

Treball de Fi de Grau

Síntesi i caracterització de perovskites híbrides basades en sals d'imidazole per a la reducció fotocatalítica de CO₂

Grau en Química

Víctor Gallego Carmona

Departament de Química Física i Inorgànica

Tutors: Dr. Cyril Godard i

Dra. Anna Maria Masdeu Bultó

15/06/2025

Agraïments

Voldria agrair als meus tutors, Dr. Cyril Godard i Dra. Anna Maria Masdeu, pels seus consells i supervisió durant el desenvolupament d'aquest treball. El seu acompanyament ha estat clau per a completar aquest projecte.

També m'agradaria expressar el meu agraïment als meus companys i companyes de laboratori: Laura, Darío, Núria, Yaros i Dani, que em van acollir com un més i van crear un ambient de treball en el qual vaig estar molt a gust. Gràcies en especial a Darío per dedicar tantes hores a ensenyar-me com funcionava tot i a resoldre els mil dubtes que em sorgien cada dia. Gràcies a tots per estar sempre disposats a ajudar i compartir idees. Heu fet més divertides les llargues esperes per poder usar la caixa seca, heu posat calma als moments d'estrès i heu fet d'aquests dos mesos una experiència inoblidable. Ha estat un plaer compartir aquesta etapa amb tots vosaltres.

Finalment, vull donar les gràcies de tot cor a la meva família, pel seu suport incondicional, el seu afecte i per estar sempre amb mi fins i tot en els moments més difícils. Als meus amics, pel seu saber escoltar, els seus ànims i per recordar-me que sempre hi ha temps per a riure i desconnectar. I a la meva parella, per la seva paciència i afecte i per creure sempre que ho aconseguiria fins i tot quan jo dubtava. Sense vosaltres, res d'això hauria estat possible, gràcies.

Índex de continguts

Resum.....	5
Abstract	5
1. Introducció i antecedents.....	6
2. Objectius	11
3. Part experimental.....	11
3.1. Reactius principals	12
3.2. Material i equips	12
3.3. Síntesis de sals d'imidazole	13
3.3.1. Síntesi de iodur de N,N'-dimetilimidazole.....	13
3.3.2. Síntesi de 2-carboxilat-N,N'-dimetilimidazole	14
3.3.3. Síntesi de bromur i clorur de N,N'-dimetilimidazole.....	15
3.4. Síntesi de perovskites híbrides	16
3.5. Tècniques de caracterització	17
3.5.1. Ressonància Magnètica-Nuclear (RMN)	18
3.5.2. Difracció de Rajos X (DRX)	18
3.5.3. Espectroscòpia de Reflectància Difusa (DRS).....	18
3.5.4. Espectroscòpia infraroja de Transformada de Fourier (FTIR)	18
3.5.5. Microscòpia Electrònica de Transmissió (TEM)	19
3.5.6. Microscòpia Electrònica d'Escombratge Ambiental (ESEM)	19
3.5.7. Espectroscòpia de Rajos X d'Energia Dispersiva (EDX).....	19
4. Resultats i discussió	19
4.1. Sals d'imidazole	19
4.1.1. ¹ H RMN de N,N'-dimetilimidazole (I ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻).....	19
4.1.2. ¹ H RMN de DMIM-CO ₂	20
4.2. Síntesi i caracterització de perovskites híbrides	21
4.2.1. Caracterització de DMASnI ₃ i DMASnI ₃ (O).....	23
DMASnI ₃	23
4.2.1.1. Càlcul del <i>energy band gap</i>	23
DMASnI ₃ (O).....	25
4.2.2. Caracterització de DMIMSnI ₃ i DMIMSnI ₃ (O)	27
DMIMSnI ₃	27
DMIMSnI ₃ (O)	29
4.2.3. Caracterització de DMIMSnI ₃ i DMIMSnI ₃ (O) via carboxilat.....	30
4.2.4. Caracterització AMIMSnI ₃ i AMIMSnI ₃ (O).....	34

Síntesi i caracterització de perovskites híbrides basades en sals d'imidazole per a la reducció fotocatalítica de CO₂

AMIMSnI ₃	34
AMIMSnI ₃ (O)	35
4.2.5. Efecte canvi d'halogen	35
ASnBr ₃ (O).....	36
ASnCl ₃	37
5. Conclusions	38
Català.....	38
English.....	39
6. Bibliografia	41

Resum

La necessitat de refrenar el canvi climàtic en un sistema que exigeix un constant augment de la producció d'energia ha portat la comunitat científica a buscar maneres de tancar el cicle del carboni. En els darrers anys, s'ha posat l'atenció en la reducció fotocatalítica del CO_2 . Concretament, les perovskites híbrides d'halogenurs metàl·lics apareixen com a proposta com a material fotocatalitzador de baix cost i elevada versatilitat. En aquest treball s'han sintetitzat diverses perovskites híbrides d'estany emprant diferents sals d'imidazole (que també s'han sintetitzat), diferents halògens i seguint dos mètodes de síntesi diferents. S'han avaluat els efectes d'aquestes variables en l'estructura i les propietats òptiques mitjançant DRX, DRS, FTIR, TEM, ESEM i EDX. S'ha arribat a sintetitzar materials amb un *band gap* d'entre 5,02 i 2,36 eV. A més, s'ha desenvolupat un nou mètode de síntesi que sembla introduir oxígens a l'estructura, provocant un descens en el *band gap*.

Abstract

The need to mitigate climate change in a system that demands a constant increase in energy production has led the scientific community to look for ways to close the carbon cycle. In recent years, attention has been focused on the photocatalytic reduction of CO_2 . Specifically, metal halide hybrid perovskites appear as a proposal as a low-cost and highly versatile photocatalytic material. In this work, several tin hybrid perovskites have been synthesized using different imidazolium salts (which also had been synthesized), different halogens and following two different synthesis methods. The effects of these variables on the structure and optical properties have been evaluated using XRD, DRS, FTIR, TEM, ESEM and EDX. Materials with a band gap of between 5,02 and 2,36 eV have been synthesized. In addition, a new synthesis method has been developed that appears to introduce oxygen into the structure, causing a decrease in the band gap.

1. Introducció i antecedents

L'ésser humà es troba immers en una crisi climàtica sense precedents. La concentració de diòxid de carboni a l'atmosfera marca un rècord històric cada any des que van començar els registres moderns el 1958. A $420,0 \pm 0,1$ ppm de CO₂, la concentració el 2023 va ser un 151 % la del 1750, abans de la Primera Revolució Industrial.¹ A més, gràcies a bombolles d'aire atrapades en nuclis de gel, s'ha observat que en els passats 800.000 anys els nivells de CO₂ mai havien sobrepassat els 300 ppm (Figura 1.1).²

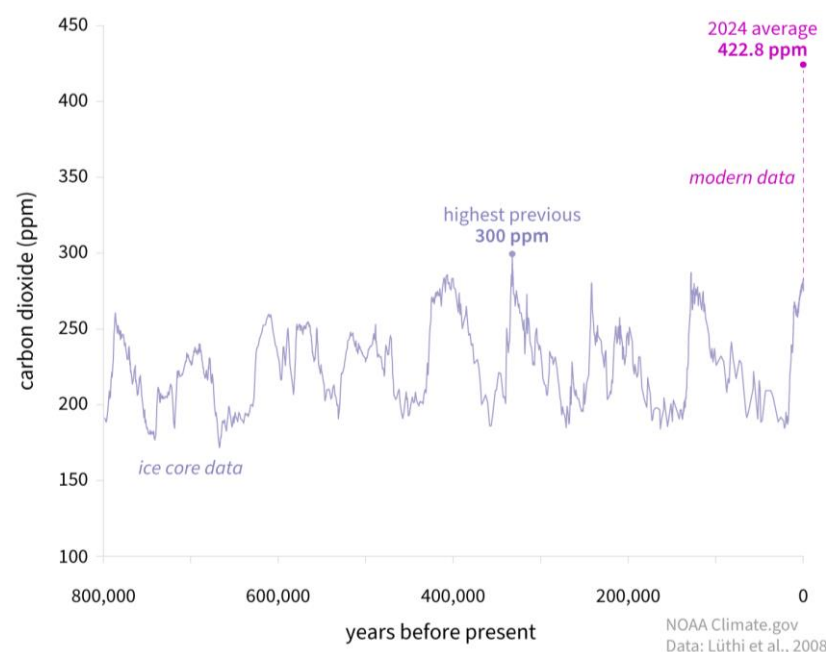


Figura 1.1. Diòxid de carboni atmosfèric en parts per milió (ppm) durant els darrers 800.000 anys basat en dades del nucli de gel (línia blau) en comparació amb les concentracions del 2024 (punt magenta).³

El diòxid de carboni és el gas d'efecte hivernacle d'origen antropogènic més important a l'atmosfera. És responsable del 66 % de la força radiativa que generen tots els gasos d'efecte hivernacle de llarga vida.^{4,5} Per tant, les emissions antropogèniques d'aquest es consideren la principal raó de l'efecte hivernacle.^{1,6}

El 12 de desembre de 2015 es va adoptar l'Acord de París, en el que 195 països (actualment 193) i la Unió Europea (UE) van signar per: “mantenir l'augment de la temperatura mitjana mundial molt per sota 2 °C respecte als nivells preindustrials, i prosseguir els esforços per limitar aquest augment de la temperatura a 1,5 °C respecte als nivells preindustrials, reconeixent que això reduiria considerablement els riscos i els efectes del canvi climàtic”.⁷

Malauradament, les conseqüències del canvi climàtic associades a l'augment de la concentració de CO₂ atmosfèric afecten molts àmbits diferents (veure Figura

1.2). A més, no són eludibles tot parant el 100 % de les emissions actuals i no es mitigarien fins d'aquí a 1000 anys.⁸

L'augment de la demanda d'energia i la necessitat de refrenar el canvi climàtic han estat dos factors decisius que han bolcat la comunitat científica a buscar solucions innovadores en els darrers anys. Un camp d'investigació que podria contribuir a mitigar aquests dos problemes és la fotocatalisi, i en concret, l'enfocada a la reducció de CO₂.^{6,9}

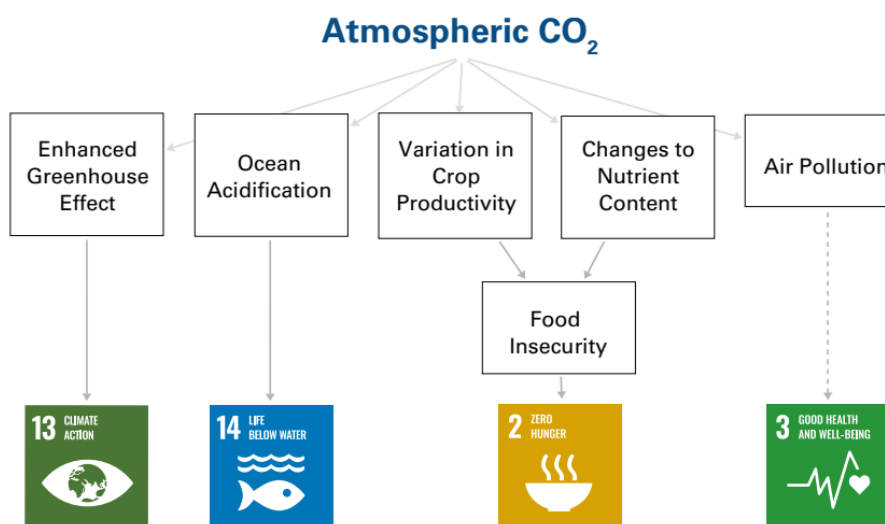


Figura 1.2. Riscos associats del CO₂ atmosfèric i els Objectius de Desenvolupament Sostenible (ONU).¹

La reducció fotocatalítica o foto-reducció de diòxid de carboni és un dels enfocaments que s'estan investigant per reduir l'emissió d'aquest a l'atmosfera, una acció que contribuiria a la mitigació del canvi climàtic, alhora que proporcionaria combustibles renovables.¹⁰ Durant aquest procés, s'utilitza llum solar per a transformar el CO₂ en productes més valuosos per la indústria, com són monòxid de carboni, metà, metanol, àcid fòrmic o idealment, productes de més d'un carboni o C₂₊. Aquest seria un enfocament per aconseguir la transició a una economia amb baixa petjada de carboni.^{11,12}

A la Figura 1.3, es mostra el mecanisme de la foto-reducció del CO₂: un material semiconductor absorbeix un fotó d'energia superior o igual a la separació entre la banda de valència i la banda de conducció (aquesta separació s'anomena *energy gap*, *Eg* o *band gap*); aquesta absorció crea una separació de càrregues, un electró (e⁻) passa a la banda de conducció i queda un forat (h⁺) a la banda de valència. Aquests portadors de càrrega amb suficient potencial de reducció (electrons) i oxidació (forats) són capaços de donar diferents reaccions redox. La reacció que tindrà lloc, des del punt de vista termodinàmic, vindrà donada pels extrems de potencial de les bandes de valència i conducció, Figura 1.4. Els forats oxiden l'aigua a oxigen i protons (H⁺), tot i que sol haver-hi competència amb la producció

Síntesi i caracterització de perovskites híbrides basades en sals d'imidazole per a la reducció fotocatalítica de CO_2

d'hidrogen o *hidrogen evolution reaction* (HER). Al mateix temps, els electrons redueixen el CO_2 a diferents productes ja mencionats.^{11,13,14}

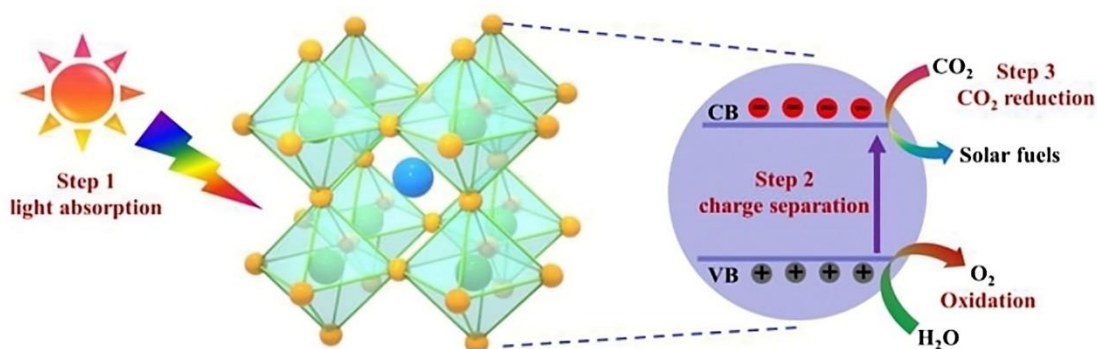


Figura 1.3. Esquema del mecanisme de la reducció fotocatalítica de CO_2 en perovskites.⁶

La reducció de CO_2 i l'oxidació de H_2O són dos processos molt costosos energèticament degut a una energia de dissociació de l'enllaç $\text{C}=\text{O}$ molt gran (750 kJ/mol) a més de la gran força dels enllaços $\text{O}-\text{H}$, fan.^{10,15}

Aquest procés presenta una baixa eficiència i selectivitat. Una de les principals causes és l'elevada energia de *band gap* dels semiconductors emprats. Això és degut a l'alta energia del límit de la banda de conducció necessària per fer la reducció del CO_2 i, alhora, el baix potencial necessari per oxidar l'aigua (límit de la banda de valència baixa). Un $E_g > 3,0$ eV només permet l'absorció de llum ultraviolada (UV), que correspon a aproximadament un 4 % de la llum solar. A més, alguns materials presenten una velocitat de recombinació de portadors de càrrega elevada; el que significa que l'electró torna al seu estat fonamental abans d'haver pogut reaccionar. Aquesta recombinació genera calor i fonons, la qual cosa fa disminuir considerablement l'eficiència del procés. També, molts fotocatalitzadors presenten problemes d'estabilitat a les condicions de reacció, tot i no sent massa extremes.^{10,11}

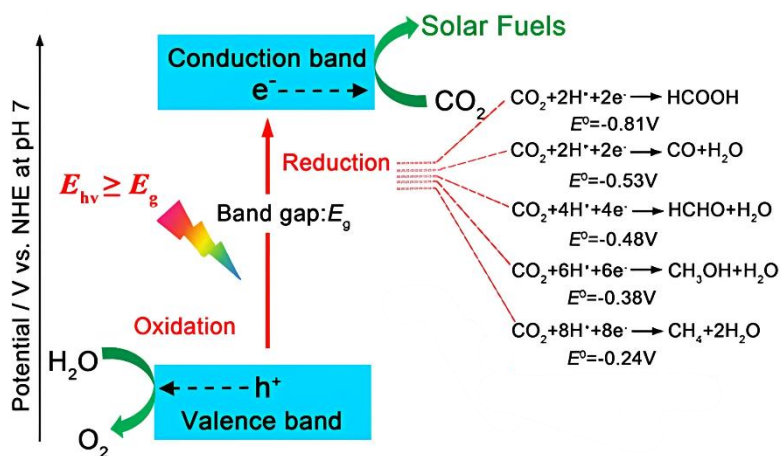


Figura 1.4. Diagrama d'energia per a la reducció de CO_2 i l'oxidació de H_2O en un semiconductor.¹⁵

