

ETAPA I (2020): Noiembrie 2020- Decembrie 2020

I. Rezumatul etapei:

Proiectul vizează dezvoltarea de noi materiale perovskitice pentru tehnologia fotovoltaică, având ca punct de plecare simulări numerice pentru identificarea compusilor promițători, urmate de validare experimentală. Obiectivele proiectului privesc:

(O1) Dezvoltarea unei metodologii hibride care combină calcule de tip teoria funcționalei de densitate și tehnici de învățare automată (DFT-ML) pentru predicția proprietăților opto-electronice în materiale perovskitice.

(O2) Selecția și sinteza materialelor perovskitice promițătoare pentru tehnologia fotovoltaică.

În cadrul Etapei I (2020), derulată în perioada noiembrie-decembrie 2020, s-au dezvoltat scripturi și programe pentru distribuția paralelă a calculelor de tip DFT, s-au efectuat post-procesări ale rezultatelor DFT preliminare (structuri de benzi, spectre de absorbție), iar, din punct de vedere experimental, s-au efectuat investigații preliminare privind sinteza de compusi perovskitici.

II. Rezultate și gradul de îndeplinire al obiectivelor:

II.1. Programe pentru distribuția paralelă a calculelor de tip DFT

Pentru o exploare eficientă a spațiului compusilor perovskitici candidați, s-a realizat o schemă de tip high throughput computing, în care sunt distribuite calculele de tip DFT pe sistemul de calcul numeric disponibil la instituția coordonatoare (IFIN-HH). În acest scop, au fost elaborate programe (în limbajul de programare C) care assemblează automat supercelulele corespunzătoare structurilor perovskitice de tip 3D și 2D.

Codul primește ca date de intrare coordonatele relaxate ale compusilor 3D $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) și 2D $(\text{BA})_2\text{MAPbI}_7$ (BA = butilamoniu, MA = metilamoniu), considerate drept referință, pentru a genera structuri perovskitice noi cu mixturi de cationi și halogeni ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). Considerăm două seturi de cationi, clasificați după dimensiune: cationi S (*small*) -- *methylammonium* (MA), *formamidinium* (FA), *ethylammonium* (EA), *guanidinium* (GA), *formamidium* (FM), *hydroxylammonium* (HA), *hydrazinium* (HZ) și cationi L (*large*) -- *pentylammonium* (PA), *hexylammonium* (XHA). Cationii sunt reprezentați în Fig. 1.

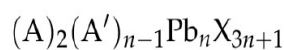
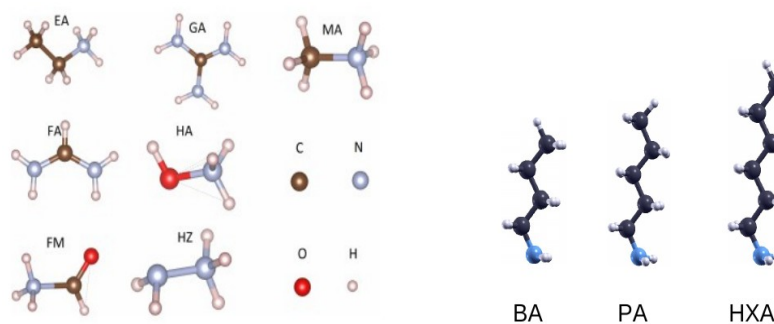


Figure 1: Cationi organici de tip S (*small*) și L (*large*) care intra în componența perovskitelor 3D și 2D.

Conform factorului de toleranță Goldschmidt, cationii din prima clasă pot forma perovskiti 3D, spre deosebire de cationii din a doua clasă care nu pot fi ușor înglobați într-o structură 3D de tip ABX_3 și care vor forma, în anumite condiții, perovskiti 2D. Totuși, rămâne o întrebare dacă se pot realiza structuri 3D în cazul structurilor cu compoziție mixtă de cationi S și L, cu diferite

proportii. De asemenea, factorul de toleranta Goldschmidt are o aplicabilitate limitata, pornind de la presupunerea cationilor sferici.

