

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PEDRO PAVELACKI DE LIMA

**REVISÃO SISTEMÁTICA DE PEROVSKITAS INORGÂNICAS APLICADAS EM
FOTOCATALISADORES**

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PEDRO PAVELACKI DE LIMA

**REVISÃO SISTEMÁTICA DE PEROVSKITAS INORGÂNICAS APLICADAS EM
FOTOCATALISADORES**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Profa. Dra. Irene Teresinha Santos Garcia
Orientadora

Porto Alegre

2021

Dedico esse trabalho à minha mãe, obrigado por todo apoio e incentivo que vieram a tornar este momento possível.

Toda gratidão à minha orientadora, professora Irene Teresinha Santos Garcia pelos ensinamentos e auxílio e a todos que contribuíram para a realização do trabalho.

“A dúvida é o princípio da sabedoria”

(Aristóteles)

RESUMO

A preservação do meio ambiente é um tópico de suma importância para o século XXI e há grande necessidade de estudos buscando processos ecologicamente amigáveis em diversos campos de conhecimento, de acordo com a química verde. A fotocatalise utilizando perovskitas inorgânicas pode vir a oferecer opções para produção de energia limpa, recuperação de CO₂ e tratamento de poluentes orgânicos. Este estudo é uma revisão sistemática da literatura sobre esses materiais, que aborda os tipos de perovskitas, estrutura, propriedades e aplicações. A revisão levou em consideração a atual demanda por referências relevantes e, desta maneira, foi escolhido um método de seleção (*ordinatio*) que leva em consideração fator de impacto do periódico, ano que a busca está sendo realizada, ano da publicação do artigo e número de citações. Dessa forma foi garantido que publicações relevantes, relacionando as palavras-chave *perovskitas inorgânicas e fotocatalise*, pudessem ser obtidas. Perovskitas inorgânicas são materiais com promissoras propriedades fotocatalíticas, pois apresentam *band gap* que permite a excitação na região visível do espectro eletromagnético. Essas propriedades estão diretamente relacionadas com sua composição química, estrutura e tamanho do cristal. Muitos estudos foram publicados recentemente, algumas aplicações em fotocatalise já foram registradas com bons rendimentos e seletividade. Todavia, para uma aplicação viável, ainda há obstáculos a serem transpostos, referente, principalmente, no que diz respeito à estabilidade do material e substituição de elementos tóxicos na composição.

Palavras chave: Perovskitas inorgânicas; Revisão Sistemática; Fotocatalise.

ABSTRACT

Environmental protection is an important topic for the 21st century and there is a high demand for studies looking for ecologically friendly processes in different fields of knowledge, according to the principles of green chemistry. Photocatalysis using inorganic perovskites may offer options for the production of clean energy, carbon dioxide recovery and destruction of organic pollutants. This study is a systematic review about these materials, which addresses the types of perovskites, structure, properties and applications. The review took into account the current demand for relevant references. A selection method (ordinatio) was chosen, which considers the journal's impact factor, year in which the search is carried out, year of publication and number of citations. In this way, the relevant publications, relating the keywords *inorganic perovskites and photocatalysis*, could be obtained. Inorganic perovskites are materials with promising photocatalytic properties, as they have a band gap that allows their excitation in the visible region of the electromagnetic spectrum. These properties are directly related to its chemical composition, structure and crystal size. Several studies have been recently published, and some applications in photocatalysis have already been registered with good yields and selectivity. However, for a viable application, there are still obstacles to be overcome, referring mainly to the stability of the material and replacement of toxic elements in the composition.

Keywords: Inorganic perovskites; Systematic review; Photocatalysis

LISTA DE ABREVIATURAS

AM – Massa de ar (do inglês, *air mass*)

BC - Banda de Condução

BV - Banda de Valência

CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

DMSO - Dimetilsulfóxido

DSSC - Célula Solar Sensibilizada por Corante (do inglês, *Dye Sensitized Solar Cell*)

HOMO - Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*)

LASER - Amplificação de Luz por Emissão Estimulada de Radiação (do inglês, *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.*)

LED - Diodo Emissor de Luz (do inglês, *Light Emitting Diode*)

LUMO - Orbital Molecular Não Ocupado de Mais Baixa Energia (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

NC - Nanocristal

OA - Ácido Oleico

OAm - Oleilamina

QD - Ponto Quântico (do inglês, *Quantum Dot*)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	13
3. METODOLOGIA DE BUSCA	13
4. RESULTADOS OBTIDOS	14
4.1 CARACTERÍSTICAS DAS ESTRUTURAS PEROVSKITAS	14
4.2 TIPOS DE ESTRUTURAS PEROVSKITA	18
4.3 PEROVSKITA INORGÂNICAS: ESTRUTURA E PROPRIEDADES	18
4.4 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE PEROVSKITAS INORGÂNICAS	20
4.5 APLICAÇÕES DAS PEROVSKITAS INORGÂNICAS EM FOTOCATÁLISE	25
5. CONCLUSÕES	20
6. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	31
7. REFERÊNCIAS	33

1. INTRODUÇÃO

Os níveis de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera são atualmente os mais altos desde o início das medições, atingindo concentrações superiores a 400 ppm (STOLARCZYK et al., 2018). Níveis como esse estão sendo vistos pela primeira vez em pelo menos oitocentos mil anos e, somado a outras formas de poluição, evidenciam a necessidade crescente de ações que visem à preservação do meio ambiente.

As atividades humanas são diretamente responsáveis por essas anomalias. Grandes parcelas da energia utilizada por nós provêm de combustíveis fósseis como, por exemplo, o carvão mineral e combustíveis provenientes do petróleo. A queima de tais combustíveis libera grandes quantidades de dióxido de carbono na atmosfera, contribuindo diretamente para o efeito estufa e, durante o processo de queima, impurezas contendo enxofre e nitrogênio, são convertidas em óxidos gerando problemas ambientais adicionais. Tais processos, além de poluentes, apresentam baixa eficácia em termos de geração de energia, e o alto consumo dessas reservas naturais não renováveis torna a possibilidade de escassez dos recursos um ponto a ser avaliado. Dessa forma, torna-se necessária a busca de opções para diminuir a dependência dessas fontes através de alternativas sustentáveis de energia e com menor impacto ambiental.

A utilização da energia solar é uma interessante opção, tendo em vista que é uma fonte de energia de fácil acesso, limpa e abundante. Anualmente em torno de $3,85 \times 10^{24}$ J de energia provinda do sol chega até a Terra, sendo possível atender a atual demanda de energia global com apenas 1% desse valor (WANG; TADÉ; SHAO, 2015). A energia solar pode ser utilizada de maneira direta, convertida em eletricidade, ou para a promoção de reações químicas que geram outros tipos de combustíveis, sustentáveis e verdes como, por exemplo, o hidrogênio (H₂). Para o Brasil, a energia solar é ainda mais atrativa, levando em consideração a posição geográfica favorável, com incidência de luz solar ampla e contínua na maioria dos períodos do ano.

A substituição dos meios de obtenção de energia convencional pela energia solar teria como finalidade uma contribuição para segurança energética, com sustentabilidade, redução da poluição, redução da dependência de combustíveis de fontes fósseis e atenuaria efeitos do aquecimento global. A fotocatalise, juntamente com a rota fotovoltaica, são duas das mais importantes maneiras encontradas para a utilização da energia solar. O método fotovoltaico é utilizado para converter a radiação solar em eletricidade usando semicondutores com efeito fotovoltaico. Em contraste, na fotocatalise se utiliza um catalisador (chamado fotocatalisador) a fim de aumentar a velocidade de uma fotoreação. A atividade da fotocatalise vai depender diretamente de sua capacidade de criar um par elétron (e^-) lacuna (h^+). O par e^-/h^+ será gerado quando a radiação que incide em um semicondutor for maior ou igual à energia do *gap*. A energia do fóton absorvida pelo material semicondutor excita os elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). A geração de pares e^-/h^+ forma sítios redutores e oxidantes, respectivamente, na superfície do material.