Per aconseguir una foto-reducció del CO_2 que sigui viable per a tancar el cicle del carboni, es necessita urgentment un material fotocatalitzador de baix cost, alta eficiència, selectivitat i durabilitat. Per portar-ho a terme, un dels materials amb millors perspectives són les perovskites d'halogenurs metàl·lics híbrides o perovskites híbrides. Aquestes ja tenen una gran aplicació en el camp fotovoltaic.^{6,16-18}

Les perovskites són materials que segueixen la fórmula ABX_3 , on A és un catió orgànic, B és un metall divalent (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{2+} , Bi^{2+} , Mn^{2+} o Ge^{2+}) i X és un halogen (Cl^- , Br^- , o I^-). A la Figura 1.3 es mostra l'estructura: es basa en una xarxa d'octaedres BX_6 que comparteixen vèrtexs, on els cations A omplen les cavitats resultants. A és un catió gran, mostrat en blau; B és un catió metàl·lic, mostrat en verd; i X és un anió, mostrat en groc.^{9,17,19}

Un gran punt a favor és la seva versatilitat. Permeten gran varietat de cations, halògens i metalls, que ofereix un gran ventall de materials possibles.¹⁶ A més, canviant A, B i X es pot modular el *band gap* aconseguint millor eficiència en fotocàlisi. També cal destacar que són materials amb una elevada vida útil dels portadors de càrrega.⁶

Els seus punts en contra són la baixa estabilitat en les condicions d'operació, essent sensibles a l'oxigen, la humitat, la llum i la calor.²⁰ També, tot podent modificar el *band gap*, en la majoria dels casos és massa gran ($>3,0$ eV).¹⁶

Les reaccions d'aquest procés catalític són processos multi electró, com es pot veure a la Figura 1.4. Això significa que, per a que es produeixin substàncies complexes (com serien productes C_{2+}) es necessita una gran quantitat d'electrons disponibles. Una solució és la generació de defectes en l'estructura. Aquests actuen com a punts de major concentració d'electrons on es pot donar la reducció de CO_2 .¹⁰ Malauradament, una excessiva presència de defectes pot conduir a l'efecte contrari, generant una alta recombinació de càrregues.¹⁶

Molts estudis es basaven en perovskites híbrides de plom a causa de les seves excel·lents propietats òptiques però, a causa de la seva mala estabilitat ambiental i toxicitat, que limita molt les seves aplicacions, s'estan estudiant altres composicions.^{6,21}

En aquest treball s'han estudiat perovskites híbrides amb cations d'imidazole per diverses raons:

- L'ús d'aquestes com a additiu ha demostrat contribuir directament a la cristallització i a la passivació de defectes. Aquest tipus de perovskites presenten major estabilitat i generació de càrregues, per tant, major eficiència.¹⁹

- Permeten una major modulació del *band gap* variant el grup alquil de l'imidazole.¹⁹
- Aquestes sals d'imidazole presenten gran afinitat per la quimisorció de CO₂; etapa crucial per a que es pugui donar la foto-reducció d'aquest. A més, l'ús de cations amb cadenes d'alquils llargues millora la coordinació del CO₂.²²

En aquest treball, la síntesi de noves perovskites híbrides s'ha basat en el treball de Linjuan Li et al. (2024)²³. En aquest article reporten l'obtenció i l'activitat fotocatalítica en medi aquós de dos materials: DMASnI₃ i DMASnI₃(O) (DMA: dimetilamina). Pel que fa al primer d'ells, només produeix hidrogen i conclouen que presenta una absorció de CO₂ desfavorable.

En aplicar un tractament solvothermal amb etanol (130 °C per 4 h) a aquest material, obtenen DMASnI₃(O). Aquest tractament provoca un canvi en l'activitat catalítica: reporten l'obtenció d'etilè com a producte majoritari (74,5 %) en la foto-reducció de CO₂ i només un 2,17 % de H₂. A més d'una elevada selectivitat, aquesta perovskita híbrida també presenta una excel·lent estabilitat en aigua i una activitat catalítica de llarg termini. Aquestes propietats són causades per un dopatge d'oxigen; omplint les vacants de iode pròpies de les perovskites híbrides. En fer-ho, l'estructura es contrau, millorant la quimisorció de CO₂ i promovent l'obtenció de productes C₂₊.

Per predir i discutir l'estructura de les perovskites s'utilitzen dues mesures adimensionals: el factor de tolerància de Goldschmidt i el factor octaèdric:

- El factor de tolerància de Goldschmidt (fórmula 1.1)¹⁹ permet estimar quina estructura es donarà segons els radis iònics de A, B i X, predit així si el cató A és adequat o no per ocupar el lloc entre els octaedres BX₆. Hi ha tres possibles fases estructurals per a les perovskites híbrides (Figura 1.5):
 - $t < 0,8$: estructura ortoròmbica.
 - $0,8 < t \leq 1$: estructura cúbica.
 - $t > 1$: estructura hexagonal.

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1.1)$$

- El factor octaèdric (fórmula 1.2) considera els radis de B i X per estimar si la relació entre ells és l'adequada per la formació dels octaedres BX₆, ho serà quan μ estigui compresa entre 0,414 i 0,732.²⁴

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (1.2)$$

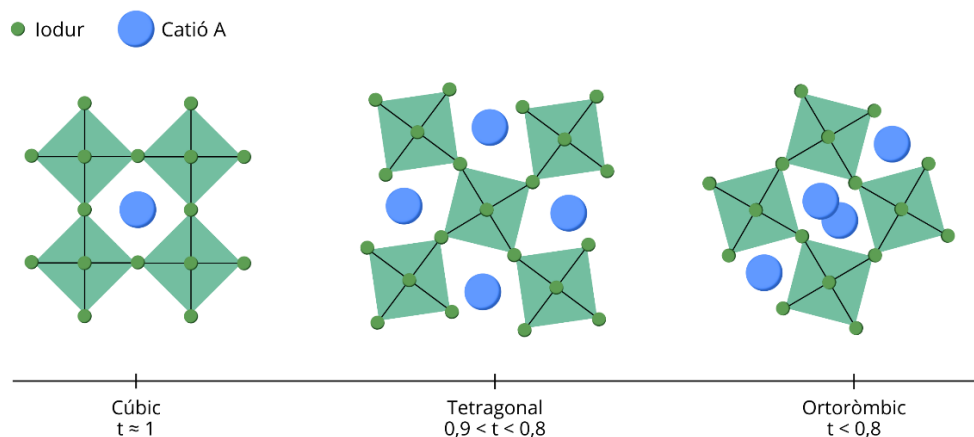


Figura 1.5. Possibles fases cristatlines de les perovskites segons del factor de tolerància.¹⁹

2. Objectius

L'objectiu principal d'aquest treball és la síntesi de nous materials tipus perovskites híbrides basades en sals d'imidazole i la seva posterior caracterització. Donada la versatilitat d'aquest tipus de material, se sintetitzaran diferents perovskites híbrides variant tant el catió (sals d'imidazole) com l'halogen (I, Br, Cl). S'estudiaran els possibles canvis en l'estructura i els efectes en les propietats òptiques, concretament en el *band gap* o E_g .

També s'estudiarà un nou mètode de síntesi de perovskites per introduir oxigen en vacants d'halogen, amb l'objectiu de determinar si aquest provoca canvis en l'estructura i el *band gap*.

Un altre objectiu és la síntesi de diverses sals d'imidazole, emprades en la posterior obtenció de les perovskites híbrides.

Cal destacar que el disseny d'aquests materials ha estat en base a la seva possible activitat catalítica en la foto-reducció de CO_2 .

3. Part experimental

S'han sintetitzat diverses sals d'imidazole, així com diversos tipus de perovskites híbrides a partir d'aquestes amb la finalitat de caracteritzar la seva estructura i propietats òptiques. El disseny d'aquests materials ha estat en base a la seva possible activitat catalítica en la foto-reducció de CO_2 . En aquest apartat veurem els reactius emprats, el material, els equips i els mètodes de síntesi i caracterització.

3.1. Reactius principals

A la Taula 3.1 es mostren els reactius principals que s'han utilitzat al llarg dels diferents experiments.

Taula 3.1. Llistat de reactius emprats.

REACTIU	Nº CAS	PURESA	PROVEIDOR	MSDS
1-Metilimidazole	616-47-7	≤ 100 %	Sigma-Aldrich	25
Àcid bromhídric	10035-10-6	48 wt. % in H ₂ O	Quality chemicals	26
Àcid clorhídric	7647-01-0	37 wt. % in H ₂ O	ITW Reagents	27
Àcid hipofosforosos	6303-21-5	50 wt. % in H ₂ O	Carlo Erba Reagents	28
Àcid iodhídric	10034-85-2	≥ 47,0 %, estab. with ≤ 1,5 % H ₃ PO ₂	Sigma-Aldrich	29
Aigua deuterada (D ₂ O)	7789-20-0	99,9 atom % D	Sigma-Aldrich	30
Carbonat de dimetil	616-38-6	99 %	Sigma-Aldrich	31
Dimetilsulfòxid-d ₆ (DMSO-d ₆)	2206-27-1	99,9 atom % D	Sigma-Aldrich	32
Etanol absolut	64-17-5	99,50 %	ITW Reagents	33
Iodometà	74-88-4	99,5 %, estab. with cooper	Sigma-Aldrich	34
Iodur de 1-al·lil-3-metilimidazole	65039-07-8	98 %	Sigma-Aldrich	35
Òxid d'estany (II)	21651-19-4	99,99 %	Sigma-Aldrich	36
Sulfat de bari	7727-43-7	99,50 %	Sigma-Aldrich	37

3.2. Material i equips

Tots els experiments, llevat que s'especifiqui el contrari, han estat realitzats fent servir tècniques de Schlenk, per tal de protegir els reactius i/o productes del contacte amb l'oxigen i l'aigua presents a l'atmosfera. Per tant, s'utilitza una línia Schlenk a més de matrassos amb el mateix nom per a treballar en presència d'argó o buit.

Per realitzar reaccions a elevada pressió s'ha fet servir un matràs Fisher-Porter, ja que s'utilitzen reactius volàtils a una temperatura elevada.

A més, per manipular i pesar sòlids sensibles a l'aire i l'humitat, s'ha emprat una caixa seca (o caixa de guants) model MBRAUN UNILAB.

La caracterització tant de les sals d'imidazole com dels sòlids sintetitzats han estat fetes mitjançant la següent instrumentació ubicada al Servei de Recursos Científics i Tècnics (SRCiT) i a Eurecat:

- RMN: Bruker AVANCE NEO 400 de 400 MHz.
- DRS: Agilent Technologies, Cary Series UV-Vis-NIR spectrophotometer.
- DRX: Bruker D8-DISCOVER.
- IR: Jasco FT/IR-6700 Infrared Spectrometer.
- TEM: JEOL 1011 Electron Microscope.
- ESEM i EDX: FEI Company Quanta 600.

3.3. Síntesis de sals d'imidazole

S'han sintetitzat tres sals de N,N'-dimetilimidazole (DMIM a partir d'ara) amb tres contraions diferents: iodur, bromur i clorur. En aquest subapartat es detallen les síntesis de tots tres de manera individual, ja que no segueixen la mateixa estratègia de síntesi.

3.3.1. Síntesi de iodur de N,N'-dimetilimidazole

S'ha realitzat la síntesi de iodur de N,N'-dimetilimidazole (DMIM-I), seguint la reacció mostrada a la Figura 3.1, amb un procediment basat en Pramanik, S. et al. (2024).³⁸

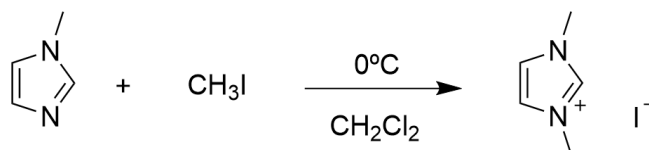


Figura 3.1. Esquema de reacció per a la síntesi de DMIM-I.

Síntesi en atmosfera inert: Primerament, un matràs Schlenk es connecta a la línia a través d'un tub de goma i es fan tres cicles de buit i purga amb argó. A continuació, s'afegeixen 5 ml d'1-metilimidazole (62,78 mmol, 1eq, líquid incolor) i es dilueix amb 15 ml de diclorometà. Aquest matràs se submergeix en un bany d'aigua-gel amb el contingut en agitació per a portar-lo a 0 °C. A un altre matràs, es dilueixen 5,6 ml de iodometà (89,95 mmol, 1,5 eq, líquid incolor) en 5 ml de diclorometà. S'addiciona la solució de iodometà sobre la de 1-metilimidazole gota a gota durant una hora.

Un cop s'ha addicionat tot el iodometà, es retira el bany d'aigua-gel i es deixa el cru en agitació aproximadament 18 h. Passat aquest temps, observem que la solució pren un color groc pàl·lid. S'evapora el dissolvent al buit amb la línia Schlenk en constant agitació. Apareix un sòlid blanc, es deixa assecar completament al buit.

Es pesa dins de la caixa seca i s'obtenen 15,52 g amb una puresa del 76 % (52,66 mmol), ja que no es va assecar completament i queden restes de diclorometà. S'obté un rendiment del 84 %.

El producte s'ha analitzat per espectroscòpia ¹H RMN:

¹H RMN (401 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): δ 9,04 – 9,00 (m, 1H), 7,67 (d, *J* = 1,6 Hz, 2H), 3,84 (d, *J* = 0,5 Hz, 6H).

Coincideix amb l'espectre esperat:

¹H RMN (DMSO-*d*₆, 298K, 300 MHz, ppm): δ 9,028 (s, 1H), 7,66 (d, *J* = 1,44 Hz, 2H), 3.829 (s, 6H).³⁸

3.2.2. Síntesi de 2-carboxilat-N,N'-dimetilimidazole

Per a la síntesi dels bromur i clorur de DMIM, s'ha seguit la següent ruta sintètica mostrada a la Figura 3.2: la primera etapa és l'alquilació d'1-metilimidazole per formar 2-carboxilat-N,N'-dimetilimidazole; la segona etapa és la descarboxilació d'aquest per obtenir bromur i clorur de N,N'-dimetilimidazole, segons s'utilitza àcid bromhídric o clorhídric, respectivament.

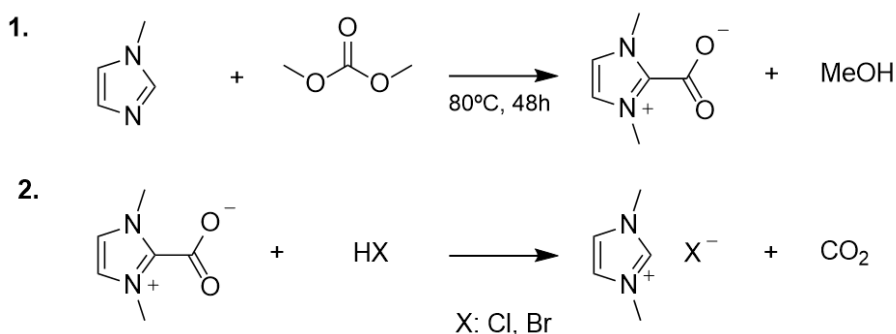


Figura 3.2. Ruta sintètica per a l'obtenció de DMIM-Cl i DMIM-Br.

A continuació es detalla la síntesi de 2-carboxilat-N,N'-dimetilimidazole, basada en el procediment de Voutchkova, A. et al. (2007):³⁹

Síntesi en atmosfera inert: Primerament, un matràs Schlenk es connecta a la línia a través d'un tub de goma i es fan tres cicles de buit i purga amb argó. A continuació s'afegeixen al matràs 4 ml d'1-metilimidazole (50,18 mmol, 1 eq, líquid incolor) i 6 ml de dimetil carbonat (71,27 mmol, 1,42 eq, líquid incolor). Es deixa en agitació durant 48 h a 80 °C. Transcorregut aquest temps, s'observa l'aparició d'un precipitat blanc i un sobrenadat groc. Aquest sòlid blanc es filtra via cànula i es neteja amb 10 ml de dietilèter tres vegades.



