



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Gabrielė Jokubauskaitė

**ALIFATINIO FRAGMENTO, JUNGIANČIO FOTOLAIDŽIUS
METOKSIDIFENILAMINU PAKEISTUS KARBAZOLO
CHROMOFORUS, ĮTAKA ORGANINIO PUSLAIDININKIO
SAVYBĖMS**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

prof. dr. Vytautas Getautis

KAUNAS, 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

**ALIFATINIO FRAGMENTO, JUNGIANČIO FOTOLAIDŽIUS
METOKSIDIFENILAMINU PAKEISTUS KARBAZOLO
CHROMOFORUS, ĮTAKA ORGANINIO PUSLAIDININKIO
SAVYBĖMS**

Baigiamasis magistro projektas
Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Vadovas

(parašas) prof. dr. Vytautas Getautis
(data)

Recenzentas

(parašas) dr. doc. K. Rutkauskas
(data)

Projektą atliko

(parašas) Gabrielė Jokubauskaitė
(data)

KAUNAS, 2017



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Cheminės technologijos fakultetas

(Fakultetas)

Gabrielė Jokubauskaitė

(Studento vardas, pavardė)

Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Alifatinio fragmento, jungiančio fotolaidžius metoksidifenilaminu pakeistus karbazolo chromoforus, įtaka organinio puslaidininkio savybėms”

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2017 m. gegužės 30 d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Gabrielės Jokubauskaitės**, baigiamasis projektas tema „Alifatinio fragmento, jungiančio fotolaidžius metoksidifenilaminu pakeistus karbazolo chromoforus, įtaka organinio puslaidininkio savybėms“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:

Cheminės technologijos fakulteto dekanas

Prof. E. Valatka

Dekano įsakymas

2017 m. gegužės mėn. 02 d.

Suderinta:

Organinės chemijos katedros vedėjas

prof. dr. V. Martynaitis

2017 m. gegužės mėn. 2d.

Mokslinio-tiriamąjo pobūdžio

MAGISTRO BAIGIAMOJO PROJEKTO UŽDUOTIS

Išduota Gabrielei Jokubauskaitei

1. Projekto tema: Alifatinio fragmento, jungiančio fotolaidžius metoksidifenilaminu pakeistus karbazolo chromoforus, įtaka organinio puslaidininkio savybėms.

2. Darbo tikslas ir uždaviniai.

Darbo tikslas:

Susintetinti naujus organinius puslaidininkius, kuriuose fotolaidūs metoksidifenilaminu pakeisti karbazolo chromoforai sujungti skirtingo ilgio alifatinėmis grandinėmis, ištirti jų optines, termines ir fotoelektrines savybes.

Darbo uždaviniai:

- susintetinti skylių transportines medžiagas tarp fotolaidžių chromoforų turinčius skirtingo ilgio alifatinis fragmentus;
- išmatuoti junginių optines bei fotoelektrines savybes;
- nustatyti susintetintų puslaidininkių terminį patvarumą;
- įvertinti junginių pritaikymo galimybes perovskitinių saulės celių gamyboje;
- pasiūlyti optimaliausių savybių skyles transportuojančios medžiagos principinę sintezės proceso schemą.

3. Projekto sudėtinės dalys.:

1. Literatūros apžvalga
2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis
3. Rekomendacijos
4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Užduoties išdavimo data 2016 m. sausio mėn. 15 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2017 m. birželio 02 d.

Vadovas: prof. dr. V. Getautis 2016-01-15

Užduotį gavau: Gabrielė Jokubauskaitė 2016-01-15

TURINYS

SANTRAUKA.....	7
SUMMARY.....	8
SANTRUMPOS.....	9
IŽANGA	11
I. LITERATŪROS APŽVALGA	13
1.1. Perovskitiniai saulės elementai	13
1.2. Skyles transportuojančios medžiagos perovskitiniuose saulės elementuose.....	14
1.2.1. Mažamolekulinės organinės skylių transportinės medžiagos.....	15
1.2.2. Polimerinės skylių transportinės medžiagos.....	21
1.3. Literatūros apžvalgos apibendrinimas	23
II. TIRIAMOJI (EKSPERIMENTINĖ) DALIS	24
2.1. Medžiagos.....	24
2.2. Aparatūra	24
2.3. Eksperimentų aprašymas	26
2.4. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	36
2.4.1. Sintezė.....	36
2.4.2 Susintetintų junginių terminės savybės.....	40
2.4.3 Susintetintų junginių optinės savybės.....	44
2.4.4 Susintetintų junginių fotoelektrinės savybės	45
2.4.5. Vilgymo kampo nustatymas	48
III. REKOMENDACIJOS	51
IV. DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA.....	53
IŠVADOS	57
LITERATŪROS SĄRAŠAS	58

Jokubauskaitė, Gabrielė. Alifatinio fragmento, jungiančio fotolaidžius metoksidifenilaminu pakeistus karbazolo chromoforus, įtaka organinio puslaidininkio savybėms. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Vytautas Getautis; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: chemijos inžinerija (05T), technologijos mokslai

Reikšminiai žodžiai: *perovskitinis saulės elementas, skylių transportinė medžiaga, karbazolas, metoksidifenilaminas*

Kaunas, 2017. 60 p.