Em 1971 Fujishima e Honda descobriram a reação de eletrólise da água por óxido de titânio (TiO_2), convertendo água (H_2O) em hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2); desde então várias aplicações práticas foram atribuídas a fotocatalise, produção de hidrogênio, por clivagem fotocatalítica da água, e a descontaminação de água são exemplos; diversos catalisadores inorgânicos foram desenvolvidos e usados para a fotocatalise e, entre esses, algumas perovskitas foram desenvolvidas e apresentaram alta atividade na conversão da água e na degradação de resíduos orgânicos.

Perovskita, nome dado em homenagem ao mineralogista russo Lev Perovski inicialmente relacionado ao titanato de cálcio ($CaTiO_3$), é atribuído à série de compostos que possuem o mesmo tipo de estrutura cristalina do $CaTiO_3$, apresentando fórmula geral ABX_3 , onde A e B são cátions de diferentes tamanhos e X um ânion que se liga a A e B; o cátion A é tipicamente maior do que o cátion B. As propriedades da perovskita vão ser determinadas pela natureza de tais cátions.(WANG; TADÉ; SHAO, 2015). As perovskitas são divididas em dois grupos: as perovskitas organometálicas, onde A é um cátion monovalente, metilamônio

[CH₃NH₃⁺], formamidínio [CH(NH₂)₂⁺]; B um cátion metálico de metal de transição, chumbo [Pb²⁺], estanho [Sn²⁺]; e X é um ânion haleto, geralmente iodo [I⁻], bromo [Br⁻] ou cloro [Cl⁻] ou uma mistura dos mesmos; o segundo grupo é o das perovskitas inorgânicas, em que o sítio A é normalmente ocupado por um metal do grupo I ou II, B por um metal de transição e X por um ânion, normalmente oxigênio (YANG et al., 2019) (HWANG et al., 2017).

Na literatura especializada são utilizados diversos métodos para aumentar a fotoatividade e a capacidade de absorção de luz das perovskitas, as quais estão associadas diretamente à natureza dos cátions e a sua estrutura cristalina e simetria. A dopagem para sítios A, B e X é extensamente estudada visando à redução no *gap* de banda e supressão da recombinação dos pares elétron/lacuna. O foco dessa revisão sistemática será direcionado às perovskitas inorgânicas com aplicação em células fotocatalíticas.

2. OBJETIVOS

Entender o processo de realização de uma revisão sistemática e aplicar as ferramentas de busca e seleção para realizar uma revisão sistemática sobre as perovskitas inorgânicas, bastante utilizadas em fotocatalise.

3. METODOLOGIA DE BUSCA

O material escolhido, perovskitas inorgânicas, e o foco nas suas aplicações em fotocatalise se deu devido à importância desses materiais no aproveitamento da radiação solar. Para uma escolha sistemática, transparente e reproduzível do material a ser analisado, foi utilizado um método bibliométrico.

Inicialmente, foi realizada uma busca nas bases de periódicos *Web of Science Coleção Principal* (Clarivate Analytics) e *SCOPUS* (Elsevier); os termos (palavras chave) utilizados em ambas as bases para a busca foram: “*inorganic perovskite* and photocatalysis*” “*inorganic perovskite* and photocatalytic cells*”, Foram encontrados 180 artigos ao total até fevereiro de 2021. O registro completo incluindo referências de todos os resultados foram salvos em formato BibTex.

O programa R Studio e a ferramenta R Bibliometrix foram utilizadas nesta etapa, com a finalidade de recolher as referências, unificar e eliminar as referências duplicadas e gerar um arquivo csv. Os dados em formato BibTex, foram inseridos na plataforma R Studio; nesse programa, com a utilização da ferramenta R Bibliometrix, os dados foram agrupados e a interseção dos registros foi devidamente corrigida (ARIA; CUCCURULLO, 2017) e, finalmente, os dados foram exportados em um arquivo no formato csv.

Utilizando o programa Microsoft Excel foi possível selecionar os dados do arquivo no formato csv e inserir os mesmos na planilha Mapping Science-R26, a qual foi desenvolvida pelo Prof. Baldam (2020). Após esse processo, é possível acessar dados dos periódicos selecionados relativos a *ordinatio*, fator de impacto, ano de pesquisa, ano de publicação e número de citações. A organização a *ordinatio* (PAGANI; KOVALESKI; RESENDE, 2015) leva em consideração: o *Fi*, Fator de

impacto do periódico; *AnoPesq*, ano que a pesquisa está sendo realizada; *AnoPub*, ano da publicação do artigo; $\sum Ci$ é o número de citações; *A*, é o peso do critério *Fi* (1 no *ordinatio*); *B* é o nível de importância da contemporaneidade do tema, usualmente 1 a 10 (no nosso caso foi 1) e *C*, o Peso do Critério Citações (1 no *ordinatio*). A fórmula para cálculo do *ordinatio* está representada na Equação 1.

$$InOrdinatio = FiA + [10 - (AnoPesq - AnoPub)]B + \left(\sum Ci \right)C \quad (1)$$

Os artigos foram organizados em ordem decrescente de *ordinatio*, e os artigos mais relevantes foram selecionados, totalizando 17 artigos. Esses artigos foram acessados a partir dos periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

4. RESULTADOS OBTIDOS

4.1 CARACTERÍSTICAS DAS ESTRUTURAS PEROVSKITAS

Perovskitas é o nome dado ao grupo de compostos que possuem estrutura cristalina igual ao CaTiO_3 (PEÑA; FIERRO, 2001). A fórmula geral para compostos de Perovskitas é ABX_3 , onde *A* e *B* são cátions de diferentes tamanhos, regularmente *A* é o maior e *B* o menor, e *X* é um ânion que está ligado aos cátions *A* e *B* sendo muitas das vezes oxigênio (HWANG et al., 2017).

A estrutura ABX_3 se refere ao tipo de perovskita ideal que tem estrutura cúbica com grupo espacial $Pm3m-O_h$, Figura 1; nesse tipo de estrutura, o cátion *B* é coordenado 6 vezes, e o cátion *A* é coordenado 12 vezes com os ânions *X*. Na estrutura cúbica, que é o esqueleto da estrutura, o cátion *A* vem a ocupar a posição central, adjacente a essa estrutura encontra-se o cátion *B*, no centro do octaedro. *A*

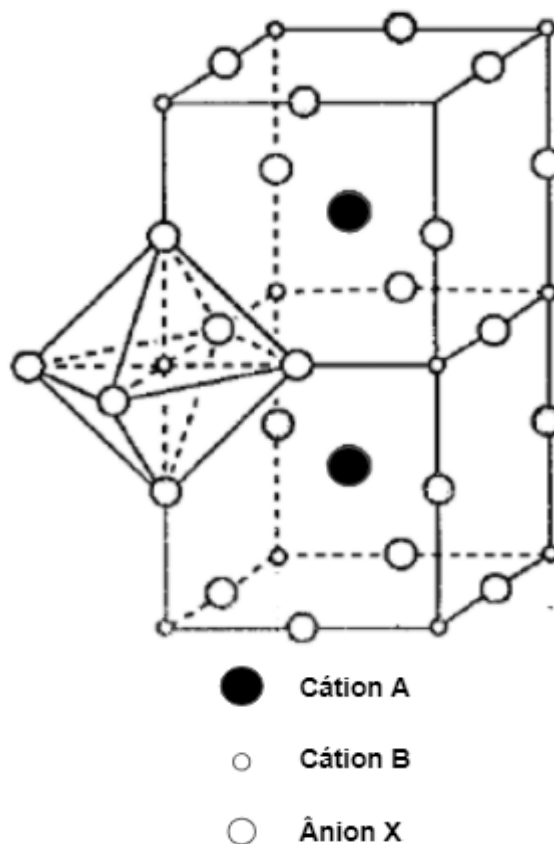
estrutura das perovskitas é, portanto, uma superestrutura do tipo ReO_3 construída a partir da incorporação do cátion A no octaedro BO_6 (PEÑA; FIERRO, 2001).

A estrutura ideal tem simetria cúbica e os átomos ocupam distâncias específicas na rede: a distância B-X é igual a $a/2$ (sendo a um parâmetro da célula cúbica unitária), e a distância relacionada a A-X é $a/\sqrt{2}$, a seguinte relação entre os raios iônicos é mantida pela Equação 2.

