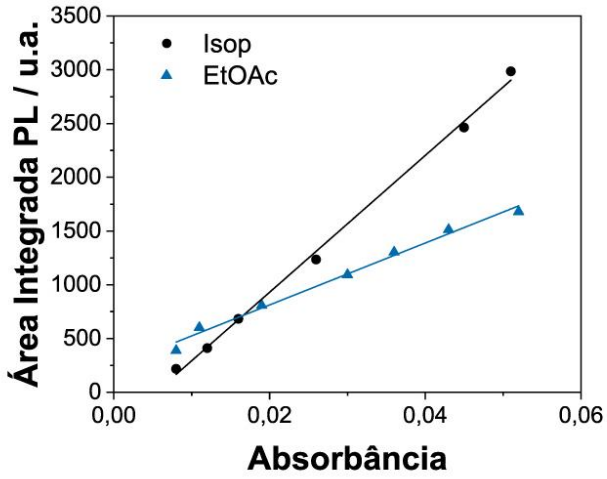


Figura 35: Curvas analíticas para determinações de PLQY. Valores de absorbância no comprimento de onda de excitação (450 nm).

O valor de Φ_{ST} para a Fluoresceína em solução de NaOH 0,1 mol.L^{-1} é relatado na literatura como sendo 92%. Assim, utilizando a equação 8 e as curvas da Figura 35, os PLQYs para as amostras resultaram em 61 e 31%, para as amostras tratadas com Isop e EtOAc, respectivamente.

O mecanismo genérico de recombinação eletrônica dos PNCs está apresentado na Figura 36:

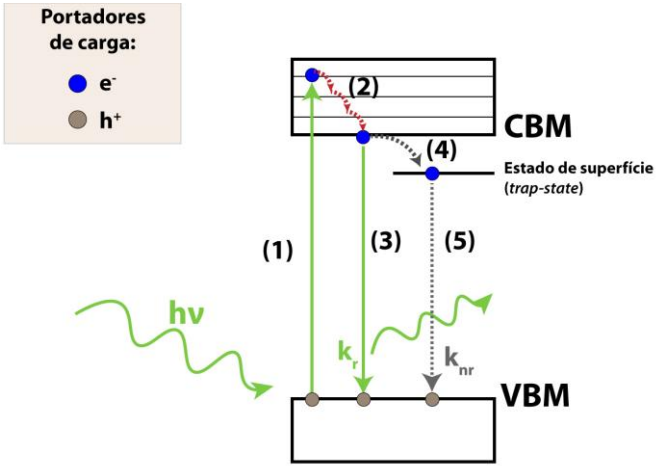


Figura 36: Mecanismo de recombinação eletrônica em PNCs.

O processo se inicia com a absorção de energia e excitação do elétron da banda de valência até a banda de condução dos PNCs (1), e a formação de um éxciton (par eletron/buraco) após a relaxação do elétron de níveis superiores até o mínimo da banda de condução (2). Após sua formação, o éxciton pode sofrer recombinação com o buraco eletrônico presente no máximo da banda de valência por meio da emissão de um fóton (3), processo descrito pela taxa cinética de recombinação radiativa (k_r). Outro possível processo, é a recombinação mediada pelo aprisionamento (*trapping*) do elétron em um estado eletrônico de defeito de superfície, o qual ocorre sem a emissão de fóton e é descrito pela taxa cinética de recombinação não-radiativa (k_{nr}).

Pela análise conjunta dos tempos de decaimento de fotoluminescência (TRPL) e dos valores de PLQY é possível estimar as taxas de decaimento do estado excitado por meio de processos radiativos (k_r) e/ou processos não radiativos (k_{nr}). A relação do tempo de decaimento médio e do PLQY com as taxas de decaimento k_r e k_{nr} é estabelecida pelas equações 28 e 29:

$$\boldsymbol{\tau_{ave} = \frac{1}{k_r + k_{nr}}} \qquad \textbf{Eq. 28}$$

$$\boldsymbol{PLQY = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}} \qquad \textbf{Eq. 29}$$

Baseado nessas equações, podemos obter separadamente os valores das taxas de decaimento pelas Equações 30 e 31. Os valores obtidos pela aplicação das equações estão apresentados na Tabela 9.

$$\boldsymbol{k_r = \frac{QY}{\tau_{ave}}} \qquad \textbf{Eq. 30}$$

$$\boldsymbol{k_{nr} = \frac{1}{\tau_{ave}} - k_r} \qquad \textbf{Eq. 31}$$

Tabela 9: Taxas de decaimento radiativo (k_r) e não radiativo (k_{nr}).

	Isop	**EtOAc**
k_r (ns^{-1})	$6{,}69 \times 10^{-2}$	$3{,}54 \times 10^{-2}$
k_{nr} (ns^{-1})	$4{,}29 \times 10^{-2}$	$5{,}78 \times 10^{-2}$

Observa-se que, além do menor valor de PLQY apresentado pelos PNCs tratados com EtOAc, a taxa de decaimento não radiativo (k_{nr}) é significativamente maior, indicando que o tratamento com EtOAc pode levar à maior formação de defeitos de superfície. Em analogia aos QDs convencionais (II-VI e III-V), as perovskitas apresentam um grande caráter iônico em sua estrutura cristalina e nas ligações químicas entre os ligantes e a superfície. Portanto, o tratamento com solventes polares pode promover dissolução/reordenação parcial da estrutura, bem como a dessorção dos ligantes de superfície, resultando em maior formação de defeitos e, consequentemente, perda da estabilidade e diminuição do PLQY.[138,139] Apesar de sua possibilidade de luminescência ainda estar em debate, esta fração Cs_4PbBr_6 pode atuar como uma camada de passivação em torno dos centros emissores de $CsPbBr_3$, aumentando o PLQY e melhorando a estabilidade.[61,83]

Análises de difração de raios X (XRD) foram realizadas com a finalidade de entender melhor a estrutura e composição das fases cristalinas presentes nos PNCs. Os difratogramas estão apresentados na Figura 37.

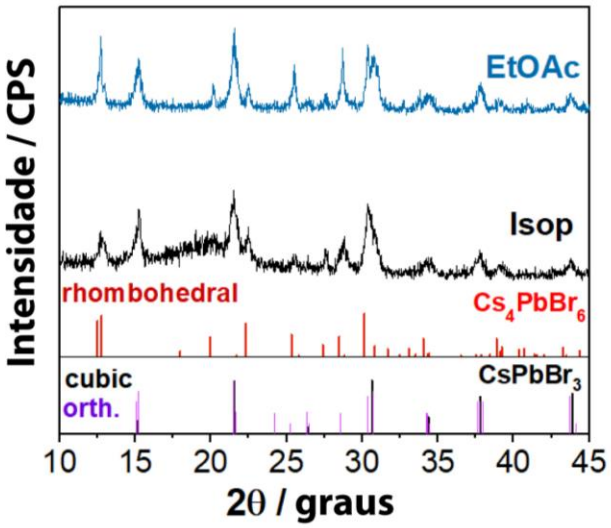


Figura 37: Padrões XRD obtidos para os PNCs e suas fases cristalinas detectadas.

Os padrões de XRD evidenciam apenas picos atribuídos às fases da perovskita, sem a presença de qualquer pico contaminante adicional, indicando assim, relativamente, uma boa estabilidade da estrutura cristalina de perovskita mesmo após o tratamento com antissolvente polar. Três diferentes fases cristalinas foram detectadas pelas análises: $CsPbBr_3$ cúbica (ICSD-231017, grupo espacial: $Pm\bar{3}m$), $CsPbBr_3$ ortorrômbica (ICSD-243735, Pnma), e Cs_4PbBr_6 romboédrica (ICSD-162158, $R\bar{3}c$), que estão apresentadas na Figura 38.

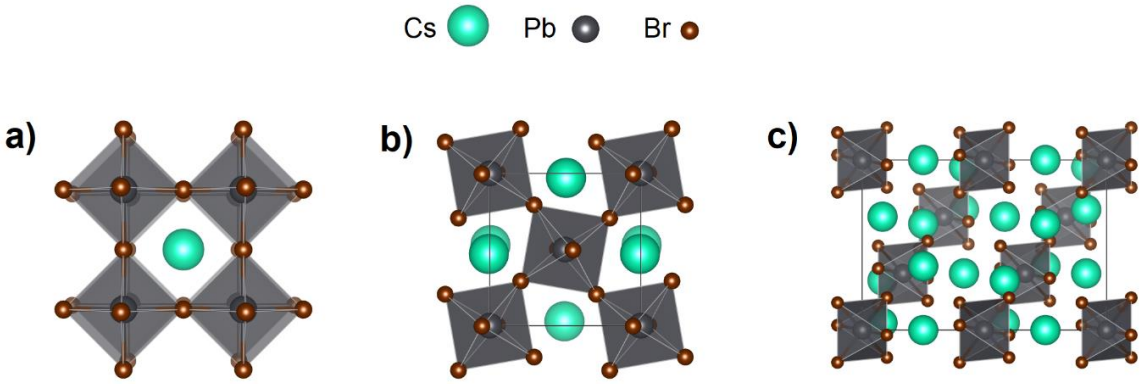


Figura 38: Representações da estrutura cristalina de (a) $CsPbBr_3$ cúbico, (b) $CsPbBr_3$ ortorrômbico e (c) Cs_4PbBr_6 romboédrico.

O método de síntese utilizado nesse trabalho (*hot injection, HI*) usualmente resulta na formação da fase 3D cúbica $CsPbBr_3$, que está representada na Figura 38a, enquanto a fase cristalina mais estável, obtida a temperatura ambiente, é a 3D pseudo-cúbica (ortorrômbica) $CsPbBr_3$, representada na Figura 38b.[28,140] A única diferença entre essas fases é a distorção inclinada do octaedro $[PbBr_6]^{4-}$ ocorrido na estrutura ortorrômbica, porém ambas as fases apresentam propriedades ópticas muito similares.[140] Embora geralmente obtido por métodos à temperatura ambiente, como a reprecipitação assistida por ligante (LARP, do inglês *Ligand-Assisted Reprecipitation*),[44] a distorção ortorrômbica da fase cúbica também pode ocorrer em sistemas compostos de nanocristais coloidais sintetizados pelo método *hot injection*.[141] Por outro lado, a fase Cs_4PbBr_6, apresentada na Figura 38c, é significativamente diferente das fases cristalinas 3D $CsPbBr_3$, uma vez que os átomos de Br não são mais compartilhados entre os octaedros $[PbBr_6]^{4-}$ e, além disso, o Cs pode ocupar dois sítios cristalográficos diferentes. Esta característica estrutural leva a um confinamento quântico muito mais forte dos portadores de carga, conforme observado na intensa absorção na região ultravioleta (315 nm) mostrada na Figura 34a, assim, este material é frequentemente chamado de perovskita de dimensão zero (0D).[61]

O método de refinamento de Rietveld foi então aplicado para avaliar a composição dessas diferentes fases cristalinas presentes nos nanomateriais, conforme apresentado na Figura 39 e os resultados relevantes estão na Tabela 10.

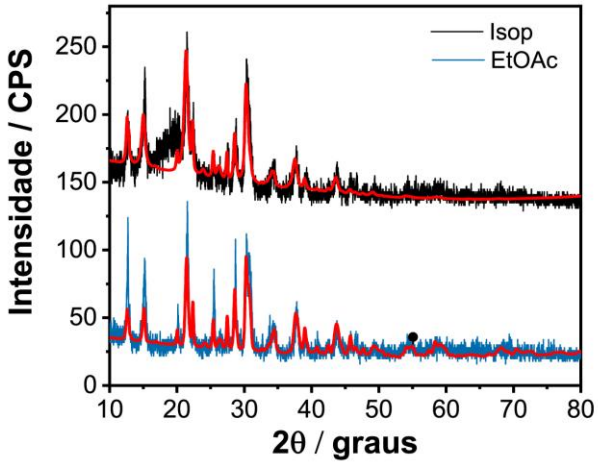


Figura 39: Método de refinamento de Rietveld aplicado aos padrões de difração XRD.

Tabela 10: Composição de fases presentes nos PNCS obtida pelo Método de Rietveld

	Massa / %	
Fase cristalina	**Isop**	**EtOAc**
$CsPbBr_3$ (Cubic)	16,6 ± 0,8	22,1 ± 2
$CsPbBr_3$ (Orth.)	2,5 ± 1	27,3 ± 2
Cs_4PbBr_6	80,9 ± 6	50,6 ± 6

O pós-tratamento com Isop, geralmente relatado em trabalhos envolvendo purificação de PNCs, resultou em uma elevada fração da fase 0D - Cs_4PbBr_6 em comparação com a fase cúbica 3D - $CsPbBr_3$ (80,9 e 16,6% respectivamente). A elevada constante dielétrica apresentada pelo Isop (conforme mencionado anteriormente na Tabela 7), além de remover excesso de ligantes de superfície, poderia até mesmo facilitar a dissolução de parte do $CsPbBr_3$, pela remoção de $PbBr_2$, levando a formação de mais Cs_4PbBr_6.[142]

Por outro lado, após o tratamento com EtOAc, a proporção $Cs_4PbBr_6/CsPbBr_3$ é de aproximadamente 1:1 (50,6 e 49,4% respectivamente), o que pode ser um indicativo de que esse antissolvente está promovendo uma mudança de fase cristalina superficial nos PNCs.

Para um melhor entendimento dessa evidência, a morfologia dos PNCs, bem como a composição local de fases foram cuidadosamente avaliados utilizando a microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM, do inglês *High Resolution Transmission Electron Microscopy)* em combinação com a difração de elétrons de área selecionada (SAED, do inglês *Selected Area Electron Diffraction*), e os resultados estão apresentados na Figura 40.

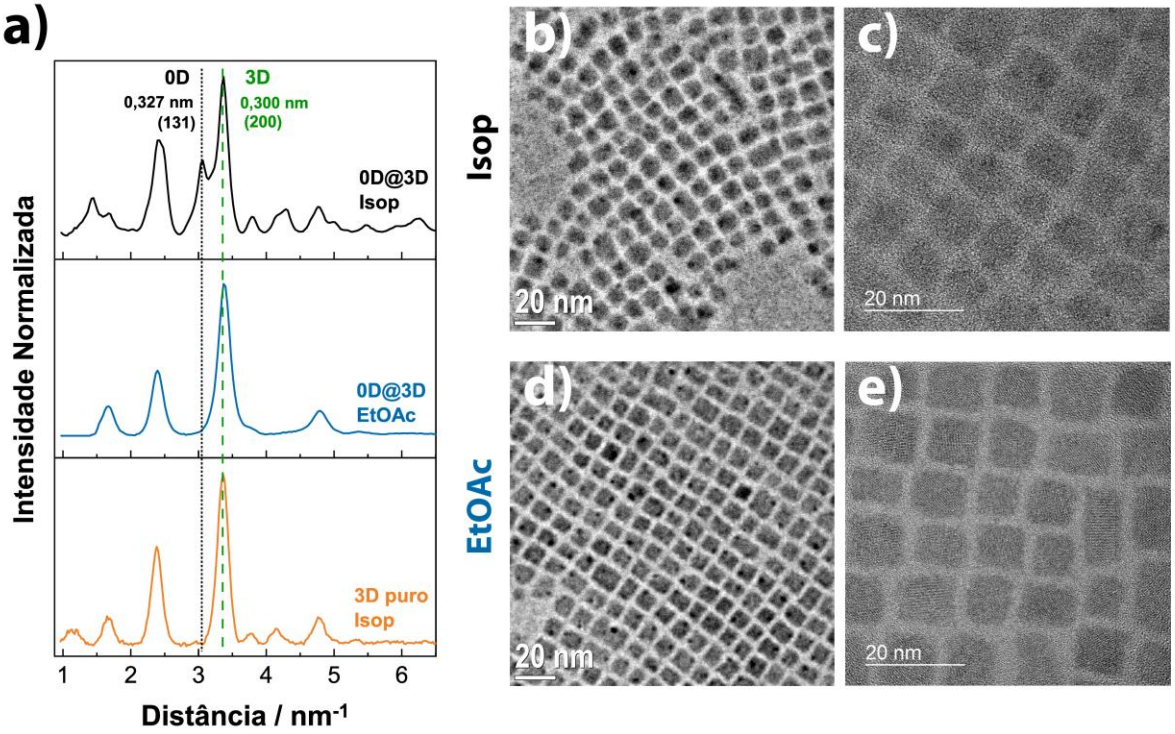


Figura 40: (a) Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED), vista superior (*top-view*) e HRTEM, respectivamente, para PNCs tratados com Isop (b, c) e acetato de etila (d, e).

Os padrões SAED mostrados na Figura 40a apresentam a comparação entre o padrão de difração 3D puro e as estruturas *core-shell* tratadas com os antissolventes, evidenciando que o tratamento com Isop resulta, de fato, em estruturas 0D@3D, apresentando picos de difração em d = 0,327 e 0,300 nm para 0D e 3D, respectivamente.[143] Por outro lado, os PNCs tratados com EtOAc apresentaram apenas o padrão de difração referente à fase cristalina 3D, indicando uma

mudança de fase mediada por solvente, promovida pelo tratamento com éster, corroborando com os resultados apresentados anteriormente pelo método de Rietveld.

As Figura 40b e d apresentam as imagens de TEM para os NCs tratados com Isop e EtOAc, respectivamente. As imagens mostram que enquanto os NCs tratados com EtOAc apresentam sua forma cúbica (característica da fase 3D), os NCs tratados com Isop apresentam bordas mais arredondadas, indicando a presença da fase 0D. Isso também é evidenciado nas imagens HRTEM apresentadas nas Figura 40 (c) e (e), uma vez que os NCs tratados com EtOAc apresentam-se muito mais cristalinos com uma resolução dos planos cristalinos significativamente superior aos NCs tratados com Isop. Esses resultados indicam a formação de uma fina camada 0D na superfície dos nanocristais 3D, conforme relatado em outros estudos.[75,79] A partir dessas imagens a distribuição de tamanhos foi calculada e os histogramas estão apresentados na Figura 41.

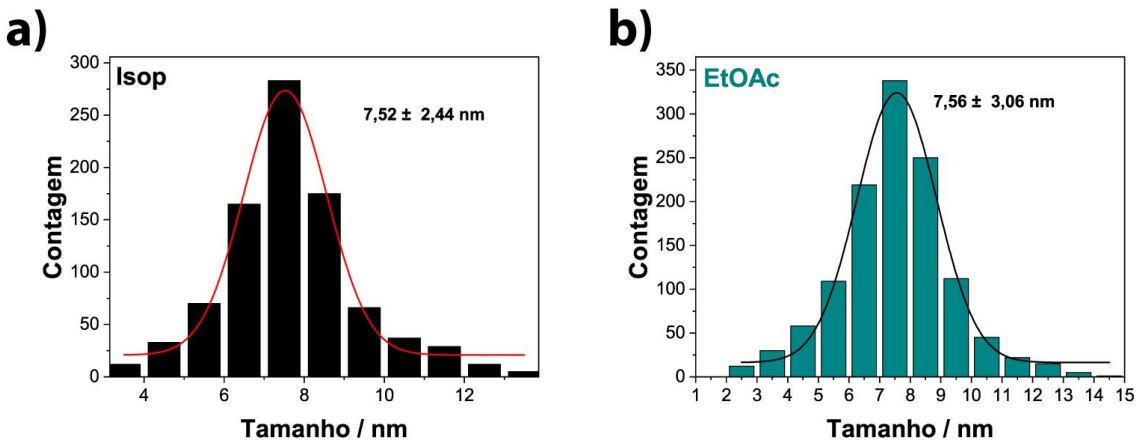


Figura 41: Distribuição de tamanhos de NCs tratados com (a) isopropanol e (b) acetato de etila.

Pela distribuição de tamanhos, é possível observar que não ocorre alteração significativa no tamanho médio dos NCs ou mesmo na distribuição de tamanhos das partículas.