SANTRAUKA

Didėjantis žmonių sunaudojamos elektros energijos kiekis, bei senkantys iškastinio kuro išteklių verčia pasaulio mokslininkus ieškoti efektyvesnių energijos išgavimo būdų. Daugiausiai žadanti ir dėmesio pritraukianti sritis – saulės elementai. Nors ir pasaulio saulės elementų rinkoje dominuoja kristalinio silicio saulės elementai, platesnį jų panaudojimą stabdo brangi silicio gryninimo technologija. Neseniai didelio mokslininkų susidomėjimo sulaukė organiniai ir hibridiniai saulės elementai. Jų paprasta gamyba ir geros našumo perspektyvos teikia daug vilčių ateityje pakeisti brangius silicio saulės elementus. Vieni iš patraukliausių tokio tipo fotovoltinių sistemų – perovskitiniai saulės elementai. Nors tokių saulės elementų efektyvumas per kelis metus pasiekė 21,1 %, platesnį jų naudojimą riboja brangi ir daugiapakopė celėse naudojamo puslaidininkio 2,2',7,7'-tetra-(*N,N*-di-*p*-metoksifenilamino)-9,9'-spirobifluoreno sintezė. Šiame darbe buvo siekiama susintetinti naujas skyles transportuojančias medžiagas, kurių sintezė bei gryninimas būtų paprastesnis, bei susidarytų iš mažiau pakopų nei spiro darinio.

Darbo metu buvo susintetinti penki skirtingi šakoti mažamolekuliniai organiniai junginiai **C1**, **C3**, **C6**, **C9**, **C10** su karbazolo fragmentu, bei šoninėmis dimetoksidifenilamino grupėmis jame. Spektrinės analizės metodais įrodytos jų struktūros. Taip pat buvo ištirtos bei aptartos susintetintų junginių optinės, fotoelektrinės, bei terminės savybės, tikslu įvertinti galimybes panaudoti šiuos puslaidininkius perovskitinių saulės elementų gamybai.

Diferencine skenuojančiąja kalorimetrija nustatyta, kad visi susintetinti puslaidininkiai yra molekuliniai stiklai. Junginiai **C1**, **C9** ir **C10** yra polimorfiniai, o junginiai **C3** ir **C6** pasižymi tik amorfinėmis būsenomis. Termogravimetrine analize nustatyta, kad visi puslaidininkiai yra labai termiškai patvarūs: 5 % masės sumažėjimas stebimas intervale 413 – 432 °C. Iš susintetintų junginių vilgymo kampų nustatytas susintetintų medžiagų gebėjimas atstumti drėgmę. Geriausiu krūvininkų dreifiniu judriu ($\mu_0 = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; $\mu = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) pasižymi 1,9 – bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9H-karbazol-9-il]nonanas (**C9**). Šiam junginiui buvo pasiūlyta principinė sintezės schema.

Jokubauskaite, Gabriele. *Influence of the aliphatic fragments linking methoxydiphenylamine-substituted carbazole chromophores on the semiconducting properties of the organic semiconductor*: Master's thesis in Chemical Engineering / supervisor prof. dr. Vytautas Getautis. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area and field: chemical engineering (05T), technological sciences

Key words: *perovskite solar cell, hole transporting material, carbazole, metoxydiphenylamine*

Kaunas, 2017. 60 p.

SUMMARY

Because of growing energy consumption and subsiding oil, coal and natural gas resources scientists are searching for cleaner and more effective alternatives to create electricity. The most promising scientific field is solar cells. But even though monocrystalline silicon solar cells are dominating in worlds solar cell market, expensive silicon purification technology limits the widespread use of it. Organic and hybrid solar cells have received considerable attention due to their simplicity of construction and low cost of production comparing with traditional solar elements based on silicon. The most popular are perovskite solar cells. In a few years of research they have reached up to 21.4 % efficiency. However the hole transporting material used in these kind of cells has very complicated and expensive synthesis process. The purpose of this research is to synthesize new organic hole transporting materials, which would have lower production cost and simpler synthesis process.

This work contains synthesis of five different carbazole-based organic hole transporting materials **C1**, **C3**, **C6**, **C9**, **C10**. The chemical structure of the new synthesized compounds was confirmed by spectroscopy and elemental analysis. Also optical, thermal and photovoltaic properties of synthesized products were investigated.

Differential scanning calorimetry showed that the compounds **C1**, **C9** and **C10** can exist in crystalline and amorphous states, while compounds with **C3** and **C6** – only in amorphous. Thermogravimetric analysis showed that all compounds have great thermal stability with 5 % mass loss at 413 – 432 °C. Best hole drift mobility ($\mu_0 = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; $\mu = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) has been achieved in 1,9 – bis[3,6-bis(4,4'-dimetoxydiphenylamine)-9H-carbazol-9-yl]nonane (**C9**), therefore production line of the compound was proposed.