Figura 3.3. Esquema de filtració per cànula. Les fletxes blaves mostren el recorregut de l'argó i les taronges el recorregut del sobrenedant.

Per fer la filtració per cànula es necessita el muntatge que es mostra a la Figura 3.3. Primerament, es prepara un filtre de cànula: es recobreix una punta de la cànula amb paper de filtre i se sella amb tefló. Tot seguit, amb pressió positiva d'argó, es fa un canvi de sèptum per instal·lar el filtre al matràs de la dreta. L'altre extrem de la cànula ha d'estar dins d'un altre Schlenk, en el qual se li punxa una agulla per obrir el circuit i que circuli l'aire.

El sòlid obtingut es pesa dins de la caixa seca. S'obtenen 1,20 g (8,56 mmol) de 2-carboxilat-N,N'-dimetilimidazole (sòlid blanc), el que correspon a un rendiment del 17 %.

El producte s'ha analitzat per espectroscòpia ^1H RMN:

^1H RMN (401 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 7,51 (s, 1H), 3,95 (s, 3H).

Coincideix amb l'espectre esperat:

^1H RMN (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 3.95 (s, 2H), 1.11 (s, 6H).⁴⁰

3.3.3. Síntesi de bromur i clorur de N,N'-dimetilimidazole

Un cop aïllat l'intermedi sintètic, es pot continuar amb la seva descarboxilació. El procediment per sintetitzar DMIM-Br és el següent:

A la caixa seca es pesen 118 mg (0,842 mmol) de 2-carboxilat-N,N'-dimetilimidazole (1 eq, sòlid blanc) a un Schlenk. Un cop fora, s'afegeixen 50 ml de tetrahidrofurà i es dispersa el sòlid. En constant agitació, s'afegeixen 105 μl (0,926

Síntesi i caracterització de perovskites híbrides basades en sals d'imidazole per a la reducció fotocatalítica de CO₂

mmol) d'àcid bromhídric (1,1 eq, líquid groc pàl·lid). Es deixa en forta agitació durant 1 h a temperatura ambient. Tot seguit s'evapora el solvent al buit i es pesa el sòlid blanc dins de la caixa seca.

S'obté un rendiment del 61 % amb una puresa del 65 %. El producte s'ha analitzat per espectroscòpia ¹H RMN:

¹H NMR (401 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): δ 9,01 (s, 1H), 7,67 (d, J=1,6 Hz, 2H), 3,84 (s, 6H).

Coincideix amb l'espectre esperat:

¹H RMN (DMSO-*d*₆, ppm): δ 9,29 (s, 1H), 7,86 (d, 2H), 3,92 (s, 6H).³⁹

En el cas de la síntesi de DMIM-Cl, se segueix el mateix procediment tot canviant l'àcid: s'afegeixen 82 µl d'àcid clorhídric (0,926 mmol, 1,1 eq, líquid groc pàl·lid).

S'obté un rendiment del 56 %. El sòlid obtingut presenta una puresa del 76 %. El producte s'ha analitzat per espectroscòpia ¹H RMN:

¹H RMN (401 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): δ 9,08 (s, 1H), 7,68 (d, J=1,6 Hz, 2H), 3,84 (s, 6H).

Coincideix amb l'espectre esperat:

¹H RMN (200 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): δ 9,46 (s, 1H), 7,87 (s, 2H), 3,87 (m, 6H).⁴¹

3.4. Síntesi de perovskites híbrides

S'han fet servir dos mètodes de síntesi diferents:

Mètode estàndard: Dins de la caixa seca, s'afegeixen 0,892 mmol (1 eq) de catió A i 0,892 mmol (1 eq) d'òxid d'estany (II) (sòlid negre) a un Schlenk. Un cop aquest està connectat a la línia, s'afegeixen 3,04 mmol (3,41 eq) d'àcid hipofosforós al 50 %wt (líquid incolor). Es dissolen els sòlids creant una dissolució negra. Tot seguit s'afegeixen 9,91 mmol (11,10 eq) d'àcid iodhídric al 47 %wt (líquid groguenc). Ràpidament, es retira l'aire del matràs i es submergeix en el bany prèviament escalfat a 120 °C durant 10 min en agitació; la solució pren un color groguenc. El matràs es retira del bany i es deixa refredar a temperatura ambient. S'observa l'aparició d'agulles grogues petites. Aquestes es filtren amb una placa filtrant i es netegen amb aigua. Ràpidament, per evitar la degradació, es transvasen a un vial connectat a la línia on s'assequen completament al buit.

Aquesta síntesi s'ha dut a terme amb cinc cations diferents mostrats a la Figura 3.4: clorhidrat de dimetilamina (DMA); iodur i bromur de N,N'-dimetilimidazole (DMIM-I, DMIM-Br); 2-carboxilat-N,N'-dimetilimidazole (DMIM-CO₂) i iodur de N-àl·lil-N'-metilimidazole.

A:

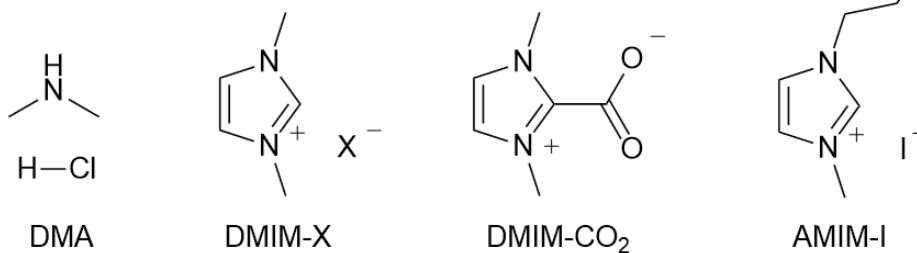


Figura 3.4. Cations emprats en la síntesi de perovskites i les abreviacions emprades. $X = I^-$ i Br^- .

També s'ha avaluat la síntesi amb diferents àcids, per tal d'observar com afecta el canvi de l'anió en l'estructura cristal·lina i en les propietats òptiques. Els àcids emprats han sigut: àcid iodhídric; àcid bromhídric i àcid clorhídric.

Amb l'objectiu de sintetitzar les mateixes perovskites híbrides introduint defectes d'oxigen, s'ha desenvolupat el següent mètode:

Mètode EtOH: Dins de la caixa seca, s'afegeixen 0,892 mmol (1 eq) de catió A i 0,892 mmol (1 eq) d'òxid d'estany (II) (sòlid negre) a un vial. El contingut d'aquest es trasllada a un Fisher-Porter. Ràpidament, s'afegeixen 3,04 mmol (3,41 eq) d'àcid hipofosforós al 50 %wt (líquid incolor). Es dissolen els sòlids creant una dissolució negra. Tot seguit s'afegeixen 9,91 mmol (11,10 eq) d'àcid iodhídric al 47 %wt (líquid groguenc) i 5 ml (85,7 mmol, 95,98 eq) d'etanol absolut (líquid incolor). El Fisher-Porter es tanca i se submergeix en un bany prèviament escalfat a 120 °C durant 1h en agitació. La solució pren un color groguenc.

El Fisher-Porter es retira del bany i es deixa refredar a temperatura ambient. S'observa l'aparició d'agulles grogues petites. Aquestes es filtren amb una placa filtrant i es netegen amb aigua. Ràpidament, per evitar la degradació, es transvasen a un vial connectat a la línia on s'assequen completament al buit.

En aquesta síntesi, també s'ha estudiat l'efecte de temps de reacció: 1 i 18 h.

A més, igual que a la primera síntesi descrita en aquest apartat, també s'ha avaluat el canvi dels diferents cations detallats a la Figura 3.4 i els diferents àcids: HI, HBr i HCl.

3.5. Tècniques de caracterització

S'han portat a terme diferents tècniques de caracterització a mostres tant de sals d'imidazole com de les perovskites obtingudes. En aquest subapartat es detallen els procediments de preparació de les mostres i els mètodes d'anàlisi, si s'escau.

3.5.1. Ressonància Magnètica-Nuclear de protó (¹H-RMN)

Les mostres s'extrauen de l'Schlenk amb una agulla i amb pressió positiva d'argó. S'introdueix la pols a un tub de RMN i es dissol amb 0,6 ml de dimetilsulfòxid deuterat (DMSO-d₆). Si hi ha bombolles, el tub s'introdueix parcialment a un bany d'ultrasons. Abans d'analitzar-lo, les parets externes es netegen amb etanol.

3.5.2. Difracció de Rajos X (DRX)

Els sòlids obtinguts de les síntesis de perovskites, un cop secs, es molen a un morter d'àngata. Aquesta pols es posa en un portamostres i s'aplanar. En algun cas, s'ha preparat la mostra dins de la caixa seca, on el portamostres es tapa amb una cúpula de vidre o *dome* en anglès, per fer la mesura del material sense que degradi.

El rang de mesura del difractograma en 2θ és de 5,0-80,0°.

3.5.3. Espectroscòpia de Reflectància Difusa (DRS)

Es preparen pastilles amb les mostres (Figura 3.5): 500 mg de sulfat de bari sec (sòlid blanc) i 5 mg de mostra. En alguns casos, s'han preparat les pastilles dins de la caixa seca per mesurar el material sense que degradi.

Per fer la mesura, es fa un blanc amb dues pastilles de sulfat de bari (una com a referència i l'altra com a mostra problema). Després, la resta de mostres s'analitzen conjuntament amb la mateixa pastilla de referència.

El rang de mesura de l'espectre en longitud d'ona és de 200-800 nm.

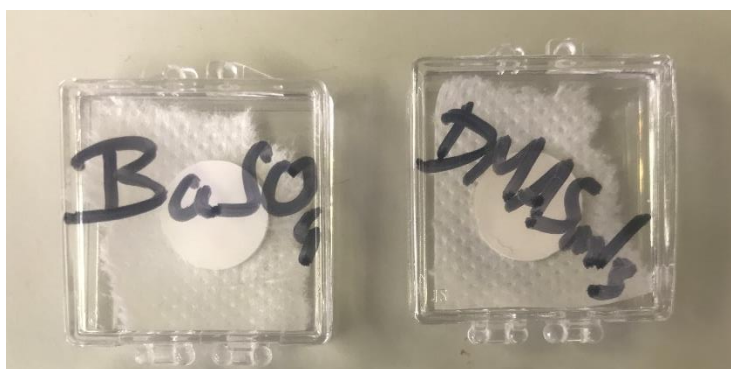


Figura 3.5. Pastilles per a DRS de sulfat de bari i una perovskita de DMASnI₃.

3.5.4. Espectroscòpia infraroja de Transformada de Fourier (FTIR)

No requereix cap preparació prèvia de la mostra. La mostra sòlida en pols ha de cobrir tot el detector i la punta de diamant ha de tocar la mostra pressionant-la lleugerament.

El rang de mesura de l'espectre en nombre d'ona és de 400-4000 cm⁻¹.

3.5.5. Microscòpia Electrònica de Transmissió (TEM)

Les mostres es molen en un morter d'àngata i es dispersen en un solvent adequat. Una gota d'aquesta dispersió es deixa caure sobre una reixeta de TEM.

3.5.6. Microscòpia Electrònica d'Escombratge Ambiental (ESEM)

Un adhesiu de doble cara fet de carboni es pega sobre un disc metàl·lic anomenat *stub*. Sobre aquest adhesiu, es diposita una petita quantitat de mostra. Tot seguit es retira l'excés amb aire a pressió. A la Figura 3.6 es poden veure tres mostres de SEM.

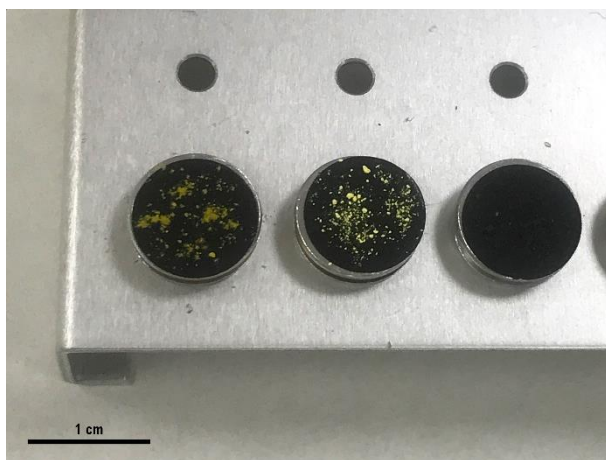


Figura 3.6. Graella amb 3 stubs d'ESEM.

3.5.7. Espectroscòpia de Rajos X d'Energia Dispersiva (EDX)

Aquesta tècnica es realitza al mateix instrument que ESEM i, per tant, la mostra es prepara seguint el mateix mètode.

4. Resultats i discussió

En els següents subapartats, es mostren i s'expliquen els resultats més significatius de la caracterització dels productes obtinguts durant la part experimental.

4.1. Sals d'imidazole

4.1.1. ^1H RMN de N,N'-dimetilimidazole (I^- , Br^- , Cl^-)

S'han sintetitzat amb èxit les versions iodada, bromada i clorada del N,N'-dimetilimidazole. Tots els productes han sigut analitzats per ^1H RMN per confirmar la seva estructura. Tots els senyals han sigut assignats correctament gràcies a la comparació dels espectres obtinguts amb la bibliografia.

Taula 4.1. Comparativa d'espectres ¹H RMN obtinguts. δ en ppm. Mult. (multiplicitat), Int. (integració), Ref. (referència bibliogràfica per l'assignació). s (singlet), d (doblet), m (multiplet).

Nº protó	4			1, 2			6, 7			
Compost	δ	Mult.	Int.	δ	Mult.	Int.	δ	Mult.	Int.	Ref.
DMIM-I	9,04-9,00	m	1H	7,67	d (J=1,6 Hz)	2H	3,84	d (J=0,5 Hz)	6H	38
DMIM-Br	9,01	s	1H	7,67	d (J=1,6 Hz)	2H	3,84	s	6H	41
DMIM-Cl	9,08	s	1H	7,68	d (J=1,6 Hz)	2H	3,84	s	6H	42

Com es pot veure a la Taula 4.1, els espectres de ¹H-RMN de totes tres sals d'imidazole són pràcticament iguals. El nombre dels protons assignats es mostren a la Figura 4.1. A aquest espectre s'aprecien els tres senyals corresponents al producte (iodur de N,N'-dimetilimidazole); a més d'un senyal a 5,75 ppm, que correspon al dissolvent de la reacció (diclorometà, DCM); a 3,30 ppm un senyal corresponent a aigua (ja que les mostres no es van preparar a atmosfera inert) i un senyal a 2,50 ppm corresponent a dimetilsulfòxid deuterat (DMSO-d₆), el dissolvent i patró intern emprat.

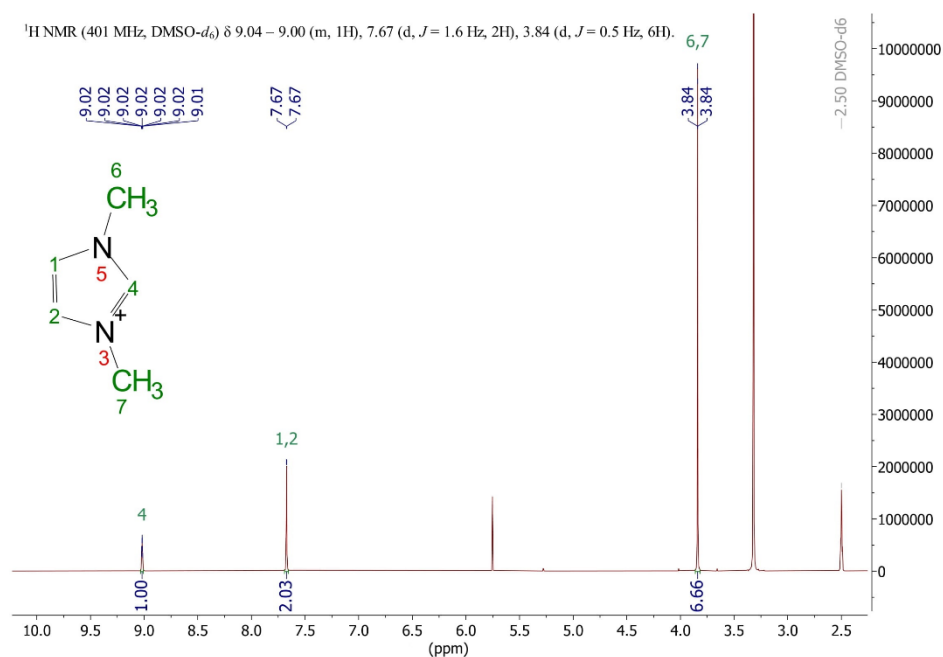


Figura 4.1. Espectre de ¹H RMN de DMIM-I en DMSO-d₆.