Também foram encontradas no conjunto de NPs presentes nas amostras (*ensemble*) algumas nanopartículas maiores, de morfologia hexagonal, característica de nanopartículas

compostas majoritariamente de fase 0D. As imagens de TEM e os padrões SAED estão apresentados na Figura 42.

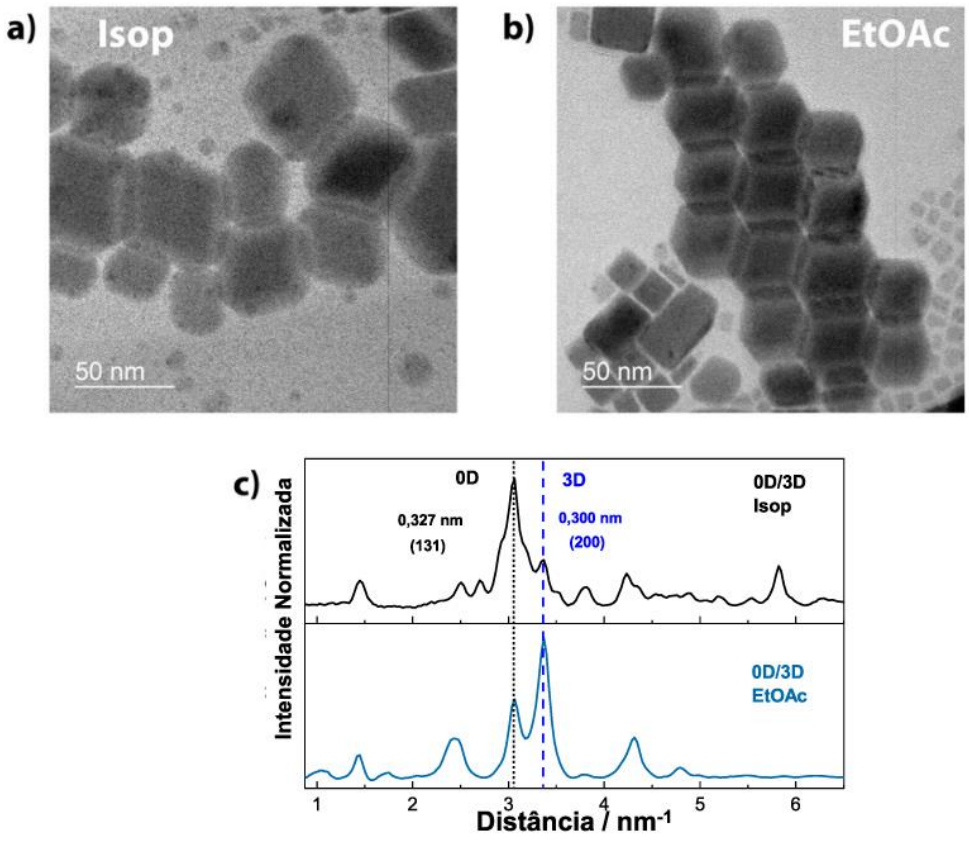


Figura 42: Imagens TEM para os PNCs tratados com Isop (a) e EtOAc (b), e padrão SAED para essas amostras (c).

As imagens TEM e padrões SAED dessas nanopartículas hexagonais mostram o mesmo mecanismo de mudança da fase 0D para 3D mediado pelo antissolvente EtOAc, com o aumento significativo do pico referente à fase 3D e decréscimo de intensidade do pico referente à fase 0D.

Para um melhor entendimento das propriedades físico-químicas da superfície dos PNCs e para determinar o nível energético das bandas de borda (condução e valência), foram realizados experimentos de voltametria cíclica (CV, do inglês *Cyclic Voltammetry*). Os métodos eletroquímicos podem aproveitar a alta relação superfície/volume de nanocristais, sendo

sensíveis aos processos de transferência eletrônica entre as superfícies dos NC e o eletrodo de trabalho, por meio de um eletrólito que potencializa o mecanismo de transporte de carga. Portanto, a eletroquímica pode ser aplicada para estudar estados eletrônicos, estados de armadilha (níveis de defeito) e alterações feitas por diferentes ligantes na superfície dos PNCs.[110,144]

O eletrodo de quase-referência (QRE, Ag/AgCl) foi inicialmente calibrado com o padrão reversível Fc/Fc^+ conforme descrito na seção anterior.[99] A fim de se avaliar a estabilidade dos PNCs no eletrólito utilizado nos experimentos de CV, foram realizadas medidas dos espectros de absorção UV-Vis e PL desses nanomateriais quando dispersos em DCM/$TBAPF_6$ conforme apresentado na Figura 43:

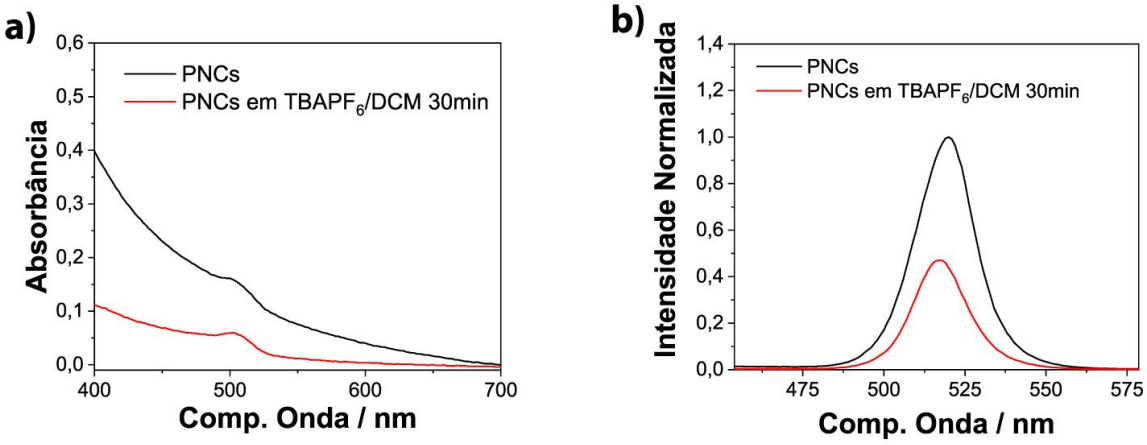


Figura 43: (a) UV-Vis e (b) PL dos PNCs em hexano (linha preta) e no eletrólito utilizado nos experimentos CV (linha vermelha).

A comparação entre os espectros de UV-Vis e PL de PNCs em tolueno e DCM/$TBAPF_6$ demonstra que as amostras mantiveram suas características estruturais e ópticas durante a realização dos experimentos. Não foram observados deslocamentos nos máximos de emissão ou absorção, apenas atenuação de ambas as intensidades após 30 minutos de exposição ao solvente polar, e o tempo de cada experimento CV foi de, no máximo, 10 minutos.

Foram então realizadas as análises de voltametria cíclica (CV) das amostras de PNCs tratados com ambos os antissolventes e os resultados estão apresentados na Figura 44.

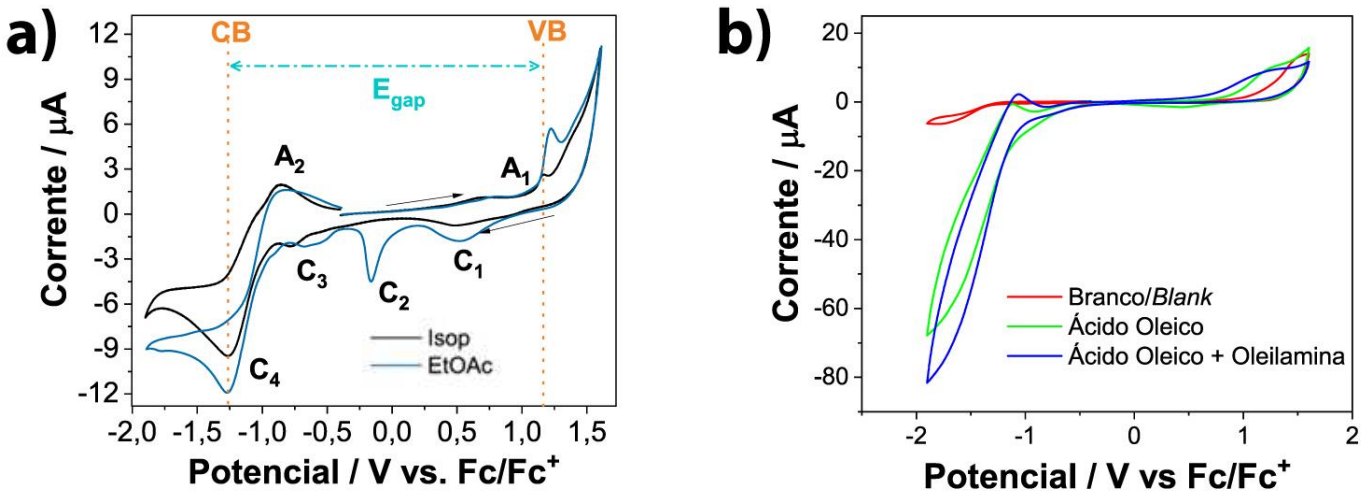


Figura 44: (a) Voltamograma cíclico dos PNCs tratados com diferentes antissolventes e (b) Voltamograma cíclico de fundo (branco, *blank*) e dos ligantes de superfície. (ν = 100 $mV.s^{-1}$ com $TBAPF_6$ 60 $mmol.L^{-1}$ em DCM).

O voltamograma cíclico mostrado na Figura 44a foi comparado com as medições em branco/*background* apresentadas na Figura 44b, sendo possível observar quatro picos comuns para ambas as amostras. O pico anódico A_1 é atribuído ao processo de transferência de elétrons da banda de valência dos PNCs (VB, do inglês *valence band*) para a superfície do eletrodo de Pt (processo de oxidação dos NCs), enquanto o pico catódico C_4 é atribuído ao processo de redução dos NCs, quando a transferência de elétrons ocorre do eletrodo de Pt para a banda de condução (CB, do inglês *conduction band*). O pico catódico C_3 é atribuído à redução do complexo de Pb-oleato não reagido durante a síntese, conforme trabalhos prévios da literatura.[105] O pico anódico A_2 é presente tanto nas análises de CV dos PNCs quanto nas análises do branco, sendo então atribuído a algum processo de oxidação de grupos presentes nos ligantes de superfície.

Após a calibração do eletrodo de referência (Ag/AgCl) com o par Fc/Fc^+ conforme descrito na seção anterior, e sabendo que 0 V na escala do eletrodo normal de hidrogênio (NHE) corresponde à -4.5 eV na escala de energia de Fermi,[99] os valores energéticos referentes às bordas da CB e VB, bem como a separação entre essas dois valores (*bandgap*) foram calculados e os valores estão apresentados na Figura 45 e Tabela 11.

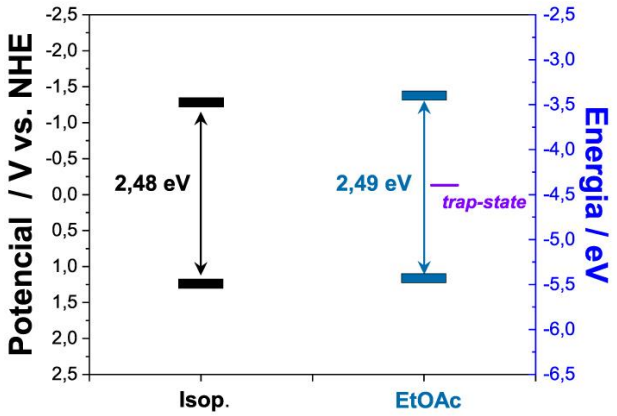


Figura 45: Níveis energéticos das bandas de borda de condução e valência dos PNCs obtidos por CV.

Tabela 11: Comparação entre *bandgap* óptico (UV-Vis) e *bandgap* eletroquímico, e energias de bandas de borda.

	VB (V)	***CB (V)***	***E_g (eV)***	***λ_{abs} (nm)***	***E_g (eV)****
EtOAc	1,22	-1,28	2,49	506	2,45
Isop	1,22	-1,27	2,48	504	2,46

* Valores de *bandgap* óptico obtido pelo espectro de absorção UV-Vis ($E_g^* = 1240/\lambda_{abs}$)

Os valores de *bandgap* obtidos pelas análises voltamétricas apresentam-se muito próximos dos valores obtidos pela absorção óptica (UV-Vis). Além disso, tanto os valores de E_g quando as energias de bandas de borda são muito semelhantes aos resultados reportados na literatura.[105]

Uma diferença evidente entre as curvas de CV (Figura 44a) referentes às duas amostras de PNCs são os picos catódicos em -0,16 e 0,55 V que estão presentes no EtOAc e não nos PNCs tratados com Isop. O pico catódico presente por volta de 0,55 V (C_1) é provavelmente atribuído ao CsBr adsorvido na superfície do eletrodo de platina após a reação de mudança de fase 0D→3D,[145–147] conforme apresentado na equação abaixo:

$$Cs_4PbBr_6 \rightarrow CsPbBr_3 + 3\,CsBr \qquad \textbf{Eq. 32}$$

O segundo pico catódico em -0.16 V (C_2), presente também apenas nos PNCs EtOAc, é provavelmente atribuído ao nível energético de defeito de superfície que pode ser gerado durante a etapa de purificação, uma vez que alguns íons constituintes da estrutura podem ser removidos juntamente com o excesso de ligante de superfície.[148,149] Para verificar essa hipótese, foram realizadas análises de CV das PNCs antes e após tratamento com excesso de $PbBr_2$ e os resultados estão apresentados na Figura 46:

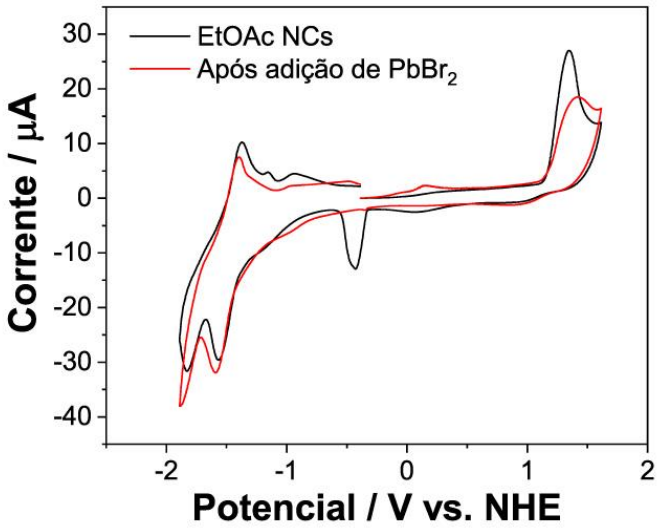


Figura 46: Voltamogramas cíclicos de PNCs tratados com EtOAc antes e depois da adição de $PbBr_2$. (ν = 100 $mV.s^{-1}$ com $TBAPF_6$ 60 $mmol.L^{-1}$ em DCM).

De fato, foi observada a supressão do pico em questão (C_2) após a adição de $PbBr_2$, suportando a atribuição desse pico à um estado eletrônico de defeitos, uma vez que o excesso de Pb^{2+} e Br^- poderia atuar passivando os defeitos profundos (*deep traps*) da superfície dos PNCs. Este resultado corrobora ainda com o baixo PLQY e maior k_{nr} apresentados para as amostras de PNCs tratadas com EtOAc.

Outra evidência importante apresentada nas análises CV (Figura 44a) é que os valores de corrente de pico referentes aos processos eletroquímicos envolvendo a CB e a VB são mais elevados para os PNCs tratados com EtOAc. Com a finalidade de descartarmos a influência da concentração dos PNCs nessas análises, as varreduras CV foram realizadas com diferentes

concentrações de $CsPbBr_3$. Esses valores de concentração foram determinados utilizando a equação de Lambert-Beer: $A = \varepsilon CL$; onde A é o valor de absorbância, C é a concentração de PNCs, L é o comprimento do caminho óptico (10.0 mm) e ε é o coeficiente de absortividade molar dos PNCs $CsPbBr_3$ ($\varepsilon = 3{,}8 \times 10^6\ M^{-1}\ cm^{-1}$) relatado anteriormente por Ravi *et al.*[105] Os resultados de corrente de pico anódico em função da concentração de PNCs estão apresentados na Figura 47.

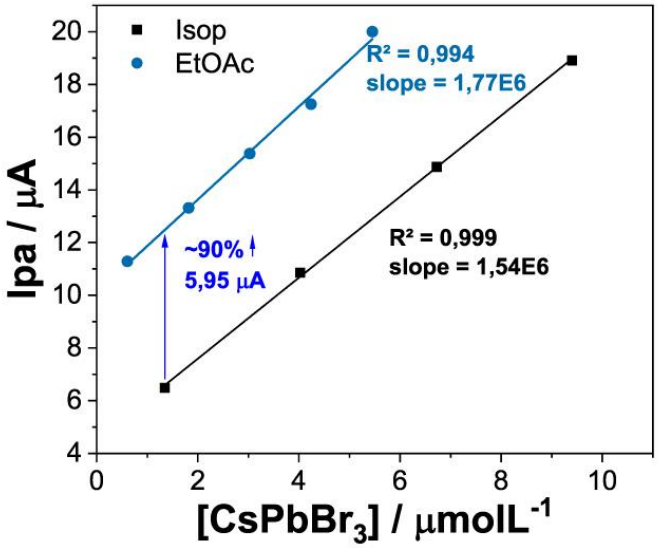


Figura 47: Corrente de pico anódico (i_{pa}) em função da concentração de PNCs 0D@3D tratados com diferentes antissolventes.

Observa-se que os PNCs tratados com EtOAc (3D), de fato, apresentam maior eficiência de transferência de elétrons para o eletrodo de platina em comparação com os tratados com Isop (0D@3D), com um ganho de cerca de 90% em sensibilidade corrente/concentração. Este resultado indica que o *shell* de Cs_4PbBr_6, apesar de todos os benefícios nas propriedades de estabilidade e fotoluminescência como mencionados anteriormente, pode atuar como uma camada resistiva para o processo de transferência de carga em um sistema *core-shell* tipo-I 0D@3D como mostrado na Figura 48.

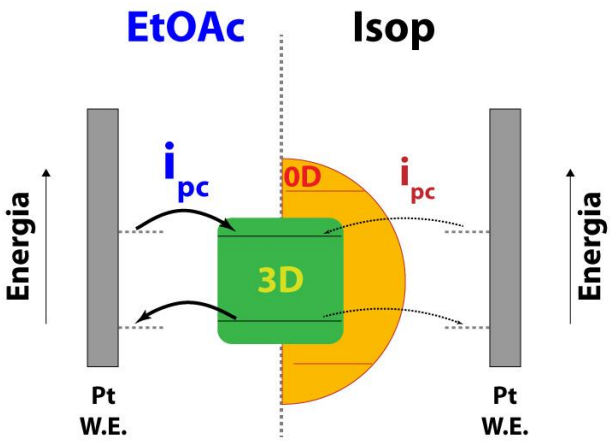


Figura 48: Mecanismos de transferência de carga na interface PNC/Pt.

Apesar de não ser o foco deste trabalho, é importante destacar que uma menor densidade de ligantes de cadeia longa (oleilamina / ácido oleico) sendo parcialmente substituída por ligantes de cadeia curta, conforme relatado em trabalho prévio[43] com o tratamento e $CsPbI_3$ com acetato de metila, poderia levar à proximidade entre as superfícies do eletrodo e os PNCs, aumentando a corrente de pico. No entanto, a presença do *shell* 0D em torno do NC 3D, conforme confirmado por HRTEM e SAED, é o fator mais limitante para a extração de carga, devido à configuração energética de bandas eletrônicas.

