

Pochodne 9,9'-bifluorenylidenu dla zastosowań w ogniwach perowskitowych

Streszczenie. W pracy przedstawiono dwie pochodne 9,9'-bifluorenylidenu, różniące się długością łańcucha alkoksylowego, które zastosowano jako związki transportujące ładunki dodatnie (HTM) w perowskitowych ogniwach fotowoltaicznych o budowie FTO/b-TiO₂/m-TiO₂/perowskit/HTM/Au. Dodatkowo przygotowano ogniwa referencyjne bez HTM i zawierające jako HTM spiro-MeOTAD (C₈₁H₆₈N₄O₈). Najwyższą sprawność (7,33%), wyższą niż ogniwa referencyjne (4,40%), uzyskano dla związku z grupami etoksyowymi.

Abstract The article presents two 9,9'-bifluorenylidene derivatives differing in the length of the alkoxy chain, which were applied as hole transporting materials (HTM) in perovskite solar cells with structure FTO/b-TiO₂/m-TiO₂/perovskite/HTM/Au. Additionally, the reference cells without HTM and based on spiro-MeOTAD (C₈₁H₆₈N₄O₈) as HTM were also prepared. The highest efficiency (7.33%), being higher compare to the reference cell (4.40%), was reached for compound with ethoxyl groups. **(9,9'-bifluorenylidene derivatives for applications in perovskite cells).**

Słowa kluczowe: perowskit, perowskitowe ogniwa słoneczne, materiały transportujące dziury, pochodne 9,9'-bifluorenylidenu.

Keywords: perovskite, perovskite solar cells, holes transporting materials, 9,9'-bifluorenylidene derivatives.

Wstęp

Na przestrzeni ostatnich dwóch dekad można zaobserwować znaczący rozwój koncepcji pozyskiwania energii elektrycznej z energii słonecznej [1-4]. Aktualnym tematem badań w zakresie fotowoltaiki są ogniwa perowskitowe (z ang. perovskite solar cells - PSCs). Są to ogniwa najnowszej technologii, dla których odnotowano bardzo szybki wzrost sprawności (PCE) z 3,8% w 2009 do 25,2% w 2020 roku, co może wskazywać, iż tego typu ogniwa znajdują zastosowania komercyjne [5-7]. Istotnymi elementami ogniw perowskitowych są materiały transportujące ładunki dodatnie (z ang. hole transporting materials - HTMs). Związki pełniące funkcję HTM w PSCs powinny charakteryzować się: (i) odpowiednim poziomem HOMO (czyli najwyższym obsadzonym orbitalem molekularnym z ang. Highest Occupied Molecular Orbital, co pozwala na dopasowanie do energii pasma walencyjnego materiału perowskitowego), (ii) wysoką ruchliwością dziur, (iii) absorpcją światła w szerokim zakresie spektralnym, (iv) stabilnością fotochemiczną oraz (v) dobrą zdolnością do tworzenia warstw [5, 6].

