



Warszawa, 17 maja 2018

Potęga mechanochemii: Nowy, lepszy perowskit wielokomponentowy

Nie ma wątpliwości: o najbliższej przyszłości fotowoltaiki zadecydują materiały z grupy perowskitów. Udoskonaloną odmianę perowskitu, zawierającą w strukturze krystalicznej relatywnie duży jon organiczny – kation guanidynowy – zaprezentowali chemicy z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk i Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Testy laboratoryjne na Politechnice Federalnej w Lozannie wykazały, że ogniwa fotowoltaiczne z nowego perowskitu pracują wydajniej niż ogniwa zbudowane z użyciem jego pierwotnej postaci.

W strukturę klasycznego perowskitu wkomponowano za pomocą mechanochemii relatywnie duży kation guanidynowy. Sukces, opisany w prestiżowym czasopiśmie naukowym „Journal of the American Chemical Society” (JACS), był możliwy dzięki wysiłkowi grupy naukowców z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (IChF PAN) w Warszawie i Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (PW), kierowanej przez prof. dr hab. inż. Janusza Lewińskiego. Testy układów fotowoltaicznych zbudowanych z nowego perowskitu przeprowadzono na École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) w Lozannie (Szwajcaria). Eksperymenty dowiodły, że w wielu aspektach nowe, zmodyfikowane perowskity są wyraźnie lepsze od macierzystego, kryjącego się pod wzorem chemicznym $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$.

Perowskity to duża grupa materiałów o sześcienniej strukturze krystalicznej, opisanych ogólnym wzorem ABX_3 . Kation, oznaczony literą A, jest w centrum sześcianu, pośrodku każdej ściany znajduje się anion X, a w narożach tkwią centra koordynacji oznaczone literą B. Pierwszym znanym perowskitem był tytanian(IV) wapnia CaTiO_3 , minerał odkryty na Syberii w 1838 roku, nazwany na cześć rosyjskiego geologa Lwa Perowskiego. Szybko się okazało, że w strukturze perowskitu jony tlenkowe, wapnia i tytanu można zastępować innymi jonami, co pozwala w kontrolowany sposób kształtować właściwości fizykochemiczne perowskitów.

„Jednym z głównych obszarów zastosowań perowskitów jest dziś fotowoltaika. Używane tu organiczno-nieorganiczne perowskity halogenkowe zwykle zawierają organiczne kationy metyloamoniowe (komponent A), znajdujące się w centrach sześcianów sieci krystalicznej. Kationy te łatwo ulegają stopniowej degradacji pod wpływem czynników zewnętrznych, np. wody, ale także wskutek reakcji fotochemicznych lub działania podwyższonej temperatury. My podjęliśmy próbę mechanochemicznego zastąpienia części kationów metyloamoniowych przez jony guanidyny. Wybór właśnie tego ostatniego związku nie był przypadkowy”, mówi mgr inż. Marcin Saski, doktorant w IChF PAN, jeden ze współautorów publikacji opisującej osiągnięcie.

W strukturze perowskitu jon metyloamoniowy CH_3NH_3^+ jest często zastępowany nieco większym jonem formamidyniowym $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$, bardziej stabilnym termicznie. Dodatkowo posiada on zdelokalizowane wiązanie między atomem węgla i dwoma atomami azotu, poprawiające właściwości półprzewodnikowe. Naukowcy z IChF PAN podjęli ambitną próbę wbudowania jeszcze większego jonu guanidynowego $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$, który dzięki wewnątrzcząsteczkowej symetrii i większemu układowi sprzężonych wiązań nienasyconych stabilizuje materiał perowskitowy i pozwala na zwiększenie czasu życia nośników ładunku. Do wprowadzenia guanidyny w sieć krystaliczną perowskitu użyto metody mechanochemicznej, polegającej na ucieraniu we właściwych proporcjach prekursorów o odpowiednio dobranej strukturze.

„W przeciwieństwie do standardowych reakcji chemicznych, przebiegających w roztworach, reakcja mechanochemiczna w całości zachodzi w fazie stałej, a transformacje chemiczne są indukowane siłą mechaniczną. Ogromną zaletą mechanochemii jest możliwość szybkiego przeprowadzenia złożonych reakcji chemicznych bez konieczności stosowania wysokich temperatur czy szkodliwych rozpuszczalników organicznych. To prawdziwie zielona chemia, z uwagi na niewymagający sprzęt laboratoryjny przyjazna także portfelowi”, tłumaczy szczegóły zagadnienia dr inż. Daniel Prochowicz, beneficjent indywidualnego grantu imienia Marii Skłodowskiej-Curie programu ramowego Unii Europejskiej Horyzont 2020, realizowanego w zespole prof. Michaela Grätzela (EPFL).