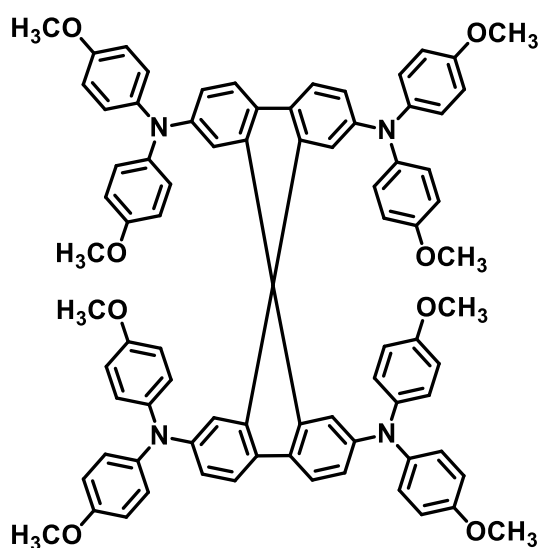
SANTRUMPOS

^{13}C BMR	– anglies ^{13}C izotopo branduolių magnetinis rezonansas
BMR	– branduolių magnetinis rezonansas
BuLi	– <i>n</i> -butillitis
DMF	– <i>N,N</i> -dimetilformamidas
DMSO	– dimetilsulfoksidas
DMSO- d_6	– deuteriuotas dimetilsulfoksidas
DSK	– diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
E	– elektros lauko stipris
Et ₂ O	– dietileteris
FF	– užpildymo faktorius
FTO	– fluoru legiruotas alavo oksidas
^1H BMR	– protonų magnetinis rezonansas
HOMO	– aukščiausia užimta molekulinė orbitalė
HTM	– skyles transportuojanti medžiaga
I_p	– jonizacijos potencialas
m. d.	– milijoninės dalys
NaO <i>t</i> -Bu	– natrio <i>tert</i> -butoksidas
NBS	– <i>N</i> -bromsukcinimidas
OLED	– organiniai šviesos diodai
PCE	– saulės elemento efektyvumas
PC-Z	– bisfenolio-Z polikarbonatas
Pd(OAc) ₂	– paladžio (II) acetatas
<i>p</i> -Ph	– <i>para</i> -fenil

PSC	– perovskitinis saulės elementas
PTAA	– poli-[bis(4-fenil)(2,4,6 – trimetilfenil)aminas]
P(<i>t</i> -Bu) ₃	– tri- <i>tert</i> -butilfosfonis
P(<i>t</i> -Bu) ₃ BF ₄	– tri- <i>tert</i> -butilfosfonio tetrafluoroboratas
spiro-OMeTAD	– 2,2',7,7'-tetra-(<i>N,N</i> -di- <i>p</i> -metoksifenilamino)-9,9'-spirobifluorenas
T	– temperatūra
T _{5% m.p.}	– 5% masės praradimo temperatūra
TBABr	– tetrabutilamonis
TGA	– termogravimetrinė analizė
THF	– tetrahidrofuranas
TMS	– tetrametilsilanas
TMSCl	– chlortrimetilsilanas
UV/RŠ	– ultravioletinės spindulių ir regimosios šviesos spektroskopija
XTOF	– lėkio trukmės metodas
μ	– dreifinis judris
λ	– bangos ilgis

IŽANGA

Pasaulyje energijos poreikis nenustoja didėti. Apskaičiuota, kad tarp 2010 ir 2040 metų, žmonijos energijos sąnaudos padidės 56 procentais [1]. Šiuo metu apie 80 % tos energijos gauname iš organinių iškasenų, kurių naudojimas sukelia globalinį atšilimą, rūgštinius lietus ir kenkia gamtai. Todėl mokslininkai visame pasaulyje stengiasi rasti efektyvesnių energijos išgavimo būdų. Vienas jų – saulės elementai. Šiuo metu pasaulio saulės elementų rinkoje dominuoja kristalinio silicio saulės elementai, tačiau jų gamybai naudojamos brangios gamybos žaliavos ir technologijos, todėl sparčiai vystoma alternatyva - organiniai saulės elementai. 1991 metais mokslininkas M. Gretzelis (Michael Grätzel) pristatė naujos kartos organiniais dažikliais sensibilizuotus saulės elementus, kurie pasižymėjo savo maža žaliavų ir konstrukcijos kaina, bei efektyvumu, siekiančiu 7,9% [2]. 1998 metais šie dažikliai buvo dar patobulinti, skystą elektrolitą pakeičiant kieta skyles transportuojančia medžiaga, kas panaikino tirpiklio išgaravimo, ar nutekėjimo galimybę [3]. Tačiau vis dar išliko didžiausias dažikliais sensibilizuotų saulės elementų trūkumas – siauras organinio dažiklio sugerties spektras. Ši problema buvo išspręsta 2012 metais to paties mokslininko M. Grecelio ir jo komandos. Jie kaip šviesą sugeriančią medžiagą panaudojo metilamonio švino (II) jodido perovskitą. Tokių saulės elementų efektyvumas siekė 11 %. Perovskitiniuose saulės elementuose kaip skyles transportuojanti medžiaga buvo panaudotas 2,2',7,7'-tetra-(*N,N*-di-*p*-metoksifenilamino)-9,9'-spirobifluorenas (Spiro-OMeTAD) (1 pav.). Ir nors tokie saulės elementai per kelis metus viršijo 20% efektyvumo ribą [4], platesnį jų naudojimą riboja brangi ir daugiapakopė Spiro-OMeTAD sintezė.



