

## Нови материали за тънкослойни металорганични перовскитни фотоелементи

Яна Николова<sup>1</sup>, Георги М. Добриков<sup>1</sup>,  
Марушка Сендова-Василева<sup>2</sup>, Георги Попкиров<sup>2</sup>, Максим Ганчев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт по органична химия с център по фитохимия, Българска академия на науките, ул. Акад. Г.Бончев, бл.9, 1113-София, България

<sup>2</sup>Централна лаборатория по слънчева енергия и нови енергийни източници, Българска академия на науките, бул. Цариградско шосе 72, 1784 София, България

**Abstract.** В последните години хибридните металорганични перовскитни фотоелементи се очертават като перспективна технология с впечатляваща рекордна ефективност от над 21% при ниски инвестиционни разходи за единица добивана мощност и лесна индустриализация. Започвайки с пионерските разработки на групата на проф. М. Гретцел [1] с багрилно-сенсibiliзираните слънчеви фотоелементи, беше възможно да се разработят планарни хетеропреходни структури със забележителна стабилност и електрофизични параметри, близки до тези на най-добрите неорганични полупроводникови прибори. Този стремителен прогрес в свойствата, не само като ефективност на преобразуването на слънчевата енергия в електрическа, но и като напрежение на отворена верига, а също така и разширена спектрална чувствителност привлече вниманието като следващата голяма перспектива в технологията за фотоелементи.

Целта на настоящата работа е представянето на последните резултати от изследванията върху възможностите за приложение на нови съединения като *p*-проводящи материали и прозрачни електроди в тънкослойни перовскитни слънчеви фотоелементи.

### 1 Увод

Хибридните металорганични перовскитни фотоелементи показаха стремителен прогрес и за последните три години отбелязаха скок в ефективността на преобразуване на слънчевата енергия в електрическа от около 10% през 2012 г. [1] до повече от 21% към момента [2]. Подобна ефективност нарежда тези прибори между най-добрите индустриални образци. Разработват се две основни конфигурации на прибора: 1) класическа планарна тънкослойна структура [3] и 2) по аналогия с багрилно-сенсibiliзираните фотоеле-

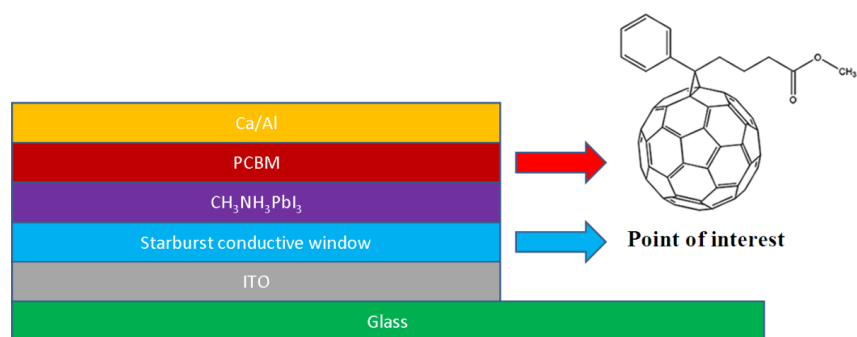
менти върху мезо-структуриран широкозонен оксиден полупроводник се отлага активният слой от металорганичен перовскит и повърхностен колекторен слой [4,5]. С последните се реализират високоефективни прибори, но поради високотемпературния стадий на формиране на мезоструктурата, над 450°C, подходът е неприложим за получаване фотоелементи върху гъвкави подложки. Поради това се разработват интензивно нискотемпературни методи за отлагане на тънки функционални филми от проводими полимери или други подходящи органични съединения. Конвенционалният материал за такива структури е поли-етилен ди-окситиофен спрегнат с полистирен-сулфонат (PEDOT-PSS) за подобряване на проводимостта и разтворимостта [3,6]. Отложен върху контактната повърхност от проводим металоксиден слой, освен основното си предназначение да отведе генерираните носители, той подобрява омекреемостта и по този начин улеснява последващото отлагане на перовскитния слой. В същото време обаче, вследствие активната сулфонова група в съ-полимера този материал оказва силно корозионно въздействие върху металоокисния долен контакт, а също така и върху самия перовскитен слой и това води до необратимо влошаване на свойствата на прибора във времето [7]. Предложени са различни неорганични материали, като графенов оксид [8] или редуциран графенов оксид [9], NiOx [10] и други [11] с различен успех.