Esta cinética de transferência de carga é muito importante ao se avaliar e projetar dispositivos funcionais (células solares ou LEDs). Apesar do *shell* 0D passivar de forma eficiente a superfície dos PNCs 3D, aumentando seu PLQY e estabilidade, os resultados de CV aqui apresentados sugerem uma barreira eletrônica imposta por essa camada externa. Para simular o processo de transferência de elétrons em dispositivos solares, filmes finos de PNCs foram depositados por *spincoating* sobre uma camada mesoporosa de TiO_2 (mp-TiO_2). Também foram realizadas deposições sobre substrato de vidro (SiO_2) para fins de comparação (análise branco), uma vez que não se espera nenhuma transferência de elétrons dos PNCs para o SiO_2 (E_g = 8.9 eV).[150,151]

Foram realizadas análises de TRPL desses filmes finos e as curvas de decaimento estão apresentadas na Figura 49.

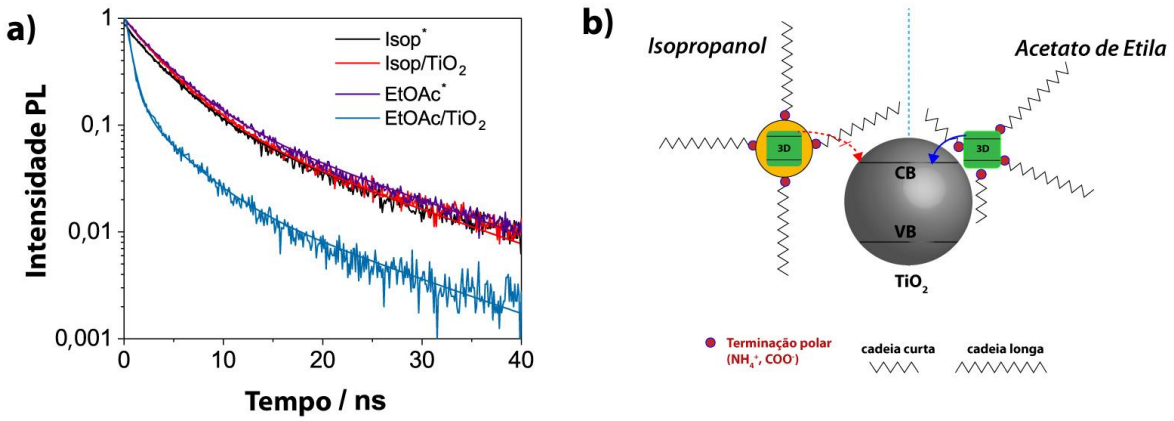


Figura 49: (a) Curvas de decaimento PL de filmes finos de PNCs depositados em SiO_2* e mp-TiO_2, e (b) Mecanismos de transferência de carga envolvidos.

Foram realizadas análises de ajuste global (*Global Fitting* Analysis) pela aplicação de um modelo tri-exponencial, no qual todas as curvas de decaimento (Figura 49a) são forçadas a evoluir com as mesmas constantes de decaimento (τ).[91] Os resultados da análise estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Parâmetros obtidos pela análise de ajuste global dos filmes finos de PNCs.

	Isop		***EtOAc***	
	Glass	**TiO_2**	**Glass**	**TiO_2**
y_0*	0 ± 0	-	-	-
A_1	0,090 ± 0,009	0,062 ± 0,009	0,054 ± 0,009	0,843 ± 0,007
τ_1*	0,653 ± 0,009	-	-	-
A_2	0,751 ± 0,006	0,796 ± 0,006	0,772 ± 0,007	0,131 ± 0,006
τ_2*	3,671 ± 0,044	-	-	-
A_3	0,158 ± 0,007	0,142 ± 0,007	0,173 ± 0,008	0,026 ± 0,002
τ_3*	13,685 ± 0,348	-	-	-
Red. Chi-Sqr	4,04E-05			
R-Sqr (COD)	0,99888	0,99891	0,99897	0,99544
R-Sqr (COD)*	0,99861			

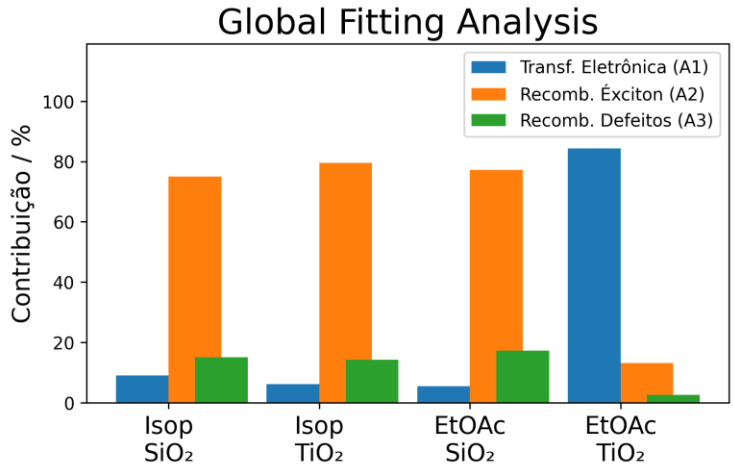


Figura 50: Contribuições das componentes de decaimento obtidas por *Global Fitting*.

Os filmes finos de PNCs apresentam decaimento tri-exponencial, conforme evidenciado pela análise de *Global Fitting*. No caso dos filmes finos sobre o vidro (SiO_2), de maneira semelhante às análises TRPL em suspensão coloidal, o decaimento é basicamente impulsionado por dois componentes. O componente τ_2 é atribuído à recombinação dos éxcitons (3,67 ns) enquanto o componente τ_3 atribuído à recombinação por estados de armadilha/defeitos (13,69 ns), com amplitudes relativas (A_2 e A_3) de 0,75 e 0,16, respectivamente.

A situação é diferente quando os PNCs tratados com EtOAc são depositados no substrato de TiO_2. Um componente mais curto foi detectado (τ_1), próximo à resolução temporal de nosso sistema experimental de medida, de ~ 0,7 ns, com amplitude relativa (A_1) de 0,84, atribuída à extinção (*quenching*) dos éxcitons pela transferência direta de elétrons para a CB do TiO_2. O mesmo fato não é observado para os PNCs tratados com Isop, os quais apresentam o mesmo comportamento de quando foram depositados sobre o SiO_2, provavelmente devido à difícil transferência de elétrons imposta pelo acoplamento não favorável de níveis de energia entre a fase 0D e 3D (no sistema *core-shel* tipo-I), conforme também já foi demonstrado pelas análises CV e ilustrado na Figura 49b. Assumindo que os elétrons nos PNCs decaem apenas por recombinação radiativa ou por extinção (*quenching*) pelo TiO_2, a taxa de transferência eletrônica (k_{et}) pode ser calculada pela equação a seguir:[152]

$$k_{et} = \frac{1}{\tau_{ave-TiO_2}} - \frac{1}{\tau_{ave-SiO_2}} \qquad \textbf{Eq. 33}$$

Onde k_{et} é a taxa de transferência eletrônica, e $\tau_{ave\text{-}TiO2}$ e $\tau_{ave\text{-}SiO2}$ são os tempos médios de decaimento dos PNCs depositados sobre TiO_2 e SiO_2, respectivamente. Usando as constantes de tempo obtidas pelo *Global Fitting* (mostradas na Tabela 12), o k_{et} para a amostra Isop é estimado em 0,003 ns^{-1}, correspondendo a um tempo de injeção de elétrons de 317,50 ns. Esse valor está de acordo com resultados anteriores para esse sistema.[152] No entanto, o k_{et} apresentado pela amostra tratada com EtOAc é de 0,530 ns^{-1}, levando a um tempo de injeção de elétrons de apenas 1,89 ns.

Na Figura 51a é mostrada a curva de decaimento TRPL detalhada para os filmes finos de PNCs purificados por EtOAc depositados sobre TiO_2, excitados como usualmente, pela parte frontal e pela parte traseira do filme montado, conforme esquematizado na Figura 51b.

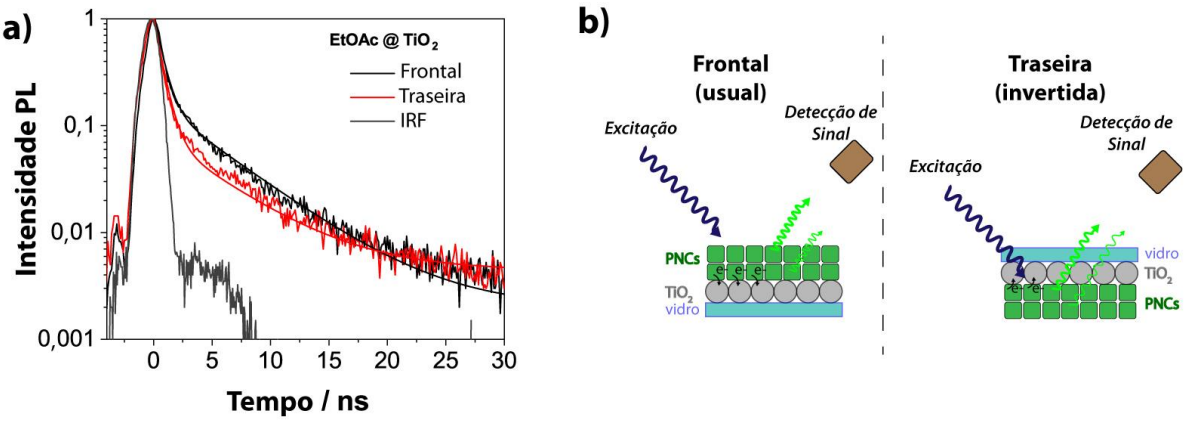


Figura 51: (a) Decaimento PL de PNCs purificados por EtOAc em TiO_2 sob excitação frontal e traseira (invertida), e (b) esquema de excitação de filmes finos.

Na excitação pela parte traseira do filme fino, a maior contribuição de sinal vem da camada de PNCs mais próxima da interface PNC/TiO_2. O componente mais curto é atribuído ao processo de transferência de elétrons, enquanto o mais longo se refere aos PNCs longes da superfície do TiO_2, evidenciando que a componente mais rápida é, de fato, atribuída à extração de elétrons do PNC pelo TiO_2, devido ao decaimento mais eficiente quando a excitação é realizada de maneira invertida (excitação direta na interface PNC/TiO_2).

Também é importante observar que os níveis eletrônicos de defeitos de superfície gerados após o tratamento com EtOAc, conforme indicado acima nas medições TRPL e CV, não mostram competitividade significativa com o processo de transferência de elétrons na interface perovskita/TiO_2, sendo observada uma eficiente transferência de elétrons dos PNCs 3D fotoexcitados para a banda de condução do TiO_2.

4.4 Análise comparativa das fases 3D e 2D por voltametria cíclica (CV) e pulso diferencial (DPV)

Os *nanoplatelets* (NPLs) foram sintetizados por adaptação de um método descrito na literatura, conforme detalhado anteriormente (Seção 3.3.1). Foram realizadas análises de absorção e fotoluminescência e os resultados estão apresentados na Figura 52.

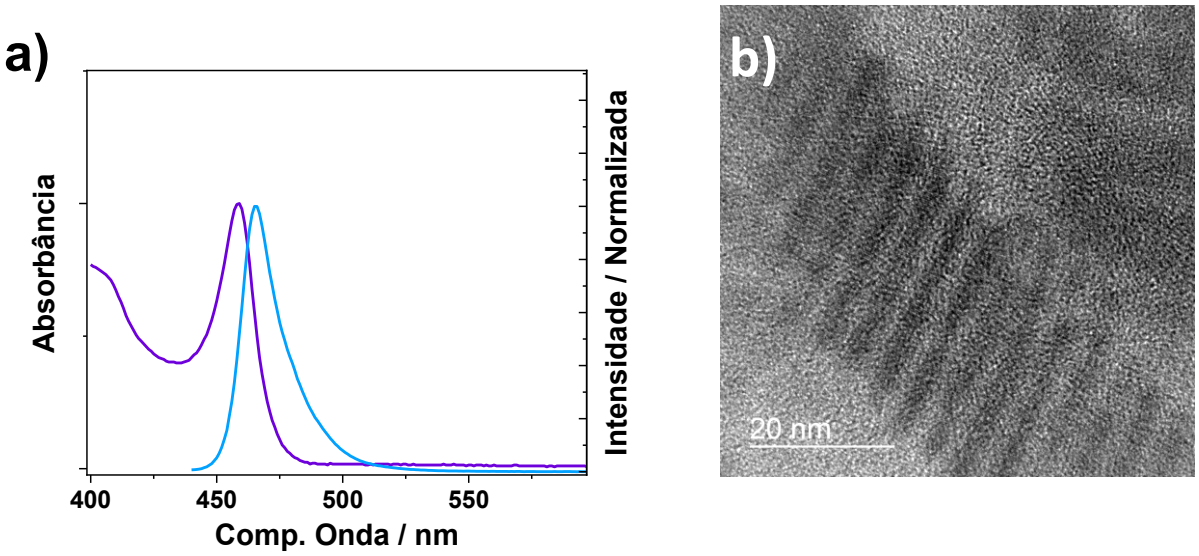


Figura 52: (a) Espectros de absorção e emissão e (b) imagens de HRTEM dos NPLs.

Na Figura 52a observa-se uma banda de absorção intensa em 459 nm (2,70 eV), com caráter excitônico de forte regime de confinamento quântico. Também se observa banda de emissão simétrica à absorção e centrada em 465 nm (2,67 eV) com FWHM de 104 meV, resultando em um deslocamento Stokes de 36 meV. Esses valores estão em concordância com os relatados na literatura para esses nanomateriais.[91,97] É presente uma assimetria no espectro de emissão dos CNPLs, o que é típico para perovskitas em um forte regime de confinamento quântico.[91]

A imagem HRTEM (Figura 52b) apresenta os nanomateriais sintetizados, com dimensões em média de 4 x 30 nm, evidenciando que os nanomateriais preparados aproximam-se mais de estruturas quase-unidimensionais (nanobastões) do que bidimensionais (2D).

Para as análises eletroquímicas, é necessário avaliar inicialmente a estabilidade dos nanomateriais expostos ao meio analítico (solvente + eletrólito). Foram avaliados os espectros de absorção dos NPLs em DCM e na presença do sal eletrólito $TBAPF_6$. Os resultados estão apresentados na Figura 53.

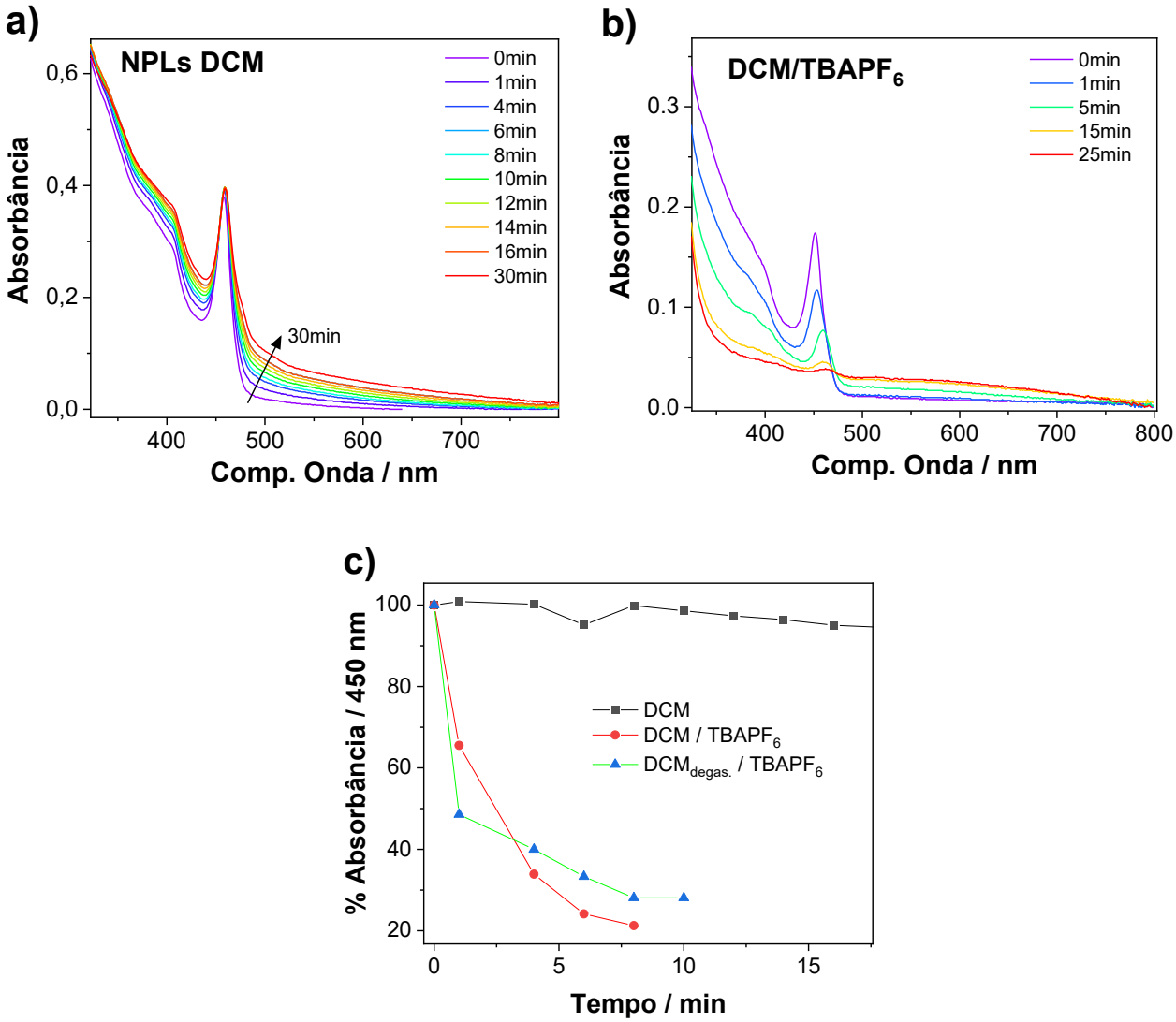


Figura 53: Evolução temporal dos espectros de absorção UV-Vis dos NPLs em (a) DCM e (b) $DCM/TBAPF_6$. (c) Absorbância em 450nm em função do tempo de exposição.

A banda de absorção não apresenta deslocamentos significativos com a exposição ao DCM e ao $TBAPF_6$, indicando que pelo menos parte dos NPLs permanecem no sistema, porém é possível observar um aumento gradual na absorção em torno de 500 nm quando os NPLs foram expostos apenas ao solvente (Figura 53a). A situação é ainda mais drástica quando em presença do sal eletrólito ($TBAPF_6$), onde ocorre a diminuição significativa da intensidade da absorção excitônica, indicando danificação à estrutura cristalina dos nanomateriais (Figura 53b), levando à degradação quase completa em menos de 10 minutos, mesmo sob condições de ausência de O_2, como apresentado na Figura 53c.

