



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2022 00456**

(22) Data de depozit: **28/07/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2024 BOPI nr. 1/2024

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
- DEZVOLTARE PENTRU FIZICĂ ȘI
INGINERIE NUCLEARĂ "HORIA
HULUBEI" (IFIN-HH), STR.REACTORULUI,
NR.30, MĂGURELE, IF, RO;**
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR-INCDFM
BUCUREȘTI, STR.ATOMIȘTILOR NR.405A,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **FLOREA MIHAELA,
CALEA 13 SEPTEMBRIE NR. 226, BL. V54,
SC. 1, ET. 2, AP. 2, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MIREA ANCA GABRIELA, STR.LALELEI
NR.47, COMUNA SLOBOZIA MOARA, DB,
RO;**
• **DERBALI SARAH, STR.ATOMIȘTILOR
NR.409, AP.M15, MĂGURELE, IF, RO;**
• **NEMNES GEORGE ALEXANDRU,
STR.GRIGORE MOISIL NR.4, BL.6, SC.3,
AP.100, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PINTILIE IOANA, STR. ALUNIȘ NR. 10,
MĂGURELE, IF, RO**

(54) **PROCEDEE DE PREPARARE A PEROVSKITILOR HIBRIZI
ORGANICI- ANORGANICI 2D PE BAZĂ DE AMINE
ALIFATICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la două procedee de preparare a perovskitilor hibridi, organici - anorganici 2D, pe bază de amine alifatică, pentru aplicații multiple în lasere, foto-detectori sau dispozitive fotovoltaice. Procedeele de preparare conform invenției constau în prepararea perovskitilor hibridi 2D cu formula A_2PbX_4 cu diverse compoziții, în care cationul A poate proveni de la o amină alifatică A = C4 - C6 sau un amestec de amine

alifatică A = C1 - C6 și A' = C1 - C2 în diferite proporții, $(A_xA'_{1-x})_2PbX_4$, iar anionul X poate fi I, Br sau Cl, conținutul de halogenuri putând fi variat pentru a optimiza banda interzisă a materialului în funcție de utilizarea preconizată.

Revendicări: 2



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 00456
Data depozit	28-07-2022

g

**PROCEDEE DE PREPARE A PEROVSKITILOR HIBRIZI ORGANICI-
ANORGANICI 2D PE BAZA DE AMINE ALIFATICE**

DESCRIERE:

Prezenta invenție se referă la procedee de preparare a perovskitilor hibridi, organici-anorganici 2D, cu utilizare în special pentru fabricarea de dispozitive fotovoltaice în care filmul de perovskit este materialul absorbant.

În ultimele decenii, cererea de energie a crescut dramatic. Diferite forme de energie au fost utilizate pentru a satisface cerințele energetice, iar energia solară s-a dovedit a fi o sursă de energie eficientă, care are potențialul de a satisface cerințele energetice în viitor. De-a lungul timpului, au fost dezvoltate diferite tipuri de celule solare, dar în 2012, materialele perovskitice organice-anorganice 3D, cu formula generică ABX_3 , unde A este un cation organic, B este Pb și X este un halogen, s-au evidențiat în domeniul fotovoltaic.[1] Eficiența celulelor solare bazate pe aceste materiale perovskitice hibride, a progresat de la 3,8 % la peste 25% [<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>].

Materialele perovskitice hibride au primit o atenție considerabilă datorită proprietăților lor remarcabile, cum ar fi o bandă interzisă directă adecvată utilizării lor în fabricarea celulelor solare, un coeficient de absorbție ridicat, o energie mică de legare a excitonilor, o mobilitate ridicată și o lungime mare de difuzie a purtătorilor de sarcină. [2]

