

## MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FILMES DE PEROVSKITA COM A MOLÉCULA (2-ETILENODIAMINA)-1,8-NAFTALIMIDA: UMA TENTATIVA DE MELHORA DA INTERFACE ENTRE A CAMADA ATIVA E A CAMADA TRANSPORTADORA DE BURACOS EM CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITA

Palavras-Chave: Perovskita, materiais 2D, células solares

**Autores:**

**Alden Hermsdorff Bertoni [UNICAMP]**

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Flávia Nogueira (orientadora) [UNICAMP]**

**Coautor:**

**Raphael Fernando Moral [UNICAMP]**

### INTRODUÇÃO

As pesquisas em energia solar têm aumentado nos últimos anos (4). Dentre os fatores que proporcionaram tais avanços, as estruturas híbridas orgânica/inorgânica de perovskita somam uma significativa parte deste progresso; fatores como faixa de absorção espectral ajustável, longos comprimentos de difusão dos portadores de carga e elevada absorvidade tornam estes materiais uma interessante alternativa para dispositivos optoeletrônicos como células fotovoltaicas e dispositivos emissores de luz como os LED's (5)(7)(2).

As moléculas a base de 1,8-Naftalimidás (Figura 1) possuem uma grande deslocalização eletrônica em sua estrutura devido às ligações  $\pi$ -conjugadas. Além disso, há uma rigidez no plano da molécula que dificulta a perda de energia por transição interna. Sendo assim, diversas propriedades como alta luminescência e excelente transporte de carga são observadas para essa molécula e seus derivados (1). Tais características são de extrema importância para o estudo e melhoria da eficiência e estabilidade em dispositivos optoeletrônicos, como células solares e materiais emissores de luz (5), especialmente se somadas às propriedades de materiais análogos às perovskitas.

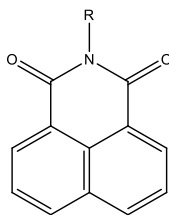
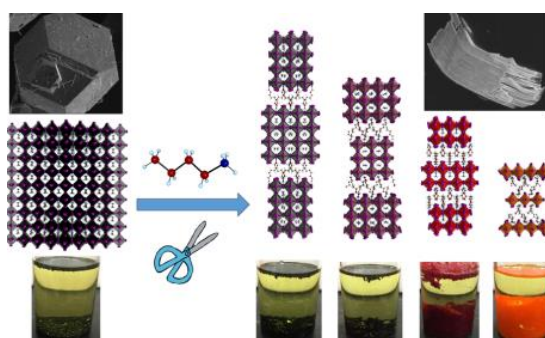


Figura 1 – 1,8-Naftalimida.

Haleto de chumbo lamelares orgânico/inorgânico, comumente chamados de perovskitas bidimensionais, são materiais que podem ser visto como oriundos das perovskitas de haleto de chumbo com fórmula  $ABX_3$ . No entanto, um cátion orgânico, maior que o cátion A, atua nesses materiais como um separador, como mostrado na Figura 2. Essa configuração lamelar confere aos materiais algumas propriedades importantes: confinamento-quântico em uma direção (ao longo da espessura) blindagem dielétrica, aumentando a energia de ligamento do par elétron-buraco (éxciton); e uma maior versatilidade composicional se comparados aos análogos  $ABX_3$ . É exatamente este último fator que será nosso objeto de estudo. Normalmente, utiliza-se uma amina primária para se obter a camada separadora orgânica; pela modificação proposta na Figura 3, a molécula N-(2-etilamina)-1,8-Naftalimida se torna um candidato para essa intercalação. Utilizando de uma rota sintética ainda não publicada, mas já bem estabelecida, desenvolvida em nosso laboratório, queremos modificar a camada ativa das células solares de perovskita (CSPs) formando esses materiais lamelares com a N-(2-etilamina)-1,8-Naftalimida como separador orgânico.