A Figura 54 destaca os espectros UV-Vis dos nanomateriais em seu estado original e após dispersão em DCM:

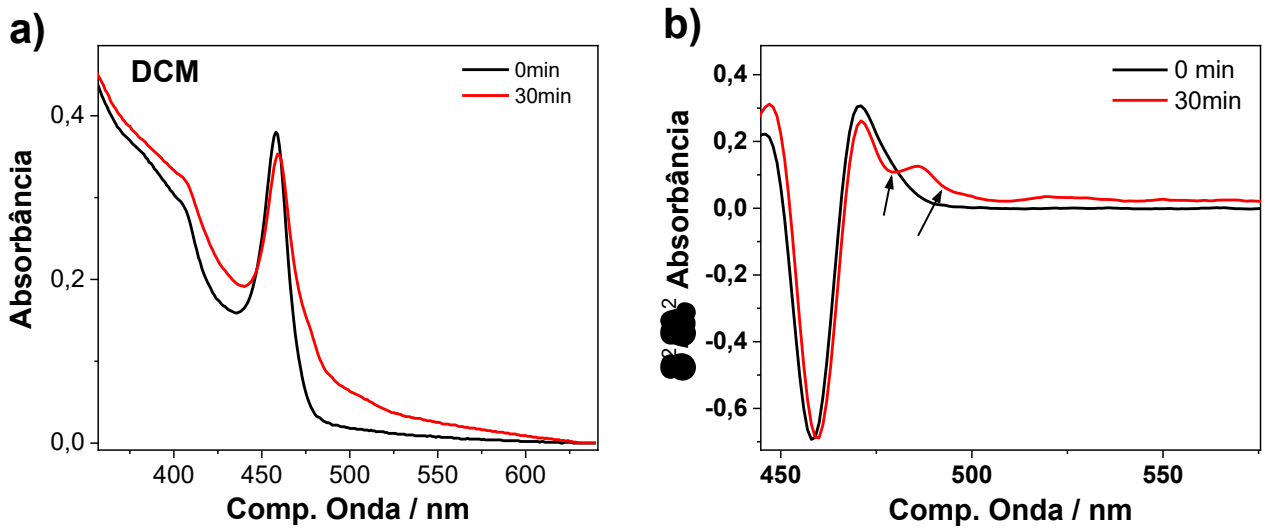


Figura 54: (a) Espectros de absorção UV-Vis e (b) derivada de segunda ordem dos espectros referentes aos NPLs após 30 minutos de exposição ao DCM.

Após a exposição ao DCM por 30 minutos, é possível observar uma tendência de elevação da linha de base espectral (Figura 54a). Isso é devido ao espalhamento de luz pelas nanopartículas, uma vez que são passivadas com ligantes de cadeia muito longa (OA e OAm) sendo, portanto, parcialmente estáveis em suspensão por solventes polares. A fim de se avaliar se esse é o único fato envolvido no aumento da absorbância na região de 500 nm, foi realizado um tratamento matemático de derivada de segunda ordem nos espectros. Esse tratamento é

comumente utilizado para determinação de bandas de absorção menos pronunciadas.[153] Para as duas situações foi observado um mínimo global em 459 nm, referente à absorção excitônica pronunciada e definida também no espectro da Figura 54a. A partir de 470 nm, se o sistema é composto apenas de NPLs, não seria esperado nenhum outro mínimo na curva derivada, como ocorre na curva inicial (0 min). A situação é diferente para o sistema exposto por 30 minutos ao DCM, na outra curva, onde é observado pelo menos outros dois mínimos locais centrados em 478 e 494 nm. Esse é um indicativo que parte das nanoestruturas 2D podem estar sendo convertidas à nanoestruturas de maior tamanho de partícula ou mesmo de dimensionalidade diferentes (3D).

Foram também realizadas análises de espectroscopia de fotoluminescência dos NPLs expostos ao longo do tempo em DCM e os resultados estão apresentados na figura abaixo:

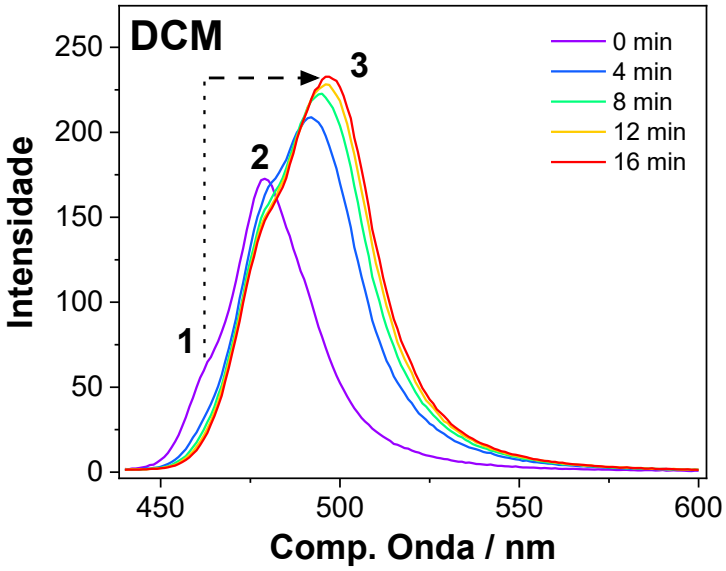


Figura 55: Evolução temporal dos espectros PL dos NPLs em DCM.

As análises PL permitiram uma análise mais detalhada acerca do que ocorre com os NPLs sob exposição ao DCM. Observa-se um desdobramento instantâneo da banda de emissão, que passa a apresentar uma componente mais intensa em 480 nm nos primeiros minutos. Após pouco tempo, a banda de emissão desloca-se ainda mais para maiores comprimentos de onda,

até atingir 500 nm. Isso é um indicativo da gradual mudança na morfologia e/ou dimensionalidade dos nanomateriais, possivelmente devido à ineficaz passivação de superfície que poderia levar à remoção de parte dos ligantes de superfície pelo DCM, e, por apresentarem elevada energia de superfície, os NPLs seriam capazes de se aglomerarem, levando à maiores estruturas de diferente dimensionalidade.[154]

O DCM é relatado como melhor solvente para essas análises utilizando as perovskitas, conforme relatado na literatura e de acordo com os resultados apresentados para as estruturas 3D e 0D@3D.[104] Porém, foram também testados outros solventes utilizados rotineiramente em análises eletroquímicas em meio não-aquoso (acetonitrila (ACN), carbonato de propileno (PC) e tetrahidrofurano (THF)), e alguns resultados dos testes estão apresentados na figura abaixo:

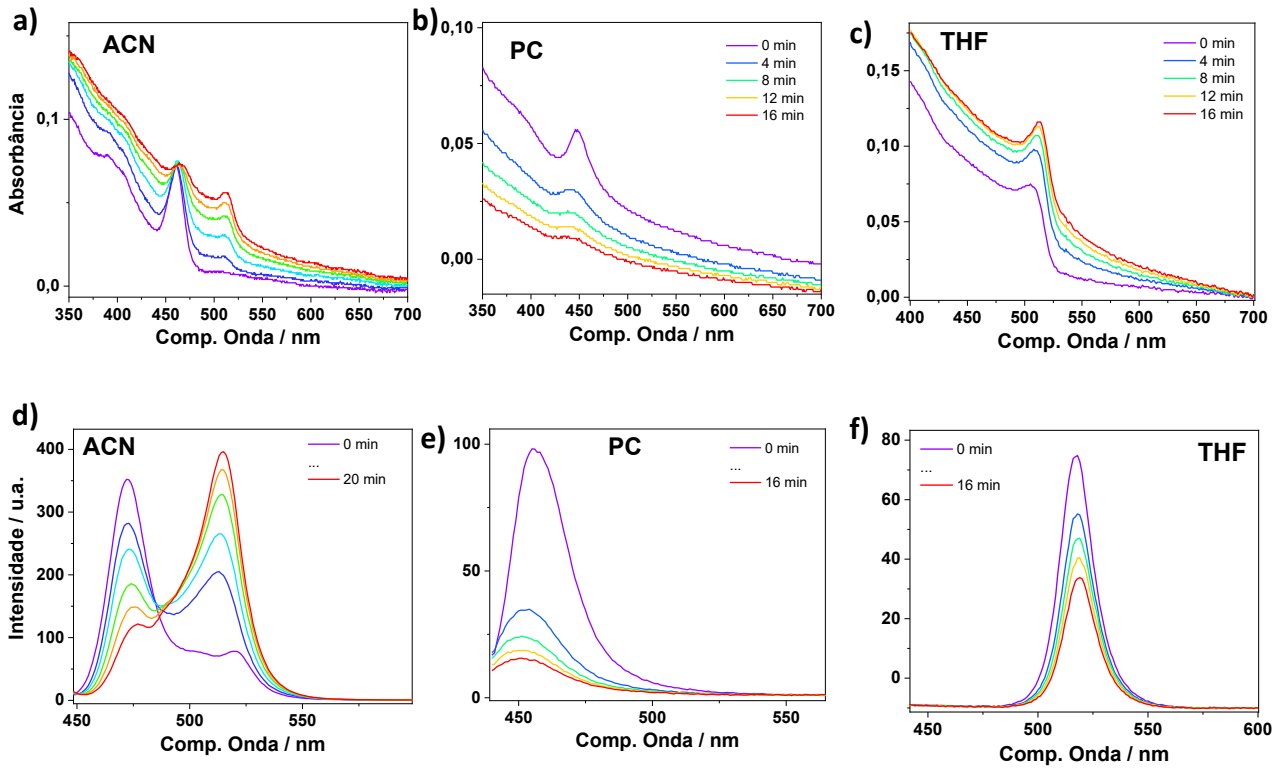


Figura 56: Espectros de absorção e emissão dos NPLs em acetonitrila (a,d), carbonato de propileno (b,e), e tetrahidrofurano (c,f).

O mesmo mecanismo de desproporcionamento foi observado na exposição à ACN, porém de maneira ainda mais acelerada. No solvente PC a dissolução geral das nanoestruturas

foi o processo mais eficiente. No caso da exposição ao THF, ocorreu a mudança instantânea da morfologia 2D para 3D, isso pode ser inferido comparando os espectros com aqueles apresentados na seção anterior (Figura 34b).

Com base nesses resultados, buscando uma passivação mais eficiente da superfície dos nanomateriais, foram realizadas algumas adaptações no protocolo sintético, aumentando-se a concentração de ligantes de superfície, além da adição de $ZnBr_2$ (detalhes na seção 3.3.2), relatado como capaz de realizar a passivação de superfície pelo excesso de Br^-.[91,97] Foram realizadas análises de espectroscopia de absorção e emissão e os resultados em comparação com a síntese anterior estão apresentados na Figura 57 e Tabela 13.

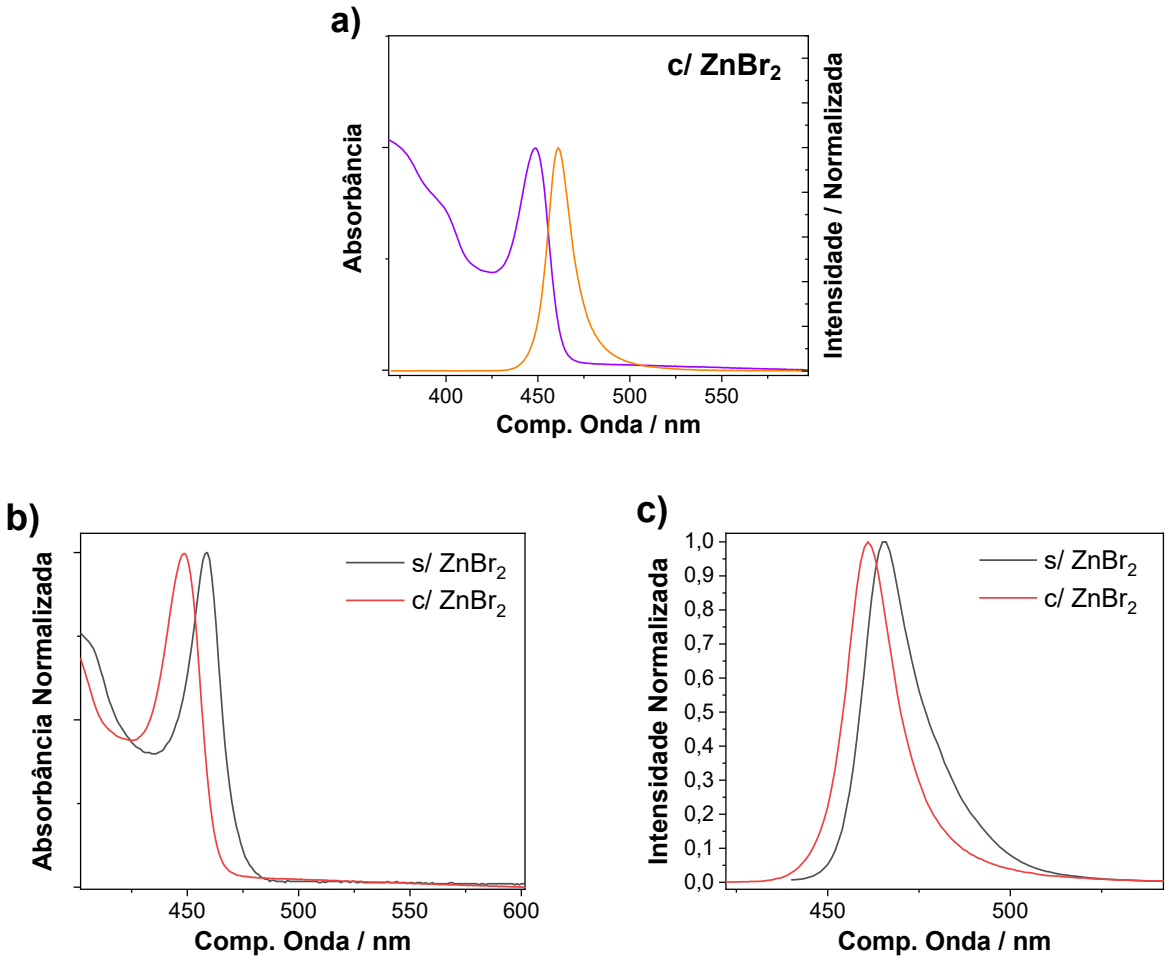


Figura 57: (a) Espectros de absorção e emissão dos NPLs passivados com $ZnBr_2$ e comparação entre espectros de (b) absorção e (c) emissão com os NPLs não passivados com $ZnBr_2$.

Tabela 13: Parâmetros dos espectros de absorção e emissão dos NPLs passivados ou não com $ZnBr_2$.

	Absorção		Emissão		FWHM	Stokes
	(nm)	(eV)	(nm)	(eV)	(meV)	(meV)
s/ $ZnBr_2$	459	2,70	465	2,67	104	36
c/ $ZnBr_2$	449	2,76	461	2,69	92	76

Observa-se que o padrão dos espectros de absorção e emissão não sofreu alterações, com exceção de deslocamentos hipsocrômicos com a adição do agente passivante $ZnBr_2$. A largura à meia altura do pico de emissão (FWHM) diminuiu com a adição do $ZnBr_2$, o que era esperado após a passivação de superfície conforme relatado na literatura. Os resultados indicam assim, que a passivação da superfície ocorreu sem alterar a morfologia e composição dos NPLs.[97]

De acordo com relatos anteriores, a absorção excitônica em 2,76 eV corresponde à transição entre bordas de bandas de 5 monocamadas $CsPbBr_3$ com uma espessura de ~3 nm.[155] Assim, a forma dos NPLs de dimensões 3 × 4 × 30 nm^3 se aproxima a de nanobastões com um forte confinamento quântico quase-unidimensional (q-1D).

Para avaliar a energia de ligação do éxciton dos NPLs preparados, aplicamos um modelo matemático, geralmente utilizado no ajuste de espectros de absorção UV-Vis de NPLs, inclusive já relatado útil para estudo de CsPbBr3 NPLs.[91,156,157] Esse modelo, comumente chamado de modelo de poço quântico (QW, do inglês *Quantum Well*), consiste no tratamento do espectro em duas seções: contribuição éxcitônica e contribuição de bandas contínuas:

$$\boldsymbol{A(E) = c \propto (E)} \qquad \textbf{Eq. 34}$$

Onde A(E) é a absorbância dependente da energia do fóton, c é a constante de ajuste, e α(E) é a absorção dos éxcitons da borda da banda, que é dada por:

$$\boldsymbol{\propto (E) = X(E) + Con(E)} \qquad \textbf{Eq. 35}$$

Onde X(E) e Con(E) são as contribuições do éxciton e a absorção de banda contínua, respectivamente. X(E) e Con(E), por sua vez, são dados por:

$$X(E) = \frac{1}{2\eta}\left[ERF\left(\frac{E-E_x}{W_x} - \frac{W_x}{2\eta}\right) + 1\right] Exp\left(\frac{W_x^2}{4\eta^2} - \frac{E-Ex}{\eta}\right) \qquad \textbf{Eq. 36}$$

$$Con(E) = \frac{H}{2}\left[ERF\left(\frac{E-E_x-E_b}{W_c}\right) + 1\right] \qquad \textbf{Eq. 37}$$

Onde E_X e E_b são energia de transição do éxciton e energia de ligação do éxciton, respectivamente. W_X e W_C são a largura do pico do éxciton e a largura da borda contínua, respectivamente. H é a altura do degrau da borda contínua e η é o alargamento assimétrico. Foram realizados esses ajustes e os resultados estão apresentados na Figura 58 e Tabela 14.

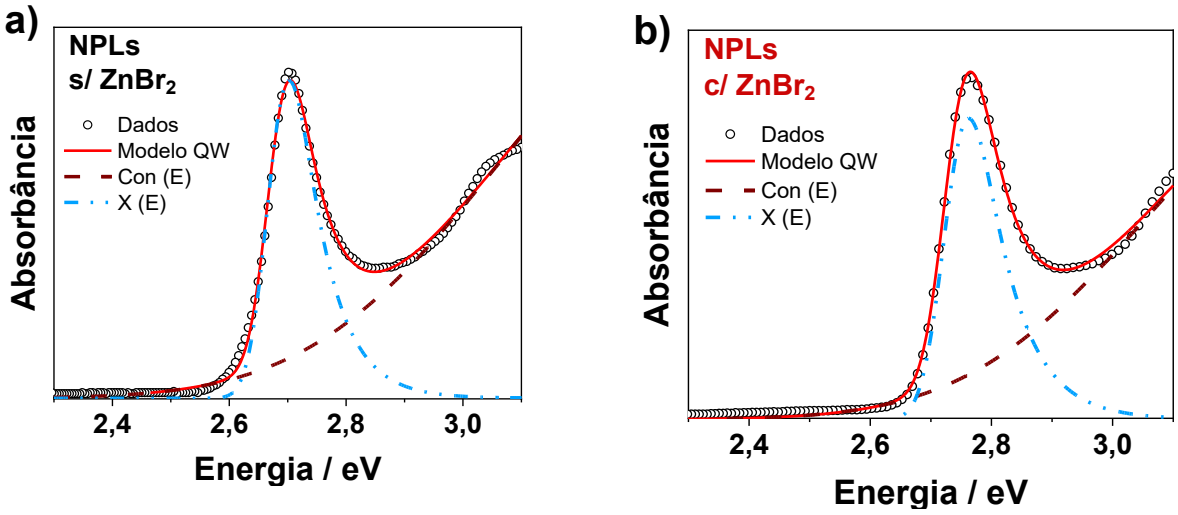


Figura 58: *Fitting* do modelo QW aos dados de espectroscopia de absorção.

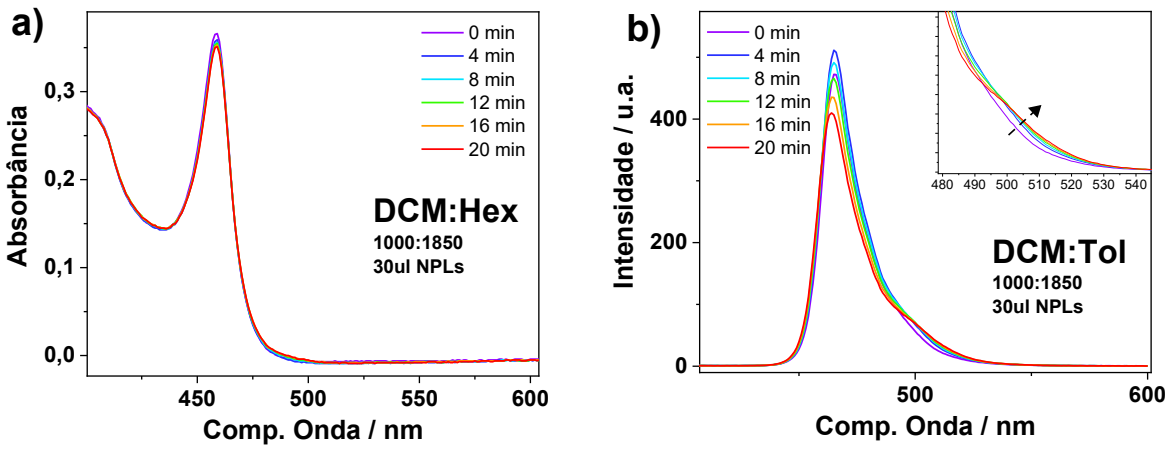
Tabela 14: Parâmetros do modelo QW para os NPLs tratados ou não com $ZnBr_2$.