Programele au ca output coordonatele initiale (ne-relaxate) pentru supercelulele 2x2x2 in cazul mixturilor de cationi si halogeni (sisteme 3D) si sisteme 2D in care se variaza, pentru inceput, tipul halogenului. Astfel, sunt pregatite automatizat fisierele de input pentru calculele de tip DFT care sunt efectuate cu ajutorul codului SIESTA (optimizari structurale, structuri de benzi, spectre de absorbtie optica). In acest fel, se pot genera un numar mare de sisteme candidat (>1000) pentru perovskiti 3D, analiza urmand a fi extinsa catre perovskiti 2D. Exemple de optimizari structurale (relaxari) sunt indicate in Fig. 2.

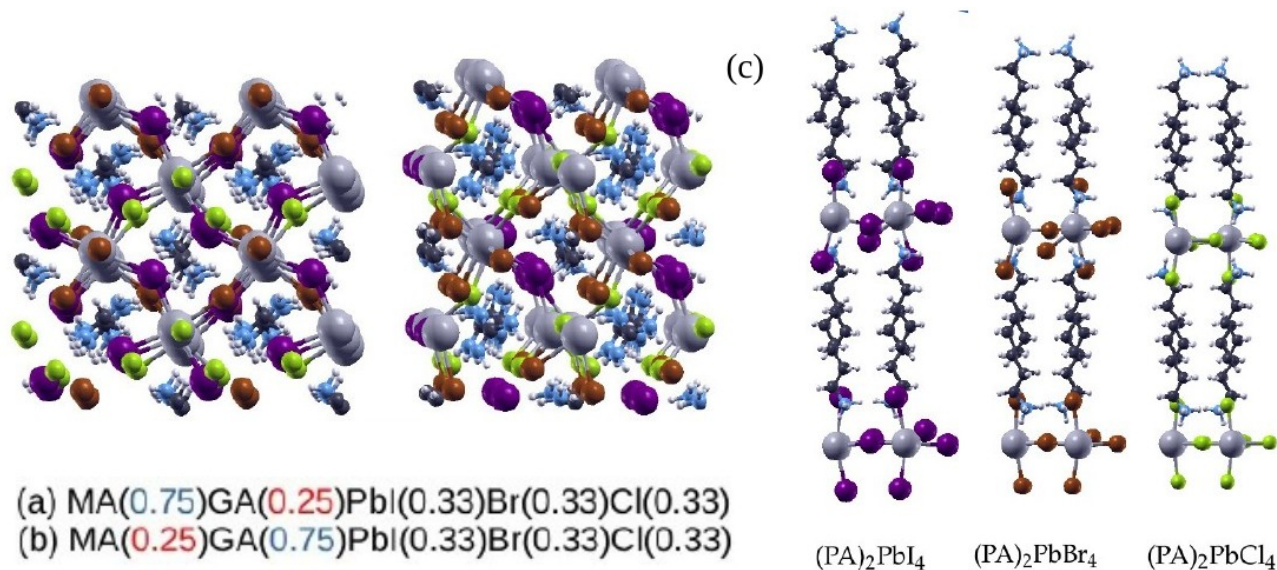


Figure 2: Structuri perovskitice 3D cu compozitii binare de cationi: se observa distorsiuni relativ mici pentru concentratii mari de MA relativ la GA (a), spre deosebire de compozitia indicata in (b). Structuri perovskitice 2D avand in componenta pentilamoniu, cu diferiti halogeni (X=I, Br, Cl), sunt reprezentate in (c). Sistemele sunt optimizate structural cu ajutorul codului SIESTA.

II.2. Calcule DFT preliminare si post-precizare structuri de benzi si spectre de absorbtie

Sunt efectuate mai intai calcule DFT test pentru calibrarea parametrilor de simulare si verificari in raport cu rezultate teoretice si/sau experimentale din literatura. Aceste teste au fost efectuate pe sisteme mono-cation, e.g. MAPbI₃, FAPbI₃, EAPbI₃, GAPbI₃, iar rezultatele sunt prezentate in Fig. 3. Prin modificarea halogenului se observa o tendinta clara de modificare a gap-ului electronic in cazul sistemelor MAPbI₃, MAPbBr₃, MAPbCl₃ (gap-ul maxim se obtine pentru sistemul cu Cl) [Fig. 3(a,b,c)]. Acest aspect este reflectat si in spectrul de absorbtie, avand consecinte in capacitatea materialului fotoactiv de a absorbi eficient radiatia solara [Fig. 3(d)]. Gap-uri mai mari (>1.6 eV MAPI) obtiute pentru compusii pe baza de Br si Cl reduc semnificativ absorbtia optica, insa stabilitatea compusului perovskitic poate fi influentata de combinatia de halogeni. Modificarea cationului organic aduce variatii relativ mici in gap-ul electronic, insa aceasta sunt totusi vizibile in Fig. 3(e). Cationii mai mari (EA, FA, GA) aduc o contributie suplimentara la absorbtia optica comparativ cu cazul standard (MA).