4.1.2. ¹H RMN de DMIM-CO₂

Com a intermedi sintètic, el 2-carboxilat-N,N'-dimetilimidazole ha estat també caracteritzat per ¹H-RMN, amb l'objectiu d'assegurar-se de la seva puresa de cara a utilitzar-lo com a reactiu en les següents etapes sintètiques.

A la Taula i la Figura 4.2, es mostren les assignacions dels senyals i l'espectre del DMIM-CO₂. Es veuen 2 senyals característiques perquè hi ha 2 tipus de protons anisòtrops, a causa de l'eix de simetria de la molècula. A més, a aquest espectre es veu també un pic poc intens a 3,30 ppm corresponent a l'aigua. Per acabar, igual que abans, el pic de DMSO-d₆ a 2,50 ppm.

Taula 4.2. Espectre ¹H RMN de DMIM-CO₂ i assignacions. δ en ppm. Mult. (multiplicitat), Int. (integració), Ref. (referència bibliogràfica per l'assignació). s (singlet), d (doblet).

Nº protó	1, 2			6, 7			
Compost	δ	Mult.	Int.	δ	Mult.	Int.	Ref.
DMIM-CO ₂	7,52	s	2H	3,96	s	6H	40

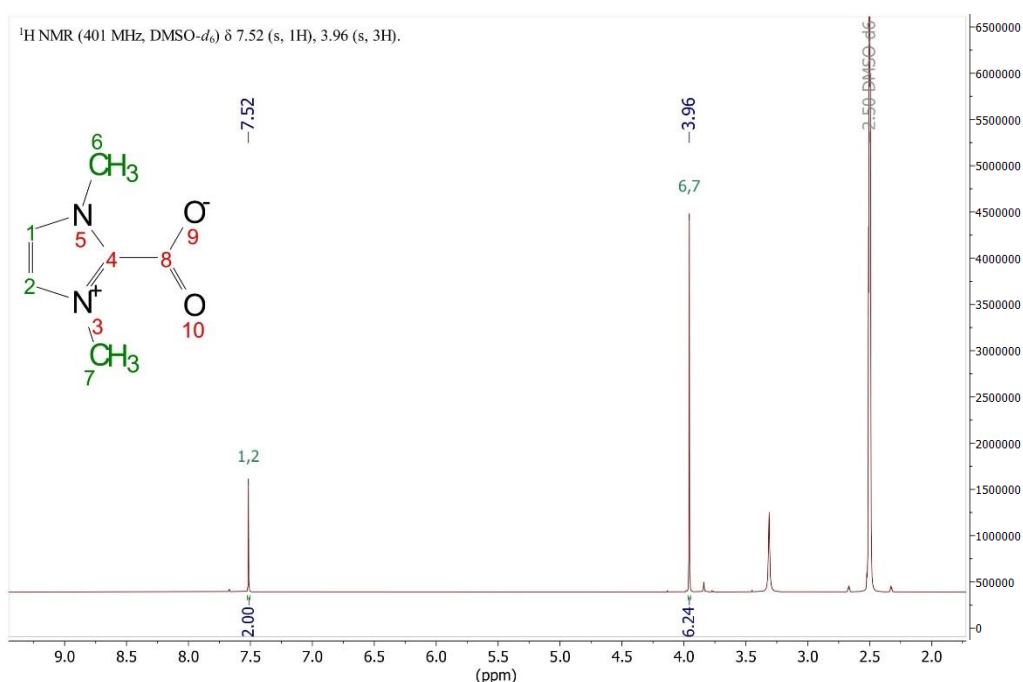


Figura 4.2. Espectre ¹H RMN de DMIM-CO₂ en DMSO-d₆.

4.2. Síntesi i caracterització de perovskites híbrides

Seguint els dos procediments detallats a l'apartat 3.4 d'aquest document (Figura 4.3), s'han sintetitzat diversos materials, tot canviant el catió A, l'halur i el temps de reacció. Les diferents síntesis i resultats es mostren a continuació a la Taula 4.3.

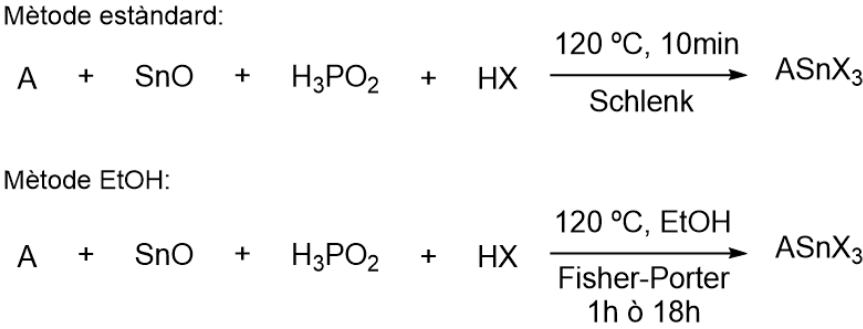


Figura 4.3. Esquema dels dos mètodes seguits per la síntesi de perovskites híbrides.

Mètode estàndard es refereix al basat en el treball de Linjuan Li et al. (2024)²³, i mètode amb EtOH (etanol) es refereix al que s'ha desenvolupat per a introduir defectes d'oxigen.

L'anàlisi i discussió dels resultats de les 23 combinacions per l'obtenció de perovskites híbrides es fragmentarà en els subapartats següents.

Taula 4.3. Resum de les combinacions provades per la síntesi de materials tipus perovskites híbrides i els resultats obtinguts. *A la Figura 3.4 es mostren les estructures i abreviacions dels cations.

FÓRMULA	CATIÓ*	ÁCID	MÈTODE		TEMPS	CRISTALLS	XRD TIPUS PEROVSKITA
			Estàndard / EtOH				
DMASnI ₃	DMA	HI	Estàndard		10 min	Agulles grogues	Si
DMASnI ₃ (O)	DMA	HI	EtOH		1 h	Agulles grogues	Si
DMASnI ₃ (O)	DMA	HI	EtOH		18 h	Agulles grogues	Si
DMASnBr ₃ (O)	DMA	HBr	EtOH		18 h	Agulles blanques	Amorf
DMIMSnI ₃	DMIM-I	HI	Estàndard		10 min	Agulles grogues	Si
DMIMSnI ₃ (O)	DMIM-I	HI	EtOH		1 h	Agulles grogues	Si
DMIMSnI ₃ (O)	DMIM-I	HI	EtOH		18 h	Agulles grogues	Si
DMIMSnBr ₃	DMIM-Br	HBr	Estàndard		10 min	-	-
DMIMSnBr ₃ (O)	DMIM-Br	HBr	EtOH		18 h	Pols blanca	Amorf
DMIMSnCl ₃	DMIM-Cl	HCl	Estàndard		10 min	-	-
DMIMSnCl ₃ (O)	DMIM-Cl	HCl	EtOH		18 h	-	-
DMIMSnI ₃	DMIM-CO ₂	HI	Estàndard		10 min	Agulles grogues	No
DMIMSnI ₃ (O)	DMIM-CO ₂	HI	EtOH		18 h	Agulles grogues	Si
DMIMSnBr ₃	DMIM-CO ₂	HBr	Estàndard		10 min	-	-
DMIMSnBr ₃ (O)	DMIM-CO ₂	HBr	EtOH		18 h	Pols blanca	No
DMIMSnCl ₃	DMIM-CO ₂	HCl	Estàndard		10 min	-	-
DMIMSnCl ₃ (O)	DMIM-CO ₂	HCl	EtOH		18 h	-	-
AMIMSnI ₃	AMIM-I	HI	Estàndard		10 min	Agulles grogues	Si
AMIMSnI ₃ (O)	AMIM-I	HI	EtOH		18 h	Agulles grogues	Si
AMIMSnI _x Br _y	AMIM-I	HBr	Estàndard		10 min	-	-
AMIMSnI _x Br _y (O)	AMIM-I	HBr	EtOH		18 h	Pols blanca	Semicristal·lí
AMIMSnI _x Cl _y	AMIM-I	HCl	Estàndard		10 min	-	-
AMIMSnI _x Cl _y (O)	AMIM-I	HCl	EtOH		18 h	-	-

4.2.1. Caracterització de DMASnI_3 i $\text{DMASnI}_3(\text{O})$

Ambdós materials, DMASnI_3 i $\text{DMASnI}_3(\text{O})$, presenten una morfologia d'agulles de color groc intens. En exposar-se a l'aire durant un temps, es tornen de color negre degut a la degradació del material, tot mantenint l'estructura cristal·lina intacta. En l'etapa de filtració, en netejar els cristalls amb aigua, tornen al seu color groc original, demostrant la reversibilitat del procés.⁴³

DMASnI_3

Primerament, per comprovar que amb el mètode estàndard s'obtenen materials comparables amb els resultats de Linjuan Li et al. (2024)²³, es sintetitza DMASnI_3 . A la Figura 4.4 es pot veure la comparació del difractograma obtingut amb el del mateix material reportat per Thiele, G. Et al. (1996)⁴⁴. Encara que no segueixen el mateix mètode d'obtenció, els patrons de difracció coincideixen, tot i que hi ha pics de baixa intensitat que no apareixen en la referència que podrien indicar presència d'impureses. Es confirma així la reproducció correcta dels resultats reportats. Per tant, es pot utilitzar el patró de difracció obtingut de DMASnI_3 com a referència a l'hora de determinar si un material presenta una estructura similar o no.

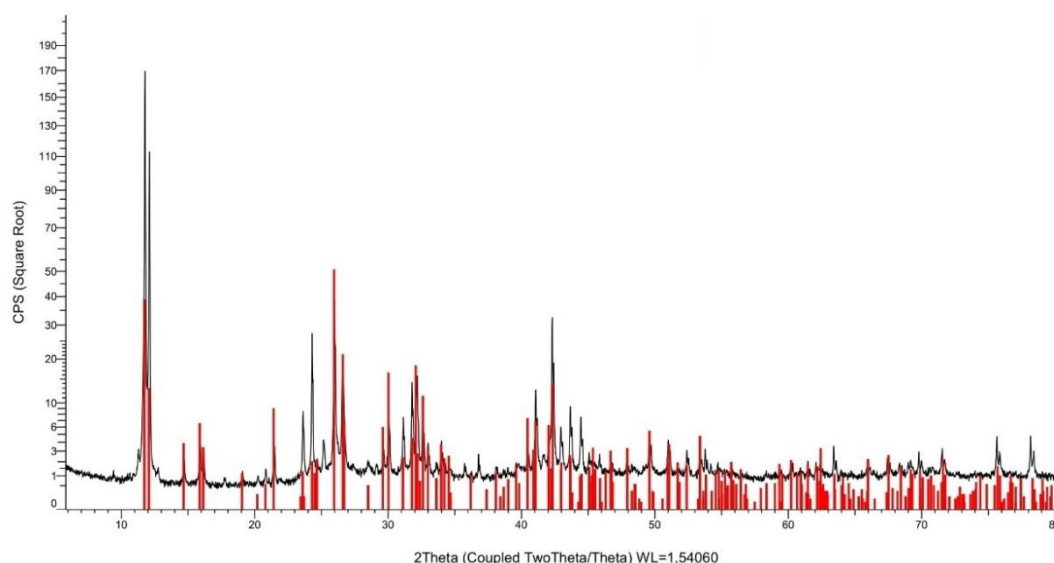


Figura 4.4. Difractograma de DMASnI_3 (negre) i difractograma de DMASnI_3 de Thiele, G. Et al. (1996) (vermell).⁴⁴

4.2.1.1. Càlcul del *energy band gap*

Per tal de determinar el *band gap* dels materials obtinguts, s'ha seguit un mètode reportat per N. Sangiorgi et al. (2017)⁴⁵. Aquest mètode permet calcular l'energia del *band gap*, a més de determinar el tipus de transició electrònica que ocorre durant el procés d'absorció de llum.

El mètode consta de 4 passos:

1. Espectre de reflectància difusa (Figura 4.5 A)

A partir d'Espectrometria de Reflectància Difusa (DRS), obtenim un espectre de reflectància respecte a longitud d'ona. Aquest espectre UV-Vis es converteix en un d'absorbància utilitzant la funció de Kubelka-Munk $F(R)$.

2. Càlcul E_g' (Figura 4.5 B)

Es representa $F(R)$ enfront $h\nu$ (h és la constant de Plank i ν és la freqüència de la llum). S'obté un valor de *band gap* E_g' extrapolant la part lineal de la gràfica i obtenint el valor quan $F(R)$ és igual a 0.

3. Càlcul n (Figura 4.5 C)

Amb E_g' es representa $\ln(F(R)h\nu)$ vs. $\ln(h\nu - E_g')$ i, per la relació de Tauc, el pendent correspon a n , que és un nombre relacionat amb el tipus de transició electrònica: $\frac{1}{2}$ per transicions directes permeses, $\frac{3}{2}$ per directes prohibides, 2 per indirectes permeses i 3 per indirectes prohibides.

4. Càlcul E_g (Figura 4.5 D)

Coneixent n , es torna a extrapolar E_g en el gràfic $(F(R)h\nu)^{1/n}$ enfront $h\nu$.

En alguns casos, les corbes del gràfic de Tauc (Figura 4.5 B) presenten una forma d'espalla abans del segment lineal seleccionat. Aquest fenomen apareix quan algun agent interfereix en el mesurament òptic de la mostra, com impureses o defectes en la pastilla. En aquests casos necessària una correcció del *band gap*. Aquesta correcció es basa en introduir una nova línia base horitzontal, que serveix com a nou eix d'abscisses. Llavors, es busca la intersecció amb aquest nou eix per trobar el *band gap*.⁴⁶

Aquest procés s'ha automatitzat emprant MATLAB, per a una major rapidesa i comoditat.

Seguint aquest mètode, el *band gap* per a DMASnI₃ és de 2,67 eV sent aquesta una transició prohibida directa. El *band gap* reportat per aquest mateix material és de 2,50 eV²³, aquesta diferència pot ser deguda als diferents mètodes de mesura: XPS (Espectroscòpia de Fotoelectrons de rajos X) en la bibliografia i mètode de Tauc per DRS en aquest treball.

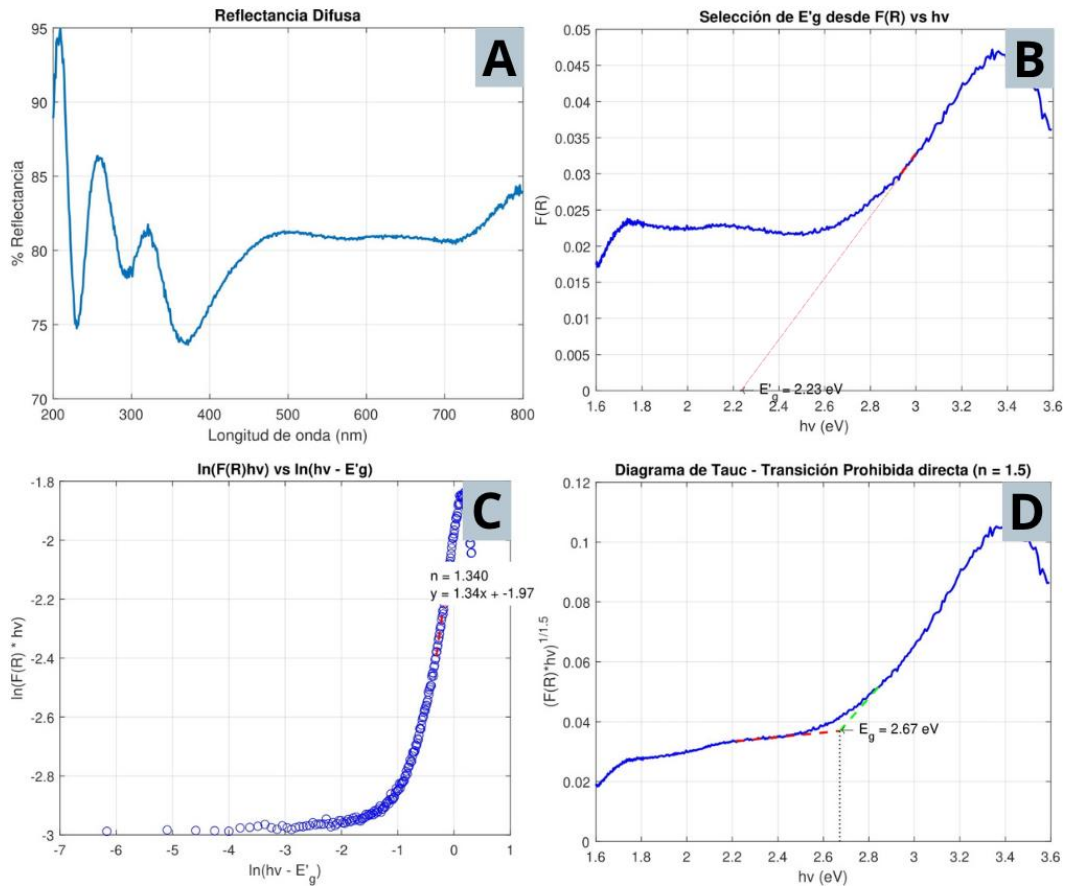


Figura 4.5. Per la mostra DMASnI_3 : **A.** Espectre de reflectància difusa. **B.** $F(R)$ enfront $h\nu$. **C.** $\ln(F(R)h\nu)$ vs. $\ln(h\nu - E'_g)$. **D.** $(F(R)h\nu)^{1/n}$ enfront $h\nu$.