Banda interzisă a materialelor perovskitice poate fi controlată, pentru a corespunde la diferite culori din spectrul solar, prin modificarea compoziției materialului, iar o varietate de compoziții au demonstrat performanțe ridicate. O mare parte din lucrările recente privind celulele solare pe bază de perovskiti au fost dominate de materialele absorbante pe bază de halogenură de plumb și cationi organici cum ar fi metilamoniu, $MAPbI_3$ ((MA; $CH_3NH_3^+$) și formamidiniu, $FAPbI_3$ (FA = formamidiniu; $HC(NH_2)_2^+$). Pornind de la o eficiență energetică de 9,7 % cu $MAPbI_3$ în 2012, un randament certificat de 25,2 % a fost obținut în 2019 folosind o compoziție mixtă de cationi și/sau anioni mici. [3][4] Deoarece stabilitatea scăzută a perovskitului $FAPbI_3$ în condiții ambiante este atribuită cationului FA prea voluminos, care trebuie să se potrivească în situl cuboctaedric, s-a constatat că înlocuirea parțială a cationului FA cu cationul MA, relativ mic, stabilizează faza perovskită cubică la temperatura camerei. [5] De asemenea, sunt studiați cationi organici mai diversi și constituenți alternativi pentru poziția A. Utilizarea cationului de guanidiniu (GA) a fost



E

sugerată pentru prima dată de De Marco et al. [6] Dar, GA are o rază ionică mult mai mare decât cationii MA și FA, de 2,78 Å comparativ cu 2,17 Å pentru MA, ceea ce corespunde unui factor de toleranță de 1,04; prin urmare, GAPbI₃ pur nu poate forma faza perovskitică 3D. În mod similar, Chen et al. au înlocuit cationul MA cu cationul dimetilamoniu (DMA) (raza ionică = 2,72 Å, factor de toleranță = 1,03) și au reușit sinteza de perovskiți hibridi 3D. [7] Incorporarea DMA a permis rețelei MAPbI₃ să se extindă și, astfel, să formeze faza cubică, probabil datorită factorului de toleranță crescut. În plus, DMA a îmbunătățit stabilitatea la umiditate a filmului prin împiedicarea pătrunderii moleculelor de apă spre rețeaua perovskitică și a împiedicat migrarea speciilor ionice în film. Ferdani et al. au investigat proprietățile de transport ionic într-o varietate de sisteme de cationi mici și au constatat că energia de activare pentru transportul ionilor într-un sistem de cationi mici crește din cauza modificării naturii legăturii și a inhibiției sterice a transportului ionilor. [8] În plus, compoziția cationului A poate afecta deformarea locală și, în consecință, cristalizarea și stabilitatea filmelor subțiri. [8,9]

Prin urmare, sunt necesare studii aprofundate și sistematice pentru a desluși efectele compoziției cationului A asupra performanței fotovoltaice a filmelor. În plus față de perovskiții 3D, cu formula APbX₃, au fost dezvoltate și alte structuri cu dimensionalitate mai mică, cum ar fi perovskiții 2D, cu formula (R-(CH₂)_nNH₃)₂PbX₄, unde R este o grupare organică, cum ar fi feniletilamina (PEA) sau n-butilamoniu (BA). Un rezultat promițător care arată un randament de 12,52%, fără histerezis și o bună stabilitate în condiții ambiante sub iluminare a fost raportat pentru perovskitul Ruddlesden-Popper stratificat 2D (BA)₂(MA)_{n-1}PbnI_{3n+1} pentru n=3 și n=4.

În ciuda progresului impresionant al celulelor solare pe baza de perovskit, dezvoltarea lor pe scară largă este împiedicată de următoarele dezavantaje: stabilitatea scăzută a stratului de perovskit față de anumiți factori (umiditate, căldură și iluminare continuă) dar și de reproductibilitatea scăzută.

Astfel, prin adaptarea compoziției perovskiților hibridi, organici-anorganici 2D, conform invenției, se dorește a combate parte din dezavantajele menționate, cum ar fi creșterea stabilității perovskiților hibridi.

Procedeele de preparare a perovskiților hibridi 2D pe baza de amine alifatică propuse în această invenție sunt cristalizarea anti-solvent asistată de vapori (AVC) și cristalizarea în soluție folosind ca materie primă halogenurile de butil, pentil sau hexil amoniu preparate în laborator.