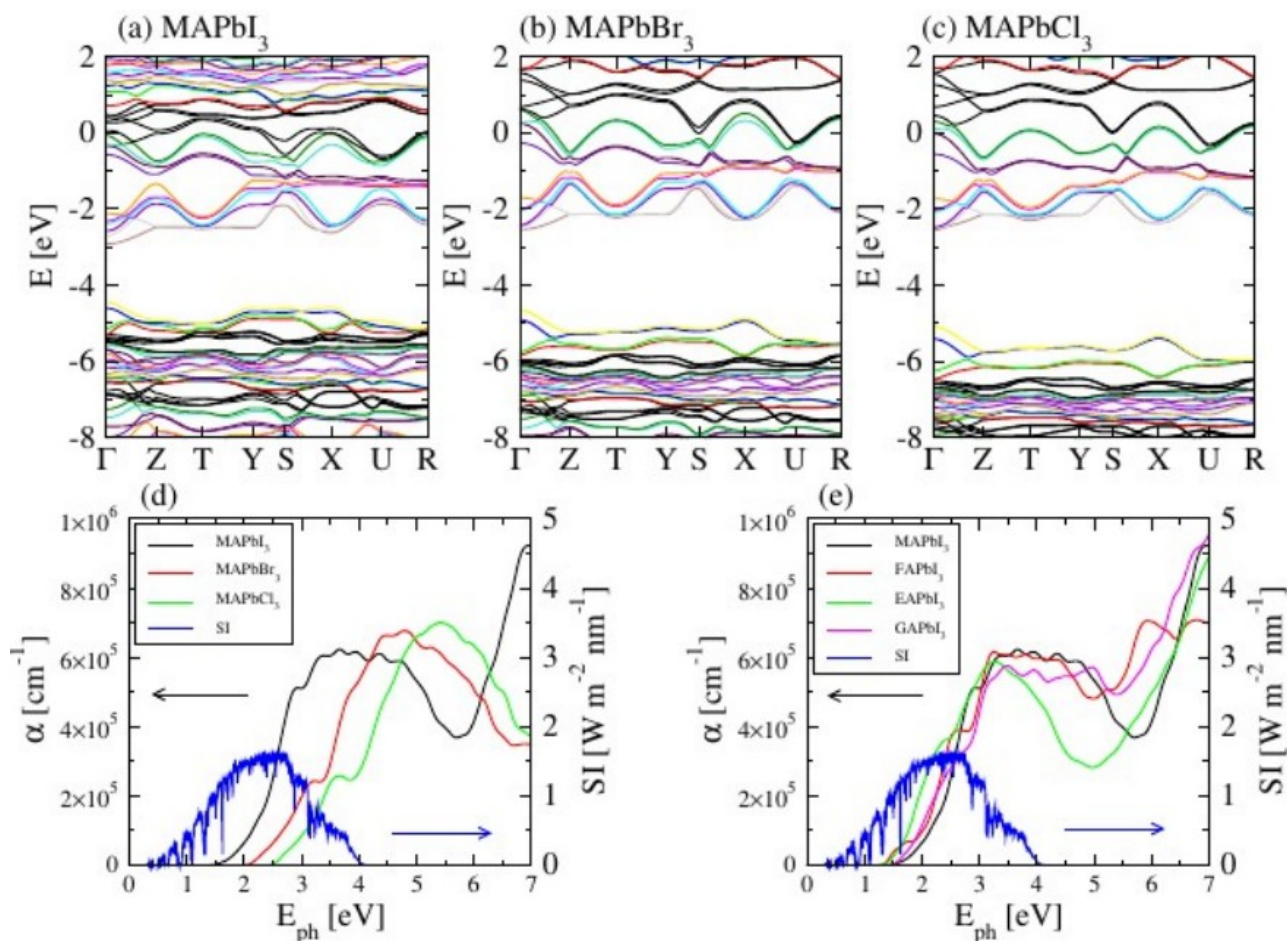


Figure 3: Structuri de benzi pentru sistemele MAPbI₃, MAPbBr₃, MAPbCl₃. Spectre de absorbtie optica: modificare halogen (c), modificare cation (d). Spectrul solar (spectral solar irradiance AM 1.5G) este indicat in culoare albastru.