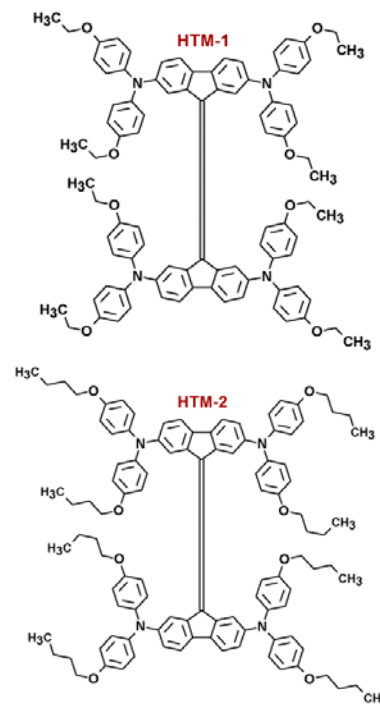
Ogniwa perowskitowe są układem hybrydowym, połączeniem struktury organicznej z nieorganiczną [8-10]. Perowskit można przedstawić za pomocą ogólnego wzoru ABX₃, gdzie A oznacza organiczny jon (najczęściej jest to jon metyloamoniowy – [CH₃NH₃]⁺), B oznacza jon Pb²⁺, Sn²⁺ lub Cd²⁺, a X to jon halogenowy I⁻, Br⁻ lub Cl⁻ [8, 11, 12]. Perowskit charakteryzuje się szeroką absorpcją światła widzialnego i bliskiej podczerwieni, niską energią wiązania ekscytonu (~2 meV) oraz bezpośrednią przerwą pasmową. Dodatkowo materiały perowskitowe wykazują: (i) długi czas życia nośników (~270 ns), co generuje długość drogi dyfuzji na poziomie ~1 μm w cienkich warstwach i do ~175 μm w monokryształach, zapewniając tym samym bezproblemowy transport nośników ładunku przez absorber (perowskit) o grubości 300 nm (brak efektu rekombinacji), (ii) wysoką stałą dielektryczną (~18–70) oraz (iii) wysoką ruchliwość nośnika ładunku (do ~2320 cm² V⁻¹ s⁻¹), co czyni je idealnymi materiałami dla fotowoltaiki [8, 13].

Synteza i właściwości termiczne

Zaprojektowano i otrzymano związki zawierające rdzeń 9,9'-bifluorenylidenu (HTM-1 i HTM-2) w wyniku reakcji Buchwalda-Hartwiga (rys. 1.), które opisano w pracy [14].

Właściwości termiczne otrzymanych pochodnych 9,9'-bifluorenylidenu określono przy pomocy analizy

termogravimetrycznej (TGA) i różnicowej kalymetrii skaningowej (DSC). Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 1.



Rys. 1. Struktury chemiczne syntezowanych związków [14]

Tabela 1. Właściwości termiczne otrzymanych związków

Związek	TGA			DSC		
	T _{5%} [°C]	T _{10%} [°C]	T _{max} [°C]	T _m ^a [°C]	T _g ^b [°C]	T _c ^b [°C]
HTM-1	401	428	445; 691	288	132	212
HTM-2	388	414	435; 709	95	89	–

^a I cykl ogrzewania, ^b II cykl ogrzewania, T_{max} – temperatura maksymalnej szybkości rozkładu wyznaczona z krzywej różniczkowej (DTG).

Badane związki charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną. Badania DSC wykazały, że

otrzymane związki są szklami molekularnymi z wysokimi temperaturami zeszklenia (T_g). Obserwowano wpływ budowy podstawników alkoksylowych zarówno na stabilność termiczną jak i na temperatury przejść fazowych oraz T_g . Wprowadzenie grup etoksylowych (**HTM-1**) skutkowało podwyższeniem temperatury 5% ubytku masy ($T_{5\%}$), temperatury topnienia (T_m) oraz T_g w porównaniu do **HTM-2**.

Właściwości elektrochemiczne

Badania elektrochemiczne przeprowadzone za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV) (0,1M Bu_4NPF_6 , dichlorometan) wykazały dwustopniową odwracalną redukcję oraz wielostopniowy proces utleniania obu związków. Wyznaczone energie granicznych orbitali molekularnych HOMO i LUMO wynosiły -5,13 i -3,66 eV oraz -5,00 i -3,21 eV, odpowiednio dla **HTM-1** i dla **HTM-2**. Należy zwrócić uwagę, że energia HOMO pochodnych 9,9'-bifluorenylidenu znajdowała się powyżej pasma walencyjnego perowskitu $CH_3NH_3PbI_3$ (-5,43 eV), co może wskazywać na sprawniejszy transport dziur przez urządzenie w trakcie pracy ogniwa [15].