5

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- respectă normele privind protecția mediului înconjurător, solvenții folosiți sunt mai prietenoși mediului înconjurător
- nu necesită aparatură complicată pentru prepararea perovskitelor hibridizate;
- utilizează materii prime mai ieftine;
- are un consum energetic scăzut, cristalizarea se realizează la temperatura camerei.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției:

Exemplu 1. Prepararea perovskitului hibrid cu iodura de pentilamoniu (PA) folosind metoda cristalizare anti-solvent asistat de vapori (AVC)

Cristalele bidimensionale de perovskit $(PA)_2PbI_4$ au fost obținute prin dizolvarea a 0,002 moli de iodură de pentilamoniu (PAI) și 0,001 moli de PbI_2 (raport molar 2:1) în 1,5 mL de γ -butirolactonă (GBL). Recipientul care conținea amestecul de reacție a fost introdus într-un flacon închis în care a fost adăugat în prealabil diclormetan care are rol de anti-solvent. Cristalele de perovskit $(PA)_2PbI_4$ bidimensionale au fost obținute după aproximativ 7 zile și au fost izolate din mediul de reacție prin filtrare la presiune redusă. Difrakția de raze X a pus în evidență formarea unei structuri 2D (Figura 1).

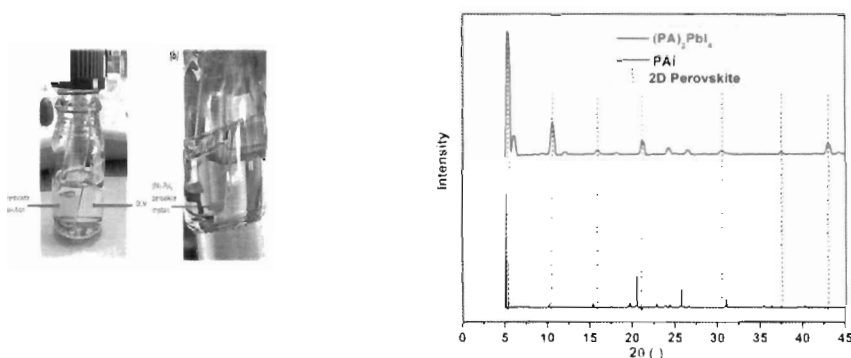


Figura 1. Cristale de perovskit hibrid 2D (stânga) și difractograma de raze X a $(PA)_2PbI_4$ (dreapta)

Exemplu 2. Prepararea perovskitului hibrid 2D cu pentilamina prin cristalizare în soluție

Cristalele bidimensionale de perovskit $(PA)_2PbI_4$ se pot obține prin dizolvarea a 0,002 moli de iodură de pentilamoniu PAI și 0,001 moli de PbI_2 (raport molar 2:1) în 1,5 mL de γ -butirolactonă (GBL). După aproximativ 4 zile s-a obținut o soluție neagră în care s-a observat formarea unor cristale negre cu structura 2D, verificat prin difracție de raze X.



4

Exemplu 3. Prepararea perovskitului hibrid cu hexilamina

Sinteza cristalelor bidimensionale de perovskit $(\text{HA})_2\text{PbI}_4$ a fost realizată prin dizolvarea a 74 mg de PbI_2 în 1,5 ml de acid iodhidric de concentrație 57%. La acest amestec s-au adăugat 5 ml de metanol astfel încât să se obțină o soluție bifazică. În final s-a adăugat 1 mL de hexilamină (HA) iar flaconul a fost acoperit cu folie de aluminiu. Amestecul de reacție a fost depozitat la temperatura camerei iar cristalele au fost obținute după aproximativ 21 de zile și izolate din mediul de reacție prin filtrare la presiune redusă. Confirmarea structurii bidimensionale a cristalelor de perovskit obținute a fost realizată prin intermediul difracției de raze X.