In cazul perovskitilor cu mixturi de cationi de tip M (MA) si L (seria *alkyl-ammonium* – EA, BA, PRA=*propylammonium*, PA, HXA), este analizata, intr-o prima etapa, stabilitatea structurala in raport cu realizarea unor configuratii 3D, pornind de la diferite rapoarte de cationi. Analiza structurala se bazeaza pe distributia lungimilor legaturilor Pb-I care rezulta in urma relaxarilor structurale pentru sisteme de tip supercelula 2x2x2 [Fig. 4]. Se observa ca, exceptand EA, proportii mari de cationi de tip *alkyl-ammonium* induc distorsiuni semnificative puse in evidenta prin lungimea legaturilor Pb-I. O parte din aceste legaturi se rup indicand instabilitatea structurii in configuratia 3D. Pe de alta parte, mixturile MA/EA si, posibil unele mixturi MA/PRA in cazul unor concentratii mari de MA, pot reda structuri 3D. In schimb, cationii mai mari (BA,PA,HXA) vor induce structuri de tip 2D, acest fapt fiind confirmat experimental.

In ultimii ani, prin diversificarea cationilor organici, s-au pus in evidenta o multitudine de compusi perovskitici 2D. Acestia au avantajul unei stabilitati sporite prin introducerea unor componente hidrofobe, cat si prin mobilitatea ionica mai redusa (cationii au dimensiuni relativ mari), ceea ce conduce la o diminuare a proceselor de degradare in celulele solare perovskitice. Modificarea, spre exemplu, a cationului Pb cu Sn sau Ge nu a condus la performante optoelectronice sporite. In acest context, este de interes studiul compusilor perovskitici 2D avand in componenta molecule de tip *alkyl-ammonium* cu catena mare (PA,HXA).

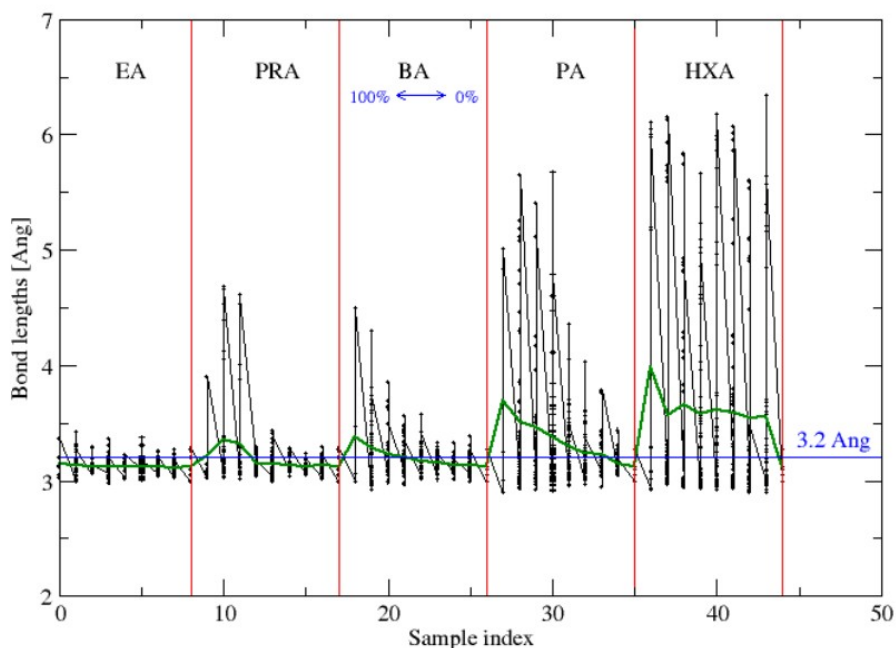


Figure 4: Statistica privind lungimea legaturilor Pb-I pentru sisteme cu mixturi de MA / Alkyl-ammonium (EA, PRA, BA, PA, HXA), pentru supercelule de tip $2 \times 2 \times 2$. Pentru fiecare caz, sunt indicate 9 proportii ale cationilor MA / Alkyl-ammonium (0, 1/8, 2/8, ..., 1). Media lungimilor legaturilor Pb-I este indicata cu culoare verde. Valoarea de referinta pentru legatura Pb-I este 3.2 Å.