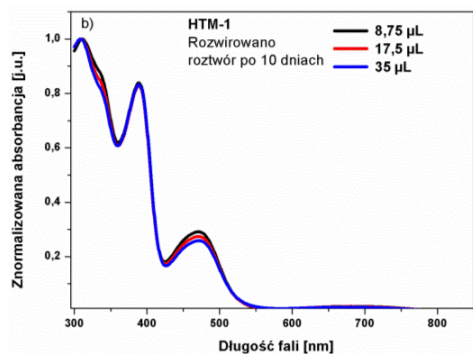
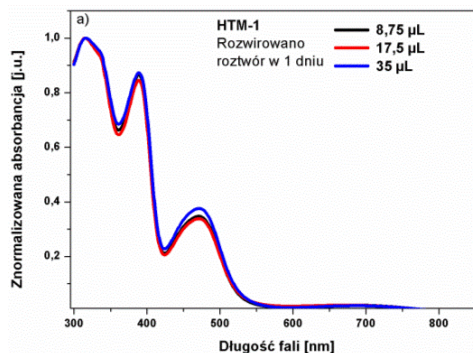
Domieszkowanie Li^+

Przygotowano warstwy pochodnych 9,9'-bifluorenylidenu domieszkowane Li-TFSI w ilości 8,75; 17,5 i 35 μL . Zarejestrowano ich widma UV-vis w 1 dniu i po 10 dniach (rys. 2. i rys. 3.).

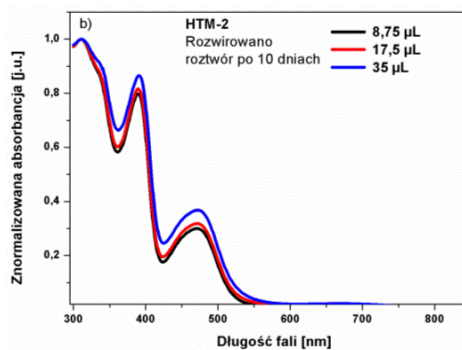
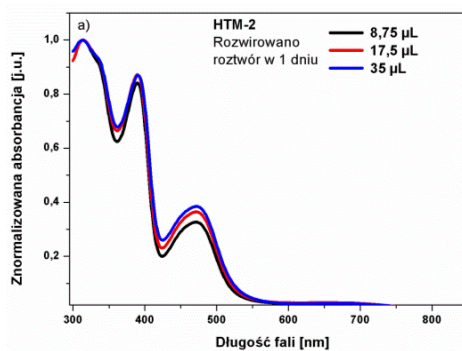
Nie zauważono znacznego wpływu domieszek Li-TFSI na zakres absorpcji. Ponadto **HTM-1** i **HTM-2** wykazywały zbliżone właściwości UV-vis.

Badania fotowoltaiczne

Pochodne 9,9'-bifluorenylidenu przetestowano w ogniwach perowskitowych jako materiały typu HTM. Przygotowano ogniwa o konstrukcji FTO/b-TiO₂/m-TiO₂/perowskit/Au i FTO/b-TiO₂/m-TiO₂/perowskit/HTM/Au. Jako katodę (elektrodę zbierającą elektrony) zastosowano FTO, a jako anodę (elektrodę zbierającą dziury) złoto (Au) (rys. 4.). Warstwę krystalicznego perowskitu przygotowano metodą dwustopniową.

