

## Ogniwa hybrydowe - iminy tiofenowe jako HTM

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono wybrane właściwości fizykochemiczne imin tiofenowych z wolną grupą  $-NH_2$ . Celem było określenie wpływu rodzaju podstawnika przy wiązaniu iminowym na właściwości termiczne, elektrochemiczne oraz optyczne. Przetestowano syntezowane związki jako materiały transportujące ładunki dodatnie w ogniwach perowskitowych o strukturze FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/perowskit/imina/Au. Stwierdzono korzystny wpływ obecności pochodnej morfolicy oraz metylbenzenu w strukturze imin na wydajność ogniw.

**Abstract.** This article presents selected physicochemical properties of the thiophene imines with a free  $-NH_2$  group. The study was focused on investigations of impact of substituent in imine bond structure on thermal, electrochemical and optical properties. The synthesized compounds tested as hole transporting materials in perovskite cells with the structure FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/perovskite/imine/Au. The advantageous effect of the presence of morpholine derivative and methylbenzene unit in imines on cells efficiency was found. (**Selected physicochemical properties of the thiophene imines with a free  $-NH_2$  group**)

**Słowa kluczowe:** Iminy, tiofen, elektrochemia, perowskitowe ogniwa słoneczne.

**Keywords:** Imines, thiophene, electrochemistry, perovskite solar cells.

### Wstęp

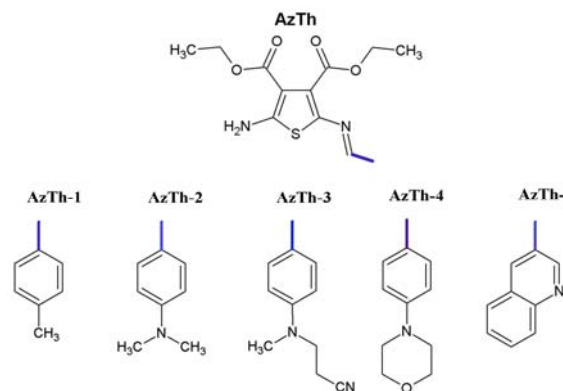
W ostatnich dziesięcioleciach obserwuje się wzrost zainteresowania materiałami organicznymi jak również rozwijaniem materiałów nieorganicznych o unikalnych właściwościach i możliwościach zastosowania w elektronice organicznej. Badania naukowe skupiają się na poszukiwaniu stabilnych, tanich i przetwarzalnych materiałów wśród których możemy wymienić związki z wiązaniami  $-CH=N-$  [1-11]. Iminy otrzymuje się w łagodnych warunkach reakcji kondensacji, gdzie głównym produktem ubocznym jest woda, a produkt końcowy nie wymaga skomplikowanego procesu oczyszczania [4-7,9,12]. Odpowiedni dobór związków aminowych i aldehydowych/ketonowych pozwala na ich szeroką modyfikację strukturalną. Obecność wiązania iminowego daje możliwość protonowania oraz kompleksowania, a tym samym na wpływ procesu rekombinacji dziura-elektron. W przypadku zastosowań optoelektronicznych otrzymanie odpowiednio jakościowych warstw jest cenną własnością, którą posiadają iminy o właściwościach szkielet molekularnych [13]. Szczególną uwagę poświęca się iminom ze strukturą tiofenu, które wykazują niski potencjał utleniania, dobrą przewodność elektryczną oraz stabilność termiczną i chemiczną [4-6,8,9,14]. Posiadanie powyższych właściwości pozwoliło na wykorzystanie imin jako filtrów słonecznych, barwników, samodzielnych warstw aktywnych czy też ich komponentów w przyrządach optoelektronicznych [4-6,7,8-10,14-17]. W naszej grupie badawczej otrzymano iminy tiofenowe z wolną grupą aminową, które badano pod kątem zastosowania w organicznej elektronice oraz testowano jako elementy perowskitowych ogniw słonecznych [18]. Określono ich właściwości termiczne, elektrochemiczne i optyczne oraz możliwości tworzenia wiązań wodorowych. Finalnie otrzymane związki zaimplementowano w ogniwach perowskitowych jako materiały przewodzące ładunki dodatnie.

### Budowa oraz stabilność termiczna

Iminy tiofenowe otrzymano w reakcji kondensacji estru dietylowego kwasu diamino-tiofeno-3,4-dikarboksylowego z aldehydami otrzymując struktury niesymetryczne z wolną grupą aminową [18] (rys. 1).