$\text{DMASnI}_3(\text{O})$

Segons l'estudi de Linjuan Li et al. (2024), on desenvolupen un mètode solvotermal amb etanol per introduir oxígens en vacants d'halogen, aconseguixen una contracció de l'estructura gràcies a aquesta modificació. Per tant, seguint el nostre mètode de síntesi amb etanol, estaríem creant aquests defectes d'oxigen i, al difractograma, hauríem de veure com els pics es desplacen a majors angles (que correspon a distàncies interplanars menors).²³

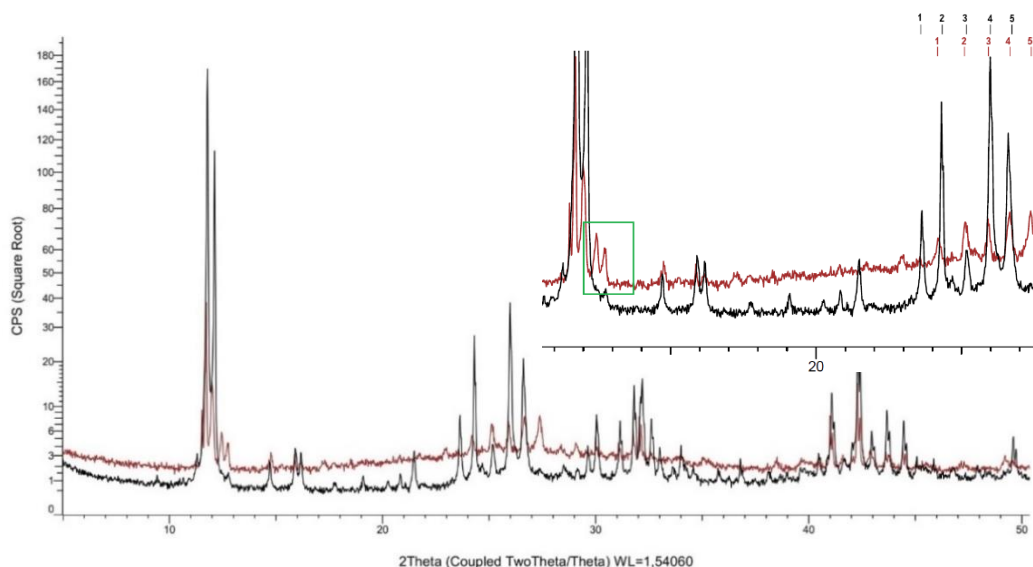


Figura 4.6. Difractograma de DMASnI_3 (negre) i difractograma de $\text{DMASnI}_3(\text{O})$ 1h (vermell).

Fixant-nos en l'ampliació de la Figura 4.6, es veu un desplaçament dels pics 1 a 5 entre els dos difractogrames, el que podria indicar aquesta contracció esperada. A més, marcats amb un quadrat verd, es veuen dos nous pics entre 12 i 13 2θ , que també podrien confirmar un canvi en l'estructura a l'haver introduït àtoms d'oxigen.

Amb l'objectiu de comprovar si a més temps de reacció amb etanol, s'introdueix més oxigen i els canvis en l'estructura es fan més notables, es van dur a terme dos experiments amb diferents temps: 1 i 18 hores (veure Figura 4.7).

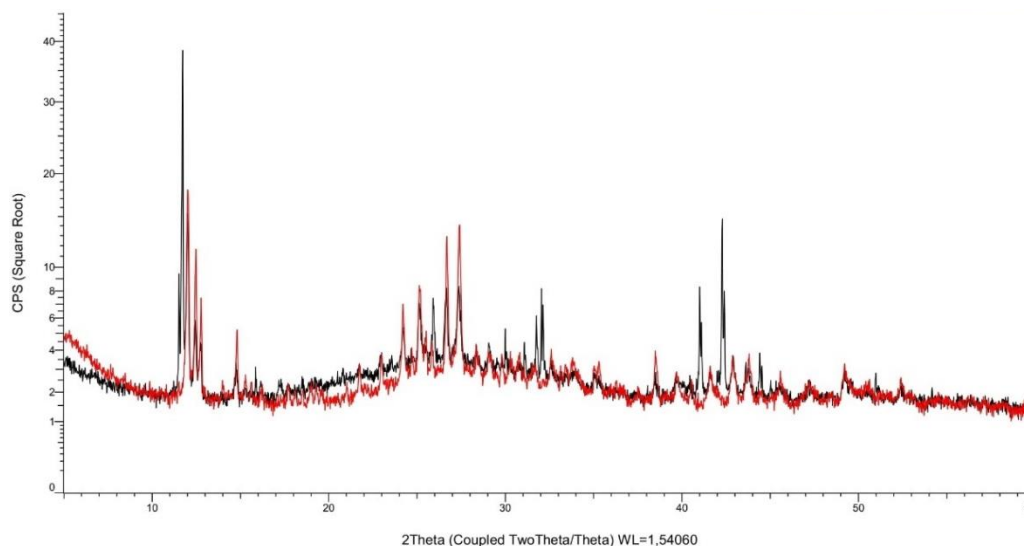


Figura 4.7. Difractogrames de $\text{DMIMSnI}_3(\text{O})$: reacció amb EtOH 1h (negre) i 18h (vermell).

A la Figura 4.8 es veu com l'increment de temps de reacció d'1 a 18 hores fa que hi hagi un increment de la intensitat en els pics entre 12 i 13 2θ . Com s'ha comentat anteriorment, aquests pics només apareixen en la síntesi amb etanol i podrien significar aquesta contracció de l'estructura esperada. D'acord amb aquestes observacions, la resta de reaccions que segueix el mètode amb etanol es deixaran 18 hores al bany a 120 $^{\circ}\text{C}$.

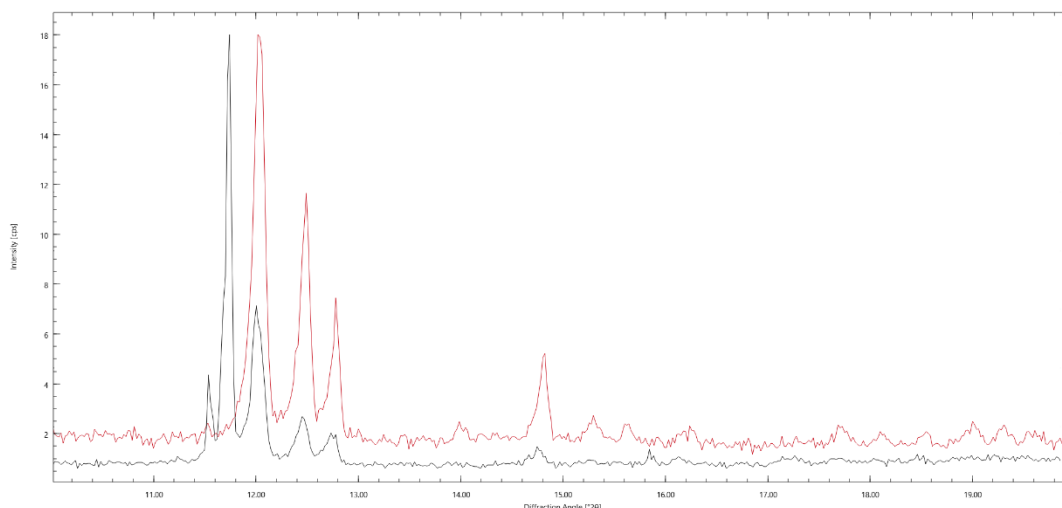


Figura 4.8. Ampliació Figura 4.7.

Pel que fa al *band gap* de $\text{DMASnI}_3(\text{O})$, s'ha estimat en 2,26 eV sent la transició entre banda de valència i conducció prohibida directa ($n=1,5$). És un *band gap* substancialment més petit a l'obtingut per DMASnI_3 , el que suggereix que la síntesi amb etanol genera un canvi estructural i electrònic que fa disminuir l'Eg.

4.2.2. Caracterització de DMIMSnI_3 i $\text{DMIMSnI}_3(\text{O})$

Els materials DMIMSnI_3 i $\text{DMIMSnI}_3(\text{O})$, igual que les de DMA, presenten una morfologia d'agulles de color groc intens. També s'oxiden a l'aire i presenten la reversibilitat de canvi de color en exposar-se a aigua.

DMIMSnI_3

Respecte als difractogrames d'aquestes perovskites obtingudes a partir de DMIM-I, esperem un desplaçament dels pics a angles 2θ més petits, ja que s'ha canviat a un catió més voluminós que el DMA i les distàncies interplanars han de ser majors.

A la Figura 4.9 es veu exactament això, és més evident en els primers dos pics (entre 10 i 13 2θ). Aquests dos pics es troben desplaçats cap a angles més petits al difractograma de DMIMSnI_3 (color blau). Cal destacar que el pic ample centrat a 27 2θ és sílice, a causa d'una tècnica per aïllar la mostra de l'aire en la que es cobreix la pols amb una placa d'òxid de silici.

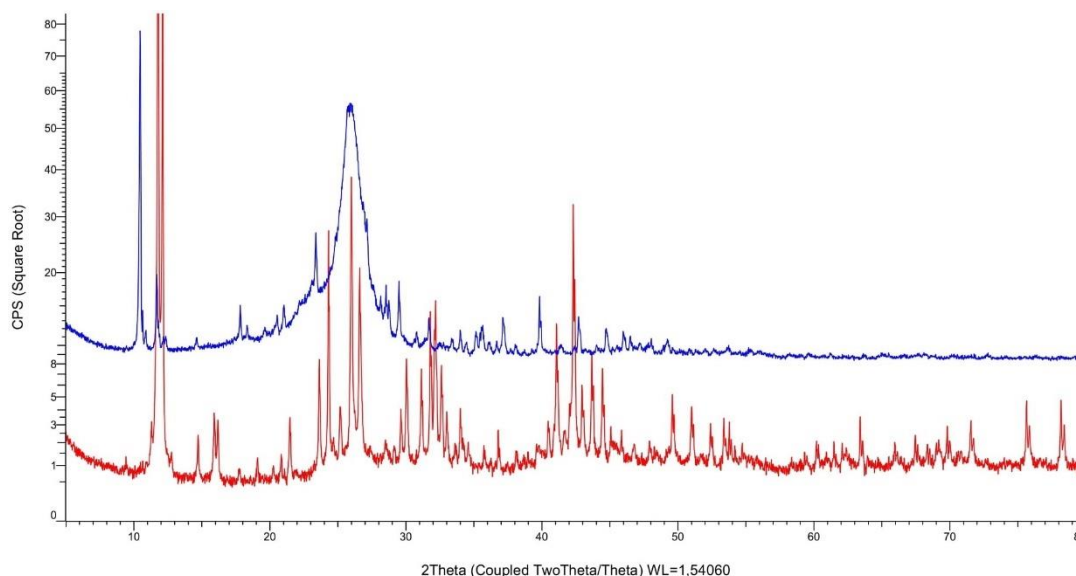


Figura 4.9. Difractograma de DMASnI₃ (vermell) i difractograma de DMIMSnI₃ (blau).

Per tal de caracteritzar aquest nou material no reportat, s'està treballant en el càlcul de l'estructura. Per ara, i amb una indexació provisional, s'han calculat els paràmetres de cella: $a=15,1429 \text{ \AA}$; $b=10,2288 \text{ \AA}$; $c=8,6549 \text{ \AA}$, amb un colom de cella de $1340 \text{ \AA}^3$ i un grup espacial ortoròmbic P2,2,2.

En comparació a la DMASnI₃ reportada: ortoròmbica, amb paràmetres de cella $a=15,637 \text{ \AA}$; $b=8,786 \text{ \AA}$; $c=8,288 \text{ \AA}$ i amb un volum de cella de $1065 \text{ \AA}^3$; el DMIMSnI₃ té un volum de cella major a causa d'un paràmetre b significativament més gran. Cosa explicable ja que acomoda en la seva estructura un catió A més gran.

Segons el factor de tolerància de Goldschmidt, com que l'estructura d'ambdues perovskites és ortoròmbica, t ha de ser menor a 0,8.

A la Figura 4.10 es mostra la imatge de TEM obtinguda de la mostra DMIMSnI₃. S'han obtingut agulles d'una amplada d'uns 134 nm. No s'ha mesurat la llargària de les agulles, ja que, durant el procés de rentat del material, es trenquen amb molta facilitat.

Sobre el *band gap* de DMIMSnI₃, s'ha estimat en 5,02 eV sent la transició entre banda de valència i conducció prohibida directa ($n=1,5$). És un E_g 2,35 eV major que en DMASnI₃, el que suggereix dues hipòtesis: un catió més gran fa augmentar el *band gap* o l'estructura electrònica del grup imidazole contribueix a aquest augment d' E_g .

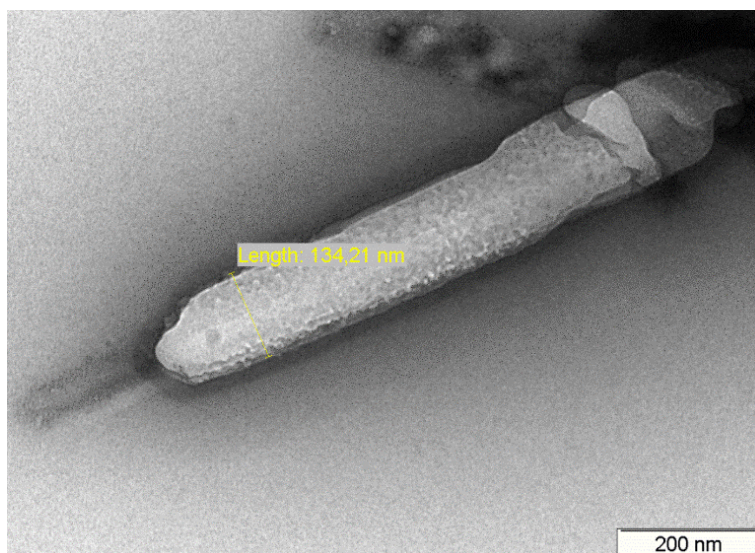


Figura 4.10. Imatge de TEM de DMIMSnI_3 . Mostra preparada amb acetat d'etil com a dissolvent.

$\text{DMIMSnI}_3(\text{O})$

A la Figura 4.11 s'observa com la síntesi amb etanol provoca, novament, un desplaçament dels pics del difractograma a angles majors, indicant una contracció de l'estructura. Cal destacar que la gran banda en el difractograma es deu al fet que la mostra de DMIMSnI_3 es va analitzar utilitzant un *dome* per aïllar-la de l'aire.