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X) \quad (2)$$

Onde r_A , r_B e r_X são os raios iônicos dos elementos dos A, B e X, respectivamente. Os tamanhos iônicos para estabilizar a estrutura são bastante rigorosos, qualquer flambagem ou distorção pode gerar estruturas distorcidas com número de coordenação menor dos cátions A, B ou de ambos.

Figura 1. Estrutura de Perovskita ideal ABX_3 , mostrando o octaedro formado contendo o íon B em uma estrutura cúbica tridimensional, figura modificada de (PEÑA; FIERRO, 2001).



Todavia, a estrutura cúbica ABX_3 ainda sim pode ser mantida, mesmo se a equação 2 não for precisamente obedecida, como propõem Goldschmidt e colaboradores (GOLDSCHMIDT et al., 1927), que foram os primeiros a inserirem um fator de tolerância (t) a fim de avaliar o desvio da estrutura ideal, sendo definido pela Equação 3.

$$t = \frac{rA + rX}{\sqrt{2(rB + rX)}} \quad (3)$$

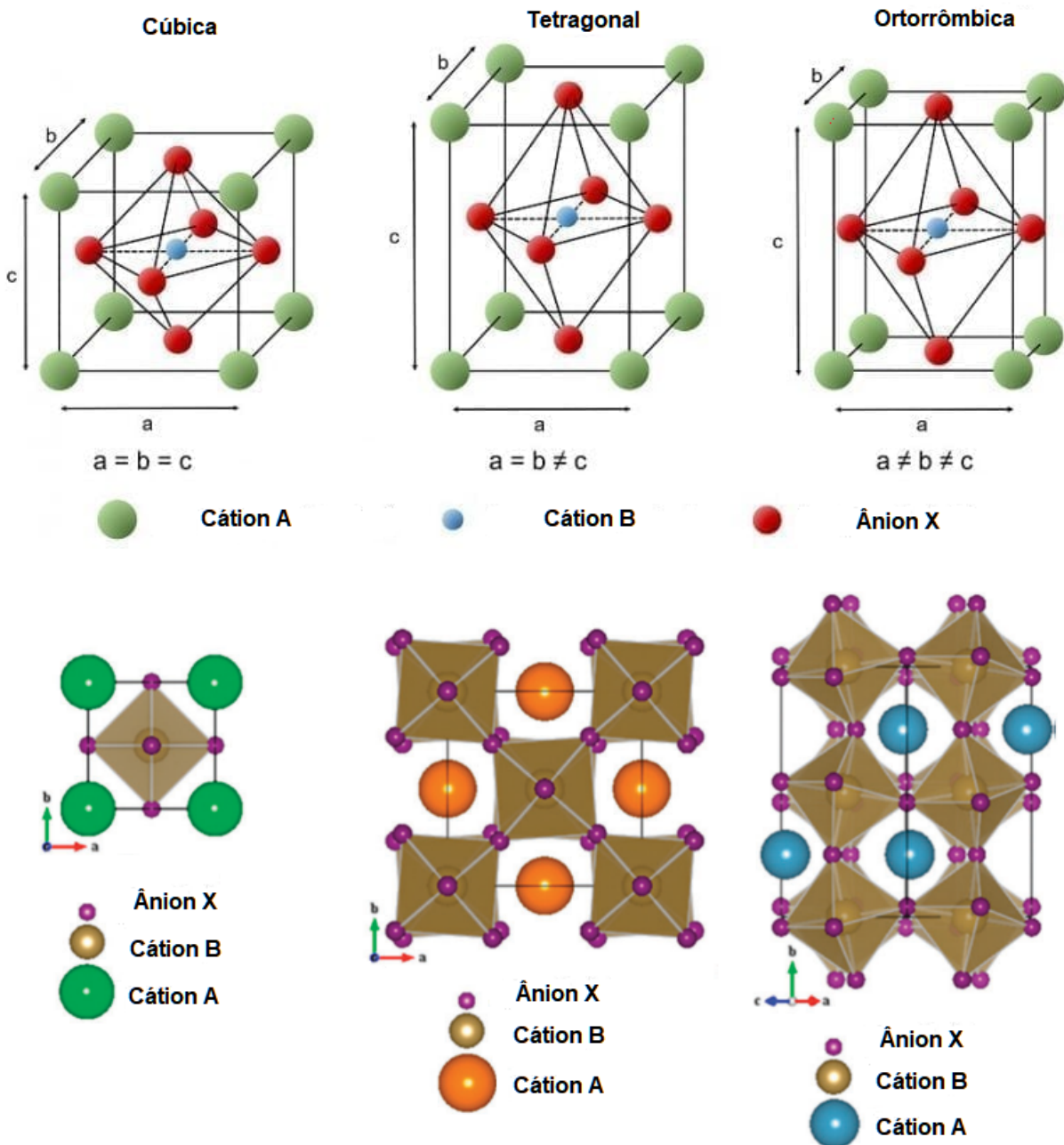
Tem sido aceito que perovskitas com o fator de tolerância variando entre 0,76 e 1,13 podem ser estabilizadas; todavia, foram relatadas perovskitas instáveis, com fator de tolerância entre 0,8 e 0,9, indicando que a estabilidade da estrutura não pode ser avaliada unicamente a partir do fator de tolerância (WANG; TADÉ; SHAO, 2015). O fator octaédrico (u) foi adicionado a equação como uma consideração adicional para a formação da perovskita, sendo $u = rB/rX$ (LI; LU; DING, 2008).

Um fator de tolerância maior que a unidade implica que os cátions A são muito grandes para que o composto adote uma estrutura cúbica ideal. Em vez disso, uma perovskita hexagonal é muitas vezes formada. As perovskitas hexagonais não são tão comuns e são estabilizadas pela formação de ligações metal-metal entre os cátions B da estrutura BX_6 . A estrutura das perovskitas também pode ser modificada pela incorporação de dois diferentes tipos de íons B, com diferente tamanho e carga. Tais substituições são frequentemente feitas nas proporções equiatômicas. A fórmula geral é $A_2B'B_2X_6$ (ou $AB'_{0,5}B_{0,5}X_3$) e a célula resultante pode ser observada em duplicata ao longo de três eixos em torno da célula original de perovskita ABX_3 . Se as cargas dos cátions forem diferentes, os ânions X são levemente deslocados na direção do cátion mais carregado, contudo a simetria octaédrica dos cátions B e B' é preservada (PEÑA; FIERRO, 2001).

São conhecidos alguns desvios da estrutura ideal e essas estruturas representam as fases ortorrômbica, romboédrica, tetragonal, monoclinica e triclinica. Tais estruturas distorcidas podem existir em temperatura ambiente; em altas

temperaturas, se transformam em cúbicas, o que pode ocorrer através de várias etapas com o aparecimento de fases intermediárias distorcidas; as mudanças podem vir de uma distorção simples da célula cúbica, de uma ampliação da mesma, ou de ambas (PEÑA; FIERRO, 2001). Estruturas cúbica e com desvio tetragonal e ortorrômbico representadas na Figura 2.

Figura 2. Estrutura cúbica ideal de Perovskitas e desvios tetragonal e ortorrômbico, figura adaptada de (MAYRINCK; FONSECA; SCHIAVON, 2020) e (WANG; TADÉ; SHAO, 2015).



4.2 TIPOS DE ESTRUTURAS PEROVSKITA

Nas estruturas o cátion A é tipicamente maior do que o cátion B, e de acordo com a natureza dos elementos que as constituem, dividem-se em dois grupos de perovskitas, as perovskitas inorgânicas e as perovskitas organometálicas.

As perovskitas organometálicas, também chamada de híbridos orgânico-inorgânico, tem em A um fragmento orgânico, um cátion monovalente, podendo ser metilamônio $[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]$ ou formamidínio $[\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+]$; na posição B há um cátion metálico de metal de transição, chumbo $[\text{Pb}^{2+}]$, estanho $[\text{Sn}^{2+}]$ Bismuto $[\text{Bi}^{3+}]$; X é um ânion haleto, geralmente iodo $[\text{I}^-]$, bromo $[\text{Br}^-]$ ou cloro $[\text{Cl}^-]$ ou em alguns casos uma mistura dos mesmos (YANG et al., 2019).