	Sem $ZnBr_2$	**Com $ZnBr_2$**
C	0,100 ± 0,002	0,115 ± 9,649E-4
H (eV)	14,255 ± 1,216	10,293 ± 0,180
E_b (eV)	0,384 ± 0,027	0,327 ± 0,005
E_x (eV)	2,674 ± 7,959E-4	2,731 ± 3,941E-4

W_c (V)	0,369 ± 0,018	0,341 ± 0,005
W_x (V)	0,041 ± 8,078E-4	0,045 ± 4,082E-4
η (eV)	0,054 ± 0,002	0,061 ± 0,001
χ^2	3,04E-04	1,44E-04
R^2	0,997	0,999

Foram encontrados valores de 327 e 384 meV para a energia de ligação do éxciton (E_b), para os NPLs tratados e não tratados com $ZnBr_2$, respectivamente. Esses valores são bem superiores aos encontrados na literatura para outros NPLs de mesma composição (120-250 meV) e para NCs 3D (~40 meV).[28,158] Teoricamente, o aumento na E_b para éxcitons confinados em duas dimensões é de quatro vezes em relação à forma não confinada (*bulk* – 40meV). Como as energias encontradas excedem esse valor, podemos assimilar que as dimensões laterais reduzidas nos NPLs ocasionam um forte confinamento quântico quase-1D.[91]

Os NPLs passivados com $ZnBr_2$ foram então testados quanto sua estabilidade novamente em solvente polar (DCM), conforme realizado anteriormente, e os resultados estão apresentados na Figura 59.



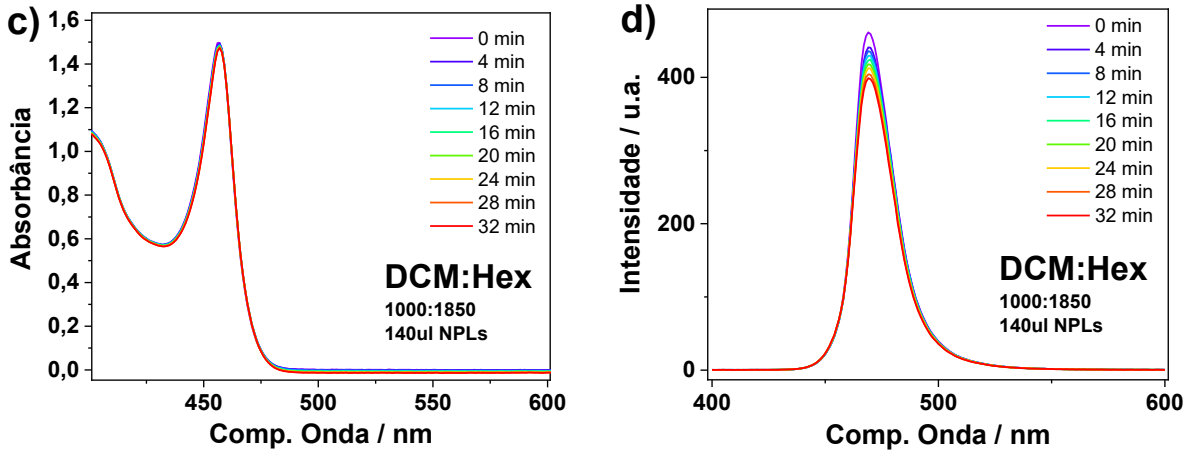


Figura 59: Espectros de absorção e emissão dos NPLs@$ZnBr_2$ em DCM/$TBAPF_6$ sob baixa (a,b) e alta (c,d) concentração.

Observa-se uma melhora significativa na estabilidade dos NPLs sob condições polares, após passivação com excesso de $ZnBr_2$. Sob condições de baixa concentração de NPLs (Figura 59a e b), ainda ocorre uma formação de outra nanoestrutura capaz de emitir em ~500 nm, porém esse mecanismo é significativamente mais lento do que na mesma situação ao expor NPLs não tratados ao meio polar (Figura 55), sendo apenas detectável por espectroscopia de fotoluminescência. Por outro lado, ao utilizar concentrações maiores, o mesmo mecanismo não parece ocorrer. Essa melhor estabilidade sob altas concentrações provavelmente é devido ao fato de que em suspensões diluídas de nanocristais os ligantes podem ser removidos com mais facilidade do que quando em maior concentração de NCs, de maneira similar ao que ocorre em QDs.

Após testada a estabilidade em DCM puro, foi avaliado também o aumento significativo na força iônica pela adição do sal eletrólito ($TBAPF_6$) e os resultados estão apresentados na Figura 60.

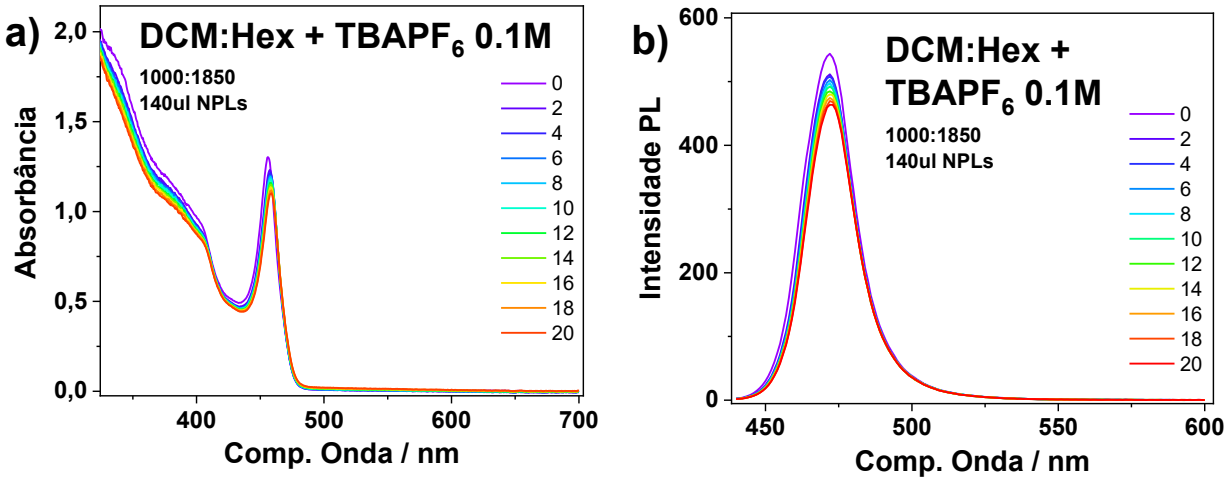


Figura 60: Espectros de (a) absorção e (b) emissão dos NPLs passivados com $ZnBr_2$ em DCM/$TBAPF_6$.

Ao analisar esses dados, podemos concluir que o tratamento com $ZnBr_2$ dos NPLs aumentou significativamente sua estabilidade ao DCM, mesmo na presença do sal eletrólito. A concentração dos NPLs também é um fator importante a ser levado em consideração no momento do preparo das amostras para análises eletroquímicas e, contrabalanceando com o fato de não ser viável a adição de grandes volumes de solvente (aumento da resistência no sistema descrito no item 4.2), utilizamos sempre soluções bastante concentradas em NPLs nesse trabalho.

Foram realizadas análises de voltametria cíclica (CV) da amostra de NPLs e os resultados estão apresentados na figura abaixo:

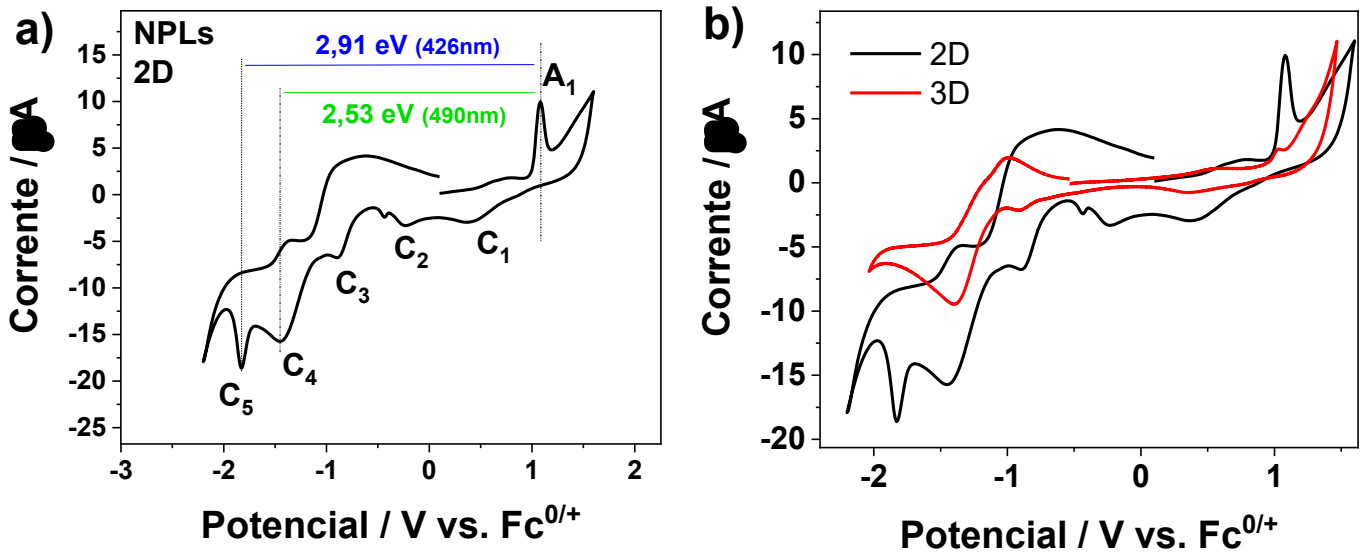


Figura 61: (a) Voltametria cíclica dos NPLs e (b) comparação das curvas CV dos NPLs (2D) com NCs (3D).

O voltamograma cíclico mostrado na Figura 61a apresenta 6 picos, sendo 5 referentes à processos catódicos (redução) e apenas um anódico (oxidação). O pico anódico A_1 (1,08V), conforme também observado anteriormente para PNCs 3D (seção 4.3), é relacionado ao processo de transferência de elétrons da banda de valência dos NCs para a superfície do eletrodo de Pt (processo de oxidação dos NCs). Os picos catódicos C_1 e C_2, conforme também relacionado na seção anterior, referem-se à presença de Br^- adsorvido no eletrodo de Pt e à defeitos de superfície dos PNCs, respectivamente.[159] O pico catódico C_3 é atribuído à redução do complexo de Pb-oleato não reagido durante a síntese, conforme trabalhos prévios da literatura.[105] Há ainda a presença de mais dois picos catódicos centrados em -1,45V (C_4) e -1,83V (C_5). Os demais picos são observados também nas análises do 'branco', sendo atribuídos à processos redox envolvendo os ligantes de superfície.

Considerando o posicionamento energético do pico A_1, tanto o C_4 quanto o C_5 poderiam ser relacionados ao processo de redução dos NCs, quando a transferência de elétrons ocorreria do eletrodo de Pt para a banda de condução do nanomaterial. A separação (E_g) entre os picos A_1 e C_4 é de 2,53 V, enquanto entre A_1 e C_5 é de 2,91 V e o E_g dos NPLs é 2,76 eV (Tabela 13). Os voltamogramas referentes aos NPLs foram comparados aos NCs 3D (estudados na seção anterior) e os resultados da Figura 61b exibem a similaridade presente nos dois resultados.

Observa-se que o pico C_4 dos NPLs também está presente no voltamograma dos NCs 3D, indicando a possibilidade da coexistência das duas espécies (2D e 3D) na amostra de NPLs, o que também foi demonstrado pelas análises de UV-Vis e PL apresentadas anteriormente. Assim, partindo-se dessa afirmação, os picos C_4 e C_5 seriam referentes aos níveis CBM dos nanomateriais 3D e 2D, respectivamente. Curiosamente, apenas um pico anódico é observado (A1) e, para uma avaliação mais profunda, foi feita uma análise dessa região após remoção de *background* (remoção de 'branco') e normalização pela intensidade de corrente de pico anódico (Ipa) e o resultado está apresentado na figura abaixo:

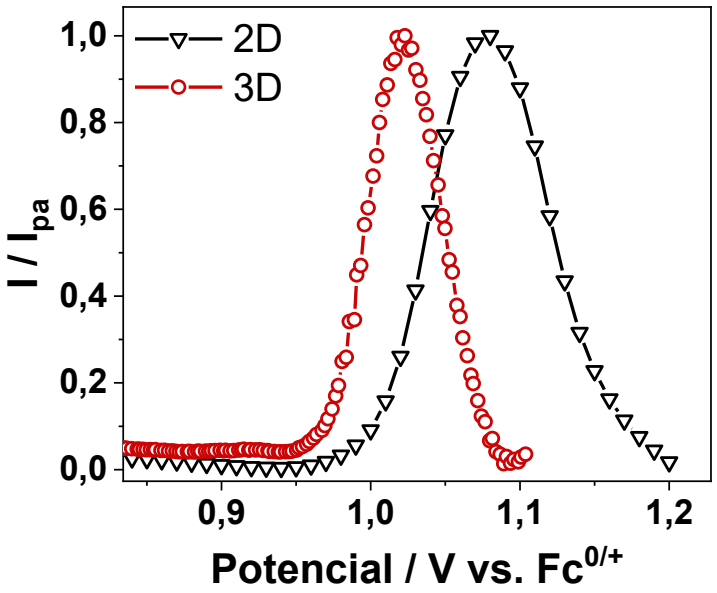


Figura 62: Ampliação do pico anódico (A_1) normalizado e após remoção de *background*.

Tabela 15: Parâmetros avaliados a partir da ampliação do pico anódico.

	3D	**2D**
E_{pa} / V	1,02	1,08
FWHM / mV	57,6	93,2
Área	0,058	0,108

É possível notar um pequeno deslocamento de potencial (~60 mV) para a amostra de NPLs em comparação com a fase puramente 3D. Porém, a largura à meia altura do pico (FWHM) é quase duas vezes maior para a amostra de NPLs, indicando a possibilidade de sobreposição dos sinais.[160] Nesse caso, o sinal registrado seria uma soma das contribuições das nanopartículas 2D e 3D. Foram registrados voltamogramas da mesma amostra de NPLs após alguns minutos em suspensão em DCM/$TBAPF_6$ e os resultados estão apresentados na figura a seguir:

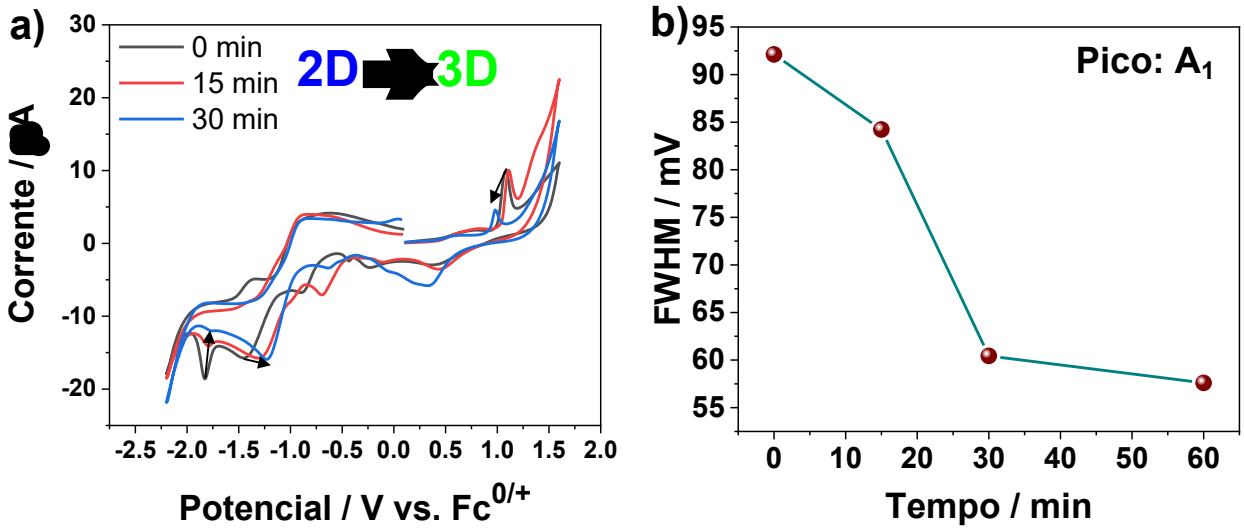


Figura 63: (a) Voltamogramas dos NPLs em função do tempo e (b) FWHM do pico A_1 referente à essas medidas.

Na Figura 63a observa-se com o aumento do tempo de exposição ao meio dielétrico, a atenuação significativa do pico catódico C_5 referente à CB dos NPLs, e o deslocamento convergente entre os picos C_4 e A_1. Isso evidencia que, ao longo do tempo, os NPLs 2D são convertidos em NCs 3D. Além disso o deslocamento de C_4 em direção a A_1 indica a diminuição do *bandgap* dos NCs, pela possibilidade de agregação de NCs pela remoção dos ligantes de superfície. Esses dados, além de corroborarem com os dados espectroscópicos que demonstram a ocorrência desse processo de conversão de morfologia, reforçam a atribuição dos picos a cada uma das duas fases. Pela remoção da corrente de fundo (*background*) e normalização do pico A1 para cada um desses voltamogramas, a Figura 63b demonstra que a FWHM diminui de seu

valor inicial (93,2 mV) até atingir valor muito próximo apresentado anteriormente para NCs 3D puros (57 mV). Observa-se então que, de fato, há uma sobreposição de sinais referentes à VB das duas fases presentes na amostra de NPLs.

Na tentativa de entender melhor a composição do sinal próximo ao pico A_1, foram realizadas análises de voltametria de pulso diferencial (DPV) das amostras de NPLs (2D) e NCs (3D), e os resultados estão apresentados na figura a seguir:

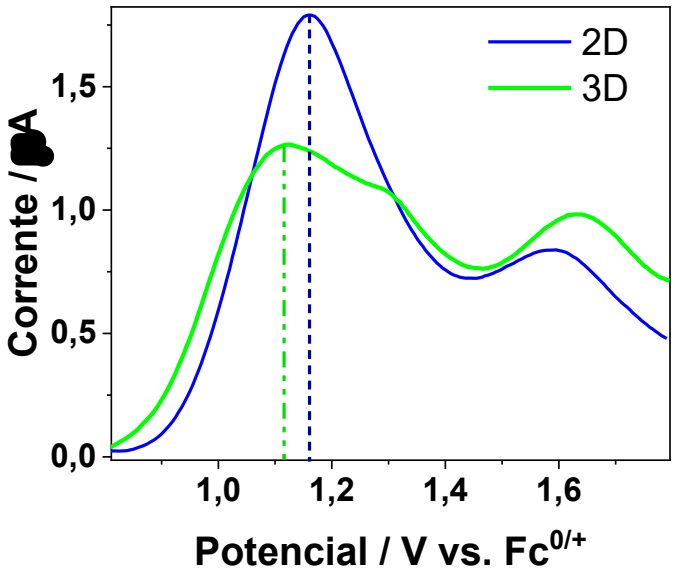


Figura 64: Curvas de voltametria de pulso diferencial (DPV) dos NPLs 2D e NCs 3D de $CsPbBr_3$. Parâmetros otimizados: E_{puls}: 100 mV; $\boldsymbol{\nu}$: 20 mV.s^{-1}; t_{puls}: 30ms.