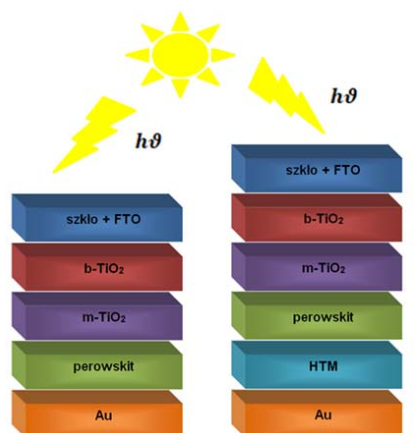


Rys. 2. Widma absorpcyjne UV-vis dla warstwy **HTM-1** z dodatkiem Li^+

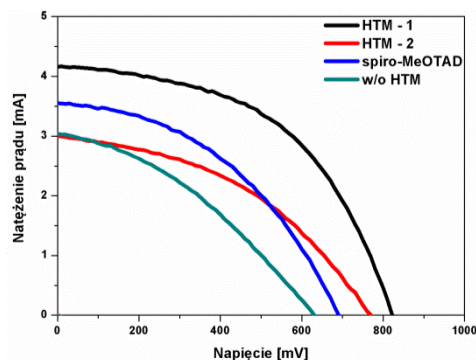


Rys. 3. Widma absorpcyjne UV-vis dla warstwy **HTM-2** z dodatkiem Li^+

Pomiary wykonano w warunkach standardowych (25°C, 1000 W/m², AM1.5). Zarejestrowane charakterystyki prądowo-napięciowe ($I-V$) przedstawiono na rysunku 5., natomiast wyznaczone parametry fotowoltaiczne wykonanych ogniw zebrano w tabeli 2.



Rys. 4. Schematy przygotowanych ogniw PSCs



Rys. 5. Charakterystyki prądowo-napięciowe ($I-V$) badanych ogniw

Zbadano również wpływ domieszkowania litem HTMs. Li-TFSI jest niezbędny do generowania niskich rezystancji szeregowych i do ułatwienia generowania fotoprądów. PSC oparte na spiro-MeOTAD bez domieszki Li⁺ wykazywało niższą wartość PCE w porównaniu do ogniwa bez HTM

(tab. 2.). Niska sprawność wynikała z niskiej wartości napięcia obwodu otwartego (V_{oc}), co mogło być konsekwencją niepełnego pokrycia perowskitu spiro-MeOTAD.

Tabela 2. Właściwości fotowoltaiczne przygotowanych ogniw PSCs

Struktura ogniwa	$V_{Li-TFSI}$ [μL]	J_{sc} [mA]	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [mV]	FF [-]	PCE [%]
FTO/b-TiO ₂ /m-TiO ₂ /perowskit/Au	–	3,042	12,168	631,321	0,36	2,90
FTO/b-TiO ₂ /m-TiO ₂ /perowskit/spiro-MeOTAD/Au	0,00	3,390	13,560	481,605	0,35	2,40
FTO/b-TiO ₂ /m-TiO ₂ /perowskit/spiro-MeOTAD/Au	17,50	3,556	14,224	691,354	0,43	4,40
FTO/b-TiO ₂ /m-TiO ₂ /perowskit/HTM-1/Au	0,00	3,939	15,756	752,357	0,36	4,53
FTO/b-TiO ₂ /m-TiO ₂ /perowskit/HTM-1/Au	8,75	3,795	15,180	712,762	0,39	4,50
FTO/b-TiO ₂ /m-TiO ₂ /perowskit/HTM-1/Au	17,50	4,166	16,664	822,992	0,51	7,33
FTO/b-TiO ₂ /m-TiO ₂ /perowskit/HTM-1/Au	35,00	3,327	13,308	775,648	0,59	6,40
FTO/b-TiO ₂ /m-TiO ₂ /perowskit/HTM-2/Au	8,75	3,003	12,012	666,460	0,31	2,63
FTO/b-TiO ₂ /m-TiO ₂ /perowskit/HTM-2/Au	17,50	3,006	12,024	768,831	0,42	4,13
FTO/b-TiO ₂ /m-TiO ₂ /perowskit/HTM-2/Au	35,00	2,700	10,800	627,632	0,48	3,40

$V_{Li-TFSI}$ - dodana objętość roztworu Li-TFSI; J_{sc} – prąd zwarcia; V_{oc} – napięcie obwodu otwartego; FF – współczynnik wypełnienia; PCE – sprawność ogniwa fotowoltaicznego; – bez HTMu.