Budowę strukturalną potwierdzono za pomocą spektroskopii <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR oraz FTIR. Ponadto, wykonano analizę elementarną otrzymując zgodność

między obliczonymi a otrzymanymi wartościami procentowej zawartości C, H i N, tym samym ustalono czystość otrzymanych związków. Wykorzystując spektroskopię <sup>1</sup>H NMR stwierdzono obecność międzycząsteczkowych wiązań wodorowych obserwując przesunięcie sygnału grupy aminowej w stronę większych wartości przesunięć chemicznych wraz z wzrostem stężenia badanej molekuly. Na podstawie zoptymalizowanych geometrii (z wykorzystaniem teorii funkcjonałów gęstości (DFT)) stwierdzono także możliwość występowania międzycząsteczkowych wiązań wodorowych.



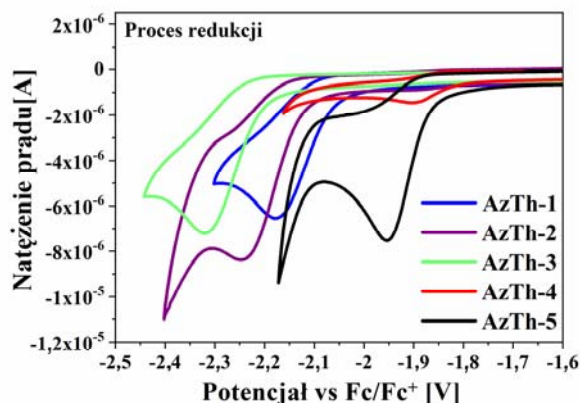
Rys. 1. Budowa chemiczna otrzymanych imin

Stabilność termiczną określono za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA) wyznaczając temperaturę 5% ubytku masy ( $T_5$ ) w zakresie 233 – 265 °C jako temperaturę początku rozkładu termicznego. Niższe  $T_5$  zaobserwowano dla imin zawierających grupy metylowe (AzTh-1 i AzTh-2). Otrzymane związki spełniają wymagania stawiane materiałom dedykowanym dla zastosowań w przyrządach elektronicznych wykazując wysoką temperaturę początku rozkładu termicznego.

### Analiza elektrochemiczna

Badania voltamperometrii cyklicznej (CV) w roztworze dichlorometanu w obecności elektrolitu 0,1M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> wykazały, że zsyntezowane azometiny były aktywne elektrochemicznie (rys. 2). Zarejestrowano nieodwracalny proces redukcji dla imin AzTh-1 i AzTh-3 i quasi-odwracalny

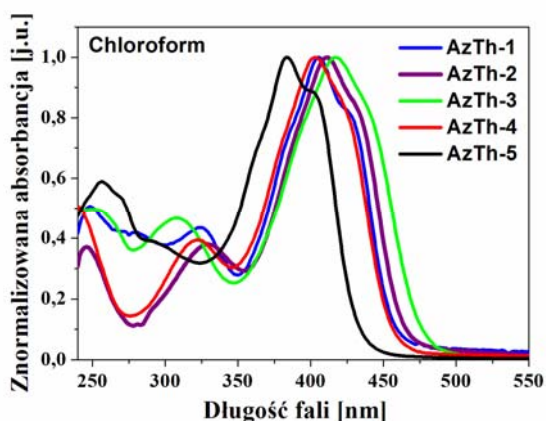
dla pozostałych związków. W przypadku procesu utleniania nieodwracalny proces zarejestrowano dla imin AzTh-1 i AzTh-5, quasi-odwracalny dla AzTh-2 i AzTh-4, a proces odwracalny dla AzTh-3. Na podstawie otrzymanych woltamogramów CV obliczono potencjał jonizacji (IP) oraz powinowactwo elektronowe (EA), które można skorelować z energiami poziomów HOMO i LUMO. Powinowactwo elektronowe otrzymano w zakresie -2,92 – -3,28 eV z najwyższą wartością dla iminy z podstawnikiem N-fenilo(2-cyanoetylo)metyloaminowym (AzTh-3), a potencjał jonizacji w zakresie -5,15 – -5,49 eV z najniższą wartością dla iminy z jedną grupą metylową (AzTh-1). Obliczono wartość przerwy energetycznej ( $E_g$ ), która mieściła się w przedziale od 1,81 do 2,44 eV z najniższą  $E_g$  dla AzTh-4 (podstawnik z pochodną morfolinę).