Разработени са и други спрегнати полимерни материали като поли(2,5-(2-октилдодецил)-3,6-дикетопиролопирол-алт-5,5-(2',5'-ди(тиен-2-ил) тиено(тиено 3,2 би)тиофен) - DPP-DTT[12], PCDTBT [12], PCP-DTBT [12], P3HT [13]. Тези материали се използват като водни емулсии, в които диспергираните полимерни частици, в случая за PEDOT-PSS, са с големина от няколко десетки нанометра [14] и при съхранение коагулират, което затруднява формирането на хомогенни филми. Освен това отделителната работа на този комплекс PEDOT – PSS (4.9–5.2 eV) зависи силно от концентрацията на киселинния компонент (PSS) [15] и е възможно да се окаже твърде далеч от валентната зона на перовскита (която за метиламониевият оловен йодид е 5.43 eV) за формиране омичен контакт и впоследствие ефективна екстракция на носителите [10,12,13,16]. Поради това е целесъобразно разработването на нови съединения с дефинирани електро-физични параметри, позволяващи ниско-температурни подходи за отлагане на тънки слоеве. Оказва се, че съединения от типа на меламиновите производни показват подобни свойства и биха могли да бъдат използвани при планарни перовскитни слънчеви фотоелементи. Тези съединения са широко използвани като катализатори [17], в медицинската химия [18], в синтеза на полимери [19] и др. В приложната химия те са подходящи струк-

турни фрагменти с електрон-акцепторни свойства при дизайна на донор-акцепторни системи с желани оптоелектронни свойства.

## 2 Експериментални методи

Експерименталните прототипи на планарни перовскитни фотоелементи са със структура, като показаната на Фиг. 1. Върху стъклена подложка са нанесени прозрачни електроди от индиево-калаен оксид (ITO) в подходяща конфигурация за едновременно оформяне на група прибори с отделни изводи (пиксели).



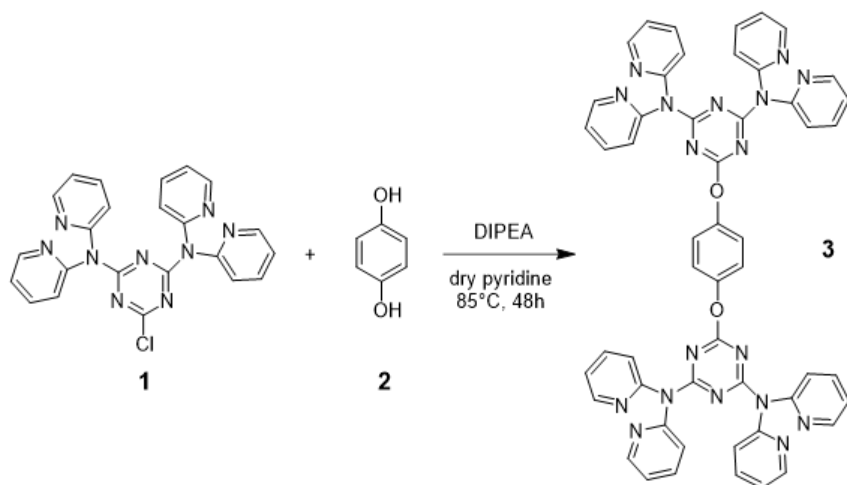
Фиг. 1: Схема на планарен перовскитен фотоелемент.

Върху тези подложки се отлагат чрез зол-гел технологии последователно тънки слоеве от прозрачен *p*-проводим материал, металорганичен перовскит (метил-амониев оловен йодид –  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) и проводник с електронна проводимост (обикновено фулереновото производно фенил – C<sub>61</sub> – бутирил метилат – PC<sub>61</sub>BM – Фиг. 1). Най-отгоре се изпаряват метални контакти от калций и алуминий и структурата се капсулова с епоксидна смола и заден защитен капак. Фотоелементите се изследват с автоматизирана установка за снемане на спектрални, товарни и волтамперни характеристики на тъмно и на светло, управлявана от специализиран софтуер. Обект на изследване в настоящата работа е съединението **6** (Фиг. 3), използвано като *p*-проводим материал. Слоевете от **6** са отлагани от наситен разтвор в хлорбензен при стайна температура в инертна атмосфера и впоследствие са сушени при 90°C два часа.