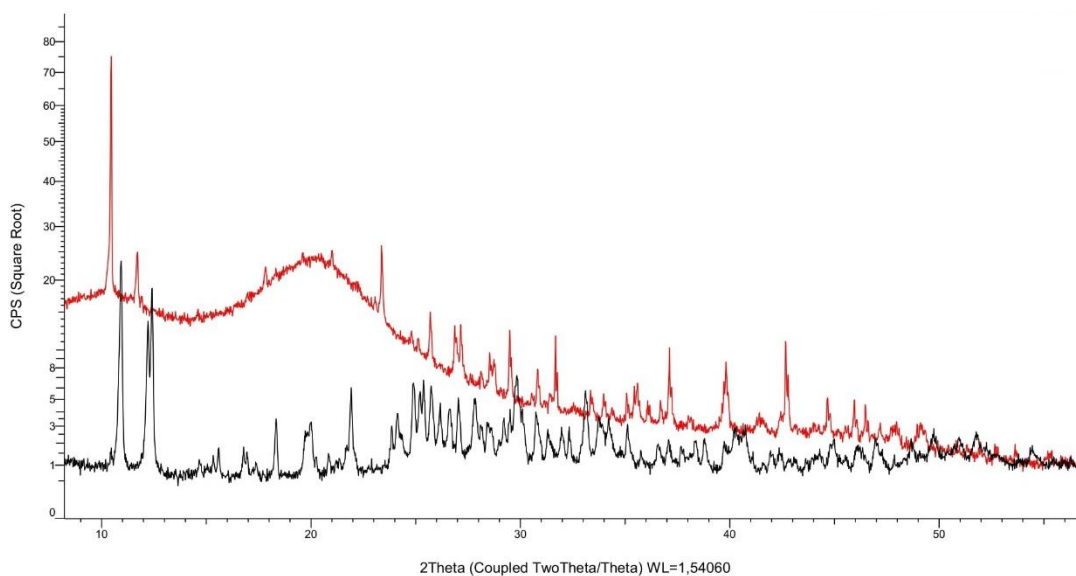


Figura 4.11. Difractograma DMIMSnI_3 fet amb dome (vermell) enfront $\text{DMIMSnI}_3(\text{O})$ (negre).

Un cop més, el *band gap* correspon a una transició prohibida directa, amb una energia de 2,52 eV. Igual que amb les perovskites de dimetilamina, la síntesi amb etanol fa disminuir el *band gap* del nou material obtingut, tot i que sembla tenir un efecte major en les perovskites de DMIM.

4.2.3. Caracterització de DMIMSnI₃ i DMIMSnI₃(O) via carboxilat

S'ha emprat DMIM-CO₂ com a catió A en la síntesi de perovskites, amb l'objectiu de comprovar si es pot donar la descarboxilació de la sal d'imidazole *in situ* obtenint DMIM sense necessitat d'una segona etapa sintètica.

A la Figura 4.12 es pot veure el resultat dels dos mètodes de síntesi. És evident que el mètode estàndard va donar lloc a un sòlid amorf, per la gran amplada dels pics. En canvi, amb el mètode amb etanol es va obtenir un sòlid amb estructura tipus perovskita, com es pot comprovar en la Figura 4.13 on es veu com encaixen perfectament els dos difractogrames.

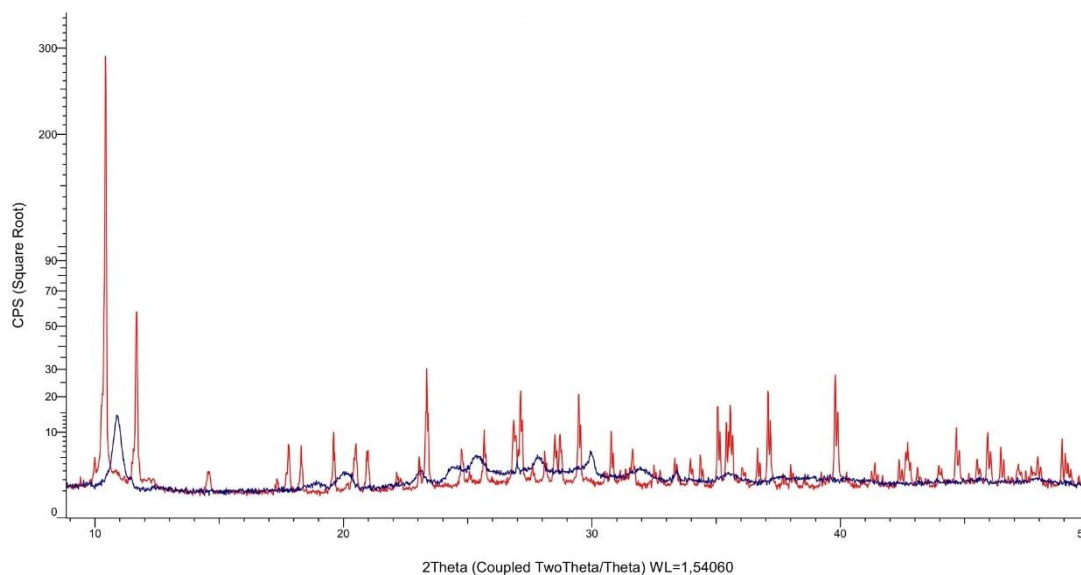


Figura 4.12. Difractograma DMIMSnI₃(O) via carboxilat (vermell) enfront DMIMSnI₃ via carboxilat, temps de reacció 1 h (blau).

D'aquesta observació es pot extreure que en un medi aquós (provinent dels àcids emprats) la reacció de descarboxilació no succeeix i el DMIM-CO₂, com que és una molècula neutra, no permet la formació de l'estructura de perovskita. En canvi, en un medi menys polar com és l'etanol, l'equilibri de la reacció de descarboxilació es troba més desplaçat cap al DMIM.³⁹ Tot i que també podria estar afectant el factor temps de reacció.

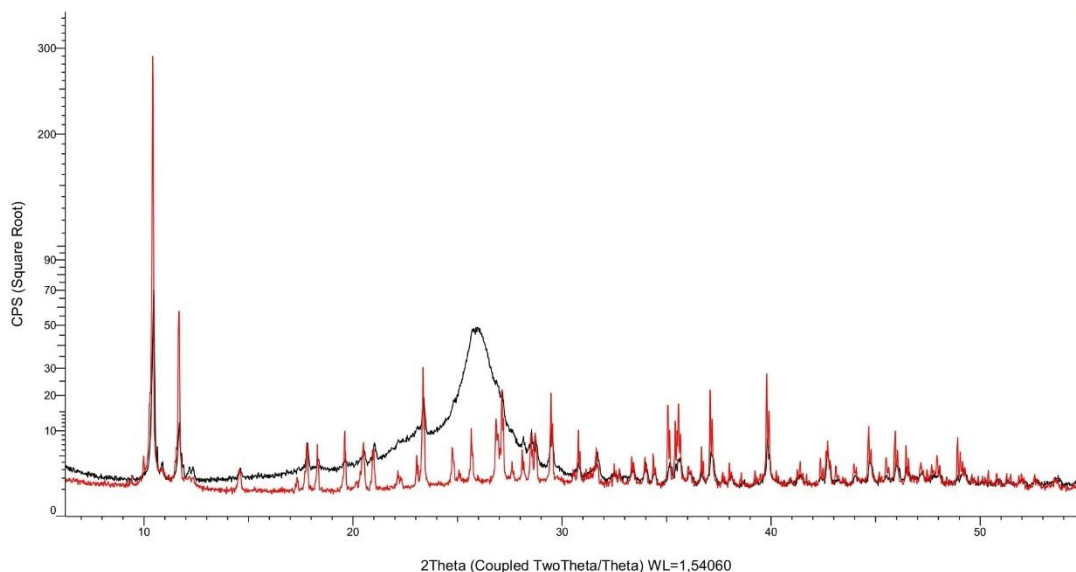


Figura 4.13. Difractograma $DMIMSnI_3(O)$ via carboxilat (vermell) enfront $DMIMSnI_3$ (negre).

Amb l'objectiu de comprovar si el temps de reacció amb etanol hi ha algun canvi en l'estructura a causa d'una major descarboxilació del $DMIM-CO_2$, es van realitzar dos experiments amb diferents temps: 1 i 18 hores.

A la Figura 4.14 es pot observar que augmentar el temps de reacció no provoca una major contracció de l'estructura, ja que no es veu un desplaçament dels pics. En canvi, si provoca un augment en la intensitat dels pics assenyalats en verd. Aquest és el mateix comportament que es veia a les perovskites sintetitzades a partir de $DMIM-I$. Per tant, es pot afirmar que a partir de $DMIM-CO_2$ es pot sintetitzar $DMIMSnI_3(O)$.

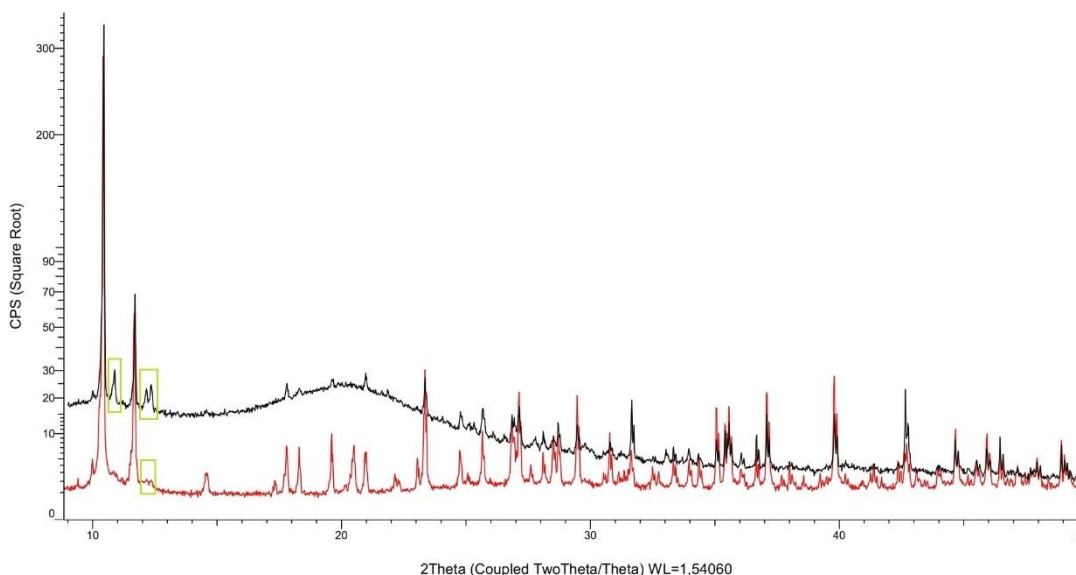


Figura 4.14. Difractograma $DMIMSnI_3(O)$ via carboxilat 1h de reacció (vermell) enfront 18h fet amb domo (negre).

Amb l'objectiu de comprovar si la descarboxilació s'ha donat completament o no. S'han obtingut espectres FTIR de les perovskites sintetitzades a partir de DMIM i DMIM- CO_2 , ambdues amb etanol durant 18 h de reacció. A la Figura 4.15 es mostren els dos espectres superposats. Si ens fixem en la totalitat de l'espectre, no es veu cap banda diferent entre l'un i l'altre. A més, la zona de l'empremta digital (entre 600 i 1200 cm^{-1}) també és indistingible entre els dos espectres. Cal destacar que els espectres encaixen amb l'espècie N,N'-dimetilimidazole, com es veu a les bandes a 3152 (3140), 2953 (2941) i 1619 (1618) cm^{-1} .⁴⁷ També s'ha comprovat que no aparegui la banda característica del C=O del DMIM- CO_2 a 1653 cm^{-1} .⁴⁸

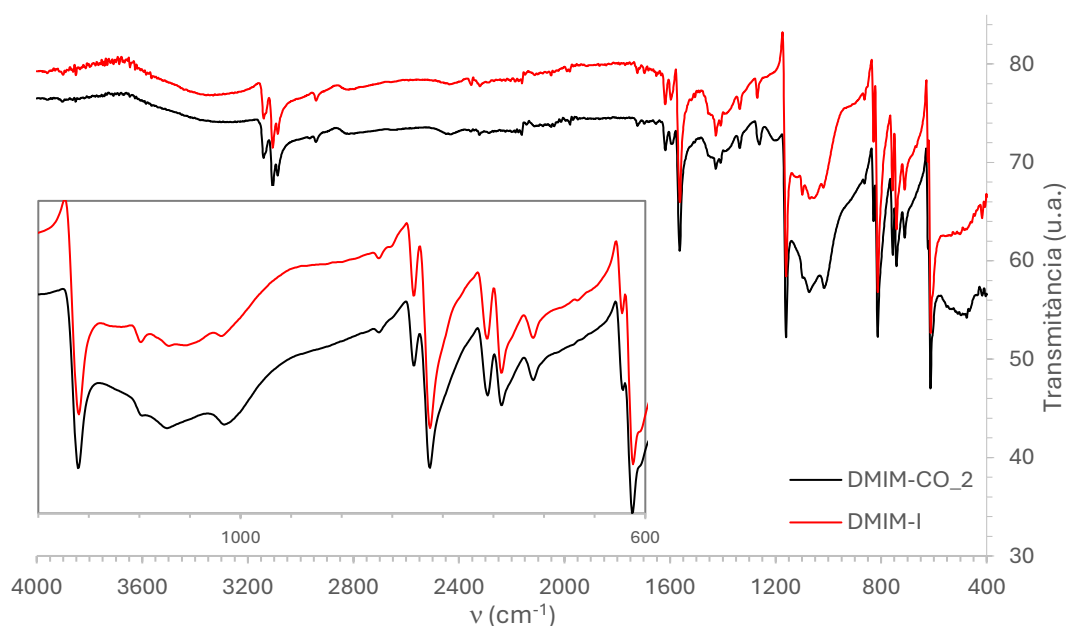


Figura 4.15. Espectre FTIR de $\text{DMIMSnI}_3(\text{O})$ sintetitzats a partir de DMIM-I (vermell) (desplaçat +10 u.a.) enfront DMIM- CO_2 (negre).

Pel que fa al *band gap*, s'espera que sigui semblant al de $\text{DMIMSnI}_3(\text{O})$ sintetitzat a partir de DMIM-I, de l'orde dels 2,50 eV. S'ha obtingut un E_g de 2,40 eV, amb una $n=1,5$ (transició prohibida directa). És lleugerament menor però de l'ordre esperat, el que demostra un cop més que es tracta del mateix material.

S'han realitzat també proves de microscòpia d'escombratge electrònica (ESEM) a més d'un microanàlisi elemental per EDX (Espectroscòpia de Rajos X d'Energia Dispersiva). A la Figura 4.16 es poden observar les agulles fragmentades de $\text{DMIMSnI}_3(\text{O})$. Aquestes presenten un gruix entre 46 i 59 μm , tot i que també hi ha fragments majors de 100 μm . La gran polidispersitat en la mida també indica que no tots els cristalls comencen a formar-se alhora. Igual que s'ha vist en TEM en mostres anteriors, les agulles es trenquen amb facilitat i no es pot mesurar la seva llargària.



Figura 4.16. Imatge obtinguda per ESEM de $\text{DMIMSnI}_3(\text{O})$ via carboxilat.

Del microanàlisi elemental per EDX (Figura 4.17) s'ha pogut confirmar la presència de carboni, estany, oxigen, iode i nitrogen a la mostra. Tot i que aquesta tècnica té algunes limitacions, ja que alguns elements no són quantificables: el carboni pel fet que la mostra es troba suportada sobre un adhesiu d'aquest mateix element; i l'oxigen, ja que no es treballa en alt buit; l'emissió del nitrogen és molt feble i l'instrument no se sol detectar. És per aquests motius que no es pot extreure la fórmula molecular. Igualment, si podem concloure que la quantitat de iode és molt baixa, amb una relació 1:1 de Sn:I, el que podria indicar que s'han substituït àtoms de iode per oxigen en l'estructura.

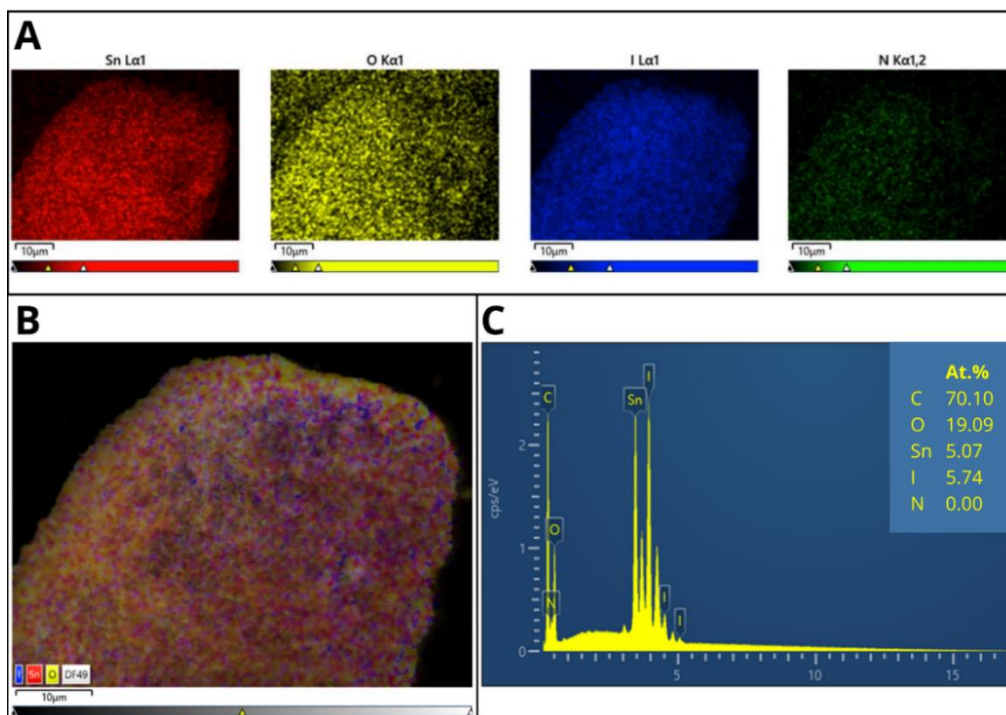


Figura 4.17. Microanàlisi elemental EDX de $\text{DMIMSnI}_3(\text{O})$. (A) EDX per a cada element. (B) EDX mostrant I, Sn i O. (C) Espectre d'emissió de la mostra amb els percentatges atòmics.