W trakcie licznych prób przeprowadzonych w grupie prof. Lewińskiego ustalono, że struktura krystaliczna perowskitu pozostaje trwała nawet wtedy, gdy 25% jonów metyloamoniowych zostanie zastąpionych kationami guanidynowymi. Zaawansowane badania dyfrakcyjne i metodą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) nie pozostawiły wątpliwości: przy tak dobranych proporcjach guanidyna harmonijnie wkomponowuje się w strukturę krystaliczną perowskitu.

Testy ogniw skonstruowanych z użyciem nowego, multikomponentowego perowskitu, zrealizowane w EPFL przez współpracującą z warszawskimi chemikami grupę prof. Grätzela, potwierdziły pierwotne przypuszczenia: guanidyna rzeczywiście zwiększyła wydajność konwersji energii słonecznej na elektryczną z ok. 18% na ponad 19%, przy czym po zoptymalizowaniu warunków otrzymywania ogniwa można oczekiwać dalszego wzrostu wydajności. Jednocześnie udało się podnieść napięcie wytwarzanego prądu do 1,1 V.

„Poprawa parametrów fotowoltaicznych w perowskitach zawierających jony guanidynowe nie jest może szczególnie spektakularna, ale bardzo wyraźna. Co więcej, wzrosty widać nie w jednym, a w kilku istotnych parametrach”, podkreśla prof. Lewiński i dodaje: „Warto zwrócić uwagę, że nasze perowskity z guanidyną zawierają mniej lotną aminę i są bardziej odporne na działanie czynników zewnętrznych od macierzystego perowskitu. Wyższa trwałość ogniw fotowoltaicznych to niebagatelny argument przemawiający za ich komercjalizacją”.

Badania sfinansowano w ramach projektu badawczego GOTSolar oraz z indywidualnego grantu badawczo-szkoleniowego imienia Marii Skłodowskiej-Curie, będących częścią programu Horizon 2020 Unii Europejskiej.

Informacja prasowa inspirowana europejskim grantem Create (ERA Chair w ramach programu Horizon 2020).

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (<http://www.ichf.edu.pl/>) został powołany w 1955 roku jako jeden z pierwszych instytutów chemicznych PAN. Profil naukowy Instytutu jest silnie powiązany z najnowszymi światowymi kierunkami rozwoju chemii fizycznej i fizyki chemicznej. Badania naukowe są prowadzone w dziewięciu zakładach naukowych. Działający w ramach Instytutu Zakład Doświadczalny CHEMIPAN wdraża, produkuje i komercjalizuje specjalistyczne związki chemiczne do zastosowań m.in. w rolnictwie i farmacji. Instytut publikuje około 200 oryginalnych prac badawczych rocznie.

KONTAKT:

prof. dr hab. inż. **Janusz Lewiński**
Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
tel. +48 22 3432076
email: lewin@ch.pw.edu.pl

mgr inż. **Marcin Sasaki**
Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
tel. +48 22 3432077
email: msasaki@ichf.edu.pl

PUBLIKACJE NAUKOWE:

1. „Formation of Stable Mixed Guanidinium–Methylammonium Phases with Exceptionally Long Carrier Lifetimes for High-Efficiency Lead Iodide-Based Perovskite Photovoltaics”
D. J. Kubicki, D. Prochowicz, A. Hofstetter, M. Sasaki, P. Yadav, D. Bi, N. Pellet, J. Lewiński, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, L. Emsley
Journal of the American Chemical Society, 2018, 140 (9), pp 3345–3351
DOI: 10.1021/jacs.7b12860

POWIĄZANE STRONY WWW:

<http://www.gotsolar.eu/>
Strona projektu GOTSolar.

<http://ipi.epfl.ch/>
Strona zespołu prof. Michaela Grätzela – Laboratory of Photonics and Interfaces EPFL.

<http://lewin.ch.pw.edu.pl>
Strona zespołu prof. Janusza Lewińskiego.

<http://www.ichf.edu.pl/>
Strona Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk.

<http://www.ichf.edu.pl/press/>
Serwis prasowy Instytutu Chemii Fizycznej PAN.

<http://www.ichfdlafirm.pl/>
Oferta Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk skierowana do przedsiębiorców i przemysłu.

MATERIAŁY GRAFICZNE:

ICHF180517b_fot01s.jpg

HR: http://ichf.edu.pl/press/2018/05/ICHF180517b_fot01.jpg

Chemicy z Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie i Politechniki Warszawskiej wkomponowali w strukturę perowskitów wyjątkowo duży jon: guanidynę. (Źródło: IChF PAN, Grzegorz Krzyżewski)