Rys. 2. Woltamogramy CV procesu redukcji otrzymanych azometin (Pt;  $v = 0,1$  V/s;  $0,1$  M  $Bu_4NPF_6$  w  $CH_2Cl_2$ )

### Właściwości absorpcyjne i emisyjne

Badania właściwości absorpcyjnych i emisyjnych wykonano w dwóch rozpuszczalnikach – chloroformie i N-metylo-2-pirolidynie (NMP) oraz w ciele stałym w postaci cienkich warstw na podłożu szklanym. Widma absorpcji zarejestrowane w roztworze chloroformu przedstawiono na rysunku 3. Na widmach UV-Vis wyraźnie dominuje pasmo absorpcji z maksimum ( $\lambda_{maks}$ ) w przedziale 383 – 426 nm związane z przejściem  $S_0 \rightarrow S_1$  [9,18]. Pasma absorpcji w zakresie 241 – 295 nm można przypisać przejściom  $\pi \rightarrow \pi^*$  w pierścieniu aromatycznym. Przesunięcie hipsochromowe w roztworze NMP względem roztworu chloroformu zaobserwowano dla iminy AzTh-1. Natomiast dla imin AzTh-2, AzTh-4 i AzTh-5 stwierdzono niewielkie przesunięcie batochromowe. W przypadku cienkich warstw w stosunku do roztworów obserwowano również przesunięcie batochromowe pasm absorpcji, co wskazuje na zwiększenie stopnia koniugacji w warstwie.



Rys.3. Widmo absorpcji w roztworze chloroformu ( $c = 10^{-5}$  M)

Iminy wykazywały słabą emisję w badanych mediach z wydajnością kwantową poniżej 1%, również w postaci cienkiej warstwy. Położenie maksimum pasm emisji ( $\lambda_{em}$ ) zmieniło się wraz z różną długością fali wzbudzenia ( $\lambda_{wzb}$ ) co związane jest z emisją pochodzącą ze wzbudzonego stanu singletowego  $S_2$ .

### Perowskitowe ogniwa słoneczne

Biorąc pod uwagę odpowiednie położenie poziomów HOMO i LUMO badanych imin zastosowano je jako związki transportujące ładunki dodatnie w ogniwach perowskitowych. Obliczony potencjał jonizacji imin był zbliżony do poziomu pasma walencyjnego perowskitu  $MAPbI_3$  (-5,43 eV). Z zarejestrowanych charakterystyk prądowo-napięciowych przygotowanych ogniw FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/perowskit/imina/Au oraz FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/perowskit/Au wyznaczono parametry fotowoltaiczne:  $J_{sc}$  – gęstość prądu zwarcia,  $V_{oc}$  – napięcie obwodu otwartego, FF – współczynnik wypełnienia i PCE – sprawność konwersji, które zebrano w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości fotowoltaiczne perowskitowych ogniw słonecznych

Ogniwo	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [mV]	FF [-]	PCE [%]
FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perowskit/Au	1,45	431	0,25	0,17
FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perowskit/AzTh-1/Au	8,89	460	0,29	1,25
FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perowskit/AzTh-2/Au	4,37	548	0,29	0,74
FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perowskit/AzTh-3/Au	3,63	444	0,30	0,50
FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perowskit/AzTh-4/Au	8,20	579	0,32	1,59
FTO/b-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perowskit/AzTh-5/Au	2,89	750	0,39	0,89

Otrzymano wyższe wartości PCE ogniw zawierających iminy w stosunku do ogniwa referencyjnego, czyli bez HTM. Najwyższą sprawność odnotowano dla ogniwa z AzTh-4 oraz z AzTh-1, czyli odpowiednio z iminą z pochodną morfolinę oraz z metylobenzenem. W badaniach AFM wykazano, iż obecność dodatkowej warstwy, czyli HTM, pozwala na zmniejszenie chropowatości powierzchni, a tym samym na zwiększenie kontaktu międzyfazowego dla układu perowskit/HTM/elektroda, co przekłada się na wyższe wartości FF.

### Podsumowanie

Otrzymano oraz zbadano zależności pomiędzy budową chemiczną a wybranymi właściwościami kluczowymi dla zastosowań w elektronice organicznej pięciu imin tiofenowych z wolną grupą aminową, które charakteryzowały się dobrą rozpuszczalnością, wysoką stabilnością termiczną i aktywnością elektrochemiczną. Odpowiednie położenie poziomów energetycznych pozwoliło na ich implementację w ogniwach perowskitowych jako warstwy HTM. Otrzymane wyniki sugerują, iż prezentowane iminy można uznać za interesujący materiał do dalszej modyfikacji.

**Autorzy:** dr inż. Sonia Kotowicz, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice, E-mail: [sonia.kotowicz@us.edu.pl](mailto:sonia.kotowicz@us.edu.pl); mgr inż. Agnieszka K. Pająk, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice, E-mail: [agpajak@us.edu.pl](mailto:agpajak@us.edu.pl), Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego PAN, ul. W. Reymonta 25, 30-059 Kraków; dr inż. Mateusz Korzec, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice, E-mail: [mateusz.korzec@us.edu.pl](mailto:mateusz.korzec@us.edu.pl); prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice, E-mail: [ewa.schab-balcerzak@us.edu.pl](mailto:ewa.schab-balcerzak@us.edu.pl); Centrum