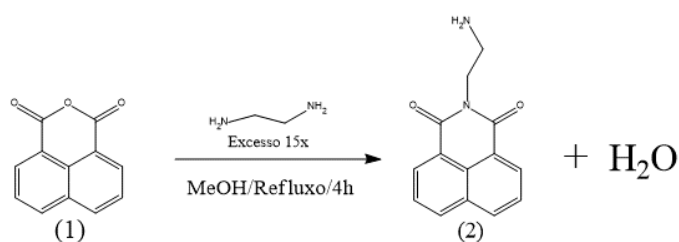
**Figura 2.** Esquema relacionando as perovskitas do tipo  $ABX_3$  com as fases de Ruddlesden-Popper (materiais lamelares à direita), que são materiais análogos. (6)

## METODOLOGIA:

### Síntese da N-(2-etilenodiamina)-1,8-Naftalimida.

As condições de síntese do composto de interesse N-(2-etilenodiamina)-1,8-Naftalimida foi otimizada em um projeto anterior pelo aluno, chegando nas seguintes condições.

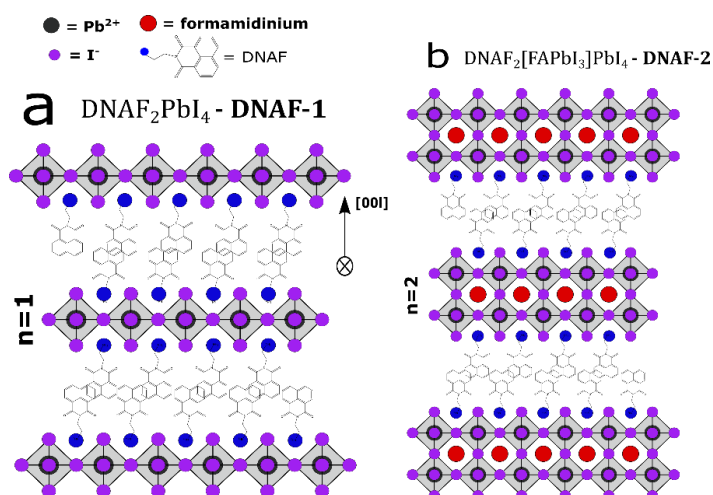
Em um balão de reação adicionar 25ml de metanol seco junto com a respectiva quantidade em excesso de etilenodiamina, aquecer a mistura até perto do refluxo ( $60^{\circ}\text{C}$ ). Separadamente em outro recipiente adicionar (1) em metanol seco até a dissolução (parcial). Quando a solução de etilenodiamina estiver na temperatura mencionada anteriormente, adicionar lentamente a ela, a solução contendo (1) lentamente sob agitação. Após a completa adição da solução contendo (1) aquecer a reação até o refluxo, deixando a reação proceder por 4h observando uma mudança de coloração da solução de amarelo claro para um amarelo mais intenso. Estudos realizados em um projeto de iniciação anterior demonstraram que estas condições favorecem a formação do produto, diminuindo a formação de um subproduto dissubstituído.



**Figura 3** – Reação de formação da N-(2-etilamina)-1,8-Naftalimida

Após a reação se completar deve-se realizar uma purificação via coluna cromatográfica de sílica gel com uma fase móvel de (70/30) (Clorofórmio : Metanol) coletando a segunda fração de coloração levemente esverdeada, monitorando a coleta por TLC e efetuar a caracterização via  $^1\text{H-RMN}$ . o produto obtido será utilizado para a modificação da camada ativa de CSPs. O processo de síntese desses materiais será realizado de acordo com métodos desenvolvidos e utilizados dentro do Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar da Unicamp.

## Material de Haletos de Chumbo Lamelares



**Figura 4** – Representação teórica do material bidimensional formado nas interfaces dos grãos dos filmes da camada ativa de perovskita.

Com a modificação dos filmes de camada ativa utilizando a molécula N-(2-etilamina)-1,8-Naftalimida, espera-se que esse tipo de material lamelar se forme nas interfaces dos grãos de perovskita.