## 3 Резултати

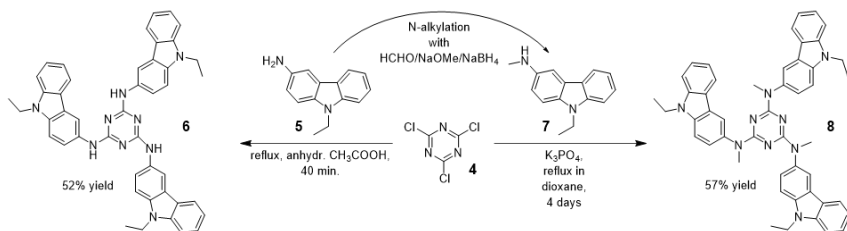
Стратегията за синтез на целевите съединения **3** (Фиг. 2) и **6** и **8** (Фиг. 3) включва избор на евтини изходни реагенти – хидрохинон **2**,

Максим Ганчев и др.

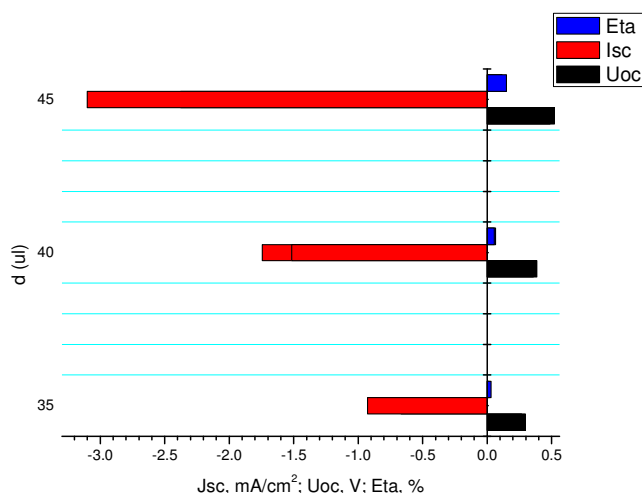


Фиг. 2: Получаване на съединение 3.

цианурхлорид 4 и 3-амино-9-етил-карбазол 5. Междинното съединение 1 е получено от 4 и 2,2'-дипиридиламин в съответствие с процедурата, описана в [20]. N-мометилираният междинен продукт 7 е получен от 5 при редукционно аминиране с формалдехид в присъствие на NaOMe/NaBH<sub>4</sub> [21]. Едностепенната реакция на 1 с хидрохинон 2 води до желания продукт 3 с добър добив (70% чист продукт след колонна хроматография). Тъй като 3 е слабо разтворим в повечето органични разтворители, рекристализация бе използвана като подходящ метод за пречистване. Реакцията на цианурхлорид 4 с 3-амино-9-етил-карбазол 5 в кипяща ледена оцетна киселина води до получаването на 6 като сиво-зелен прах, слабо разтворим дори в полярни органични разтворители при високи температури. След трикратна рекристализация на 6 в оцетна киселина, i-PrOH и EtOH се постига задоволително пречистване, но със занижен добив (52% чист 6 като бежов прах). Предварителните ЯМР изследвания на три-



Фиг. 3: Получаване на съединения 6 и 8.