#### LITERATURA

- [1] Azrain M. M., Mansor M. R., Fadzullah S. H. S. M., Omar G., Sivakumar D., Lim L. M., Nordin M. N. A., Analysis of mechanisms responsible for the formation of dark spots in organic light emitting diodes (OLEDs): A review, *Synth. Met.*, 235 (2018), 160-175
- [2] De Jong F., Daniels M., Vega-Castillo L., Kennes K., Martín C., De Miguel G., Van der Auweraer M., 10-Dihydrobenzo[a]indolo[2,3-c]carbazoles as Novel OLED Emitters, *J. Phys. Chem B*, 123 (2019), 1400-1411
- [3] Pluczyk S., Kuznik W., Lapkowski M., Reghu R. R., Grazulevicius V., The effect of the linking topology on the electrochemical and spectroelectrochemical properties of carbazolyl substituted perylenebisimides, *Electrochim. Acta*, 135 (2014) 487-494
- [4] Barik S., Bletzacker T., Skene W. G.,  $\pi$ -Conjugated fluorescent azomethine copolymers: opto-electronic, halochromic, and doping properties, *Macromolecules*, 45 (2012) 1165-1173
- [5] Bolduc A., Mallet C., Skene W. G., Survey of recent advances of in the field of  $\pi$ -conjugated heterocyclic azomethines as materials with tuneable properties, *Sci. China Chem.*, 56 (2013) 3-23
- [6] Kotowicz S., Siwy M., Golba S., Malecki J. G., Janeczek H., Smolarek K., Schab-Balcerzak E., Spectroscopic, electrochemical, thermal properties and electroluminescence ability of new symmetric azomethines with thiophene core, *J. Lumin.*, 192 (2017) 452-462
- [7] Kakekochi V., Kumar U., Chandrasekharan K., An investigation on photophysical and third-order nonlinear optical properties of novel thermally-stable thiophene-imidazo [2, 1-b][1, 3, 4] thiadiazole based azomethines, *Dyes Pigm.*, 167 (2019) 216-224
- [8] Bishop S., Tremblay M. H., Gellé A., Skene W. G., Understanding Color Tuning and Reversible Oxidation of Conjugated Azomethines, *J. Phys. Chem. A*, 123 (2019) 2687-2693
- [9] Gnida P., Pająk A., Kotowicz S., Malecki J. G., Siwy M., Janeczek H., Maćkowski S., Schab-Balcerzak E., Symmetrical and unsymmetrical azomethines with thiophene core: structure-properties investigations, *J. Mater. Sci.*, 54 (2019) 13491-13508
- [10] Tokarova Z., Maxianova P., Vary T., Nadazdy V., Vegh D., Tokar K., Thiophene-centered azomethines: Structure, photophysical and electronic properties, *J. Mol. Struct.*, 1204 (2020) 127492
- [11] Shahab S., Sheikhi M., Filippovich L., Ihnatovich Z., Koroleva E., Drachilovskaya M., Atroshko M., Pazniak A., Spectroscopic (FT-IR, excited states, UV/Vis, polarization) properties, synthesis and quantum chemical studies of new azomethine derivatives, *Dyes Pigm.*, 170 (2019) 107647
- [12] Ohtani S., Gon M., Tanaka K., Chujo Y., Construction of the Luminescent Donor-Acceptor Conjugated Systems Based on Boron-Fused Azomethine Acceptor, *Macromolecules*, 52 (2019) 3387-3393
- [13] Wesley J. A., Murugavel K., Neelakantan M.A., Review on Schiff bases and their metal complexes as organic photovoltaic materials, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 36 (2014) 220-227
- [14] Temizkan K., Kaya I., Synthesis of soluble poly(azomethine)s containing thiophene and their fluorescence quantum yields, *Polym Bull.*, (2019) 1-17
- [15] Sęk D., Lapkowski M., Dudek H., Karoń K., Janeczek H., Jarząbek B., *Synth. Met.*, 162 (2012) 1046-1051
- [16] Iwan A., Schab – Balcerzak E., Grucela-Zajac M., Skorka L., Structural characterization, absorption and photoluminescence study of symmetrical azomethines with long aliphatic chains, *J. Mol. Struct.*, 1058 (2014) 130-135
- [17] Halder S., Das M., Ghosh K., Dey A., Show B.B., Ray P.P., Roy P., Development of a new Schiff-base semiconducting material for thin film active device and analysis of its charge transport mechanism, *J. Mol. Struct.*, 51 (2016) 9394-9403
- [18] Pająk A. K., Gnida P., Kotowicz S., Malecki J. G., Libera M., Bednarczyk K., Schab-Balcerzak E., New Thiophene Imines Acting as Hole Transporting Materials In Photovoltaic Devices, *Energy Fuels*, 34 (2020) 10160-10169