Neste projeto, o alvo é induzir a formação de materiais semelhantes pela substituição de cátions comumente utilizados (butilamônio e feniletilamônio) pela N-(2-etilamina)-1,8-Naftalimida), afim de melhorar o transporte de carga do na camada ativa de CSPs bem como sus estabilidade frente a umidade e oxigênio. Além disso, essa modificação de superfície visa melhorar o contato químico na junção de materiais de perovskitas e filmes de Spiro-OMeTAD ou P3HT (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)) (8-16).

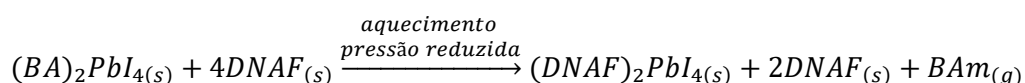
## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

### Síntese do material $(DNAF)_2PbI_4$

## Procedimento utilizado para a reação de síntese:

Em um frasco de 50 mL, fundo redondo e com três saídas, 93,5 mg de  $BA_2PbI_4$  (0.108 mmol), preparado previamente de acordo com um procedimento desenvolvido em nosso laboratório,<sup>1</sup> foi dispersado em 5 mL de 1-octadeceno (ODE) junto com 96.1 mg de DNAF (0,4 mmol). A mistura foi sonicada para produzir partículas finas dos sólidos. Após a sonicação, 1 mL de ácido oleico foi adicionado à mistura.

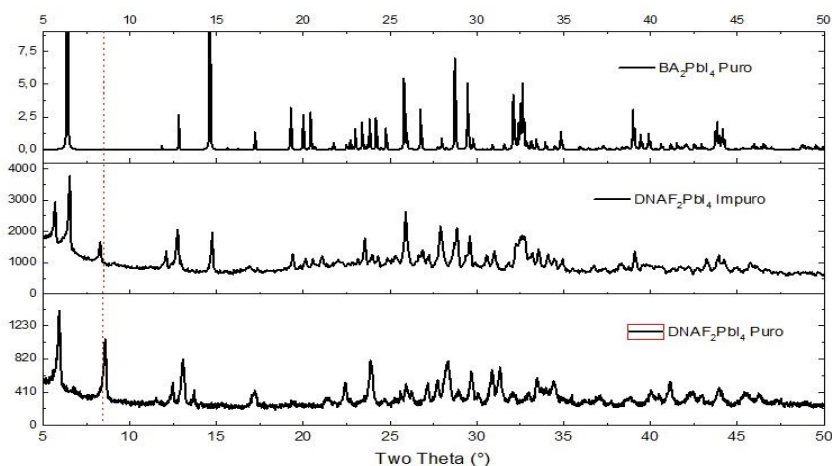
A mistura racional foi aquecida a 110 °C sob pressão reduzida por 3h para forçar a evolução de butilamina. Durante alguns momentos da reação, o sólido laranja ficou preso às bordas do frasco, e então uma nova etapa de sonicação foi realizada para melhor homogeneização. Após cada etapa de sonicação, a mistura foi novamente aquecida a 110 °C sob pressão reduzida. A reação ocorre de acordo com a equação:



O sólido resultante tem uma cor laranja-tijolo. Esse material foi separado da mistura reacional por centrifugação (6000 rpm por 3 minutos), lavado com tolueno puro e centrifugado mais uma vez nas mesmas condições.



**Figura 1** – Fotografia da esquerda o material pronto para a caracterização e a direita o material bruto após o término da reação.



**Figura 2** – Difratomogramas de Raio X comparando os três materiais  $BA_2PbI_4$  (referência calculada de dados de monocristal),  $(DNAF)_2PbI_4$  (impuro) (obtido em um projeto anterior) e  $(DNAF)_2PbI_4$  (puro) (obtido atualmente).