As perovskitas inorgânicas, se caracterizam pelo cátion A ser normalmente um metal alcalino ou alcalino-terroso, B um metal de transição e X por um ânion, normalmente oxigênio, ou uma mistura de oxigênio e nitrogênio. Entre as perovskitas inorgânicas há também perovskitas inorgânicas de haleto metálico, que apresentam estrutura semelhante as perovskitas orgânicas, porém em seu sítio A é ocupado por um cátion inorgânico podendo ser cério $[\text{Cs}^+]$ ou rubídio $[\text{Rb}^+]$ e, da mesma forma que as perovskitas organometálicas, B será um cátion metálico de metal de transição, chumbo $[\text{Pb}^{2+}]$, estanho $[\text{Sn}^{2+}]$ Bismuto $[\text{Bi}^{3+}]$; e X é um ânion haleto, geralmente iodeto $[\text{I}^-]$, brometo $[\text{Br}^-]$ ou cloreto $[\text{Cl}^-]$ (YANG et al., 2019). Neste trabalho abordarei as perovskitas inorgânicas, especificamente.

4.3 PEROVSKITA INORGÂNICAS: ESTRUTURA E PROPRIEDADES

Nesta seção, as propriedades das Perovskitas inorgânicas serão abordadas e relacionadas à sua estrutura.

Uma característica presente nas perovskitas inorgânicas é a neutralidade de carga: Para uma perovskita se formar, é necessário que a carga total dos cátions A e B sejam iguais a carga total do conjunto de ânions X; isso é obtido através de uma

distribuição de cargas adequada ($A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ ou $A^{3+}B^{3+}O_3$), porém a substituição parcial dos cátions A e B é possível, gerando assim uma infinidade de compostos e mantendo a estrutura cristalina da perovskita (PEÑA; FIERRO, 2001). Deve-se salientar, no entanto, que deficiências de cátions A e B ou até mesmo de ânions X são frequentes, e geram perovskitas com defeito na rede cristalina.

Em relação às propriedades magnéticas, as perovskitas inorgânicas de estrutura cúbica, ideal, cada ânion O^{2-} será compartilhado por dois cátions B^{3+} , em um ângulo de 180 graus; essa configuração favorece a super troca de Kramers-Anderson entre os cátions. Essa super troca consiste no acoplamento antiparalelo do momento magnético com o vizinho mais próximo. Quando tais cátions estão em outras sub-redes ($A_2BB'O_6$), outros arranjos de spin são possíveis. Se o cátion B' apresentar propriedades diamagnéticas, os íons B^{3+} estarão alinhados antiferromagneticamente, e acredita-se que há um mecanismo de troca com maior alcance a super troca vai ocorrer a partir dos ânions O^{2-} o tipo BOB'OB (PEÑA; FIERRO, 2001).

Suas propriedades elétricas têm sido estudada por suas propriedades dielétricas. A condutividade elétrica das perovskitas é variável: Perovskitas são normalmente semicondutores, porém algumas vezes, podem apresentar condutividade semelhante aos metais. As propriedades elétricas das perovskitas são determinadas por seus elétrons mais externos, que podem estar localizados em sítios atômicos específicos ou coletivos. Perovskitas contendo íons de metais de transição mostram uma grande diferença de propriedades elétricas (PEÑA; FIERRO, 2001).

As propriedades de adsorção das estruturas de Perovskitas são resultantes de suas faces expostas, e despertam interesse pela possível aplicação em reações catalíticas. Esses materiais podem adsorver NO e CO efetivamente e sua capacidade de adsorção de oxigênio as torna particularmente interessantes para o uso em reações de oxidação e redução em catálise.

A estabilidade térmica das perovskitas é determinada em geral pelas posições dos cátions A e B. As perovskitas inorgânicas, apresentam grande estabilidade

térmica, por possuírem apenas cátions inorgânicos. Exemplos dessa estabilidade podem ser observados nas perovskitas compostas por CaTiO_3 , BaTiO_3 e SrTiO_3 , tais estruturas possuem temperaturas de calcinação bastante elevadas, na região entre 1000 e 1200 °C (LUXOVÁ; ŠULCOVÁ; TROJAN, 2008).

Perovskitas possuem propriedades ópticas e eletrônicas únicas relacionadas ao tamanho de seus nanocristais (NC) e à composição da sua estrutura cristalina. A forte intensidade de luminescência que apresentam é uma das propriedades mais interessantes visando à aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Vários fenômenos ópticos envolvem a luminescência, e diferem entre si pela fonte energética necessária para a excitação do material luminescente. A fotoluminescência, pode ser descrita como um processo em que a excitação eletrônica que ocorre por meio da absorção da radiação eletromagnética incidente, e emissão de fótons de luz, geralmente na região visível do espectro eletromagnético. Com a variação dos átomos da estrutura cristalina, é possível alterar o *band gap* de nanopartículas desse material, obtendo variações na cor de emissão (MAYRINCK; FONSECA; SCHIAVON, 2020).

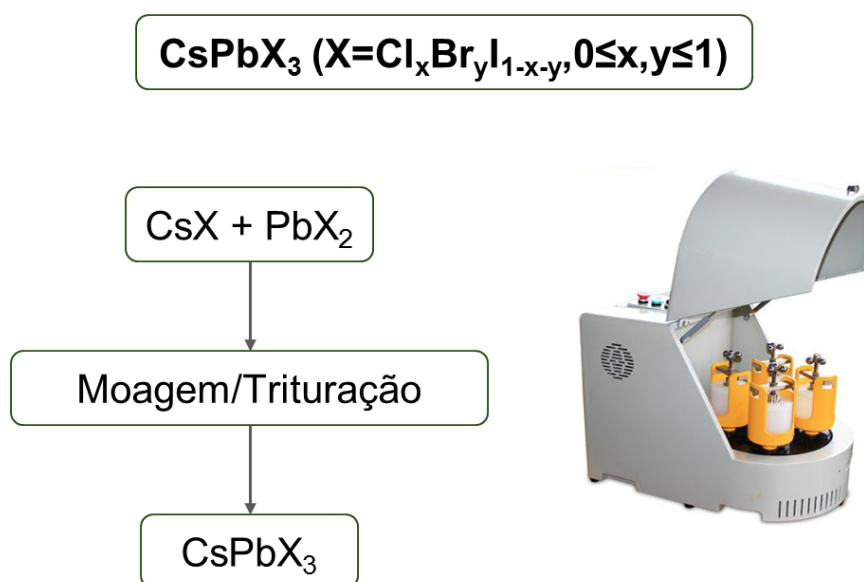
4.4 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE PEROVSKITAS INORGÂNICAS

Os materiais de perovskitas inorgânicas podem ser obtidos de diversas formas. Nesta seção serão apresentadas maneiras de obtenção encontradas na literatura especializada, juntamente com a caracterização dos materiais obtidos pelos autores.

Para a obtenção de pontos quânticos (QD, do inglês *quantum dot*) de perovskitas inorgânicas com fórmula estrutural CsPbX_3 ($X=\text{Cl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y}$, $0 \leq x, y \leq 1$), Zhu e colaboradores (ZHU et al., 2017) utilizaram o método mecânicoquímico, resumido no esquema da Figura 3, que aproveita o processo de formação de cocristais. Essa estratégia de síntese é simples: os sais metálicos de CsX e PbX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ou sua mistura) são usados como a matéria-prima imediata. A partir destes materiais, o método leva aos produtos diretamente em uma única etapa, simplesmente após a moagem/trituração à temperatura ambiente. A composição de

haleta pode ser selecionada de forma flexível através de várias combinações de Cl⁻, Br⁻ e I⁻, introduzindo assim uma ampla variedade de produtos. O ajuste da composição permite a modulação de suas propriedades fotoluminescentes, modificando o comprimento de onda para excitação e emissão (pois modifica o *band gap* de energia), largura de linha de emissão e rendimento quântico de fotoluminescência. Os autores justificam que a utilização da mistura mecânica, especialmente a moagem com velocidade elevada, transfere calor ao sistema, fornecendo energia de reação de forma semelhante ao aquecimento ou ultrassonicação, necessária para a formação do cocristal. O método mecânicoquímico utilizado por Zhu e colaboradores produziu QDs cristais de alta qualidade comparados com os obtidos de maneira convencional, por injeção a quente, com as vantagens adicionais de ser consideravelmente mais simples e ecológico.