1 pav. Spiro-OMeTAD

Šiame darbe buvo susintetintos ir ištirtos paprastesnės bei pigesnės skyles transportuojančios medžiagos, galinčios pakeisti Spiro-OMeTAD perovskitiniuose saulės elementuose.

Darbo tikslas:

Susintetinti naujus organinius puslaidininkius, kuriuose fotolaidūs metoksidifenilaminu pakeisti karbazolo chromoforai sujungti skirtingo ilgio alifatinėmis grandinėmis, ištirti jų optines, termines ir fotoelektrines savybes.

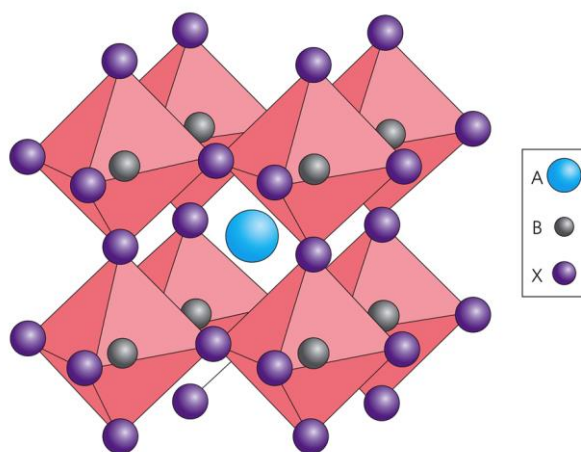
Darbo uždaviniai:

- susintetinti skylių transportines medžiagas tarp fotolaidžių chromoforų turinčius skirtingo ilgio alifatinis fragmentus;
- išmatuoti junginių optines bei fotoelektrines savybes;
- nustatyti susintetintų puslaidininkių terminį patvarumą;
- įvertinti junginių pritaikymo galimybes perovskitinių saulės celių gamyboje;
- pasiūlyti geriausias rezultatus parodžiusios skyles transportuojančios medžiagos principinę sintezės proceso schemą.

I. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Perovskitiniai saulės elementai

Perovskitiniai saulės elementai pasižymi žema gamybos kaina, bei dideliu efektyvumu ir turi potencialą ateityje pakeisti silicio saulės elementus. Savo vardą jie gavo, kaip šviesą sugeriančią medžiagą panaudodami metilamonio švino (II) halogenido perovskitą, kurio kristalinė sudėtis yra tokia pat kaip rusų mokslininko Lev Perovski garbei pavadinto mineralo perovskito CaTiO_3 . Saulės elementuose naudojamas metilamonio švino (II) halogenido perovskitas (toliau – perovskitas) yra kristalas, kurio struktūra yra ABX_3 . Čia A reiškia organinį metilamonio katijoną (CH_3NH_3^+), B – švino katijoną (Pb^{2+}), o X – halogeno anijoną (Cl^- , Br^- , arba I^-) (2pav.).



2 pav. Perovskito kristalinė struktūra

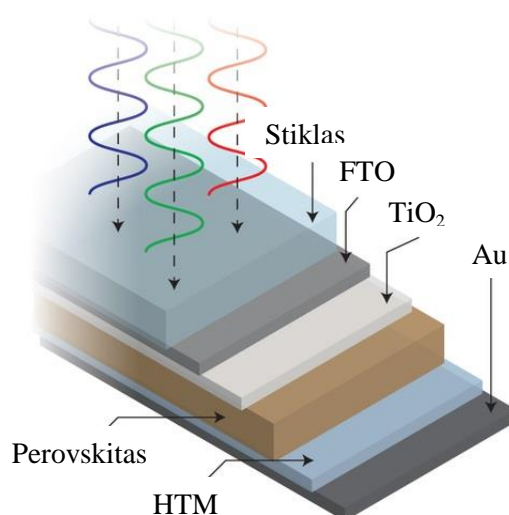
Plačiausiai perovskitiniuose saulės elementuose naudojamas metilamonio švino (II) trijodidas ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). Šis perovskitas pasižymi puikiomis optinėmis savybėmis: plačiu absorbcijos spektro pločiu (iki 800 nm); absorbcijos koeficientu, ties 550 nm siekiančiu $1,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [5]; dideliu krūvininkų dreifiniu judriu ($66 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [6].

Pirmą kartą perovskitai saulės elementuose buvo panaudoti dar 2006 metais. Tuomet $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ panaudotas organiniais dažikliais sensibilizuotuose saulės elementuose kaip šviesą sugerianti medžiaga, tačiau elemento efektyvumas tesiekė 2,2 % [7]. 2009 metais efektyvumas buvo padidintas iki 3,8 %, panaudojant $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Deja, elementai buvo labai nestabilūs: po kelių veikimo minučių perovskitas ištirpdavo skystame elektrolite [5]. Nors ir patobulinus tokio tipo saulės elementus, 2011 metais buvo pasiektas 6,5 % efektyvumas, nestabilumo problema vis tiek išliko [8].