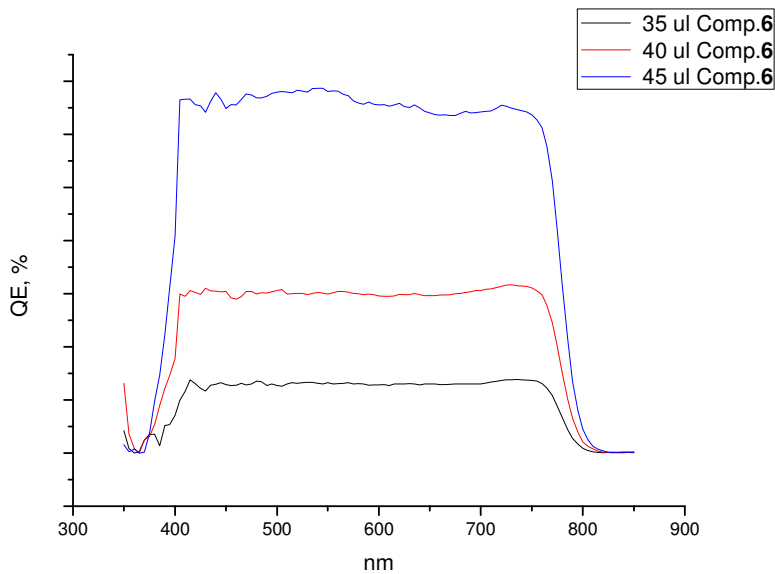
Фиг. 4: Влияние на количеството отложен материал от съединение **6** върху параметрите на слънчевите фотоелементи.

азините **6** и **8** показват, че притежават свойства на пропелери. Заместителите могат да ротираят по оста на връзката с основното ядро и това поражда интересни ефекти в свойствата им.

Реакцията на **4** с междинното съединение **7** е проведена в кипящ диоксан и присъствие на база  $K_3PO_4$  [22]. Целевият продукт **8** е получен в чист вид след колонна хроматография (бял прах, 57% добив). За разлика от **6** този N-метилян продукт е разтворим в някои органични разтворители (като ацетон, дихлорметан, хлороформ) при стайна температура.

На Фиг. 4 са показани електрическите параметри ток на късо съединение  $J_{sc}$  ( $mA \cdot cm^{-2}$ ), напрежение на отворена верига  $U_{oc}$  (V) и ефективност  $\eta$  (%), получени от товарните криви на перовскитни фотоелементи с различна дебелина на p-слоя, отложен с различни количества от съединението **6**. Вижда се, че с нарастване дебелината на слоя от **6**, токът на късо съединение нараства от  $0.9 mA \cdot cm^{-2}$  до  $3.1 mA \cdot cm^{-2}$ ; напрежението на отворена верига от около 300 mV до 520 mV; и съответно нараства и ефективността на преобразуване на светлинната енергия в електрическа.

Фигура 5 представя спектрите на квантовата ефективност на образците перовскитни фотоелементи с различна дебелина на слоя от съединение **6**, получени при отлагане с 35 μl, 40 μl и 45 μl от наситен разтвор на **6** в хлорбензен. Тези спектри показват адитивност на квантовата ефективност от дебелината на слоя от **6**. Този факт,



Фиг. 5: Влияние на количеството отложен материал (съединение 6) върху квантовата ефективност.

както и нарастването на  $J_{sc}$ ,  $U_{oc}$  и ефективността може да се тълкува като резултат от подобреното разделяне на носителите.

#### 4 Изводи

Проведен е успешен синтез на група химични съединения триазини с различни възможности за приложение. Съединението 6 от представения клас съединения може да бъде използвано за отлагане на тънки слоеве с *p*-тип проводимост в перовскитни фотоелементи. То формира слоеве с висока прозрачност, но ниската проводимост и вероятно недоброто разделяне на носителите ограничава ефективността. Необходимо е продължаване на изследванията за оптимизация на методите за отлагане и рекристализация и търсене на нови функционални заместители и активни групи за подобряване на проводимостта и ефективността на слънчевите фотоелементи.

#### Благодарности

Работата е осъществена с финансовото съдействие на Национален Фонд за Научни изследвания по Договор: T02-12/12.12.2014 г.