Figura 3. Esquema da síntese mecanoquímica. No detalhe o equipamento Milliball (Deco).

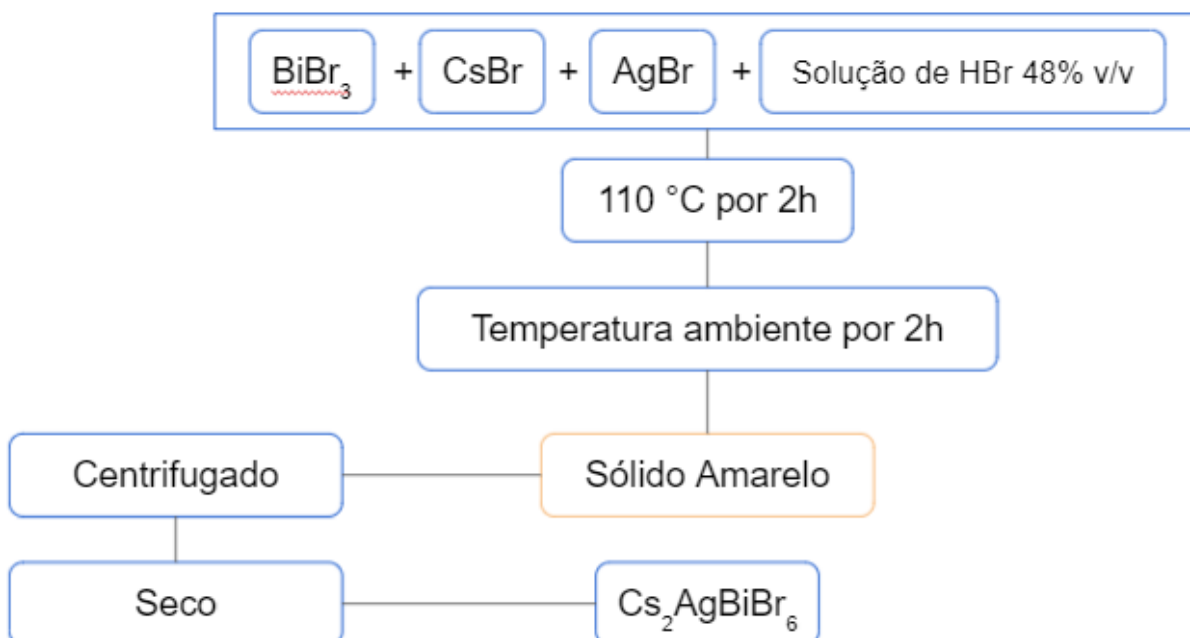


Para a preparação de QDs de estrutura química CsPbBr_3 , Hou e colaboradores (HOU et al., 2017) utilizaram uma estratégia de síntese em solução,

utilizando reagentes de baixo custo. Comportos contendo os íons Cs^+ , Pb^{2+} e Br^- foram selecionados para serem dissolvidos no sistema de oleilamina (OAm) e ácido oleico (OA). OAm e OA foram usados como ligantes de superfície. Controlando a reação do Cs-oleato com o Pb(II)-haletos, o composto CsPbBr_3 foi obtido a partir da precipitação química dos íons Cs^+ , Pb^{2+} e Br^- . O composto CsPbBr_3 preparado a 170°C , apresentou forma cúbica com um tamanho médio de partícula de 8,5 nm. Foi possível ajustar o tamanho dos QDs ajustando a temperatura da reação, entre 140 e 185°C , e foram obtidas estruturas com tamanho de partícula variando entre 3,8 a 11,6 nm, respectivamente. Os autores concluíram que o tamanho das estruturas pode efetivamente regular a estrutura do *gap* de banda e melhorar a absorção óptica dos QDs de CsPbBr_3 .

Para preparação de perovskitas inorgânicas livres de Pb, do tipo $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2019) seguiram um método sintético previamente relatado com algumas modificações, conforme esquematizado na Figura 4.

Figura 4. Esquema da síntese do $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ obtida por ZHANG, Z. et al. (2019).



Foram usados, 0,426 g CsBr (2,0 mmol), 0,449 g BiBr_3 (1,0 mmol) e 0,188 g AgBr (1,0 mmol) misturados com 10 mL de solução de HBr 48% v/v. O frasco foi

tampado e aquecido a 110 °C sob agitação. A solução foi mantida a 110 °C durante 2 h e depois foi resfriada à temperatura ambiente. Um pó laranja precipitou da solução após a estabilização à temperatura ambiente por 2 h. Este sólido laranja foi centrifugado e seco sob pressão reduzida para obter o produto $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$.

A perovskita inorgânica CaTaO_2N foi obtida por Xu e seus colaboradores (XU et al., 2015) por meio da amonólise térmica do precursor do óxido correspondente, sob escoamento seco de amônia a 1123 K por 6 h. O precursor do óxido foi preparado por meio de uma rota em solução, conhecida como “método do ácido cítrico”: Pentacloreto de tântalo e ácido cítrico foram adicionados a metanol, seguido pela adição de CaCO_3 e água sob agitação, produzindo uma solução transparente. Esta solução foi aquecida a 473 K para evaporar o MeOH e iniciar a gelificação. A seguir foi aquecida a 623 K, gerando um pó carbonizado de cor preto-marrom. Este pó carbonizado foi aquecido ao ar a 1073 K por 4 h para remover completamente o carbono e gerar o precursor do óxido. O precursor do óxido sintetizado foi submetido à nitretação em um forno tubular sob fluxo de amônia seca (100 mL min^{-1}) a 1123 K por 6 h. A amostra nitretada, resultante do processo, foi agitada em álcool etílico durante 3 dias. A agitação teve por objetivo a obtenção de partículas bem dispersas. Partículas primárias foram obtidas com um tamanho entre 50-100 nm. Os autores observaram também que tais partículas se agregam e formam partículas secundárias. As partículas secundárias foram trituradas, gerando pequenas partículas primárias monodispersas após agitação em álcool etílico. Foi obtido um produto com estrutura ortorrômbica com absorção em 510 nm e uma fraca absorção em 600 nm, as quais foram interpretadas e relacionadas ao CaTaO_2N e a uma fase de subproduto, respectivamente. Os componentes Ca e Ta não foram distribuídos de forma totalmente homogênea, resultado do seu precursor óxido não ter estrutura cristalina perfeita.

Gao e colaboradores (GAO et al., 2017) realizaram a síntese dos QDs de perovskitas com estrutura química CsPbX_3 ($X = \text{Cl, Br e I}$) da seguinte maneira: no primeiro momento CsX e PbX_2 ($X = \text{Cl, Br e I}$) foram dissolvidos em dimetilsulfóxido (DMSO); a seguir, OA e OAm foram adicionados como ligantes de superfície. O DMSO foi utilizado como a fase aquosa, e OA e OAm são usados como surfactantes

para estabilizar as pequenas estruturas do cristal, os respectivos pontos quânticos. Os grupos carboxila e amina em OA e OAm, respectivamente, foram adsorvidos na superfície dos pontos quânticos durante a reação, e o grupo alquil de superfície foi responsável pela dispersão dos pontos quânticos em diferentes meios orgânicos. Por fim, a solução foi rapidamente adicionada ao tolueno e posta sob agitação vigorosa. Os produtos foram obtidos por centrifugação e posteriormente limpos com uma mistura de etanol e tolueno. O composto CsPbBr₃ apresentou estrutura de perovskita monoclinica e os compostos CsPbCl₃ e CsPbI₃ apresentaram estrutura de perovskita tetragonal. A análise dos materiais realizada pelos autores confirmou a formação de pontos quânticos de CsPbX₃ com um tamanho uniforme, morfologia inequívoca e alta qualidade de cristal.