Podsumowanie

Analizując wpływ budowy łańcucha alkoksylowego na właściwości pochodnych 9,9'-bifluorenylidenu można stwierdzić, że obecność grup etoksylowych (HTM-1) podwyższała właściwości termiczne oraz wpływała na obniżenie energii HOMO (o ok. 0,13 eV) i LUMO (o ok. 0,45 eV) w stosunku do HTM-2 (związek o dłuższym łańcuchu alkoksylowym). Wyniki badania wpływu dodanej ilości jonów litu, wskazują, że optymalna ilość to 17,5 μL Li-TFSI. Biorąc pod uwagę parametry fotowoltaiczne ogniw zawierających badane związki, należy podkreślić ponad 60% wzrost PCE w przypadku zastosowania pochodnej z grupami etoksylowymi w stosunku do ogniwa, w którym jako HTM zastosowano komercyjny spiro-MeOTAD. Podsumowując, można stwierdzić, że pochodna 9,9'-bifluorenylidenu z grupami etoksylowymi jest obiecującym związkiem HTM.

Podziękowania

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki, na podstawie decyzji nr 2018/31/B/ST8/03294.

Autorzy: mgr inż. Agnieszka Katarzyna Pająk, Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice, E-mail: agpajak@us.edu.pl; dr hab. Marek Lipiński, prof. PAN, Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, E-mail: m.lipinski@imim.pl; prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak, Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze, E-mail: ewa.schab-balcerzak@us.edu.pl.

LITERATURA

- Devabhaktuni V., Alam M., Depuru S. S. S. R., Green II R. C., Nims D., Near, C., Solar energy: Trends and enabling technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 19, (2013), 555-564
- Romański L., Odnawialne źródła energii, *Oficyna Wydawnicza ATUT-Wrocławskie Wydawnictwo Oświatowe*, (2013), 39-46

- Lewandowski W. M., Proekologiczne odnawialne źródła energii, *Wydawnictwa Naukowo-Techniczne* (2012), 304-321
- Goetzberger A., Hebling C., Schock H. W., Photovoltaic materials, history, status and outlook, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 40(1), (2003), 1-46
- Aydin E., De Bastiani M., De Wolf S., Defect and contact passivation for perovskite solar cells, *Adv. Mater.*, 31(25), (2019), 1900428
- Zhao X., Wang M., Organic hole-transporting materials for efficient perovskite solar cells, *Mater. Today Energy*, 7, (2018), 208-220
- Nath B., Pradhan B., Panda S. K., Optical tunability of lead free double perovskite Cs₂AgInCl₆ via composition variation, *New J Chem*, 44(43), (2020), 18656-18661
- Bakr Z. H., Wali Q., Fakharuddin A., Schmidt-Mende L., Brown T. M., Jose R., Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells, *Nano Energy*, 34, (2017), 271-305
- Burschka J., Pellet N., Moon S. J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M. K., Grätzel M., Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*, 499(7458), (2013), 316-319
- Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka, T., Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 131(17), (2009), 6050-6051
- Green M. A., Ho-Baillie A., Snath H. J., The emergence of perovskite solar cells, *Nat. Photonics*, 8(7), (2014), 506-514
- Fan J., Jia B., Gu, M., Perovskite-based low-cost and high-efficiency hybrid halide solar cells, *Photonics Res.*, 2(5), (2014), 111-120
- Samiee M., Konduri S., Ganapathy B., Kottokaran R., Abbas H. A., Kitahara A., Dalal, V., Defect density and dielectric constant in perovskite solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, 105(15), (2014), 153502
- Kula S., Pająk A., Szlapa-Kula A., Mieszczanin A., Gnida P., Lipiński M., Schab-Balcerzak E., 9, 9'-Bifluorenylidene derivatives as novel hole-transporting materials for potential photovoltaic applications, *Dyes Pigment.*, 174, (2020), 108031
- Yang X., Wang H., Cai B., Yu Z., Sun L., Progress in hole-transporting materials for perovskite solar cells, *J. Energy Chem.*, 27(3), (2018), 650-672