Didelis proveržis įvyko 2012 metais, kai mokslininkai M. Gratzel ir H. J. Snaith vietoje skysto elektrolito panaudojo kietą skyles transportuojančią medžiagą [9, 10]. Panaudodami junginį Spiro-OMeTAD kaip skyles transportuojančią medžiagą, mokslininkai sukūrė ne tik aukšto efektyvumo (9,7 %), bet ir gan stabilų saulės elementą, kuris veikė net 500 valandų.

Toks saulės elementas yra sudarytas iš:

- fluoru legiruoto alavo oksido (FTO) ir aukso (Au) elektrodų,
- *n*-tipo puslaidininkio titano dioksido (TiO_2),
- regimąją saulės šviesą sugeriančio perovskito,
- *p*-tipo puslaidininkio funkciją atliekančios, skyles transportuojančios medžiagos (HTM). Šiuo atveju tai - Spiro-OMeTAD.



3 pav. Perovskitinio saulės elemento sandara

Per 2 metus perovskitiniai saulės elementai viršijo 20% efektyvumo ribą, tačiau didžiausia problema išlieka – brangi, daugiapakopė Spiro-OMeTAD sintezė.

1.2. Skyles transportuojančios medžiagos perovskitiniuose saulės elementuose

Kietas skyles transportuojančias medžiagas galima suskirstyti į tris pagrindines grupes: neorganinės, polimerinės ir mažamolekulinės organinės HTM. Neorganinės skyles transportuojančios medžiagos pasižymi labai geromis savybėmis, tokiomis, kaip didelis skylių judrumas, bei maža kaina. Tačiau tirpiklis, naudojamas formuojant HTM sluoksnį saulės celėje, dalinai tirpina ir patį perovskitą, saulės elementas tampa nestabilus [11]. Polimerinės HTM taip pat nėra dažnai naudojamos saulės elementuose, dėka savo sudėtingo gryninimo proceso, bei mažo tirpumo. Tik organinės HTM yra daug žadančios, turi potencialą ateityje būti plačiai

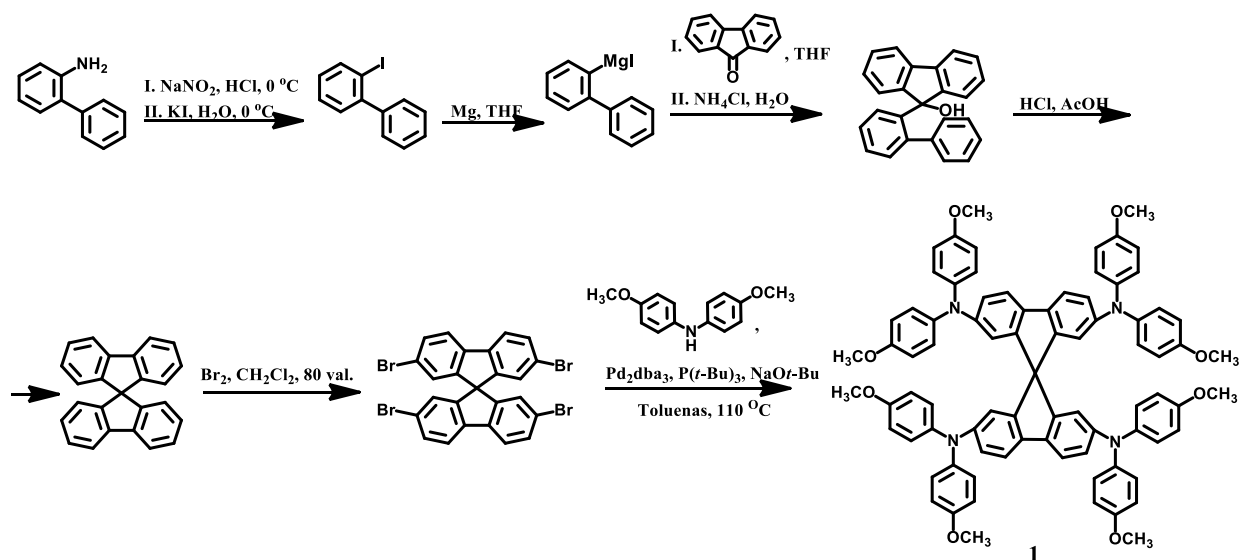
naudojamos saulės elementuose, ko pasekoje į jų sintezę, bei tyrimus suteikta daugiausia pasaulio mokslininkų dėmesio.

1.2.1. Mažamolekulinės organinės skylių transportinės medžiagos

1.2.1.1 Spirobifluorenai

Šiuo metu daugiausiai ištirta ir daugiausiai dėmesio sulaukusi skylių transportuojanti medžiaga yra spirobifluoreno atmaina Spiro-OMeTAD. Ji rodo geriausius efektyvumo rezultatus nuo pat 1998 metų, kai buvo pirmą kartą pristatyta.