Para a obtenção de QDs de perovskitas de fórmula química CsPbX₃, (X = Cl, Br, I) Protesescu e colaboradores (PROTESESCU et al., 2015) tiram proveito da natureza iônica das ligações químicas nesses compostos. A precipitação controlada de íons Cs⁺, Pb²⁺ e X⁻ em CsPbX₃ é obtida pela reação de Cs-oleato com um haleto de Pb (II) em um solvente de alto ponto de ebulição, no caso octadeceno, a 140–200 °C. Uma mistura 1:1 de oleilamina e ácido oleico é adicionada ao octadeceno para solubilizar PbX₂ e para estabilização dos colóides compostos dos NCs. A nucleação e o crescimento ocorreram rapidamente, como esperado de uma reação de metátese iônica. A maior parte do crescimento ocorreu dentro dos primeiros 1 a 3 s (mais rápido para haletos mais pesados). Os autores puderam ajustar o tamanho dos CsPbX₃ na faixa de 4 a 15 nm nas temperaturas de reação 140 a 200 °C, respectivamente, em vez de ajustar o tempo de crescimento. As perovskitas de haleto misto, isto é, CsPb(Cl/Br)₃ e CsPb(Br/I)₃, foram produzidas combinando proporções apropriadas de sais de PbX₂. Perovskitas Cl/I não puderam ser obtidas devido à grande diferença nos raios iônicos. Todos os CsPbX₃ cristalizam na fase cúbica, o que foi atribuído ao efeito combinado da alta temperatura de síntese e contribuições da energia de superfície.

Guan e colaboradores (GUAN et al., 2019), com objetivo de obter QDs de perovskitas de estrutura química CsPbBr_{3-x}I_x, fabricaram o composto CsPbBr₃ usando uma sinterização de simples em estado sólido. Para isso, uma mistura de

PbBr₂ e CsBr com razão molar de 1:1 foram moídas por cerca de 30 min para homogeneização, transferidas para um forno e foram aquecidas até 400 °C a uma taxa de 10 °C/min. O pó formado foi mantido a 400 °C por 2 h e resfriado à temperatura ambiente naturalmente. Os produtos foram posteriormente triturados para obtenção das amostras em pó. O excesso de CsPbBr₃ foi adicionado à solução de ácido de HBr e agitada durante 2 h para obter uma solução saturada. Em seguida KI e CsPbBr₃ foram dispersos em uma solução aquosa de ácido (HBr) que foi saturada com CsPbBr₃, a solução foi exposta à luz visível ($\lambda \geq 420\text{nm}$) e mantida em agitação por diferentes períodos (10 s, 1 min, 5 min, 10 min, 30 min, 1 h e 2 h). Foi observado que os elementos Cs, Pb, Br e I estão distribuídos nas partículas de maneira uniforme, o que indica que a troca de Br⁻ e I⁻ ocorreu de forma homogênea em toda a superfície da amostra.

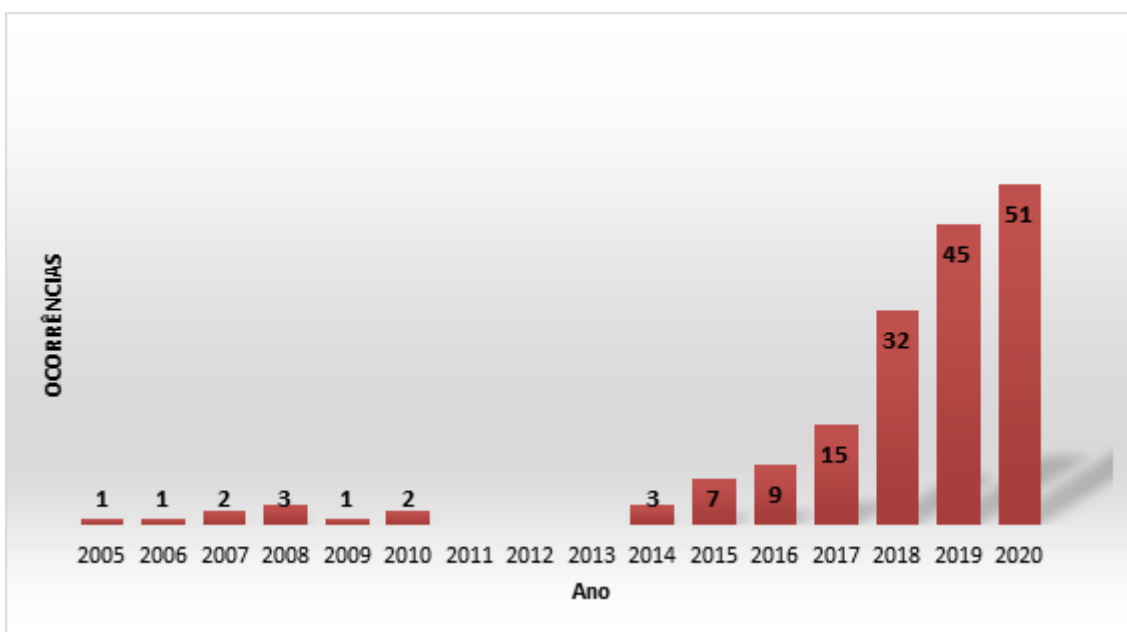
Para obtenção de Cs₂AgBiX₆, Ravi e colaboradores (RAVI; SINGHAL; NAG, 2018) seguiram a estratégia sintética baseada em dois métodos: injeção a quente e recristalização. O primeiro, utilizados normalmente na síntese de perovskitas de haleto de chumbo. Cs₂AgBiX₆ (X ¼ Cl, Br), sintetizado pela primeira vez por injeção rápida de haleto de tri-metilsilila em uma solução quente feita de Cs-acetato, Ag-acetato, Bi-acetato, ácido oleico e oleilamina em 1-octadeceno. No segundo método, CsBr, BiBr₃ e AgBr (razão molar de 2: 1: 1) foram dissolvidos em dimetilsulfóxido (DMSO) e, em seguida, a mistura foi adicionada a isopropanol (com ou sem ligantes) sob agitação vigorosa. Em seguida, é centrifugado para remover NCs e aglomerados maiores.

4.5 APLICAÇÕES DAS PEROVSKITAS INORGÂNICAS EM FOTOCATÁLISE

O número de aplicações de perovskitas inorgânicas é bastante amplo, podendo ser usadas como catalisadores, como fotoânodos para células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs, do inglês *Dye Sensitized Solar Cells*), LEDs, Fotodetectores, Lasers e na fotocatálise para redução de CO₂, clivagem da molécula de água e degradação de corantes.

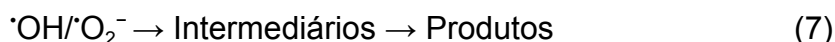
A variedade de aplicações e propriedades das perovskitas inorgânicas instiga a pesquisa por novos compostos. A Figura 5 relaciona ocorrência por ano, ou seja, o número de periódicos publicados contendo as palavras chaves perovskitas inorgânicas e fotocatalise a cada ano; assim é possível observar claramente o crescente interesse nestes compostos, com o grande aumento no número de publicações nos últimos quatro anos. Algumas das aplicações das perovskitas inorgânicas serão discutidas nesta seção.

Figura 5. Número de periódicos publicados a cada ano, a partir do ano de 2005 até abril de acordo com as plataformas *Web of Science Coleção Principal* (Clarivate Analytics) e *SCOPUS* (Elsevier), relacionando perovskitas inorgânicas e fotocatalise.



Perovskitas do tipo CsPbX_3 são promissoras para serem usadas como fotocatalisadores de alto desempenho ativadas por luz visível (GAO et al., 2017). Tem aplicação na degradação fotocatalítica e posterior utilização no campo de transformação de energia ou melhoria ambiental. O mecanismo de reação fotocatalítica de CsPbX_3 QDs pode ser explicado da seguinte forma: quando CsPbX_3 QDs são irradiados por luz com uma energia maior ou igual ao *gap*, a absorção de fótons leva à excitação do e^- da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), deixando um h^+ na BV. Antes da recombinação do par elétron-lacuna, o e^- retorna ao orbital não ocupado de menor energia (LUMO, do inglês *Lowest*

Unoccupied Molecular Orbital) na banda de condução, enquanto o h^+ migra para o orbital ocupado de maior energia (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) na banda de valência. A diferença de energia LUMO/HOMO estabelece o *gap*. Além disso, uma vez que o potencial redox de $H_2O(OH^\cdot)/^\cdot OH$ e $O_2/^\cdot O_2^-$ encontra-se dentro do *gap* dos $CsPbX_3$ QDs, $^\cdot O_2^-$ pode ser gerado pela captura de elétrons da BC. A h^+ fotoinduzida pode ser capturada para produzir $^\cdot OH$, que se especula ser responsável pela degradação dos corantes orgânicos. Os autores indicam que o principal processo de reação envolvido na degradação fotocatalítica é o seguinte:



O material pode ser utilizado em vários ciclos de degradação sugerindo uma boa estabilidade durante a reação de fotodegradação.