4.2.4. Caracterització AMIMSnI₃ i AMIMSnI₃(O)

Continuant amb l'anàlisi dels efectes del canvi de catió A, s'han sintetitzat diversos materials emprant iodur d'1-al·lil-3-metilimidazole (AMIM-I). Igual que totes les anteriors, també presenten una morfologia d'agulles de color groc, s'oxiden a l'aire i presenten la reversibilitat de canvi de color en exposar-se a aigua.

AMIMSnI₃

En sintetitzar perovskites híbrides amb AMIM-I com a catió A, s'està tornant a augmentar la mida del catió. En fer-ho, l'estructura ha d'acomodar-ho i es distorsiona. Aquest canvi es reflectirà en el difractograma com un desplaçament dels pics a angles menors, que correspondrà a distàncies interplanars majors.

A la Figura 4.18 es veu precisament aquest desplaçament, tot i que és subtil. A més, també es veuen dos nous pics sobre els 9 2θ, que indiquen nous plans cristal·logràfics de majors distàncies interplanars.

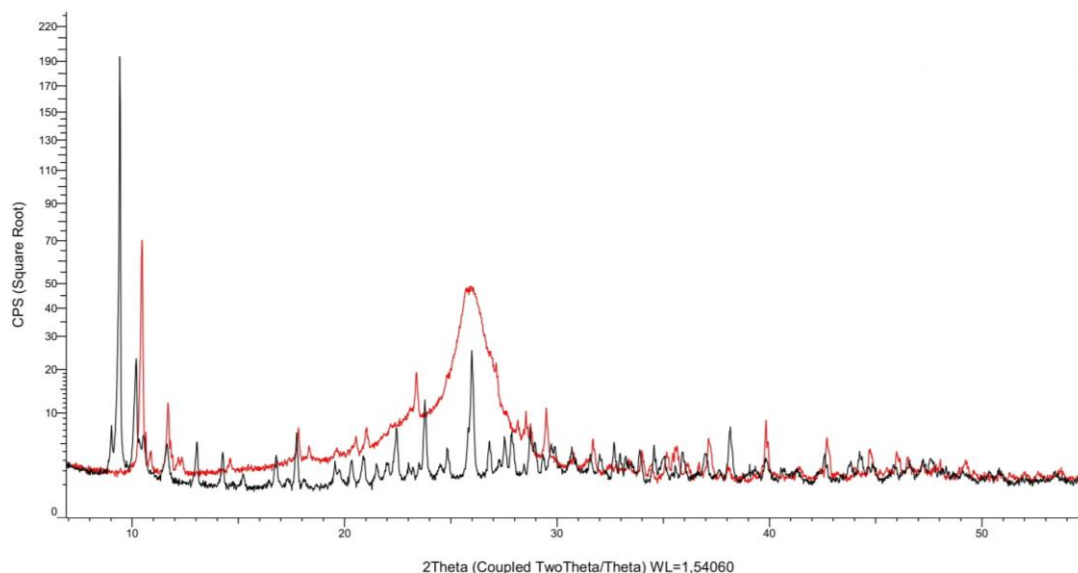


Figura 4.18. Difractograma DMIMSnI₃ (vermell) enfront AMIMSnI₃ (negre).

Respecte al *band gap*, s'ha estimat en 2,36 eV. Són 2,66 eV menys que en DMIMSnI₃, el que indica que canviar el N-substituent d'un grup metil per un al·lil redueix considerablement l'Eg. Aquest fenomen pot ser degut a causa de la major mida del catió cosa poc probable, ja que en passar de DMA a DMIM s'aconseguia just el contrari. O bé, aquesta disminució pot ser deguda a la ressonància entre el grup imidazole i l'al·lil. Una millor absorció en l'espectre visible era esperada, ja que comparant les sals d'imidazole, l'AMIM-I és taronja fosc, cosa que indica una absorció de llum visible que no es dona en les sals de DMIM, que són blanques.

AMIMSnI₃(O)

Seguint amb la tònica general, en introduir oxígens a l'estructura un lleuger desplaçament dels pics a angles majors és esperat. A la Figura 4.19 no s'observa aquest desplaçament. A més, en aquest cas es veu la desaparició dels pics a menor angle (sobre 9 i 10 2θ) i una disminució de la intensitat dels pics bastant generalitzada. Aquests fets podrien indicar que el catió és massa gran i l'estructura gairebé no el pot acomodar en donar-se la introducció d'oxígens. Només creixen d'intensitat els pics entre 10 i 12 2θ, que s'han associat anteriorment amb la introducció d'oxígens en l'estructura. Totes aquestes observacions poden significar que la síntesi amb etanol ha distorsionat l'estructura fins al límit de tolerància.

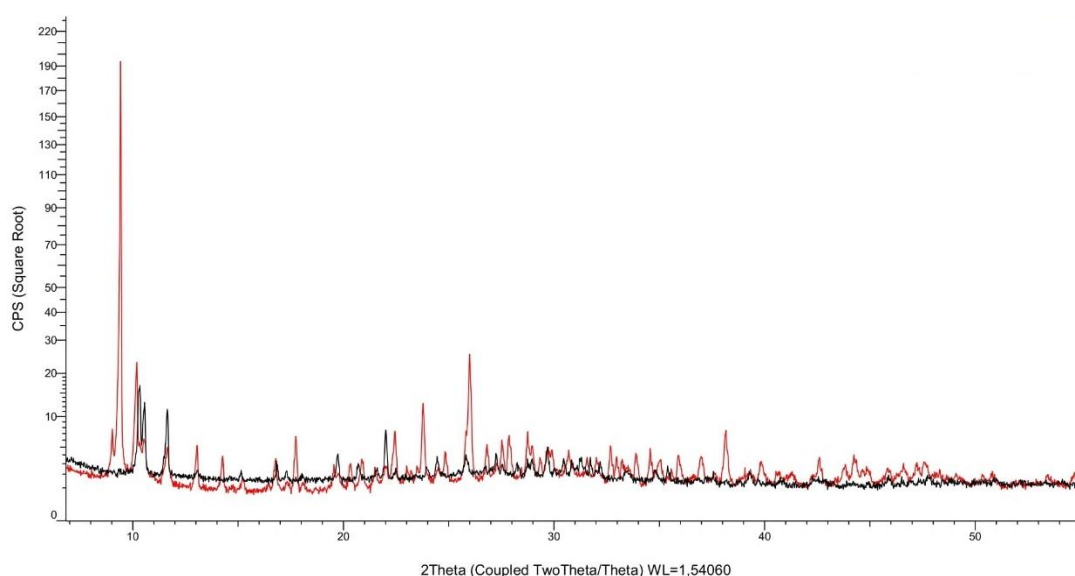


Figura 4.19. Difractograma AMIMSnI₃ (vermell) enfront AMIMSnI₃(O) (negre).

Pel que fa al *band gap* de AMIMSnI₃(O), s'ha estimat en 2,43 eV. Es tracta d'un augment de només 0,07 eV respecte a AMIMSnI₃. No és gens significatiu i porta a concloure que gairebé no s'ha donat la introducció d'oxígens a l'estructura degut a l'elevada distorsió que generen amb aquest catió.

4.2.5. Efecte canvi d'halogen

Amb l'objectiu d'estudiar l'efecte del canvi de l'halogen en l'estructura i *band gap* de les perovskites híbrides de sals d'imidazole, s'han portat a terme diversos experiments variant l'àcid emprat en les síntesis: HI, HBr i HCl. Fins ara, s'han discutit tots els resultats obtinguts de les perovskites de iode. En aquest apartat es veuran els resultats de les síntesis amb HBr i HCl.

$\text{ASnBr}_3(\text{O})$

En trets generals, emprant àcid bromhídric i mitjançant la síntesi estàndard no s'ha obtingut precipitat per a qualsevol catió. Per contra, amb la síntesi amb etanol s'han obtingut sòlids blancs que no canvien de color amb l'aire. El fet que només s'obtinguin perovskites de brom mitjançant la síntesi amb etanol, podria ser causat per una millor solubilitat dels precursors en etanol.^{49,50}

A continuació es discutiran els difractogrames de dues de les perovskites de brom obtingudes:

A la Figura 4.20, es mostra el difractograma de $\text{DMASnBr}_3(\text{O})$ que clarament mostra un sòlid completament amorf. Probablement indicant que no és possible introduir oxígens a una estructura ja distorsionada per un anió més petit, com és el bromur en comparació amb el iodur. Tot i que també podria ser que el sòlid obtingut no fos estable en aigua i, en l'etapa de rentat degradés.

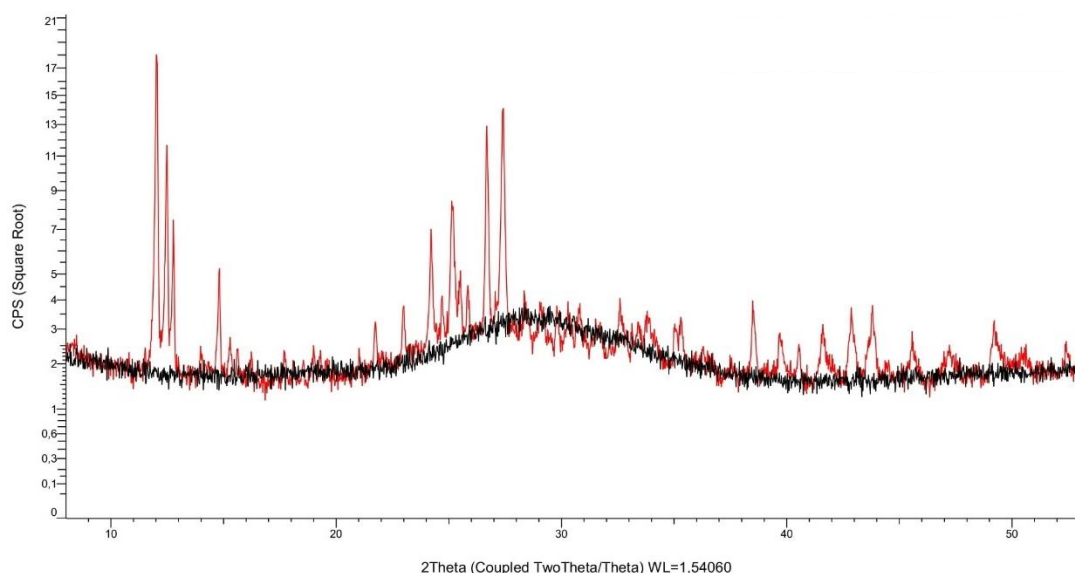


Figura 4.20. Difractograma $\text{DMASnI}_3(\text{O})$ (vermell) enfront $\text{DMASnBr}_3(\text{O})$ (negre).

A la Figura 4.21 es mostra el difractograma de $\text{AMIMSnI}_x\text{Br}_y(\text{O})$ que, tot i que mostra unes bandes molt intenses que també indiquen amorfisme, també hi ha presents alguns pics cristal·lins. Aquests es troben lleugerament desplaçats a angles majors (respecte a $\text{AMIMSnI}_3(\text{O})$) que podria indicar una contracció de l'estructura a causa del menor radi iònic del brom.

Respecte al *band gap* d'aquests materials amb brom, només s'ha pogut mesurar el corresponent a $\text{DMIMSnBr}_3(\text{O})$. Segons la bibliografia, s'esperaria un augment de l'Eg en canviar d'anió de iodur a bromur: DMASnI_3 2,50 eV i DMASnBr_3 2,88 eV.^{23,51}

S'ha estimat un *band gap* de 4,37 eV. És 2,08 eV major que la versió amb iode, el que indica que un canvi d'halogen a l'estructura de iode a brom fa augmentar el

band gap significativament. Era esperat donat el color blanc del material, que indica una baixa absorció en la llum visible.

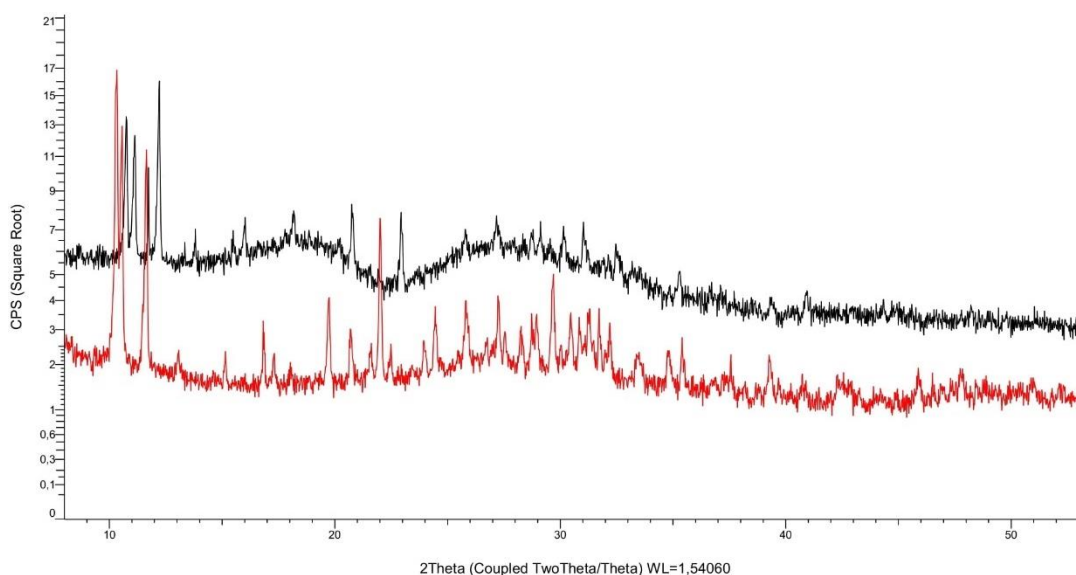


Figura 4.21. Difractograma $\text{AMIMSnI}_3(\text{O})$ (vermell) enfront $\text{AMIMSnI}_x\text{Br}_y(\text{O})$ (negre).

ASnCl_3

Emprant àcid clorhídric no s'ha obtingut cap sòlid en cap dels dos mètodes de síntesi. Per comprovar si aquest fet és causa exclusiva de la disminució del radi iònic dels halogenurs s'ha calculat el factor octaèdric emprant l'equació 1.2 i dades bibliogràfiques (taula 4.4).

Taula 4.4. Radis iònics i càlcul de factor octaèdric.

	radi iònic (Å)	Ref.	Octaedre	Factor octaèdric (μ)
I^-	2,20	52	SnI_6	0,464
Br^-	1,96	52	SnBr_6	0,520
Cl^-	1,81	52	SnCl_6	0,564
O^{2-}	1,40	52	SnO_6	0,729
Sn^{2+}	1,02	53		

Com que tots els factors octaèdrics calculats es troben compresos entre 0,414 i 0,732, no hi ha impediment per a que es formin els octaedres BX_6 .²⁴ Això vol dir que l'explicació al fet que no es formi l'estructura tipus perovskita és a causa d'una combinació entre un menor radi de l'anió i un catió molt gran, com són tots els que s'han emprat. És per aquest motiu que no s'obté cap sòlid amb clorurs, perquè de tots tres anions emprats és el més petit amb diferència.

5. Conclusions

Català

Seguint un mètode basat en el treball de Linjuan Li et al. (2024)²³, s'han sintetitzat tres perovskites híbrides amb iodur cadascuna amb un catió diferent, dos d'elles no reportades. S'ha confirmat que aquestes tenen una estructura similar a la reportada (DMASnI₃) mitjançant DRX i comparant amb la bibliografia. S'ha demostrat un augment dels paràmetres de cel·la en canviar a cations més voluminosos. Mitjançant DRS i aplicant el mètode de Tauc, s'han estimat els *band gaps* dels materials obtinguts. S'ha vist un augment de l'Eg en passar de DMA a DMIM en 2,35 eV. Per contra, s'ha vist un descens en l'Eg de 0,31 eV en passar de DMA a AMIM (veure taula 5.1). Aquest comportament fa concloure que l'efecte de canvi de catió, més que estar relacionat amb la mida d'aquest, es troba relacionat amb l'estructura electrònica de cadascun d'ells.