Spirobifluoreno Spiro-OMeTAD sintezė susideda iš dviejų pagrindinių dalių: 9,9'-spirobifluoreno sintezė ir difenilamino su metoksi-pakaitais prijungimas. Spirobifluoreno sintezė susideda iš 4 etapų [12]: pirmiausia susintetinamas 2-jodobifenilas, prie jo prijungiamas metalas (Mg arba Li [13]), gautas produktas jungiamas su 9-fluorenonu, galiausiai žiedas uždaromas, kaip katalizatorių panaudojant druskos rūgštį. Kitame etape 9,9'-spirobifluorenui prijungiamos reakcingos halogenų grupės (paprastai Br [14]). Galutinis produktas gaunamas Buchwald-Hartwig reakcijos metu, paladžio katalizatorių pagalba prie halogeninto 9,9'-spirobifluoreno prijungiant bis-(metoksifenil)aminą, turintį *p*-, metoksipakaitus (**1.1 schema**).

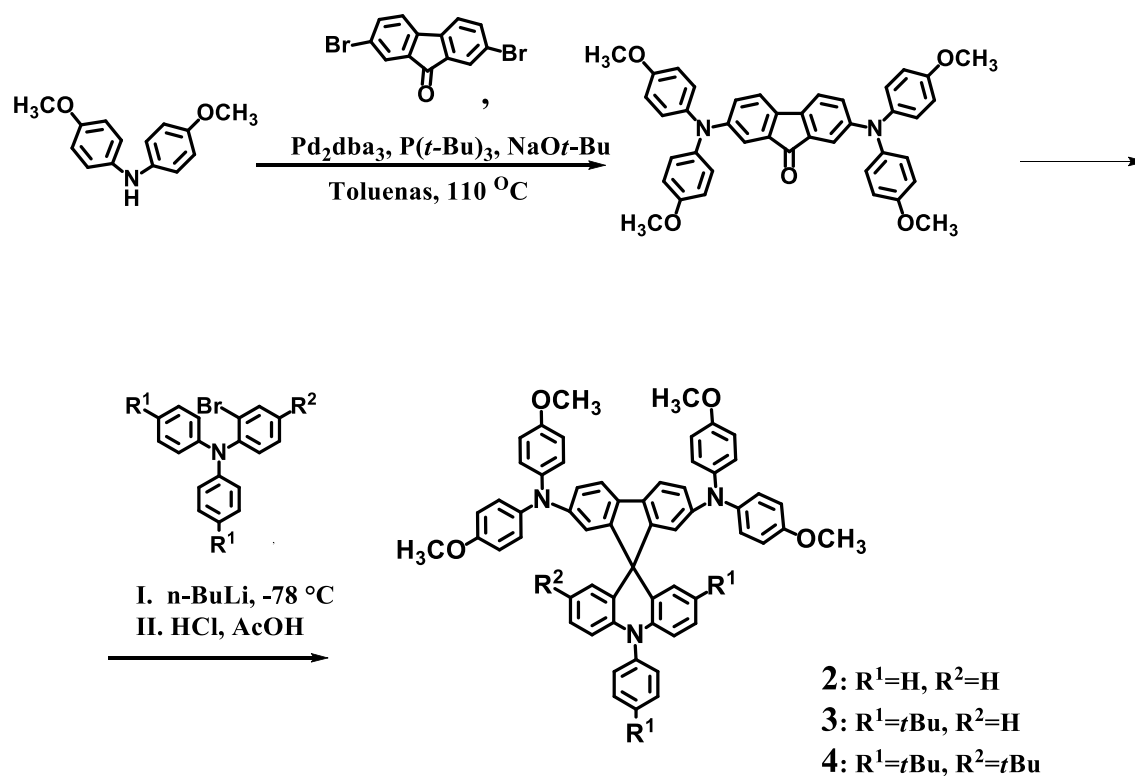


1.1 schema. Spiro-OMeTAD sintezė

Spiro-OMeTAD pasižymi geru skylių dreifiniu judriu ($1,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), įtampa (1,13 V), bei puikiu efektyvumu perovskitiniuose saulės elementuose (21,1 %). Tačiau, Spiro-OMeTAD turi tiek amorfinę, tiek kristalinę būseną ir keliant temperatūrą yra linkęs kristalintis, o tai yra vienas iš nepageidaujamų veiksnių, sumažinančių saulės elemento efektyvumą ir

tarnavimo laiką [15]. Taip pat šio puslaidininkio sintezė yra sudėtinga, joje naudojami jautrūs bei nuodingi reagentai. Šie paminėti trūkumai verčia ieškoti naujų, pigesnių krūvininkus transportuojančių junginių.