## **Литература**

- [1] Kim H-S, Lee C-R, Im J-H, Lee K-B, Moehl T, Marchioro A, Moon S-J, Humphry-Baker R, Yum J-H, Moser JE, Gratzel M and Park N-G 2012 *Sci. Rep.* 2 591.
- [2] Jacobsson T J, Correa-Baena J-P, Pazoki M, Saliba M, Schenk K, Gratzel M and Hagfeldt A, 2016 *Energy & Environ. Sci.* 9 1706.
- [3] J.Y. Jeng, Y.F. Chiang, M.H. Lee, S.R. Peng, T.F. Guo, P. Chen, T.C. Wen, *Adv. Mater.* 2013, 25, 3727.
- [4] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6050.
- [5] J. Burshka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeerudin, M. Gratzel, *Nature*, 2013, 499, 316.
- [6] K.G. Lim, S. Ahn, Y.-H. Kim, Y.B. Qi, T.-W. Lee, *Energy Environ. Sci.* 2016, 10.1039/c5ee03560k.
- [7] Yeo JS, Kang R, Lee S, Jeon YJ, Myoung N, Lee CL, Kim DY, Yun JM, Seo YH, Kim SS and Na SI, 2015 *Nano Energy* 12 96.
- [8] Z. Wu, S. Bai, J. Xiang, Z. Yuan, Y. Yang, W. Cui, X. Gao, Z. Liu, Y. Jin, B. Sun, *Nanoscale*, 2014, 6, 10505.
- [9] J.-S. Seo, R. Kang, S. Lee, Y.-J. Jeon, N. Myoung, C.-L. Lee, D.Y. Kim, J.-M. Yun, Y.-H. Seo, S.-S. Kim, S.-I. Na, *Nano Energy* 2015, 12, 96.
- [10] J.-Y. Jeng, K.-C. Chen, T.-Y. Chiang, P.-Y. Lin, T.-D. Tsai, Y.-C. Chang, T.-F. Guo, P. Chen, T.-C. Wen, Y.-J. Hsu, *Adv. Mater.* 2014, 26, 4107.
- [11] Jasieniak J, Seifert J, Mates JjoT and Heeger AJ 2012, *Adv. Funct. Mater.* 22 2594.
- [12] Q. Lin, A. Armin, R.C.R. Nagiri, P.L. Burn, P. Meredith, *Nat. Photonics*, 2015, 9, 106.
- [13] T. Krishnamoorthy, K. Kunwu, P.P. Boix, H. Li, T.M. Koh, W.L. Leong, S. Powar, A. Grimsdale, M. Gratzel, N. Matews, S.G. Mhaisalkar, *J. Mater. Chem. A: Mater. Energy Sustain.* 2014, 2, 6305.
- [14] D.H. Huh, M. Chae, W.J. Bae, W.H. Jo, T.-W. Lee, *Polymer* 2007, 48, 7236.
- [15] D.-H. Kim, K.-G. Lim, J.H. Park, T.-W. Lee, *Chem Sus Chem* 2012, 5, 2053.
- [16] K.-G. Lim, M.-R. Choi, J.H. Kim, D.H. Kim, G.H. Jung, Y. Park, J.-L. Lee, T.-W. Lee, *Chem Sus Chem* 2014, 7, 1125.
- [17] D.A. Safin, A. Pialat, I. Korobkov, M. Murugesu. Unprecedented Trinuclear AgI Complex with 2,4,6-Tris(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine as an Efficient Catalyst for the Aziridination of Olefins. *Chem. Eur. J.*, 2015, 21, 6144-6149.
- [18] B. Singh, H.R. Bhat, M.K. Kumawat, U.P. Singh. Structure guided discovery of 1,3,5-triazine–pyrazole conjugates as antibacterial and antibiofilm agent against pathogens causing human diseases with favorable metabolic fate. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2014, 24, 3321-3325.
- [19] P. Puthiaraj, K. Pitchumani. Palladium nanoparticles supported on triazine functionalised mesoporous covalent organic polymers as efficient catalysts for Mizoroki-Heck cross coupling reaction. *Green Chem.*, 2014, 16, 4223–4233.
- [20] J.L. Bolliger, T.K. Ronson, M. Ogawa and J.R. Nitschke. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 14545-14553.

*Максим Ганчев и др.*

- [21] H. Taneda, K. Inamoto and Y. Kondo, Chem. Comm. 50, 6523 (2014).
- [22] J.L. Bolliger, T.K. Ronson, M. Ogawa and J.R. Nitschke, J. Am. Chem. Soc. 136, 14545 (2014).