Analisando os difratogramas acima, observa-se um padrão de difração diferente para as três amostras ( $BA_2PbI_4$ ,  $(DNAF)_2PbI_4$  (impuro),  $(DNAF)_2PbI_4$  (puro)). Ao olhar para os ângulos

mais baixos, e comparar os três padrões de difração, nota-se uma clara evolução na característica no padrão de picos para as três amostras. É possível observar que, em baixos ângulos, há picos que são característicos dos materiais lamelares. No material obtido anteriormente (difratograma central), observa-se uma mistura de suas fases cristalinas: uma do material de partida e outra do produto da reação. Com essa nova preparação, utilizando ácido oleico como catalisador da reação, foi possível a obtenção do material desejado puro (difratograma inferior), o que é evidenciado pelo desaparecimento das difrações características do material de partida. Visto que o DNAF possui um tamanho relativamente maior que o BA (presente no material de partida) pode-se concluir que a respectiva molécula de interesse (DNAF) conseguiu adentrar na junção lamelar do material, como sugere a difração mais à esquerda do difratograma inferior. Dos difratogramas também consegue-se perceber o desaparecimento de um pico em  $2\theta = 15^\circ$  e a intensificação de três picos em aproximadamente  $2\theta = 13^\circ$ , que também nos indica mudanças nas propriedades cristalinas do material. Este padrão de deslocamento de picos para ângulos menores repete-se ao longo de todo difratograma, evidenciando que o material sofreu um aumento nas distâncias interplanares; porém, entre os ângulos ( $2\theta = 20^\circ$  e  $2\theta = 35^\circ$ ), nota-se que um padrão ainda se mantém relativamente semelhante ao material de partida, o que demonstra a similaridade da estrutura inorgânica do material ( $\text{PbI}_4$ ), como é esperado. Com isso conseguimos atestar que se trata de um *novo material* sintetizado.

## CONCLUSÕES:

Mesmo com os problemas decorrentes da pandemia, foi possível avançar com o projeto com a obtenção de um resultado excelente logo na primeira tentativa de síntese. Com essa primeira etapa concluída, daremos continuidade no desenvolvimento do projeto focando na aplicação desse material e da molécula DNAF em dispositivos fotovoltaicos.

## Referências

- 1 - Moral, R. F.; Bonato, L. G.; Germino, J. C.; Coelho Oliveira, W. X.; Kamat, R.; Xu, J.; Tassone, C. J.; Stranks, S. D.; Toney, M. F.; Nogueira, A. F. Synthesis of Polycrystalline Ruddlesden–Popper Organic Lead Halides and Their Growth Dynamics. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (22), 9472–9479.
- 2 - Dmitry Kolosov, V. A. (2002). 1,8-Naphthalimides in Phosphorescent Organic LEDs: The Interplay between Dopant, Exciplex, and Host Emission. *JACS Articles*.
- 3 - Fuyu Sun, R. J. (2014). Optical and charge transport properties of N-butyl-1,8-naphthalimide derivatives as organic light-emitting materials: A theoretical study. *Journal of Luminescence*.
- 4 - Guangjie He, C. L. (2017). Design and synthesis of a fluorescent probe based on naphthalene anhydride and its detection of copper ions. *Plos One*.
- 5 - Nascimento, R. L. (2017). ENERGIA SOLAR NO BRASIL: SITUAÇÃO E PERSPECTIVAS. *Consultoria Legislativa - Ministério de Minas e Energia*.
- 6 - Qi Chen, N. D.-B.-C. (2015). Under the spotlight: The organic—inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. *Nanotoday*, 1.
- 7 - Roald Herckens, W. T. (2018). Multi-layered hybrid perovskites templated with carbazole derivatives: optical properties, enhanced moisture stability and solar cell characteristics. *Journal of Materials Chemistry A - Royal Society of Chemistry*, 1.
- 8 - Ruifa Jin, S. T. (2013). Theoretical study on optical and electronic properties of bipolar molecules with 1,8-naphthalimide and triphenylamine moieties as organic light-emitting materials. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*.