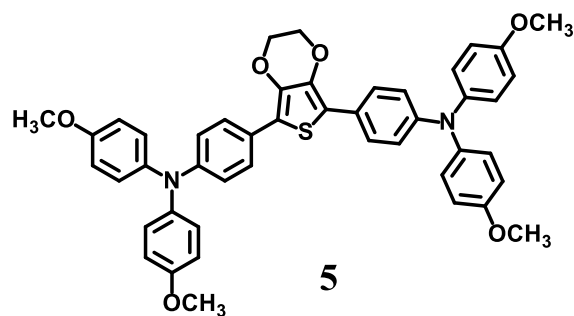
2015 metais mokslininkas Chi Chen aprašė tris naujas Spiro dariniu paremtas medžiagas [16]. Puslaidininkių sintezė paprastesnė nei Spiro-OMeTAD ir susideda iš mažiau stadijų (**1.2 schema**).



Geriausius rezultatus parodė junginys **3**. Jo krūvininkų dreifinis judris siekė $5,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, o perovskitinio saulės elemento našumas naudojant medžiagą **3** siekė 16,56 %.

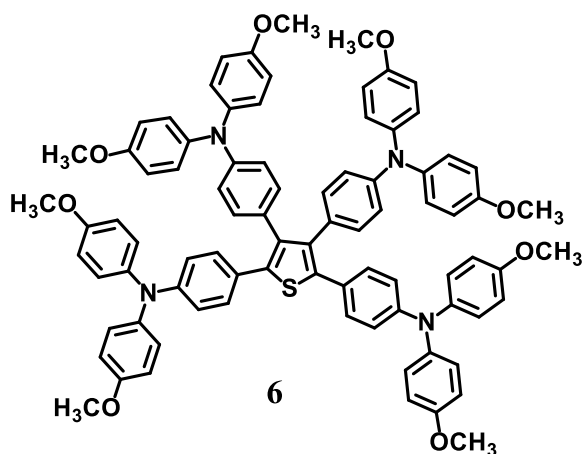
1.2.1.2 Tiofenai

Tiofeno pagrindą turintys puslaidininkiai yra puiki alternatyva spiro dariniams perovskitiniuose saulės elementuose. 2014 metais A. Grimsdale mokslinės grupės buvo pristatyta grupė junginių, iš kurių geriausius rezultatus parodė junginys **5**.

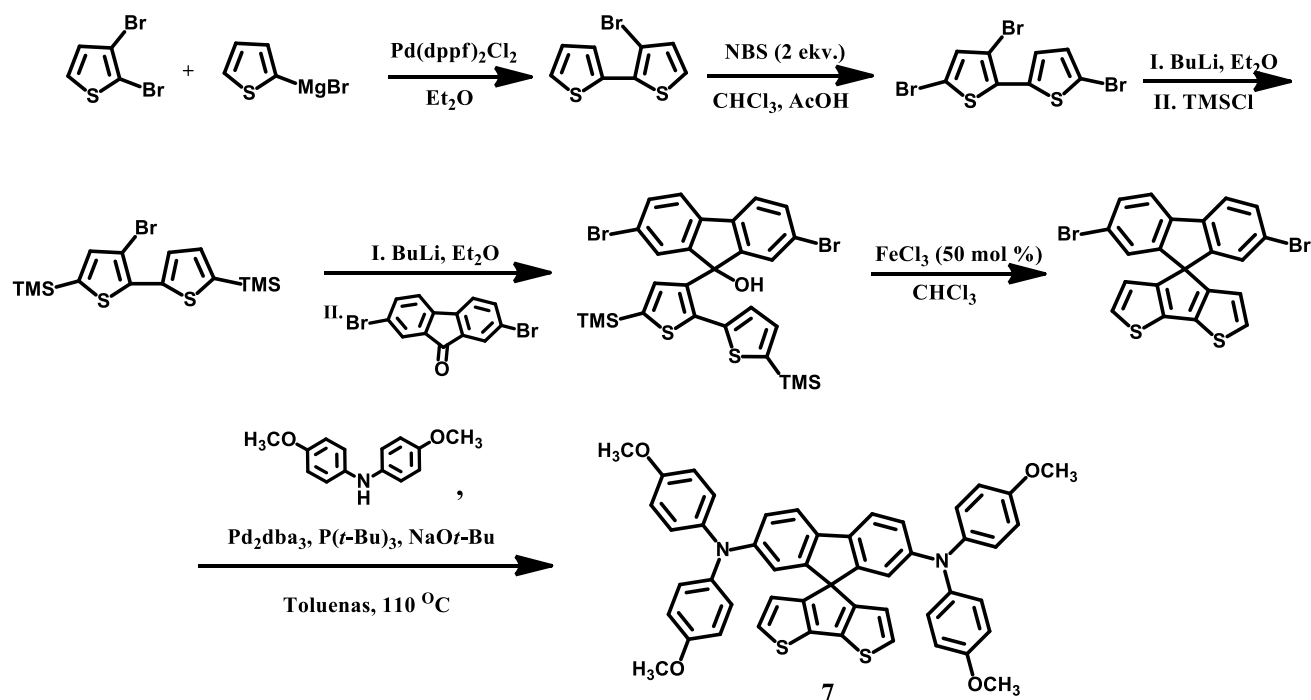


Junginys **5** pasižymėjo geru užpildymo faktoriumi perovskitiniuose saulės elementuose (65 %), plačiu absorbcijos spektru (500 – 700 nm), geru saulės elemento naudingumu (13,8 %), bei nesudėtinga sinteze [18].