A perovskita $CsPbBr_{3-x}I_x$ teve sua capacidade fotocatalítica avaliada para a evolução de H_2 (GUAN et al., 2019). As amostras de $CsPbBr_3$ não foram eficientes para a evolução de H_2 , nem as amostras das mesmas carregadas com Pt como um cocatalisador. O $CsPbBr_3$ em uma solução saturada de HBr, formou $CsPbBr_{3-x}I_x$ que se mostrou altamente eficiente para a evolução de H_2 , quando exposto à luz visível ($\lambda \geq 420$ nm), com a taxa de $23,6 \mu\text{mol h}^{-1}$. Para reduzir o sobrepotencial na produção de H_2 a partir da água e suprimir a reação de recombinação de H_2 e O_2 rápida, o $CsPbBr_{3-x}I_x$ pode ser carregado com Pt como um cocatalisador. A reatividade das amostras $CsPbBr_{3-x}I_x/Pt$, após a otimização, é muito maior do que a do composto $CsPbBr_{3-x}I_x$ (224 vs. $23,6 \mu\text{mol h}^{-1}$). A eficiência quântica aparente de $CsPbBr_{3-x}I_x/Pt$ foi determinada como 2,15% sob a irradiação de luz de 450 nm. Além disso,

CsPbBr_{3-x}I_x/Pt tem uma excelente estabilidade, e não mostra declínio significativo na atividade após 5 ciclos de 10 h de experimentos repetidos. Esta boa estabilidade foi atribuída, em parte, ao equilíbrio dinâmico entre a superfície das amostras (em pó) e a solução saturada durante o processo da reação fotocatalítica. O iodeto existente no sistema reacional atua como um reagente sacrificial para consumir as lacunas fotogeradas, produzindo as espécies I₃⁻ durante o processo de reação. No entanto, as espécies I₃⁻ escurecem a solução e obstruem a passagem de luz. É possível adicionar H₃PO₂ para reduzir de forma efetiva e seletiva I₃⁻, o que resulta no desequilíbrio entre a quantidade de H₂ e I₃⁻. Os experimentos de controle indicaram que não há formação apreciável de hidrogênio na ausência de irradiação e pouca produção de hidrogênio foi detectada na ausência de fotocatalisador, sugerindo que o hidrogênio foi produzido por reações fotocatalíticas de CsPbBr_{3-x}I_x. O CsPbBr_{3-x}I_x sem gradiente composicional, H₃PO₂, perdeu reatividades de evolução de hidrogênio em 3h.

Nanocristais de Cs₂AgBiBr₆ apresentaram potencial para redução fotocatalítica de CO₂ para formar combustíveis a partir da radiação solar (CO e CH₄) (RAVI; SINGHAL; NAG, 2018). Por ser um gás de efeito estufa, a redução de CO₂ para combustíveis é atraente do ponto de vista ambiental. Além disso, a produção de CO a partir do CO₂ tem aplicações energéticas. Para um bom desempenho de um material para redução de CO₂, o alinhamento dos níveis de energia de BV e BC devem ser adequados à reação. O fotocatalisador deve ser estável sob irradiação prolongada para ter alta atividade e deve ser seletivo para fotorredução de CO₂. Nanocristais de Cs₂AgBiBr₆ em acetato de etila são usados para alcançar a redução fotocatalítica de CO₂ para CO e CH₄. Após 6 h de irradiação constante (sob AM 1,5 G, 150 mW cm⁻²), esse material pode produzir 14,1 mmol g⁻¹ e 9,6 mmol g⁻¹ de CO e CH₄, respectivamente. Não houve reação secundária concorrente, como produção de H₂, garantindo a seletividade de 100%. A taxa de consumo de elétrons é aproximadamente 105 μmol g⁻¹h⁻¹, que é aproximadamente 19 vezes maior do que se as amostras com partículas maiores de Cs₂AgBiBr₆ fossem usadas para redução de CO₂, sugerindo assim que as partículas nanoestruturadas são desejáveis para um desempenho fotocatalítico aprimorado.

As perovskitas CsPbX_3 obtidas por mecanossíntese (ZHU et al., 2017), tem composição e propriedades de fotoluminescência ajustáveis. Os QDs preparados com este método mostraram propriedades de transferência de carga rápida com doadores de elétrons moleculares na fotoexcitação, um mérito desejável para dispositivos de conversão optoeletrônicos, como LEDs e células solares, e em aplicações fotocatalíticas baseadas na dinâmica de transferência de carga.

Os QDs de perovskitas CsPbBr_3 podem ser aplicados na redução de CO_2 , (HOU et al., 2017) por ter *band gap* favoráveis e os espectros de fotoluminescência dessas estruturas serem sintonizáveis sobre a região visível do espectro por efeitos quânticos de tamanho em escala atômica. Apresentam um aumento da vida útil, pela supressão da recombinação elétron-lacuna que seria prejudicial à fotocatalise. Os QDs que foram obtidos com alta seletividade, acima de 99%, alcançaram um rendimento eficiente de $20,9 \text{ mmol g}^{-1}$ para redução de CO_2 por luz solar.

Material tipo perovskita simples, CaTaO_2N , com faixa de absorção em 510 nm, podendo atingir até 660 nm, permite a utilização de uma ampla porção da parte visível do espectro solar, foi investigado por Xu e colaboradores (2015). É um material altamente adequado para absorção de luz e clivagem da molécula de água. O fotocatalisador CaTaO_2N , quando modificado com um cocatalisador de óxido bimetalico Rh-Cr (RhCrO_y), produz H_2 e O_2 de forma constante sob radiação UV e luz visível, porém o material apresentou baixa estabilidade. Os autores revestiram as partículas do fotocatalisador com oxihidróxido de Ti amorfo para contornar o problema, porém deve se salientar a necessidade de um ajuste fino da composição deste material, o que deve levar a melhorias adicionais na atividade fotocatalítica.

Nanocristais de CsPbX_3 ($X = \text{Cl, Br ou I}$) estão sendo estudados como futuros materiais optoeletrônicos (PROTESESCU et al., 2015), tendo aplicação como *laser*, diodos emissores de luz, materiais fotovoltaicos e detectores de fótons. NCs coloidais de CsPbX_3 são altamente luminescentes ($X = \text{Cl, Br, I}$ e sistemas mistos Cl/Br e Br/I), tem brilho estável (Rendimento quântico = 50-90%). Os NCs de CsPbX_3 ($X = \text{Cl, Cl/Br e Br}$) emitem radiação azul e verde (410–530 nm) e são altamente estáveis e particularmente atraentes, porque os QDs de calcogeneto, dos

metais correspondentes, apresentam estabilidade química e fotoestabilidade reduzidas nesses comprimentos de onda.

5. CONCLUSÕES

Os tipos de perovskitas presentes na literatura foram apresentados, perovskitas organometálicas e inorgânicas. Foi realizada a uma revisão sistemática com ênfase em perovskitas inorgânicas com aplicações na fotocatalise. O método para a revisão sistemática foi realizado com sucesso e todos os dados relativos aos periódicos foram obtidos a partir das bases de dados Web of Science Coleção Principal (*Clarivate Analytics*) e SCOPUS (Elsevier). Os periódicos com maior índice *ordinatio* foram devidamente ordenados e em seguida selecionados.

Foi possível observar que muitos artigos citando perovskitas inorgânicas foram publicados no curto período de quatro anos, apresentando novas estruturas e maneiras de obtê-las, assim como aplicações. As propriedades estruturais das perovskitas foram discutidas e conclui-se que grande parte das propriedades dos materiais está relacionada diretamente com a estrutura da perovskita, tamanho e qualidade do cristal. Logo, para cada propriedade, a otimização dos processos de obtenção se torna indispensável. Foram apresentados métodos mais utilizados para a obtenção desses materiais. Foi possível observar uma grande evolução nas diversas formas de obtenção nos últimos anos por diversos autores. Desses métodos, destaca-se a obtenção mecanoquímica que ocorre na ausência de solventes para a obtenção das perovskitas inorgânicas de haleto, o que é muito benéfico para o meio ambiente e está de acordo com a química verde.