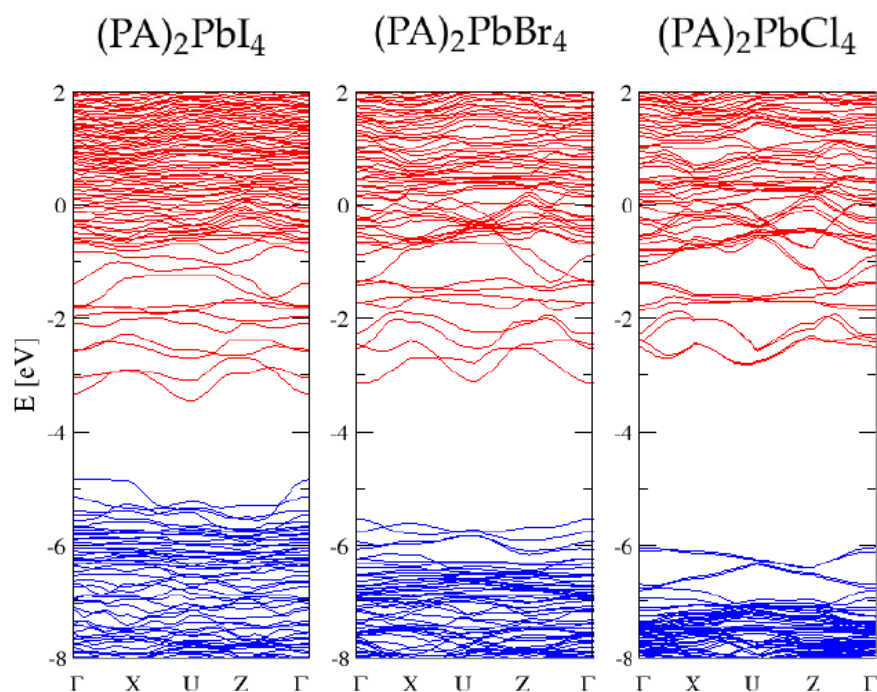


Figure 5: Structuri de benzi pentru perovskiti 2D de tip $(PA)_2PbX_4$, unde $X = I, Br, Cl$. Se observa acelasi trend privind cresterea gap-ului in secventa $I \rightarrow Br \rightarrow Cl$.

O prima etapa in studiul proprietatilor opto-electronice o constituie determinarea structurilor de benzi pentru perovskiti 2D de tip $(PA)_2PbX_4$, unde $X = I, Br, Cl$, indicate in Fig. 5. Acestea

confirma trendul de creștere a gap-ului electronic, în mod similar compuşilor 3D. Aceşti compuşii au fost sintetizați, fiind în prima etapă analizați din punct de vedere structural.

În cadrul etapei unice din 2020, partenerul NIMP a realizat conform planului de realizare achiziția materialelor necesare preparării materialelor perovskitice și au fost realizate primele sinteze de perovskiti de tipul A_2BX_4 folosind pentilamoniu drept cation A. Rezultatele experimentale sunt prezentate în cele ce urmează.

II.4. Sinteza iodurii de pentilamoniu (PAI):

Având în vedere faptul că iodura de n-pentilamoniu este scumpă, am avut inițiativa de a o prepara în laborator (Figura 6 (a)) plecând de la un precursor mai ieftin și anume, pentil amina.