Observa-se que mesmo com a técnica de DPV, que apresenta sensibilidade significativamente maior que a CV, ainda está presente a sobreposição de sinais. O primeiro pico, mais intenso, é referente ao processo de injeção de buracos (h^+) no VBM dos nanomateriais, com máximo em 1,165 V e 1,110 V, para 2D e 3D respectivamente, com uma diferença de 50 mV entre as duas fases. Outro fato é que as curvas DPV apresentaram visualmente pelo menos três componentes. Foi realizada então a técnica de deconvolução por *multi-fitting*, na qual funções gaussianas são adicionadas sucessivamente, e centradas nos máximos locais aparentes, até que o sinal resultante de suas somas se aproxime do sinal experimental. Os resultados estão apresentados na figura abaixo:

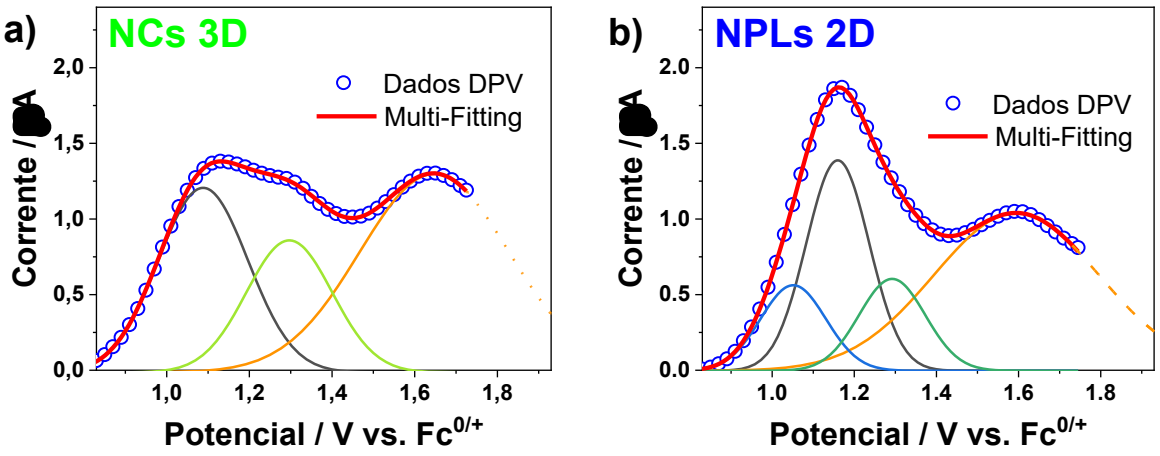


Figura 65: Deconvolução gaussiana da DPV de (a) NCs 3D e (b) NPLs 2D.

Tabela 16: Dados resultantes do *multi-fitting* aplicado às curvas DPV.

	Pico	Potencial (V)	Corrente (µA)	FWHM (V)
NPLs 2D	1	1,051	0,566	0,188
	2	1,160	1,391	0,181
	3	1,292	0,608	0,190
	4	1,595	1,043	0,474
NCs 3D	1	1,088	1,22	0,256
	2	1,297	0,873	0,245
	3	1,647	1,314	0,425

Na análise dos NCs 3D (Figura 65a), foi possível observar a contribuição de três picos na curva de DPV. O pico 1 pode ser atribuído à injeção de buracos h^+ na VB dos NCs, enquanto os picos 2 e 3, são atribuídos às reações de oxidação do Br^- e Pb^{2+}, respectivamente.[161] Esses mesmos picos estão presentes na curva referente aos NPLs 2D (Figura 65b). Mas no caso dos NPLs, o pico 2 é atribuído à injeção de cargas (h^+) na VB dos NPLs e o pico 1, como pode ser visto por comparação, refere-se à contribuição da injeção de carga nos NCs 3D. Nesse caso, a contribuição da injeção de carga aos NCs é cerca de 3 vezes menor que aos NPLs, devido ao curto tempo de exposição dos NPLs ao meio dielétrico, e consequentemente baixa formação de espécies 3D. Observamos então uma diferença de 70 mV entre os níveis VBM das fases 3D e 2D, valor similar ao encontrado anteriormente pelas análises de CV.

De maneira análoga à seção anterior, sabendo que 0 V na escala do eletrodo normal de hidrogênio (NHE) corresponde à -4,5 eV na escala de energia de Fermi,[99] e utilizando os valores dos potenciais eletroquímicos de redução/oxidação referentes aos processos de injeção de elétrons/buracos nos nanomateriais, foi realizada a conversão para a escala de elétron-volt e o diagrama está apresentado na figura a seguir:

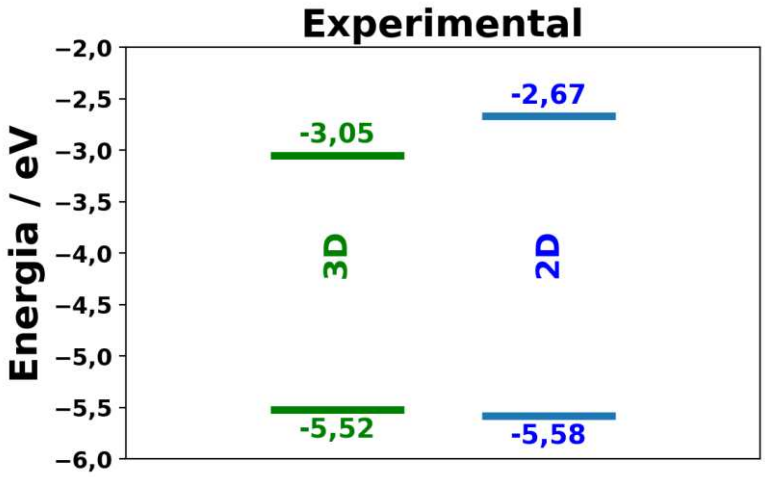


Figura 66: Diagrama de níveis energéticos dos NCs 3D e NPLs 2D.

Curiosamente, os valores energéticos referente às bordas das bandas de valência e condução para os NPLs (2D) divergem dos estimados na literatura por Lian et al.[162] De acordo com o conhecido modelo de poço quântico (QW), a energia do éxciton é igual à soma do *bandgap* de CsPbBr3, energia de quantização dos portadores (elétrons e buracos) induzida pelo efeito de confinamento quântico, energia de ligação do éxciton induzida pela interação de Coulomb e energia de autoimagem induzida pelo efeito de confinamento dielétrico:

$$\boldsymbol{E_x = E_g + \left(E_{k(h)} + E_{k(e)}\right) + E_b + E_s} \qquad \textbf{Eq. 38}$$

Onde E_g é o *bandgap* do $CsPbBr_3$ *bulk*, $E_{k(e)}$ e $E_{k(h)}$ são a energia de quantização dos elétrons da banda de condução (CB) e dos buracos da banda de valência (VB), respectivamente. E_b é a energia de ligação do éxciton, e E_S é a energia de auto-imagem do elétron do estado fundamental e do buraco. Considerando que o elétron e o buraco se movem livremente no plano x-y, mas confinados na direção z em NPLs, o potencial é definido como zero e infinito dentro e fora do NPL, respectivamente. Assim, a energia de quantização de portadores no NPL é:

$$E_{k(i)} = \frac{h^2 n^2}{8 m_i d^2} \quad \text{Eq. 39}$$

Onde m_i (i = e ou h) é a massa efetiva para elétron ou buraco e d é a espessura do NPL. Assim a proporção de deslocamentos de borda entre CB e VB devido ao efeito de confinamento quântico é igual à proporção de energias de quantização de elétrons para buracos:

$$\frac{CB_{shift}}{VB_{shift}} = \frac{E_{k(e)}}{E_{k(h)}} = \frac{m_h}{m_e} \quad \text{Eq. 40}$$

Lian et al. consideram a massa efetiva do $CsPbBr_3$ *bulk*, que é semelhante para o elétron (m_e = 0,215m_0) e buraco (m_h = 0,211m_0, m_0 é a massa do elétron livre).[162] Porém, vários trabalhos na literatura relatam que em nanoestruturas bidimensionais (2D), como é o caso dos NPLs, a massa efetiva do buraco é cerca de 2 vezes maior que a massa efetiva do elétron.[163–165]

Assim, por meio das equações apresentadas acima, os valores de energia das bordas de bandas foram estimados para os dois casos possíveis e os resultados estão apresentados na Figura 67:

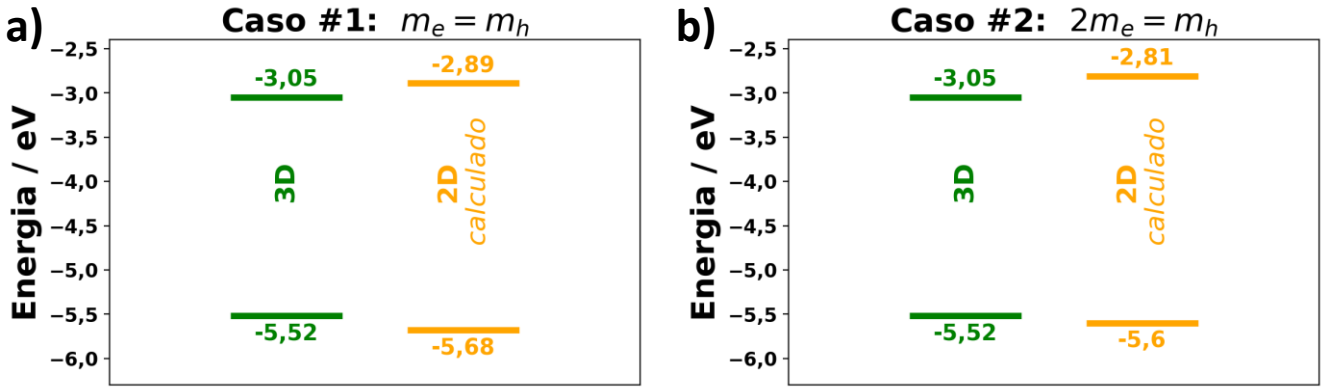


Figura 67: Estimativa das bordas de bandas das fases 3D e 2D em relação às massas efetivas dos portadores de carga nos casos (a) m_e=m_h e (b) 2m_e=m_h.

Observamos no caso em que o valor de m_e é muito próximo ao de m_h (Figura 67a) que o deslocamento das bordas de bandas (VB e CB) são proporcionais, sendo que a diferença entre os *bandgaps* 2D e 3D (320 meV) é distribuída quase igualmente nos dois sentidos de deslocamento. Esse comportamento não foi observado para as medidas experimentais apresentadas anteriormente (Figura 66). Porém, no caso em que o valor da m_h é

significativamente maior que o valor de m_e (Figura 67b), é previsto um deslocamento maior do CBM em relação à VBM. É possível notar a coerência dos valores calculados nesse caso, onde considera-se a massa efetiva dos buracos duas vezes maior que a massa efetiva dos elétrons ($m_e = 0{,}215m_0$), com os dados obtidos experimentalmente. Isso demonstra que o deslocamento das bordas de bandas em sistema de NPLs 2D fortemente confinados, onde os acréscimos no *bandgap* são compensados principalmente por deslocamentos da BC para maiores energias, difere do confinamento tridimensional presente nos NCs, devido à maior contribuição dos buracos-pesados (HH, do inglês *Heavy Holes*).[166]

Outro ponto a se avaliar nesse estudo é a coerência do *bandgap* calculado por análises espectroscópicas (UV-Vis) e pelos métodos voltamétricos. Com a finalidade de comparação entre as medidas espectroscópicas e eletroquímicas, foi proposto um tratamento de dados baseado na conversão da escala eletroquímica (V vs. NHE) para a escala de Fermi (eV) e considerando a borda de VBM como sendo 0 eV. Assim, utilizamos a relação E(eV) = 1240/λ(nm) para conversão da escala energética para a escala de comprimento de onda (nm), conforme apresentado na figura a seguir:

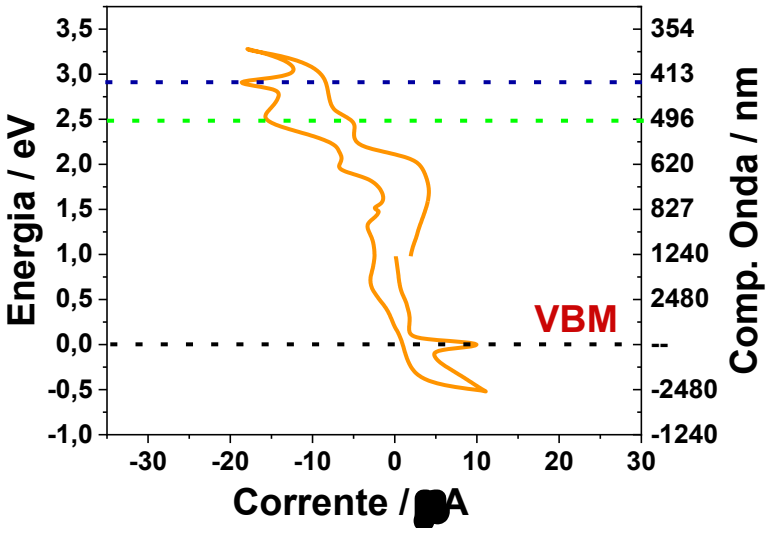


Figura 68: Voltamograma dos NPLs convertido para a escala de comprimento de onda (λ/nm).

Utilizando-se disso, foi possível relacionar a separação energética entre as bordas VBM e CBM com os dados de espectroscopia de absorção UV-Vis. Os tratamentos foram realizados tanto nas amostras de NPLs 2D quanto nas amostras de NCs 3D e as curvas de absorção UV-Vis, dados de CV, bem como a segunda derivada dos dados de absorção estão apresentadas na Figura 69:

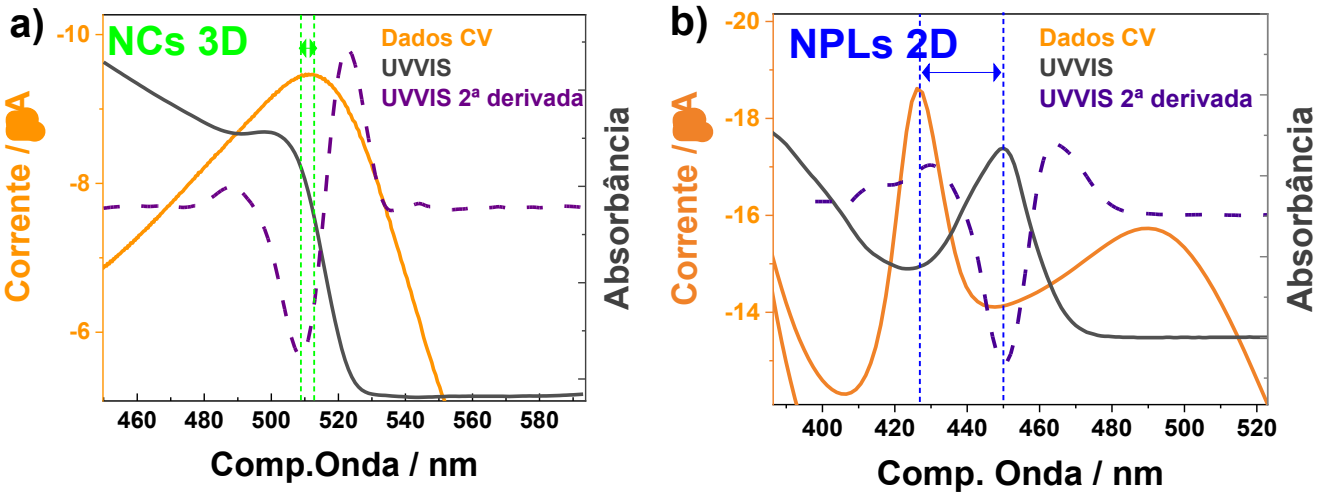


Figura 69: Análise comparativa dos espectros de absorção UV-Vis e dados de CV para as amostras de (a) NCs 3D e (b) NPLs 2D.

Para as análises referentes aos NCs 3D (Figura 69a), os quais apresentam regime fraco de confinamento quântico tridimensional, observa-se a proximidade entre o sinal referente à absorção óptica excitônica (mínimo da 2ª derivada) e o máximo da curva CV. No entanto, para o sistema de NPLs (Figura 69b), nos quais o confinamento quântico é muito efetivo em pelo menos uma dimensão, observa-se uma diferença significativa entre o máximo da absorção do éxciton e o máximo da curva CV.

Sabe-se que a energia necessária para produzir um par elétron-buraco por meio de processos redox é referido como o gap de quase-partícula e corresponde ao *bandgap* eletroquímico (ΔE_{el}), ou seja, a diferença energética entre os processos de injeção de elétrons e buracos nos NCs. O *bandgap* óptico (ΔE_{op}) por sua vez, pode ser determinado por meio de dados espectroscópicos de absorção UV-Vis. Essas grandezas se relacionam conforme apresentado na equação:[111]

$$\Delta E_{op} = \Delta E_{el} - J_{e,h} \qquad \textbf{Eq. 41}$$

Onde $J_{e,h}$ é a energia total de interação de Coulomb do par elétron-buraco. Assim, para qualquer sistema nanocristalino que apresente confinamento quântico, espera-se que o gap de energia eletroquímica seja maior do que o gap de energia óptica.[111] Esses valores foram calculados e estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Comparação entre os *bandgap*s eletroquímicos e ópticos. (*Valores obtidos do voltamograma de NCs 3D puros)

D	ΔE_{op} (eV)	ΔE_{el} (eV)	$J_{e,h}$ (meV)
3D*	2,44	2,47	30
2D	2,76	2,91	150

A energia associada à separação dos picos referentes à injeção de cargas nos NCs 3D, ou seja, o *gap* de quase-partícula (ou *bandgap* eletroquímico ΔE_{el}), apresenta-se próximo ao valor do *bandgap* obtido por espectroscopia UV-Vis, com a diferença ($J_{e,h}$) de apenas 30 meV. Porém, no sistema fortemente confinado de NPLs, a energia de interação de Coulomb é significativamente maior (150 meV). Isso se justifica pelo valor significativamente maior da energia de ligação do éxciton (E_b) referente aos NPLs, em comparação com os NCs, conforme detalhado anteriormente.

Os dados obtidos por CV dos NPLs foram também analisados comparativamente com a decomposição do espectro de absorção UV-Vis pela aplicação do modelo de poço quântico (*QW Model*), e o resultado está apresentado na Figura 70:

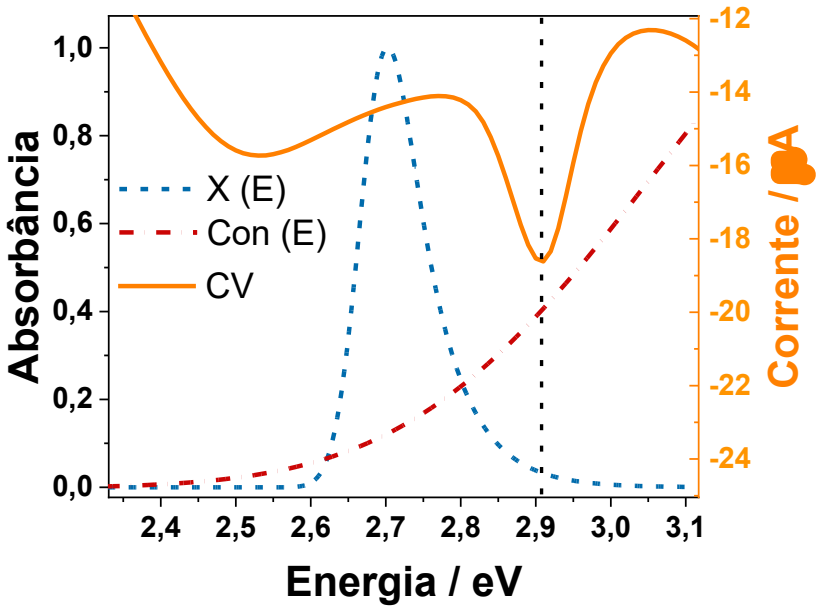


Figura 70: Análise comparativa do modelo QW e dados de CV para os NPLs 2D.