As aplicações em fotocatalise foram discutidas e cabe destacar que a perovskita com estrutura química CsPbBr_3 apresentou uma ótima seletividade para redução de CO_2 e um ótimo rendimento, muitas aplicações foram encontradas na literatura, apresentando bons resultados e com muitas possibilidades de melhoria.

6. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

A perovskita de haleto mais comum presente na literatura é a de fórmula química CsPbX_3 que se apresenta na forma de pontos quânticos. Um dos maiores desafios para esse tipo de material está relacionado a sua instabilidade estrutural contra umidade, oxigênio, distúrbios térmicos e fotoelétricos. Novos ligantes podem vir a otimizar o material, aumentando ainda mais sua estabilidade; modificações na superfície dos QDs de CsPbX_3 podem também ser uma boa estratégia para aumentar a estabilidade.

Outro problema relacionado às perovskitas do tipo CsPbX_3 , na forma de pontos quânticos, é o chumbo presente em sua composição. O chumbo é conhecido como um elemento tóxico que é uma grande dificuldade para a comercialização de NCs desses compostos. Até o momento, alguns avanços foram feitos na preparação de NCs de CsPbX_3 ecologicamente corretos, por meio da substituição parcial ou total do Pb por outros metais como bismuto (Bi), germânio (Ge), antimônio (Sb) e estanho (Sn). Os produtos obtidos podem apresentar propriedades ópticas semelhantes. A perovskita $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ apresentou bons resultados e estabilidade, mostrando potencial do material para a redução fotocatalítica. No entanto, a maioria dessas perovskitas à base de metal não tóxicas e não são muito estáveis em comparação com CsPbX_3 porque esses metais podem ser facilmente oxidados. Para que seja possível produzir perovskitas totalmente inorgânicas e livres de chumbo com boa estabilidade e propriedades, mais estudos terão que ser dedicados. A maioria das investigações atuais sobre suas aplicações estão focadas em seus aspectos ópticos, e muitos estudos são voltados a células solares e *lasers*. Considerando as propriedades dos CsPbX_3 , ainda mais aplicações em potencial devem ser exploradas. A exploração desse tipo de material em fotocatalise, apresenta grandes possibilidades para o futuro e novas estratégias viáveis para sua utilização em fotocatalise devem ser exploradas. Estudos envolvendo a exploração e aplicação de perovskitas inorgânicas de haleto, livres de chumbo, ainda são muito necessários. Concluo que nos próximos anos muitos esforços devem ser dedicados à substituição

do Pb por outros metais, e ao aprimoramento da estabilidade e propriedades de CsPbX₃.

Perovskitas inorgânicas para a produção de hidrogênio, a partir de uma reação de clivagem da molécula de água, tem a pesquisa focada no desenvolvimento de fotocatalisadores e estratégias para melhorar a atividade fotocatalítica. Devido à barreira de ativação para reações químicas de superfície que envolvem H₂ e O₂, um fotocatalisador com absorção na faixa de 600 nm seria ideal para reações dessa natureza. Para redução do *gap*, o método mais investigado é a dopagem da perovskita. Está sendo observado que a dopagem não metálica, em particular a dopagem com nitrogênio, é uma abordagem eficaz para melhorar a fotoatividade de catalisadores de perovskita sob luz visível. As diferentes atividades de várias perovskitas com *gap* semelhantes devem ser atribuídas às diferentes posições de energia do BV e do BC. Pode-se concluir que, não apenas o valor do *gap*, mas também sua posição de energia absoluta deve ser otimizada para a reação de separação da água.

A supressão da recombinação de pares elétron-lacuna também é de muita importância para que seja obtido um material com alta atividade fotocatalítica. Algumas estratégias têm sido exploradas, como dopagem de sítio A, o desenvolvimento de métodos de síntese avançados, para reduzir o tamanho de partícula e formação de nanoestruturas na superfície dos catalisadores. Existem alguns problemas tecnológicos que ainda precisam ser superados, como o projeto e os materiais para reatores de grande escala, o abastecimento de água e a separação ambientalmente benigna do O₂ das misturas explosivas de H₂ e O₂. Ainda é necessária uma extensa pesquisa para superar esses problemas.

Para uso na degradação de corantes orgânicos, como para os processos fotocatalíticos anteriores, a chave para melhorar a atividade fotocatalítica é suprimir a recombinação elétron-lacuna e reduzir a energia do *gap*. A dopagem e seleção de sítios A e B, bem como a dopagem de N no sítio X são úteis para reduzir a energia do *gap*.

7. REFERÊNCIAS

ARIA, M.; CUCCURULLO, C. bibliometrix: An R-tool for comprehensive science mapping analysis. **Journal of Informetrics**, v. 11, n. 4, p. 959–975, 2017.

BALDAN, R. L. Workshop Science Mapping. Disponível em:

<https://prppg.ufes.br/conteudo/link-para-gravacao-do-workshop-science-mapping>. Acesso em: março de 2021.

GAO, G. et al. Novel inorganic perovskite quantum dots for photocatalysis. **Nanoscale**, v. 9, n. 33, p. 12032–12038, 2017.

GOLDSCHMIDT, V. M. et al. Krystallbau und chemische Zusammensetzung. **Ber Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 60, p. 1263–1268, 1927.

GUAN, Z. et al. Perovskite photocatalyst CsPbBr₃-xI_x with a bandgap funnel structure for H₂ evolution under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 245, n. October 2018, p. 522–527, 2019.

HOU, J. et al. Inorganic Colloidal Perovskite Quantum Dots for Robust Solar CO₂ Reduction. **Chemistry - A European Journal**, v. 23, n. 40, p. 9481–9485, 2017.

HWANG, J. et al. Perovskites in catalysis and electrocatalysis. **Science**, v. 358, n. 6364, p. 751–756, 2017.

LI, C., LU, X. G.; DING, W. Z.; FENG, L. M.; GAO, Y. H.; GUO, Z. M. Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 64, n. 6, p. 702–707, 2008.

LUXOVÁ, J.; ŠULCOVÁ, P.; TROJAN, M. Study of perovskite compounds. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 93, n. 3, p. 823–827, 2008.

MAYRINCK, C.; FONSECA, A.; SCHIAVON, M. Nanocristais De Perovskitas Coloidais: Histórico, Propriedades E Aplicações. **Química Nova**, v. X, n. 00, p. 1–13, 2020.

PAGANI, R. N.; KOVALESKI, J. L.; RESENDE, L. M. Methodi Ordinatio: a proposed methodology to select and rank relevant scientific papers encompassing the impact factor, number of citation, and year of publication. **Scientometrics**, v. 105, n. 3, p. 2109–2135, 2015.

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981–2017, 2001.

PROTESESCU, L. et al. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. **Nano Letters**, v. 15, n. 6, p. 3692–3696, 2015.

RAVI, V. K.; SINGHAL, N.; NAG, A. Initiation and future prospects of colloidal metal halide double-perovskite nanocrystals: Cs₂AgBiX₆ (X = Cl, Br, I). **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 44, p. 21666–21675, 2018.

STOLARCZYK, J. K. et al. Challenges and Prospects in Solar Water Splitting and CO₂ Reduction with Inorganic and Hybrid Nanostructures. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 4, p. 3602–3635, 2018.

WANG, W.; TADÉ, M. O.; SHAO, Z. Research progress of perovskite materials in photocatalysis- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 15, p. 5371–5408, 2015.

XU, J. et al. Photocatalytic overall water splitting on the perovskite-type transition metal oxynitride CaTaO₂N under visible light irradiation. **Chemical Communications**, v. 51, n. 33, p. 7191–7194, 2015.

YANG, D. et al. All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals: Synthesis, surface engineering and applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 4, p. 757–789, 2019.

ZHANG, Z. et al. Stable and Highly Efficient Photocatalysis with Lead-Free Double-Perovskite of Cs₂AgBiBr₆. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 58, n. 22, p. 7263–7267, 2019.

ZHU, Z. Y. et al. Solvent-Free Mechanochemistry of Composition-Tunable Cesium Lead Halide Perovskite Quantum Dots. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 8, n. 7, p. 1610–1614, 2017.