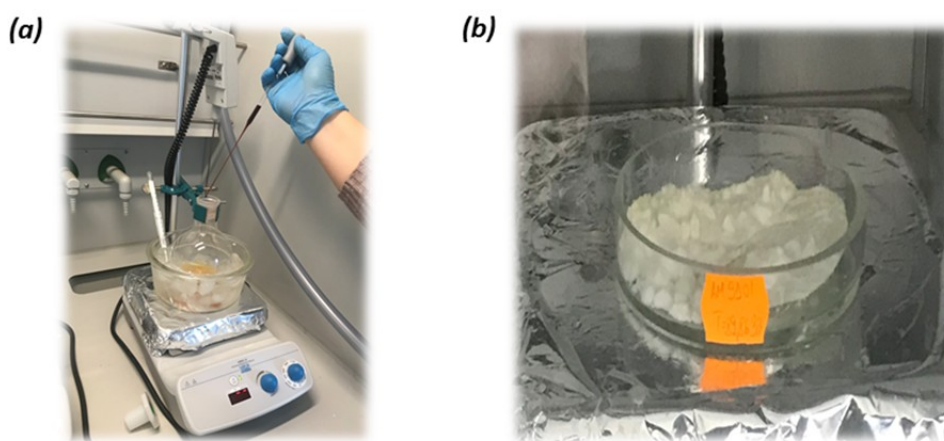


Figure 6: (a) Sinteza iodurii de pentilamoniu (PAI); (b) iodura de pentilamoniu obținută

Mod de lucru: Într-un balon cu fund rotund care conține 7,5 mL de pentilamoniu (PA) (64,7 moli) în etanol absolut (18 mL) plasat într-o baie de gheață ($t=0-5^{\circ}\text{C}$), se adaugă în picătură 8,1 mL de soluție de acid iodhidric de concentrație 57% în apă (97 moli). Amestecul de reacție se menține 2 ore sub agitare, la o temperatură apropiată de 0°C și ulterior se adaugă 200 mL de eter etilic. Cristalizarea completă a iodurii de pentilamoniu (PAI) se realizează prin concentrarea amestecului de reacție folosind rotavaporul, când se observă formarea unui precipitat. Precipitatul obținut se separă din amestecul de reacție prin filtrare la presiune redusă, se spală cu eter etilic (3x 50 mL) și se usucă la 60°C peste noapte. Compusul obținut este prezentat în figura 6 (b). Sinteza a fost un succes și structura compuşului obținut a fost confirmat de difractograma de raze X prezentată în Figura 7, cu liniile de difracție specifice iodurii de pentilamoniu conform ICDD PDF # 00-010-0726.

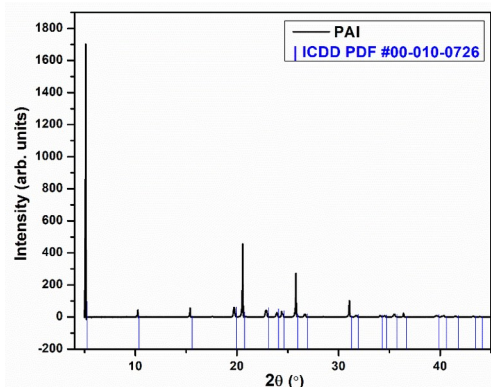


Figure 7: Difractograma de raze X a iodurii de pentilamoniu sintetizate

Plecând de la compusul PAI sintetizat în cadrul acestei etape s-a realizat prepararea de perovskiti cu formula A_2BX_4 , unde $A = PA$, $B = Pb$ și $X = I, Cl$ sau Br . Pentru sinteza perovskitelor au fost încercate două metode:

a). Sinteza cristalelor bidimensionale de perovskit $(PA)_2PbI_4$ prin cristalizare anti-solvent asistată de vapori (AVC):

Cristalele bidimensionale de perovskit $(PA)_2PbI_4$ au fost obținute prin dizolvarea a 0,428 g (0,002 moli) de iodură de pentilamoniu (PA) și 0,461 g (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 (40mL) care are rol de anti-solvent (Figura 8(a)). 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 (Figura 8(b)).