É possível observar que o pico de redução presente nos dados CV referente à injeção de elétrons na CB dos NPLs coincide com a energia na qual a contribuição da absorção excitônica é praticamente insignificante, sendo o sinal de absorção composto totalmente pela absorção não quantizada pelos NPLs, ou seja, a região do contínuo.

Assim, podemos inferir que nos casos em que o confinamento quântico é pouco pronunciado (NCs 3D) ou até mesmo na escala *bulk*, o potencial energético obtido por técnicas voltamétricas são diretamente relacionados à energia das bordas de bandas (VBM e CBM). Porém, para sistemas de forte confinamento quântico, como é o caso dos NPLs (2D), os potenciais energéticos obtidos por CV e/ou DPV não se referem diretamente à energia relacionada ao processo de absorção excitônica, mas sim à borda de bandas contínuas, o que leva à diferença entre os valores de *bandgap* observados por análises voltamétricas e espectroscópicas, conforme ilustrado na Figura 71:

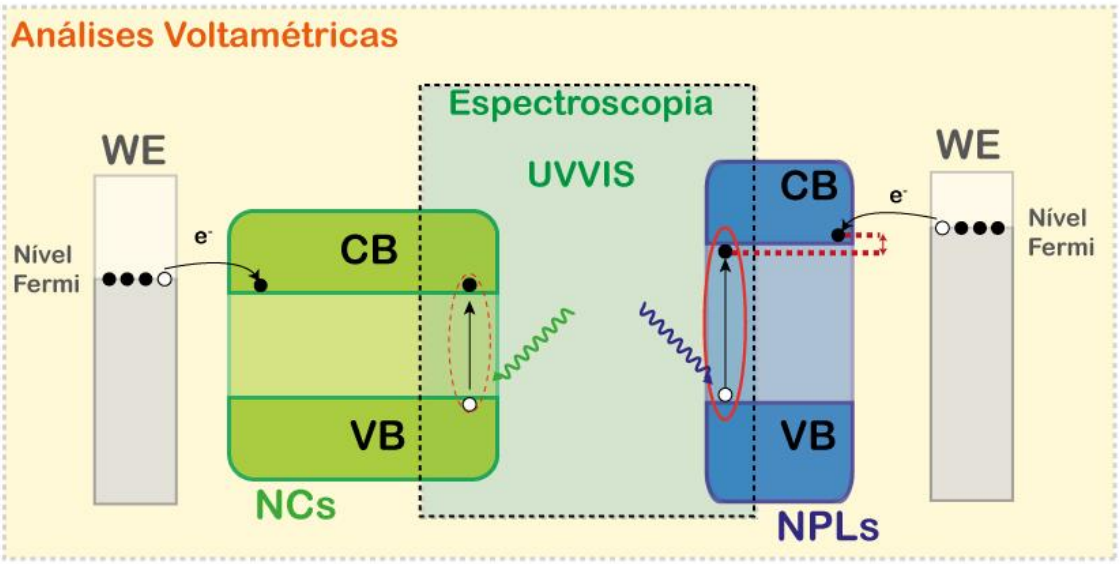


Figura 71: Esquema ilustrativo da diferença entre os valores de *bandgap* obtidos por técnicas eletroquímicas e espectroscópicas.

Observa-se então que o valor de $J_{e,h}$ para ambos os sistemas, apesar de ser diferente do valor de E_b, é diretamente proporcional à intensidade do confinamento quântico e, consequentemente, ao próprio valor de E_b. Essa diferença possivelmente se justifica à diferença entre as constantes dielétricas do hexano, utilizado como solvente para as análises de espectroscopia de absorção/*bandgap* óptico; e o diclorometano, utilizado como solvente nas análises eletroquímicas. A elevada constante dielétrica do diclorometano poderia atenuar o confinamento dielétrico (descrito anteriormente), resultando em menores valores de $J_{e,h}$ em relação ao E_b.[114,167,168]

5. Conclusões

Neste trabalho aplicamos a técnica eletroquímica de voltametria cíclica na determinação de propriedades físico-químicas de nanocristais de perovskita ($CsPbBr_3$). A técnica apresentou êxito na determinação das energias atribuídas às bandas de condução e valência, bem como detecção de níveis eletrônicos atribuídos à defeitos de superfície dos nanocristais.

Foram estudadas as propriedades eletroquímicas de nanocristais de perovskita $CsPbBr_3$ sob fraco e forte confinamento quântico. As técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial foram eficazes em descrever comparativamente as energias das bordas de bandas eletrônicas (VBM e CBM) para os nanocristais 3D em fraco regime de confinamento quântico e também para os nanoplatelets 2D sob forte regime de confinamento quântico. Foi realizada uma otimização no processo de síntese dos NPLs, com a finalidade de aumentar a sua estabilidade na presença do eletrólito em solvente polar, por meio da passivação inorgânica com excesso de íons brometo, a qual garantiu estabilidade a curto prazo suficientemente para efetuar as análises. Devido à elevada sensibilidade das técnicas foi possível detectar a conversão de parte das nanoestruturas 2D à NCs 3D. Os resultados obtidos para VBM e CBM para os nanoplatelets indicam um maior deslocamento de potencial da banda de condução em relação à banda de valência, indicando a possibilidade de contribuição dos buracos-pesados (HH) na estrutura de bandas dos NPLs. Além disso, observa-se diferença significativa entre os valores de *bandgap* óptico e eletroquímico, sendo essa diferença, proporcional ao confinamento quântico e à energia de ligação do éxciton.

Realizamos também o tratamento pós-síntese da superfície de perovskitas do tipo *core-shell* 0D@3D (Cs_4PbBr_6@$CsPbBr_3$) com dois tipos de solventes polares (isopropanol e acetato de etila). O pós-tratamento com isopropanol, utilizado para remover o excesso de ligantes de superfície e até mesmo os ligantes livres em suspensão, não alterou a composição original do sistema *core-shell*, apresentando maior valor de PLQY devido à passivação dos defeitos da fase emissiva 3D. Porém apresentou propriedades de transferência de carga insignificantes, devido à barreira imposta pela casca 0D em torno da estrutura 3D, uma vez que o alinhamento de bandas de energia não favorece essa transferência. Por outro lado, o pós-tratamento com acetato de etila foi capaz de promover reações de mudança de fase, removendo o *shell* 0D e mantendo o tamanho médio dos NCs, resultando em nanocristais 3D com as mesmas propriedades espectrais. A reação de mudança de fase mediada por solvente foi avaliada empregando

HRTEM/SAED, e a taxa de transferência de elétrons (extração de carga) de ambos os sistemas (3D e 0D @ 3D) foi avaliada empregando medidas eletroquímicas e de fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL). Apesar deste tratamento levar a reordenações estruturais e a formação de mais defeitos superficiais, confirmados por voltametria cíclica e TRPL, esses defeitos não se mostram competitivos com o eficiente processo de transferência de elétrons dos PNCs para a camada de TiO_2, mostrando seu grande potencial de aplicações em dispositivos fotovoltaicos e/ou foto-eletroquímicos.

6. Referências Bibliográficas

1. Feyman, R. P. There's Plenty of Room at the Bottom. *Eng. Sci.* **23**, 22–36 (1960).
2. Capek, I. Nanotechnology and nanomaterials. in *Nanocomposite Structures and Dispersions* 1–93 (Elsevier, 2019). doi:10.1007/s10947-006-0089-y.
3. Park, J., Joo, J., Soon, G. K., Jang, Y. & Hyeon, T. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 4630–4660 (2007).
4. Rogach, A. L. *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*. (Springer-Verlag Wien, 2008). doi:10.1007/978-3-211-75237-1.
5. Silva, F. O., De Souza Viol, L. C., Ferreira, D. L., Alves, J. L. A. & Schiavon, M. A. O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. *Quim. Nova* **33**, 1933–1939 (2010).
6. Micic, O. I. & Nozik, A. J. Chapter 5 Colloidal Quantum Dots of III-V Semiconductors. *Handb. Nanostructured Mater. Nanotechnol.* **3**, 183–205 (2000).
7. Reiss, P., Protière, M. & Li, L. Core/shell semiconductor nanocrystals. *Small* **5**, 154–168 (2009).
8. Wagner, A. M., Knipe, J. M., Orive, G. & Peppas, N. A. Quantum dots in biomedical applications. *Acta Biomater.* **94**, 44–63 (2019).
9. Rossetti, R. & Brus, L. Electron-hole recombination emission as a probe of surface chemistry in aqueous cadmium sulfide colloids. *J. Phys. Chem.* **86**, 4470–4472 (2005).
10. Efros, A. L. & Efros, A. L. Interband Light Absorption in Semiconductor Spheres. *Sov. Phys. Semicond. USSR* **16**, 772–775 (1982).
11. Henglein, A. Photo-Degradation and Fluorescence of Colloidal-Cadmium Sulfide in Aqueous Solution. *Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chem. Chem. Phys.* **86**, 301–305 (1982).
12. Martins, M. A. & Trindade, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. *Quim. Nova* **35**, 1434–1446 (2012).
13. Vale, B. R. C., Vieira, K. O., Sousa, J. C. L., Ferrari, J. L. & Schiavon, M. A. Effect of the Molecular Structure of Surface Ligands on Water-Soluble Cdte Quantum Dots.

Quim. Nova **38**, 22–29 (2014).

14. Vale, B. R. C. Exciton and Charge Carrier Dynamics in Colloidal Semiconductor Nanocrystals. (Universidade Federal de São João Del Rei, 2021).

15. Sousa, J. C. L. de. Estudo Espectronumérico de Pontos Quânticos Coloidais de Telureto de Cádmio Sintetizados em Meio Aquoso. (Universidade Federal de São João Del Rei, 2016).

16. Brus, L. E. Electron-Electron And Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites - The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State. *J. Chem. Phys.* **80**, 4403–4409 (1984).

17. Beatriz, A. *et al.* Células Solares Sensibilizadas por Pontos Quânticos. *Quim. Nova* **40**, 436–446 (2017).

18. Girma, W. M., Fahmi, M. Z., Permadi, A., Abate, M. A. & Chang, J. Y. Synthetic strategies and biomedical applications of I-III-VI ternary quantum dots. *J. Mater. Chem. B* **5**, 6193–6216 (2017).

19. Otero-Martínez, C., García-Lojo, D., Pastoriza-Santos, I., Pérez-Juste, J. & Polavarapu, L. Dimensionality Control of Inorganic and Hybrid Perovskite Nanocrystals by Reaction Temperature: From No-Confinement to 3D and 1D Quantum Confinement. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **60**, 26677–26684 (2021).

20. Schmidt, L. C. *et al.* Nontemplate synthesis of CH3NH3PbBr3 perovskite nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 850–853 (2014).

21. Gonzalez-Carrero, S., Galian, R. E. & Pérez-Prieto, J. Maximizing the emissive properties of CH<inf>3</inf>NH<inf>3</inf>PbBr<inf>3</inf> perovskite nanoparticles. *J. Mater. Chem. A* **3**, 9187–9193 (2015).

22. Zhang, F. *et al.* Brightly luminescent and color-tunable colloidal CH<inf>3</inf>NH<inf>3</inf>PbX<inf>3</inf> (X = Br, I, Cl) quantum dots: Potential alternatives for display technology. *ACS Nano* **9**, 4533–4542 (2015).

23. Mitzi, D. B. *Functional Hybrid Materials*. (WILEY-VCH, 2003).

24. Michael M. Lee, Joël Teuscher, Tsutomu Miyasaka, Takurou N. Murakami, H. J. S. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide

Perovskites. **338**, 643–648 (2012).

25. Kim, H. S. *et al.* Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Sci. Rep.* **2**, 1–7 (2012).

26. Ubani, C. A., Ibrahim, M. A. & Teridi, M. A. M. Moving into the domain of perovskite sensitized solar cell. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **72**, 907–915 (2017).

27. Khan, U., Zhinong, Y., Khan, A. A., Zulfiqar, A. & khan, Q. U. Organic–inorganic hybrid perovskites based on methylamine lead halide solar cell. *Sol. Energy* **189**, 421–425 (2019).

28. Protesescu, L. *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.* **15**, 3692–3696 (2015).

29. L Wells, V. H. Uber die Casium-und Kalium-Blei halogenide. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **3**, 195–210 (1893).

30. Moller, C. K. Crystal structure and photoconductivity of cæsium plumbohalides. *Nature* vol. 182 1436 (1958).

31. Mizusaki, J., Arai, K. & Fueki, K. Ionic conduction of the perovskite-type halides. *Solid State Ionics* **11**, 203–211 (1983).

32. Faheem, M. B. *et al.* All-Inorganic Perovskite Solar Cells: Energetics, Key Challenges, and Strategies toward Commercialization. *ACS Energy Lett.* **5**, 290–320 (2020).

33. Park, J. H. *et al.* Surface Ligand Engineering for Efficient Perovskite Nanocrystal-Based Light-Emitting Diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 8428–8435 (2019).

34. Liang, J. *et al.* Recent Progress and Development in Inorganic Halide Perovskite Quantum Dots for Photoelectrochemical Applications. *Small* **16**, 1–20 (2020).

35. Wu, H. *et al.* Ligand Engineering for Improved All-Inorganic Perovskite Quantum Dot-MoS_2 Monolayer Mixed Dimensional van der Waals Phototransistor. *Small Methods* **3**, 1900117 (2019).

36. Zheng, W. *et al.* Stabilizing perovskite nanocrystals by controlling protective surface ligands density. *Nano Res.* **12**, 1461–1465 (2019).

37. Fontes, A. *et al.* Quantum Dots in Biomedical Research. *Biomed. Eng. - Tech. Appl.*

Med. (2012) doi:10.5772/50214.

38. Nedelcu, G. *et al.* Fast Anion-Exchange in Highly Luminescent Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX<inf>3</inf>, X = Cl, Br, I). *Nano Lett.* **15**, 5635–5640 (2015).

39. Seth, S., Mondal, N., Patra, S. & Samanta, A. Fluorescence Blinking and Photoactivation of All-Inorganic Perovskite Nanocrystals CsPbBr3 and CsPbBr2I. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 266–271 (2016).

40. Akkerman, Q. A. *et al.* Tuning the optical properties of cesium lead halide perovskite nanocrystals by anion exchange reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10276–10281 (2015).

41. Anderson, N. C., Hendricks, M. P., Choi, J. J. & Owen, J. S. Ligand exchange and the stoichiometry of metal chalcogenide nanocrystals: Spectroscopic observation of facile metal-carboxylate displacement and binding. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18536–18548 (2013).

42. De Roo, J. *et al.* Highly Dynamic Ligand Binding and Light Absorption Coefficient of Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* **10**, 2071–2081 (2016).

43. Wheeler, L. M. *et al.* Targeted Ligand-Exchange Chemistry on Cesium Lead Halide Perovskite Quantum Dots for High-Efficiency Photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 10504–10513 (2018).

44. Li, X. *et al.* CsPbX3 Quantum Dots for Lighting and Displays: Roomerature Synthesis, Photoluminescence Superiorities, Underlying Origins and White Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 2435–2445 (2016).

45. Nam-GyuPark. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Nat. Photonics* **18**, 65–72 (2015).

46. Li, C., Soh, K. C. K. & Wu, P. Formability of ABO3 perovskites. *J. Alloys Compd.* **372**, 40–48 (2004).

47. Kulbak, M. *et al.* Cesium Enhances Long-Term Stability of Lead Bromide Perovskite-Based Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 167–172 (2016).

48. Mayrinck, C. De, Felipe, A. & Schiavon, A. Nanocristais de Perovskitas Coloidais:

Histórico, Propriedades e Aplicações. **43**, 1264–1276 (2020).

49. Victor Moritz Goldschmidt. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **14**, 477–485 (1926).

50. Wang, B., Xiao, X. & Chen, T. Perovskite photovoltaics: A high-efficiency newcomer to the solar cell family. *Nanoscale* **6**, 12287–12297 (2014).

51. Raphael, E., Silva, M. N., Szostak, R., Schiavon, M. A. & Nogueira, A. F. Células Solares De Perovskitas: Uma Nova Tecnologia Emergente. *Quim. Nova* **41**, 61–74 (2018).

52. Wasylishen, R. E., Knop, O. & Macdonald, J. B. Cation rotation in methylammonium lead halides. *Solid State Commun.* **56**, 581–582 (1985).

53. Frohna, K. & Stranks, S. D. *Hybrid perovskites for device applications*. *Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices* (Elsevier Ltd., 2019). doi:10.1016/b978-0-08-102284-9.00007-3.

54. Abx, A. B. X., Halogen, X. & Erich, R. Phase Diagrams of Quasibinary Systems of the Type : ABX3 A ' BX3 ; ABX3 AB ' X3 ,. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **175**, 63–80 (1992).

55. Stoumpos, C. C., Malliakas, C. D. & Kanatzidis, M. G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorg. Chem.* **52**, 9019–9038 (2013).

56. De Weerd, C. *et al.* Energy Transfer between Inorganic Perovskite Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **120**, 13310–13315 (2016).

57. Maqbool, M. *et al.* Structural, electronic and optical properties of CsPbX 3 (X=Cl, Br, I) for energy storage and hybrid solar cell applications. *J. Alloys Compd.* **705**, 828–839 (2017).

58. Wang, L., Wang, K., Xiao, G., Zeng, Q. & Zou, B. Pressure-Induced Structural Evolution and Band Gap Shifts of Organometal Halide Perovskite-Based Methylammonium Lead Chloride. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 5273–5279 (2016).

59. Ye, H. Y. *et al.* Bandgap Engineering of Lead-Halide Perovskite-Type Ferroelectrics. *Adv. Mater.* **28**, 2579–2586 (2016).

60. Mayrinck, C. De, Felipe, A., Schiavon, A., Fonseca, A. F. V. da & Schiavon, M. A. Nanocristais de Perovskitas Coloidais: Histórico, Propriedades e Aplicações. *Quim. Nova* **43**, 1264–1276 (2020).

61. Akkerman, Q. A., Abdelhady, A. L. & Manna, L. Zero-Dimensional Cesium Lead Halides: History, Properties, and Challenges. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 2326–2337 (2018).

62. Li, Y. *et al.* Highly luminescent and stable $CsPbBr_3$ perovskite quantum dots modified by phosphine ligands. *Nano Res.* **12**, 785–789 (2019).

63. Sun, C. *et al.* Efficient and Stable White LEDs with Silica-Coated Inorganic Perovskite Quantum Dots. *Adv. Mater.* **28**, 10088–10094 (2016).

64. Liu, Z. *et al.* Toward Highly Luminescent and Stabilized Silica-Coated Perovskite Quantum Dots through Simply Mixing and Stirring under Room Temperature in Air. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 13053–13061 (2018).

65. He, H. *et al.* Confinement of Perovskite-QDs within a Single MOF Crystal for Significantly Enhanced Multiphoton Excited Luminescence. *Adv. Mater.* **31**, 1–8 (2019).

66. Seth, S., Ahmed, T., De, A. & Samanta, A. Tackling the Defects, Stability, and Photoluminescence of $CsPbX_3$ Perovskite Nanocrystals. *ACS Energy Lett.* **4**, 1610–1618 (2019).

67. Hassanabadi, E. *et al.* Ligand & band gap engineering: Tailoring the protocol synthesis for achieving high-quality $CsPbI_3$ quantum dots. *Nanoscale* **12**, 14194–14203 (2020).