D'altra banda, s'ha desenvolupat un nou mètode de síntesi a través del qual, presumiblement, s'obtenen perovskites híbrides d'halogenur amb introducció d'oxígens a l'estructura, tot i que no s'ha pogut quantificar. Seguint aquest mètode s'han sintetitzat sis materials, quatre de iodur i dos de bromur. Dels de iodur, s'ha confirmat que conserven una estructura similar a les obtingudes pel mètode estàndard tot i presentant una lleugera contracció, que podria indicar la presència d'àtoms d'oxigen a l'estructura. El *band gap* d'aquestes perovskites es considerablement més baix que les preparades pel mètode estàndard (per 2,50 eV menys), el que indica que la presència d'oxígens té un gran efecte en l'Eg.

Respecte a l'efecte del canvi d'halogen, es pot concloure que disminuir la mida d'aquest desestabilitza l'estructura tipus perovskita. Amb clorurs s'impossibilita la cristallització del material, i amb bromurs només es formen en presència d'etanol i presenten estructures molt amorfes. Sobre el *band gap*, es pot concloure que canviar de iode a brom el fa augmentar en 1,85 eV, pot ser degut a l'augment d'electronegativitat de l'anió o a la disminució del radi iònic.

També s'ha aconseguit sintetitzar iodur de N,N'-dimetilimidazole amb un rendiment del 84 %. També s'han sintetitzat bromur i clorur de N,N'-dimetilimidazole a través de 2-carboxilat-N,N'-dimetilimidazole. Per la primera etapa s'ha obtingut un rendiment de 17 % i per la segona etapa de 61 i 56 % pel bromur i clorur, respectivament.

Per últim, s'han sintetitzat perovskites emprant l'intermedi sintètic per les sals d'imidazole, el 2-carboxilat-N,N'-dimetilimidazole. S'ha demostrat que, amb el mètode amb etanol, es dona una descarboxilació *in situ* que permet formar les perovskites de DMIM sense necessitat d'una segona etapa sintètica.

English

Following a method based on the work of Linjuan Li et al. (2024)²³, three hybrid perovskites with iodide have been synthesized, each with a different cation, two of them not reported. It has been confirmed that these materials have a structure like the reported one (DMA₃SnI₃) by means of XRD and comparison with the literature. An increase in the cell parameters has been demonstrated when changing to bulkier cations. Using DRS and applying the Tauc method, the band gaps of the obtained materials have been estimated. An increase in the E_g has been seen when going from DMA to DMIM by 2,35 eV. On the contrary, a decrease in the E_g of 0,31 eV has been seen when going from DMA to AMIM (see table 5.1). This behavior leads to the conclusion that the cation exchange effect, rather than being related to the size of the cation, is related to the electronic structure of each one of them.

On the other hand, a new synthesis method has been developed through which, presumably, hybrid halide perovskites are obtained with the introduction of oxygens into the structure, although it has not been possible to quantify it. Following this method, six materials have been synthesized, four of iodide and two of bromide. Of the iodide materials, it has been confirmed that they retain a structure similar to those obtained by the standard method despite presenting a slight contraction, which could indicate the presence of oxygen atoms in the structure. The band gap of these perovskites is considerably lower than those prepared by the standard method (by 2,50 eV less), which indicates that the presence of oxygen has a great effect on the E_g .

Regarding the effect of changing the halogen, it can be concluded that decreasing its size destabilizes the perovskite-type structure. With chlorides, the crystallization of the material is impossible, and with bromides they are only formed in the presence of ethanol and present very amorphous structures. Regarding the band gap, it can be concluded that changing from iodide to bromide increases it by 1,85 eV, which may be due to the increase in electronegativity of the anion or the decrease in the ionic radius.

N,N'-dimethylimidazole iodide has also been synthesized with a yield of 84%. N,N'-dimethylimidazole bromide and chloride have also been synthesized through 2-carboxylate-N,N'-dimethylimidazole. For the first step, a yield of 17% has been obtained and for the second step, 61 and 56% for the bromide and chloride, respectively.

Finally, perovskites have been synthesized using the synthetic intermediate for imidazolium salts, 2-carboxylate-N,N'-dimethylimidazole. It has been demonstrated that, with the ethanol method, an *in-situ* decarboxylation occurs that allows the formation of DMIM perovskites without the need for a second synthetic step.

Taula 5.1. Resum de perovskites i els seus band gap. /

Table 5.1. Summary of the perovskites and their respective band gap.

Molecular formula	Band gap (eV)
DMASnI ₃	2,67
DMASnI ₃ (O)	2,26
DMIMSnI ₃	5,02
DMIMSnI ₃ (O)	2,52
DMIMSnBr ₃ (O)	4,37
DMIMSnI ₃ (O)-CO ₂	2,40
AMIMSnI ₃	2,36
AMIMSnI ₃ (O)	2,43

6. Bibliografia

- [1] World Meteorological Organization. State of the Global Climate 2024. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **2025**, 1368, 5–6.
- [2] Lüthi, D.; Le Floch, M.; Bereiter, B.; Blunier, T.; Barnola, J. M.; Siegenthaler, U.; Raynaud, D.; Jouzel, J.; Fischer, H.; Kawamura, K.; Stocker, T. F. High-Resolution Carbon Dioxide Concentration Record 650,000–800,000 Years before Present. *Nature* **2008**, 453 (7193), 379–382.
- [3] Lindsey, R. *Climate change: atmospheric carbon dioxide* | NOAA Climate.gov. <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide> (accessed 2025-06-03).
- [4] Barrie, L.; Braathen, G. WMO Greenhouse Gas Bulletin: The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2023. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **2024**, 20, 3–4.
- [5] Ades, M. et al. GLOBAL CLIMATE. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **2022**, 103 (8), S11–S142.
- [6] Wang, X.; He, J.; Chen, X.; Ma, B.; Zhu, M. Metal Halide Perovskites for Photocatalytic CO₂ Reduction: An Overview and Prospects. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, 215076.
- [7] UNFCCC. *ADOPTION OF THE PARIS AGREEMENT - Paris Agreement*; **2015**.
- [8] Solomon, S.; Plattner, G. K.; Knutti, R.; Friedlingstein, P. Irreversible Climate Change Due to Carbon Dioxide Emissions. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **2009**, 106 (6), 1704–1709.
- [9] Irshad, M.; Ain, Q. tul; Zaman, M.; Aslam, M. Z.; Kousar, N.; Asim, M.; Rafique, M.; Siraj, K.; Tabish, A. N.; Usman, M.; Hassan Farooq, M. ul; Assiri, M. A.; Imran, M. Photocatalysis and Perovskite Oxide-Based Materials: A Remedy for a Clean and Sustainable Future. *RSC Adv.* **2022**, 12, 7009–7039.
- [10] Albero, J.; Peng, Y.; García, H. Photocatalytic CO₂ reduction to C₂₊ products. *ACS Catal.* **2020**, 10 (10), 5734–5749.
- [11] Behroozi, A. H.; Xu, R. Photocatalytic CO₂ Reduction: Photocatalysts, Membrane Reactors, and Hybrid Processes. *Chem. Catal.* **2023**, 3 (3), 100550.
- [12] Yuan, X.; Solé-Daura, A.; Li, C.; Díaz-Ruiz, M.; Liguori, N.; Biset-Peiró, M.; Murcia-López, S.; Luxa, J.; Sofer, Z.; Galán-Mascarós, J. R.; Maseras, F.; Villa, K. Gas-Phase Photocatalytic CO₂ Reduction to Ethane via EDOT-Based Trimers. *ACS Catal.* **2025**, 6186–6198.
- [13] Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (17), 6050–6051.

- [14] Ameta, R.; Solanki, M. S.; Benjamin, S.; Ameta, S. C. Photocatalysis. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*; Elsevier, 2018; pp 135–175.
- [15] Shen, H.; Peppel, T.; Strunk, J.; Sun, Z. Photocatalytic Reduction of CO₂ by Metal-Free-Based Materials: Recent Advances and Future Perspective. *Sol. RRL* **2020**, *4* (8), 1900546.
- [16] Yin, W. J.; Weng, B.; Ge, J.; Sun, Q.; Li, Z.; Yan, Y. Oxide Perovskites, Double Perovskites and Derivatives for Electrocatalysis, Photocatalysis, and Photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12* (2), 442–462.
- [17] Hossain, A.; Bandyopadhyay, P.; Karmakar, A.; Ullah, A. K. M. A.; Manavalan, R. K.; Sakthipandi, K.; Alhokbany, N.; Alshehri, S. M.; Ahmed, J. The Hybrid Halide Perovskite: Synthesis Strategies, Fabrications, and Modern Applications. *Ceram. Int.* **2022**, *48* (6), 7325–7343.
- [18] Hwang, J.; Rao, R. R.; Giordano, L.; Katayama, Y.; Yu, Y.; Shao-Horn, Y. *Perovskites in Catalysis and Electrocatalysis*; Science, 2017. <https://www.science.org>.
- [19] Abdul Ghani, I. Bin; Khalid, M.; Hussain, M. I.; Hussain, M. M.; Ashraf, R.; Wang, J. Recent Advancement in Perovskite Solar Cell with Imidazole Additive. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2022**, *148*, 106788–106802.
- [20] Kim, Y.; Yassitepe, E.; Voznyy, O.; Comin, R.; Walters, G.; Gong, X.; Kanjanaboos, P.; Nogueira, A. F.; Sargent, E. H. Efficient Luminescence from Perovskite Quantum Dot Solids. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (45), 25007–25013.
- [21] Ghosh, J.; Sellin, P. J.; Giri, P. K. Recent Advances in Lead-Free Double Perovskites for x-Ray and Photodetection. *Nanotechnology* **2022**, *33* (31), 312001–312025.
- [22] Cui, G.; Wang, J.; Zhang, S. Active Chemisorption Sites in Functionalized Ionic Liquids for Carbon Capture. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 4307–4339.
- [23] Li, L.; Xu, D.; Xu, X.; Tian, Z.; Zhou, X.; Yang, S.; Zhang, Z. Modulation of Active Center Distance of Hybrid Perovskite for Boosting Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Ethylene. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **2024**, *121* (7), e2318970121.
- [24] Turnley, J. W.; Agarwal, S.; Agrawal, R. Rethinking Tolerance Factor Analysis for Chalcogenide Perovskites. *Mater. Horiz.* **2024**, *11* (19), 4802–4808.
- [25] 1-Metilimidazol. MSDS No. M50834; Sigma-Aldrich: Burlington, July 20, 2024.
- [26] Àcido Bromhídric 48% p/p. MSDS No. 0114; Quality chemicals: Barcelona, June 6, 2023.
- [27] Àcido Clorhídric 37 %. MSDS No. 1020; ITW Reagents: Barcelona, May 24, 2023.
- [28] Hypophosphorous Acid 50%. MSDS No. CH0481; Carlo Erba Reagents: Milano, April 11, 2024.
- [29] Hydriodic Acid. MSDS No. 248649; Sigma-Aldrich: Burlington, March 29, 2025.
- [30] Óxido de Deuterio. MSDS No. 151882; Sigma-Aldrich: Burlington, August 24, 2024.

- [31] *Carbonato de Dimetilo*. MSDS No. D152927; Sigma-Aldrich: Burlington, February 18, 2025.
- [32] *Dimethyl Sulfoxide-D6*. MSDS No. 151874; Sigma-Aldrich: Burlington, September 7, 2024.
- [33] *Etanol*. MSDS No. 1086; ITW Reagents: Barcelona, May 22, 2024.
- [34] *Yodometano*. MSDS No. I8507; Sigma-Aldrich: Burlington, March 13, 2025.
- [35] *Yoduro de 1-Alil-3-Metil-Imidazolio*. MSDS No. 727717; Sigma-Aldrich: Burlington, May 20, 2025.
- [36] Tin(II) Oxide. MSDS No. 518174; Sigma-Aldrich: Burlington, March 1, 2025.
- [37] Sulfato de Bario. MSDS No. 243353; Sigma-Aldrich: Burlington, July 13, 2024.
- [38] Pramanik, S.; Islam, A. S. M.; Ghosh, I.; Ghosh, P. Chalcogen Bonding in Selective Recognition and Liquid-Liquid Extraction of Perrhenate. *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202402153.
- [39] Voutchkova, A. M.; Feliz, M.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. Imidazolium Carboxylates as Versatile and Selective N-Heterocyclic Carbene Transfer Agents: Synthesis, Mechanism, and Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (42), 12834–12846.
- [40] Zhou, H.; Zhang, W.-Z.; Liu, C.-H.; Qu, J.-P.; Lu, X.-B. Supporting Information for CO₂ Adducts of N-Heterocyclic Carbenes: Thermal Stability and Catalytic Activity toward the Coupling of CO₂ with Epoxides. *J. Org. Chem.* **2008**, 73 (20), 7857-8132.
- [41] Zoller, U. The Cheletropic Fragmentation of Hypervalent Three-Membered Thiahetesocyclic Intermediates. *Tetrahedron* **1988**, 44 (24), 7413–7426.
- [42] Lanari, D.; Marcotullio, M. C.; Neri, A. A Design of Experiment Approach for Ionic Liquid-Based Extraction of Toxic Components-Minimized Essential Oil from *Myristica Fragrans* Houtt. Fruits †. *Molecules*, **2018**, 23 (11), 2817.
- [43] Ju, D.; Zheng, X.; Liu, J.; Chen, Y.; Zhang, J.; Cao, B.; Xiao, H.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M.; Tao, X. Reversible Band Gap Narrowing of Sn-Based Hybrid Perovskite Single Crystal with Excellent Phase Stability. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2018**, 130 (45), 15084–15088.
- [44] Thiele, G.; Serr, B. R. Crystal Structure of Dimethylammonium Triiodostannate(II), (CH₃)₂NH₂SnI₃. *Z. fur Krist. - New Cryst.* **1996**, 211 (1), 48.
- [45] Sangiorgi, N.; Aversa, L.; Tatti, R.; Verucchi, R.; Sanson, A. Spectrophotometric Method for Optical Band Gap and Electronic Transitions Determination of Semiconductor Materials. *Opt. Mater.* **2017**, 64, 18–25.
- [46] Fredy, J.; Galeano, O. Caracterización Óptica y Morfológica de Películas Delgadas de TiFe₂O₄ Crecidas Mediante La Técnica PLD. Ph.D. Dissertation, Universidad Tecnológica de Pereira, 2020.
<https://www.researchgate.net/publication/352781041>.

- [47] Kerr, W. J.; Mudd, R. J.; Brown, J. A. Iridium(I) N-Heterocyclic Carbene (NHC)/Phosphine Catalysts for Mild and Chemoselective Hydrogenation Processes. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 4738–4742.
- [48] Van Ausdall, B. R.; Glass, J. L.; Wiggins, K. M.; Aarif, A. M.; Louie, J. A Systematic Investigation of Factors Influencing the Decarboxylation of Imidazolium Carboxylates. *J. Org. Chem.* **2009**, 74 (20), 7935–7942.
- [49] Ming, Y.; Xu, M.; Liu, S.; Li, D.; Wang, Q.; Hou, X.; Hu, Y.; Rong, Y.; Han, H. Ethanol Stabilized Precursors for Highly Reproducible Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cells. *J. Power Sources* **2019**, 424, 261–267.
- [50] Ding, G.; He, X.; Zhang, H.; Fu, H. Ethanol-Assisted Synthesis of Two-Dimensional Tin(II) Halide Perovskite Single Crystals for Amplified Spontaneous Emission. *J. Mat. Chem. C.* **2022**, 10 (30), 10902–10907.
- [51] Pisanu, A.; Speltini, A.; Quadrelli, P.; Drera, G.; Sangaletti, L.; Malavasi, L. Enhanced Air-Stability of Sn-Based Hybrid Perovskites Induced by Dimethylammonium (DMA): Synthesis, Characterization, Aging and Hydrogen Photogeneration of the MA1-XDMA_xSnBr₃ System. *J. Mater. Chem. C.* **2019**, 7 (23), 7020–7026.
- [52] Ionic Radii in Crystals. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 106th ed.; Rumble, J. R., Ed.; CRC Press, 2025.
- [53] Sidey, V. On the Effective Ionic Radii for the Tin(II) Cation. *J. Phys. Chem. Solids* **2022**, 171, 110992–110999.