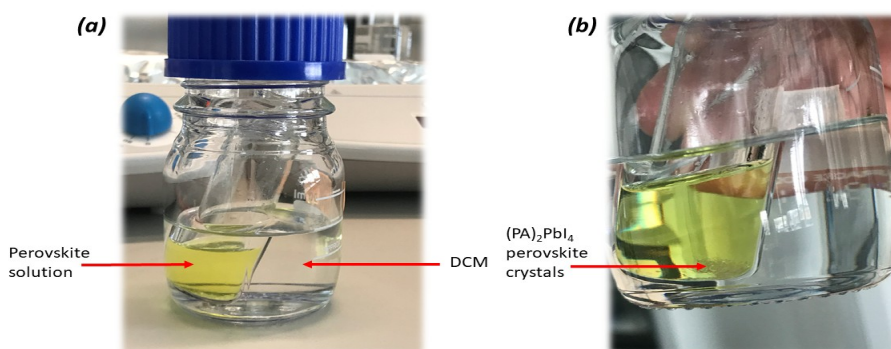


Figure 8: Sinteza cristalelor cu structură bidimensională ale perovskitelui $(PA)_2PbI_4$

b). Sinteza cristalelor bidimensionale de perovskit $(PA)_2PbI_4$ prin cristalizare în soluție:

Cristalele bidimensionale de perovskit $(PA)_2PbI_4$ au fost obținute prin dizolvarea a 0,428 g (0,002 moli) de iodură de pentilamoniu (PA) și 0,461 g (0,001 moli) de PbI_2 (raport molar 2:1) în 1,5 mL de γ -butirolactonă (GBL). Amestecul de reacție a fost încălzit la 120 °C (Figura 9a) iar după aproximativ 4 zile a fost obținută o soluție neagră în care s-a observat formarea unor cristale (Figura 9b).

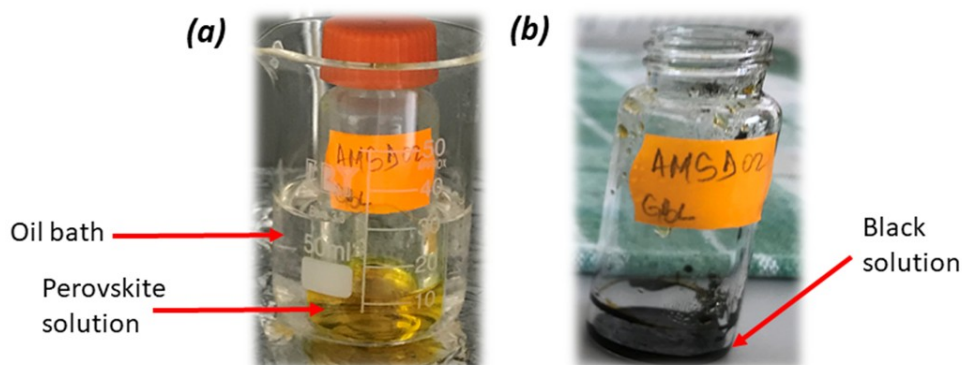


Figure 9: Sinteza cristalelor bidimensionale de perovskit $(PA)_2PbI_4$

II.5. Sinteza clorurii de pentilamoniu (PACl) și bromurii de de pentilamoniu (PABr):

Sinteza clorurii de pentilamoniu (PACl) și bromurii de pentilamoniu (PABr) a fost realizată utilizând metoda prin cristalizare în soluție pentru sinteza iodurii de pentilamoniu (PAI). Sintezele au fost un succes, așa cum reiese din datele structurale prezentate mai jos.

Clorura de pentilamoniu (PACl) sintetizată a fost analizată prin difracție de raze X (Figura 10a) unde se pot observa liniile de difracție caracteristice clorurii de pentilamoniu conform ICDD PDF # 00-009-0584 dar și alte linii care nu au putut fi atribuite: la 5,67 °, 25,60 ° și 32,14 °. De asemenea, bromura de pentilamoniu (PABr) sintetizată a fost analizată prin difracție de raze X (Figura 10b) unde se pot observa liniile de difracție specifice ale bromurii de pentilamoniu conform ICDD PDF # 00-011-0935 (Figura 10b).