68. Navarro-Arenas, J. *et al.* Single-Exciton Amplified Spontaneous Emission in Thin Films of $CsPbX_3$ (X = Br, I) Perovskite Nanocrystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 6389–6398 (2019).

69. Li, Y. F., Feng, J. & Sun, H. B. Perovskite quantum dots for light-emitting devices. *Nanoscale* **11**, 19119–19139 (2019).

70. Zhang, Y. *et al.* Ligand-Free Nanocrystals of Highly Emissive Cs_4PbBr_6 Perovskite. *J. Phys. Chem. C* **122**, 6493–6498 (2018).

71. Song, J. *et al.* Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite

Cesium Lead Halides ($CsPbX_3$). *Adv. Mater.* **27**, 7162–7167 (2015).

72. Li, J. *et al.* 50-Fold EQE Improvement up to 6.27% of Solution-Processed All-Inorganic Perovskite $CsPbBr_3$ QLEDs via Surface Ligand Density Control. *Adv. Mater.* **29**, 1603885 (2017).

73. Sanehira, E. M. *et al.* Enhanced mobility $CsPbI_3$ quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells. *Sci. Adv.* **3**, eaao4204 (2017).

74. Abhishek Swarnkar, Ashley R. Marshall, Erin M. Sanehira, Boris D. Chernomordik, David T. Moore, Jeffrey A. Christians, Tamoghna Chakrabarti, J. M. L. Quantum dot–induced phase stabilization of α-CsPbI3 perovskite for high-efficiency photovoltaics. *Science (80-.).* **354**, 92–96 (2016).

75. Xu, L. *et al.* Synthesis of stable and phase-adjustable $CsPbBr_3$@Cs_4PbBr_6 nanocrystals: Via novel anion-cation reactions. *Nanoscale Adv.* **1**, 980–988 (2019).

76. Baranov, D. *et al.* Transforming colloidal Cs4PbBr6 nanocrystals with poly(maleic anhydride-alt-1-octadecene) into stable $CsPbBr_3$ perovskite emitters through intermediate heterostructures. *Chem. Sci.* **11**, 3986–3995 (2020).

77. Su, Y. *et al.* Highly efficient CsPbBr3 perovskite nanocrystals induced by structure transformation between CsPbBr3 and Cs4PbBr6 phases. *J. Mater. Chem. C* **7**, 7548–7553 (2019).

78. Quan, L. N. *et al.* Highly Emissive Green Perovskite Nanocrystals in a Solid State Crystalline Matrix. *Adv. Mater.* **29**, 1605945 (2017).

79. Kaur, G. *et al.* Polaron-Mediated Slow Carrier Cooling in a Type-1 3D/0D CsPbBr3@Cs4PbBr6 Core-Shell Perovskite System. *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 5302–5311 (2019).

80. Saidaminov, M. I. *et al.* Pure Cs4PbBr6: Highly Luminescent Zero-Dimensional Perovskite Solids. *ACS Energy Lett.* **1**, 840–845 (2016).

81. Chen, D., Wan, Z., Chen, X., Yuan, Y. & Zhong, J. Large-scale room-temperature synthesis and optical properties of perovskite-related Cs4PbBr6 fluorophores. *J. Mater. Chem. C* **4**, 10646–10653 (2016).

82. Akkerman, Q. A. *et al.* Nearly Monodisperse Insulator Cs4PbX6 (X = Cl, Br, I)

Nanocrystals, Their Mixed Halide Compositions, and Their Transformation into CsPbX3 Nanocrystals. *Nano Lett.* **17**, 1924–1930 (2017).

83. Wang, Y. *et al.* Solution-Grown CsPbBr3/Cs4PbBr6 Perovskite Nanocomposites: Toward Temperature-Insensitive Optical Gain. *Small* **13**, 1–8 (2017).

84. Dey, A. *et al.* State of the Art and Prospects for Halide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* (2021) doi:10.1021/acsnano.0c08903.

85. Wei, Q. *et al.* Recent Progress in Metal Halide Perovskite Micro- and Nanolasers. *Adv. Opt. Mater.* **7**, 1900080 (2019).

86. Zhou, C. *et al.* Low dimensional metal halide perovskites and hybrids. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **137**, 38–65 (2019).

87. Otero-Martínez, C., García-Lojo, D., Pastoriza-Santos, I., Pérez-Juste, J. & Polavarapu, L. Dimensionality Control of Inorganic and Hybrid Perovskite Nanocrystals by Reaction Temperature: From No-Confinement to 3D and 1D Quantum Confinement. *Angew. Chemie Int. Ed.* (2021) doi:10.1002/anie.202109308.

88. Hao, M. *et al.* Ligand-assisted cation-exchange engineering for high-efficiency colloidal Cs1−xFAxPbI3 quantum dot solar cells with reduced phase segregation. *Nat. Energy* **5**, 79–88 (2020).

89. Zhang, Y. *et al.* Synthesis, properties, and optical applications of low-dimensional perovskites. *Chem. Commun.* **52**, 13637–13655 (2016).

90. Weidman, M. C., Seitz, M., Stranks, S. D. & Tisdale, W. A. Highly Tunable Colloidal Perovskite Nanoplatelets through Variable Cation, Metal, and Halide Composition. *ACS Nano* **10**, 7830–7839 (2016).

91. Vale, B. R. C. *et al.* Exciton, Biexciton, and Hot Exciton Dynamics in CsPbBr3 Colloidal Nanoplatelets. *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 387–394 (2020).

92. Patra, A. *et al.* Structural analysis and carrier relaxation dynamics of 2d cspbbr3 nanoplatelets. *J. Phys. Chem. C* **125**, 12214–12223 (2021).

93. Joshi, P. P., Maehrlein, S. F. & Zhu, X. Dynamic Screening and Slow Cooling of Hot Carriers in Lead Halide Perovskites. *Adv. Mater.* **31**, 1–10 (2019).

94. Ha, S. K., Mauck, C. M. & Tisdale, W. A. Toward Stable Deep-Blue Luminescent

Colloidal Lead Halide Perovskite Nanoplatelets: Systematic Photostability Investigation. *Chem. Mater.* **31**, 2486–2496 (2019).

95. Katan, C., Mercier, N. & Even, J. Quantum and Dielectric Confinement Effects in Lower-Dimensional Hybrid Perovskite Semiconductors. *Chem. Rev.* **119**, 3140–3192 (2019).

96. Burgos Caminal, A. Ultra-broadband time-resolved THz spectroscopy of perovskites and nanomaterials. 174 (2020).

97. Socie, E., Vale, B. R. C., Burgos-Caminal, A. & Moser, J. Direct Observation of Shallow Trap States in Thermal Equilibrium with Band-Edge Excitons in Strongly Confined $CsPbBr_3$ Perovskite Nanoplatelets. *Adv. Opt. Mater.* **2001308**, 2001308 (2020).

98. Hall, R. N. Electron-Hole Recombination in Germanium. *Phys. Rev.* **87**, 387 (1952).

99. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications. Electrochemistry. I. Faulkner, Larry R* (Wiley, 2001).

100. Brownson, D. A. C. & Banks, C. E. *The Handbook of Graphene Electrochemistry*. *The Handbook of Graphene Electrochemistry* (2014). doi:10.1007/978-1-4471-6428-9.

101. Aleixo, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. *Rev. Chemkeys* 1–21 (2018) doi:10.20396/chemkeys.v0i3.9609.

102. Elgrishi, N. *et al.* A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **95**, 197–206 (2018).

103. Izutsu, K. *EC in Nonaqueous Solutions*. vol. 5 (2002).

104. Samu, G. F., Scheidt, R. A., Kamat, P. V. & Janáky, C. Electrochemistry and Spectroelectrochemistry of Lead Halide Perovskite Films: Materials Science Aspects and Boundary Conditions. *Chem. Mater.* **30**, 561–569 (2018).

105. Ravi, V. K., Markad, G. B. & Nag, A. Band Edge Energies and Excitonic Transition Probabilities of Colloidal CsPbX 3 (X = Cl, Br, I) Perovskite Nanocrystals. *ACS Energy Lett.* **1**, 665–671 (2016).

106. Shriver, Weller, Overton, Rourke & Armstrong. *Inorganic Chemistry*.

107. Zoski, C. G. *Handbook of Electrochemistry*. (Elsevier, 2007).

108. Aliofkhazraei, M. *Handbook of nanoparticles*. *Handbook of Nanoparticles* (2015). doi:10.1007/978-3-319-15338-4.

109. Fonseca, A. F. V. da *et al.* Charge Transfer Improvement after Solvent-Induced Phase Change in Type-I Cs4PbBr6@CsPbBr3 Core–Shell Perovskites. *J. Phys. Chem. C* **125**, 27363–27371 (2021).

110. Weber, M., Westendorf, S., Märker, B., Braun, K. & Scheele, M. Opportunities and challenges for electrochemistry in studying the electronic structure of nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 8992–9001 (2019).

111. Amelia, M., Lincheneau, C., Silvi, S. & Credi, A. Electrochemical properties of CdSe and CdTe quantum dots. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 5728–5743 (2012).

112. Liljeroth, P. *et al.* Can scanning tunnelling spectroscopy measure the density of states of semiconductor quantum dots? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3845–3850 (2006).

113. Karakoti, A. S., Sanghavi, S., Nachimuthu, P., Yang, P. & Thevuthasan, S. Probing the Size- and Environment-Induced Phase Transformation in CdSe Quantum Dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2925–2929 (2011).

114. Inamdar, S. N., Ingole, P. P. & Haram, S. K. Determination of band structure parameters and the quasi-particle gap of CdSe quantum dots by cyclic voltammetry. *ChemPhysChem* **9**, 2574–2579 (2008).

115. Cuharuc, A. S., Kulyuk, L. L., Lascova, R. I., Mitioglu, A. A. & Dikusar, A. I. Electrochemical characterization of PbS quantum dots capped with oleic acid and PbS thin films - a comparative study. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* **48**, 193–211 (2012).

116. Ding, Z. *et al.* Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence from silicon nanocrystal quantum dots. *Science* **296**, 1293–1297 (2002).

117. Xian, L., Zhang, X. & Li, X. Voltammetric determination of electronic structure of quantum dots. *Curr. Opin. Electrochem.* **34**, 101022 (2022).

118. Williams, D. B. G. & Lawton, M. Drying of organic solvents: Quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants. *J. Org. Chem.* **75**, 8351–8354 (2010).

119. Hrbac, J., Halouzka, V., Trnkova, L. & Vacek, J. eL-Chem viewer: A freeware package for the analysis of electroanalytical data and their post-acquisition processing. *Sensors*

(Switzerland) **14**, 13943–13954 (2014).

120. Lutterotti, L. Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **268**, 334–340 (2010).

121. Cooper, J. B., Bond, A. M. & Oldham, K. B. Microelectrode studies without supporting electrolyte: Model and experimental comparison for singly and multiply charged ions. *J. Electroanal. Chem.* **331**, 877–895 (1992).

122. Monash electrochemistry simulator / MECsim. http://www.garethkennedy.net/MECSim.html.

123. Kennedy, G. F., Bond, A. M. & Simonov, A. N. Modelling ac voltammetry with MECSim: facilitating simulation–experiment comparisons. *Curr. Opin. Electrochem.* **1**, 140–147 (2017).

124. D Pletcher R Greff, R. P. L. M. P. D. P. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. (Woodhead Publishing, 2002).

125. Bond, A. M., Oldham, K. B. & Snook, G. A. Use of the ferrocene oxidation process to provide both reference electrode potential calibration and a simple measurement (via Semiintegration) of the uncompensated resistance in cyclic voltammetric studies in high-resistance organic solvents. *Anal. Chem.* **72**, 3492–3496 (2000).

126. Neghmouche, N., Khelef, A. & Lanez, T. Electrochemistry characterization of ferrocene/ferricenium redox couple at glassycarbon electrode. *J. Fundam. Appl. Sci.* **1**, 23 (2015).

127. Haynes, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (CRC Press, 2016).

128. Morita, T. Manual de soluções. (2007).

129. Oiano Neto, J., Bizzo, H. & Gama, P. Purificação do n-hexano comercial para aplicação em investigações fitoquímicas. *Embrapa* (2014) doi:10.13140/RG.2.1.3904.8805.

130. Peña, M. J., Fleischmann, M. & Garrard, N. Voltammetric measurements with microelectrodes in low-conductivity systems. *J. Electroanal. Chem.* **220**, 31–40 (1987).

131. Gagne, R. R., Koval, C. A. & Lisensky, G. C. Ferrocene as an internal standard for

electrochemical measurements. *Inorg. Chem.* **19**, 2854–2855 (1980).

132. Fabbrizzi, L. The ferrocenium/ferrocene couple: a versatile redox switch. *ChemTexts* **6**, 1–20 (2020).

133. Ghosh, S., Mishra, S. & Singh, T. Antisolvents in Perovskite Solar Cells: Importance, Issues, and Alternatives. *Adv. Mater. Interfaces* **7**, 1–24 (2020).

134. Kim, Y. *et al.* Efficient Luminescence from Perovskite Quantum Dot Solids. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 25007–25013 (2015).

135. Dean, J. A. *Handbook of Organic Chemistry*. (McGraw-Hill Book Co., 1987).

136. La Porta, F. A. & Masi, S. Solvent-Mediated Structural Evolution Mechanism from Cs4PbBr6 to CsPbBr3 Crystals. *Nanomanufacturing* **1**, 67–74 (2021).

137. Park, Y. S., Lim, J. & Klimov, V. I. Asymmetrically strained quantum dots with non-fluctuating single-dot emission spectra and subthermal room-temperature linewidths. *Nat. Mater.* **18**, 249–255 (2019).

138. Smock, S. R., Williams, T. J. & Brutchey, R. L. Quantifying the Thermodynamics of Ligand Binding to CsPbBr 3 Quantum Dots . *Angew. Chemie* **130**, 11885–11889 (2018).

139. Krieg, F. *et al.* Colloidal CsPbX3 (X = Cl, Br, I) Nanocrystals 2.0: Zwitterionic Capping Ligands for Improved Durability and Stability. *ACS Energy Lett.* **3**, 641–646 (2018).

140. Xu, L. *et al.* Synthesis of stable and phase-adjustable CsPbBr 3 @Cs 4 PbBr 6 nanocrystals via novel anion–cation reactions . *Nanoscale Adv.* **1**, 980–988 (2019).

141. Cottingham, P. & Brutchey, R. L. On the crystal structure of colloidally prepared CsPbBr3 quantum dots. *Chem. Commun.* **52**, 5246–5249 (2016).

142. Udayabhaskararao, T. *et al.* A Mechanistic Study of Phase Transformation in Perovskite Nanocrystals Driven by Ligand Passivation. *Chem. Mater.* **30**, 84–93 (2018).

143. Zhang, G. *et al.* CsPbBr3@CsPbBr3- xCl xPerovskite Core-Shell Heterojunction Nanowires via a Postsynthetic Method with HCl Gas. *ACS Omega* **5**, 11578–11584 (2020).

144. Soreni-Harari, M. *et al.* Tuning energetic levels in nanocrystal quantum dots through surface manipulations. *Nano Lett.* **8**, 678–684 (2008).

145. Devivaraprasad, R., Kar, T., Leuaa, P. & Neergat, M. Recovery of Active Surface Sites of Shape-Controlled Platinum Nanoparticles Contaminated with Halide Ions and Its Effect on Surface-Structure. *J. Electrochem. Soc.* **164**, H551–H560 (2017).

146. Palazon, F. *et al.* Postsynthesis Transformation of Insulating Cs4PbBr6 Nanocrystals into Bright Perovskite CsPbBr3 through Physical and Chemical Extraction of CsBr. *ACS Energy Lett.* **2**, 2445–2448 (2017).

147. Li, Y., Huang, H., Xiong, Y., Kershaw, S. V. & Rogach, A. L. Reversible transformation between CsPbBr3 and Cs4PbBr6 nanocrystals. *CrystEngComm* **20**, 4900–4904 (2018).

148. Ling, X. *et al.* 14.1% CsPbI3 Perovskite Quantum Dot Solar Cells via Cesium Cation Passivation. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1–9 (2019).

149. Kang, J. & Wang, L. W. High Defect Tolerance in Lead Halide Perovskite CsPbBr3. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 489–493 (2017).

150. Afanas'ev, V. V. Electron band alignment at interfaces of semiconductors with insulating oxides: An internal photoemission study. *Adv. Condens. Matter Phys.* **2014**, 301302 (2014).

151. Ola, O. & Maroto-Valer, M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO2 photocatalysis for CO2 reduction. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **24**, 16–42 (2015).

152. Zhou, L. *et al.* Insight into the effect of ligand-exchange on colloidal CsPbBr3 perovskite quantum dot/mesoporous-TiO2 composite-based photodetectors: Much faster electron injection. *J. Mater. Chem. C* **5**, 6224–6233 (2017).

153. Vale, B. R. C. *et al.* Revealing exciton and metal-ligand conduction band charge transfer absorption spectra in Cu-Zn-In-S nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **124**, 27858–27866 (2020).

154. Dubose, T., Christy, A., Chakkamalayath, J. & Kamat, P. V. Transformation of Perovskite Nanoplatelets to Large Nanostructures Driven by Solvent. (2022) doi:10.1021/acsmaterialslett.1c00663.

155. Akkerman, Q. A. *et al.* Solution Synthesis Approach to Colloidal Cesium Lead Halide Perovskite Nanoplatelets with Monolayer-Level Thickness Control. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 1010–1016 (2016).

156. Wang, N. *et al.* Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells. *Nat. Photonics* **10**, 699–704 (2016).

157. Li, J. *et al.* 2D Behaviors of Excitons in Cesium Lead Halide Perovskite Nanoplatelets. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 1161–1168 (2017).

158. Li, Q. & Lian, T. Ultrafast Charge Separation in Two-Dimensional CsPbBr 3 Perovskite Nanoplatelets. *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 566–573 (2019).

159. Fonseca, A. F. V. da *et al.* Charge Transfer Improvement after Solvent-Induced Phase Change in Type-I Cs4PbBr6@CsPbBr3 Core–Shell Perovskites. *J. Phys. Chem. C* **125**, 27363–27371 (2021).

160. Hall, D. S., Bock, C. & MacDougall, B. R. An Oxalate Method for Measuring the Surface Area of Nickel Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **161**, H787–H795 (2014).

161. Mulder, J. T., Du Fossé, I., Alimoradi Jazi, M., Manna, L. & Houtepen, A. J. Electrochemical p-Doping of CsPbBr3Perovskite Nanocrystals. *ACS Energy Lett.* **6**, 2519–2525 (2021).

162. Li, Q. & Lian, T. Ultrafast Charge Separation in Two-Dimensional CsPbBr3 Perovskite Nanoplatelets. *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 566–573 (2019).

163. Traore, B., Even, J., Pedesseau, L., Képénekian, M. & Katan, C. Band gap, effective masses, and energy level alignment of 2D and 3D halide perovskites and heterostructures using DFT-1/2. *Phys. Rev. Mater.* **6**, (2022).

164. Chen, Y. *et al.* 2D Ruddlesden–Popper Perovskites for Optoelectronics. *Adv. Mater.* **30**, 1–15 (2018).

165. Huang, P. C. *et al.* Visualizing band alignment across 2D/3D perovskite heterointerfaces of solar cells with light-modulated scanning tunneling microscopy. *Nano Energy* **89**, 106362 (2021).

166. Coon, D. D. & Liu, H. C. Light-heavy-hole mixing in quantum well structures. *J. Appl. Phys.* **60**, 445–447 (1986).

167. Garoufalis, C. S. *et al.* Excitons in ZnO Quantum Dots: The Role of Dielectric Confinement. *J. Phys. Chem. C* **126**, 2833–2838 (2022).

168. Karpulevich, A. *et al.* Dielectric response function for colloidal semiconductor quantum dots. *J. Chem. Phys.* **151**, (2019).