Exemplu 4. Prepararea perovskitului hibrid cu clorura de pentilamoniu (PA) folosind metoda de cristalizare anti-solvent asistată de vapori (AVC)

Cristalele bidimensionale de perovskit $(\text{PA})_2\text{PbCl}_4$ au fost obținute prin dizolvarea a 0,002 moli de clorură de pentilamoniu (PACl) și 0,001 moli de PbCl_2 (raport molar 2:1) într-un amestec de γ -butirolactonă (3 mL) și dimetilformamidă (5 mL). Recipientul care conținea amestecul de reacție a fost introdus într-un flacon închis în care a fost adăugat în prealabil diclormetan care are rol de anti-solvent. Cristalele de perovskit $(\text{PA})_2\text{PbCl}_4$ cu structură bidimensională au fost obținute după aproximativ 3 zile și au fost izolate din mediul de reacție prin filtrare la presiune redusă. Difractia de raze X a confirmat formarea structurii 2D.

Referințe bibliografice

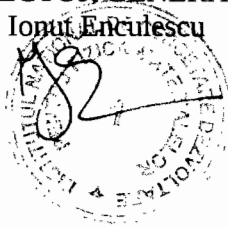
- [1] H.S. Kim, C.R. Lee, J.H. Im, K.B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, J.H. Yum, J.E. Moser, Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%, *Sci. Rep.* 2 (2012) 591.
- [2] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, N.-G. Park, 6.5% Efficient Perovskite Quantum-dot-sensitized Solar Cell, *Nanoscale*. 3 (2011) 4088.
- [3] M.A. Green, E.D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, A.W.Y. Ho-Baillie, Solar Cell Efficiency Tables (Version 55), *Prog. Photovoltaics*. 28 (2020) 3.
- [4] Y.Z. Kai Zhu, Methods for producing single crystal mixed halide perovskites, US9701696B2, 2017.
- [5] A. Binek, F.C. Hanusch, P. Docampo, T. Bein, Stabilization of the Trigonal High-Temperature Phase of Formamidinium Lead Iodide, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 1249.
- [6] N. De Marco, H. Zhou, Q. Chen, P. Sun, Z. Liu, L. Meng, E.-P. Yao, Y. Liu, A. Schiffer, Y. Yang, Guanidinium: A Route to Enhanced Carrier Lifetime and Open-Circuit Voltage in Hybrid Perovskite Solar Cells, *Nano Lett.* 16 (2016) 1009–1016. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04060>.



- [7] H. Chen, Q. Wei, M.I. Saidaminov, F. Wang, A. Johnston, Y. Hou, Z. Peng, K. Xu, W. Zhou, Z. Liu, Efficient and Stable Inverted Perovskite Solar Cells Incorporating Secondary Amines, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1903559.
- [8] D. Ferdani, S. Pering, D. Ghosh, P. Kubiak, A. Walker, S.E. Lewis, A.L. Johnson, P.J. Baker, S. Islam, P.J. Cameron, Partial Cation Substitution Reduces Iodide Ion Transport in Lead Iodide Perovskite Solar Cells, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 2264.
- [9] S. Tan, I. Yavuz, N. De Marco, T. Huang, S.J. Lee, C.S. Choi, M. Wang, S. Nuryyeva, R. Wang, Y. Zhao, Steric Impediment of Ion Migration Contributes to Improved Operational Stability of Perovskite Solar Cells, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1906995.

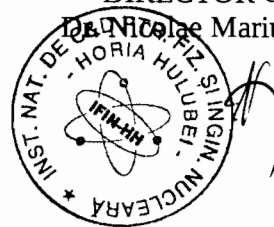
INCDFM,

DIRECTOR GENERAL,
Dr. Ionuț Erăsculescu



IFIN HH,

DIRECTOR GENERAL,
Dr. Nicolae Marius Marginean



REVENDICARI

1. Procedeu de preparare a perovskiților hibridi 2D pe bază de amine alifaticе, caracterizat prin aceea că, se realizează prin metoda de cristalizare anti-solvent asistată de vapori folosind amine alifaticе C4-C6.
2. Procedeu de preparare a perovskiților hibridi 2D pe bază de amine alifaticе, caracterizat prin aceea că, se realizează prin cristalizare în soluție.

INCDFM,DIRECTOR GENERAL,
Dr. Ionut Enculescu**IFIN HH,**DIRECTOR GENERAL,
Dr. Nicolae Marius Marginean