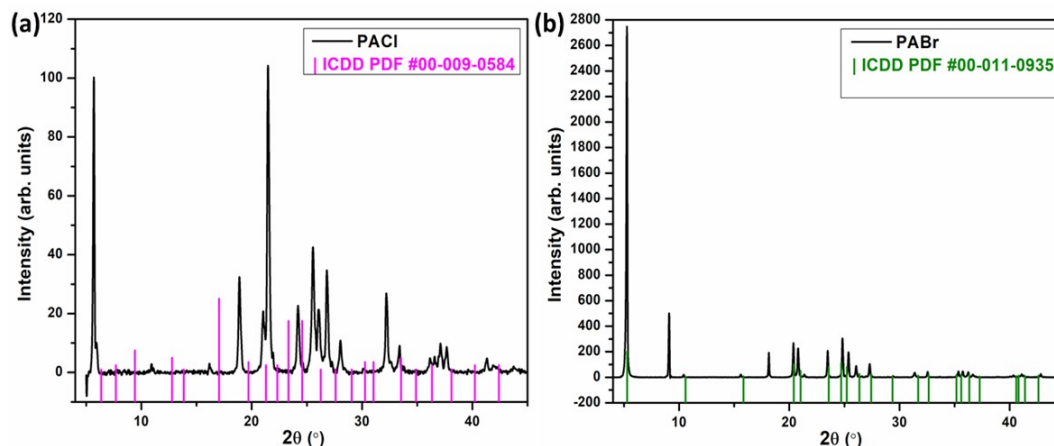


Figure 10: Difractogramele de raze X ale clorurii de pentilamoniu (a) și bromurii de pentilamoniu (b) sintetizate

II.6. Sinteza cristalelor bidimensionale de perovskit $(PA)_2PbCl_4$ și $(PA)_2PbBr_4$ prin cristalizare anti-solvent asistată de vapori (AVC):

Cristalele bidimensionale de perovskit $(PA)_2PbCl_4$ au fost obținute prin dizolvarea a 0,428 g (0,002 moli) de clorură de pentilamoniu (PACl) și 0,461 g (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 (40mL) care are rol de anti-solvent (Figura 11a). Cristalele de perovskit $(PA)_2PbCl_4$ cu structură bidimensională au fost obținute după aproximativ 3 zile și au fost izolate din mediul de reacție prin filtrare la presiune redusă (Figura 11b).

Similar, cristalele bidimensionale de perovskit $(PA)_2PbBr_4$ au fost obținute prin dizolvarea a 0,428 g (0,002 moli) bromură de pentilamoniu (PABr) și 0,367 g (0,001 moli) de $PbBr_2$ (raport molar 2:1) într-un amestec de γ -butirolactonă (3 mL) și dimetilformamidă (1 mL). Recipientul care conținea amestecul de reacție a fost introdus într-un flacon închis în care a fost adăugat în prealabil diclormetan (40mL) care are rol de anti-solvent (Figura 11a). Cristalele de perovskit $(PA)_2PbBr_4$ cu structură bidimensională au fost obținute după aproximativ 3 zile și au fost izolate din mediul de reacție prin filtrare la presiune redusă (Figura 11b).

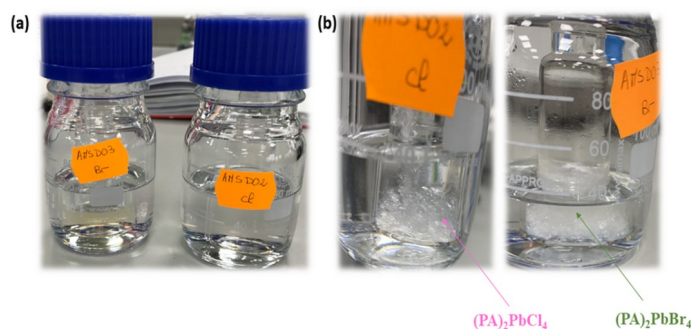


Figure 11: Sinteza cristalelor cu structură bidimensională ale perovskitelor $(PA)_2PbCl_4$ și $(PA)_2PbBr_4$

Sumarizand, in cadrul acestei etape au fot sintetizați precursorii de tip PAI, PACl si PABr care au fost folositi apoi la prepararea perovskitilor de tip $(PA)_2PbX_4$ (X= I, Cl sau Br). Proprietățile structurale, texturale si optice vor fi studiate in etape următoare.

III. Diseminarea rezultatelor:

În cadrul Etapei I (2020), desfasurata în perioada noiembrie-decembrie 2020, rezultatele au fost organizate sub forma de rapoarte stiintifice.

Pagina web: <https://www.nipne.ro/proiecte/pn3/18-proiecte.html>

Pagina web extinsa: <http://optim-prv.nipne.ro>

Director de proiect,
George Alexandru Nemnes