Netrukus ta pati mokslininkų komanda susintetino grupę analogiškų tiofeno pagrindą turinčių puslaidininkių, kurie parodė dar geresnius rezultatus. Daugiausiai žadančios medžiagos **6**, užpildymo faktorius buvo 72 %, HOMO lygmuo -5.31 eV, o saulės celės našumas siekė netgi 15,4 % [19].



Iki šiol geriausius rezultatus parodęs tiofeno pagrindą turintis puslaidininkis perovskitiniuose saulės elementuose yra 2016 metais K. Nazeeruddin mokslinės grupės susintetinta ir aprašyta medžiaga **7**. Ji pasižymėjo panašiomis terminėmis, bei fotoelektrinėmis savybėmis, kaip ir Spiro-OMeTAD, saulės elemento našumas siekė įspūdingus 20,2 %, tačiau sintezė, kaip ir Spiro junginio buvo daugiapakopė ir sudėtinga (**1.3 schema**) [20].

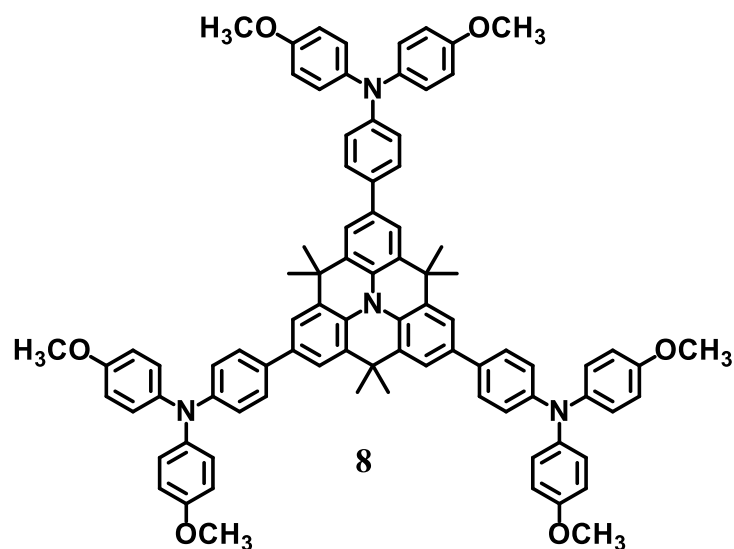


1.3 schema. Junginio 7 sintezė

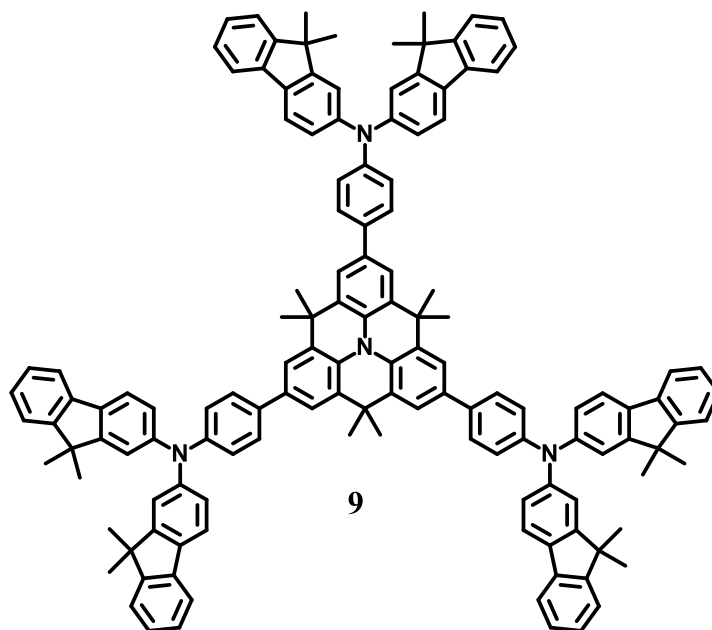
1.2.1.3 Trifenilaminai

Trifenilaminas yra viena iš dažniausiai sutinkamų struktūrų sintetinant organinius puslaidininkius. Dažniausiai medžiagos, turinčios trifenilamino pagrindą, naudojamos kaip skyles transportuojančios medžiagos organiniuose šviesos dioduose (OLED), dažikliais sensibilizuotuose saulės elementuose, fotovoltiniuose elementuose, lauko tranzistoriuose, bei kituose puslaidininkių prietaisuose.

J. Ko mokslinė grupė susintetino naujas trifenilamino struktūrą turinčias medžiagas, iš kurių išsiskyrė medžiaga **8**, su šoninėmis *p*-metoksi-trifenilamino grupėmis [21]:



Patobulinus molekulės struktūrą ir pakeitus šonines grupes bis-dimetilfluorenilo grupėmis, ta pati mokslinė grupė gavo stabilesnę ir geresnėmis savybėmis (**1.1 lentelė**) pasižyminčią medžiagą **9** [22].

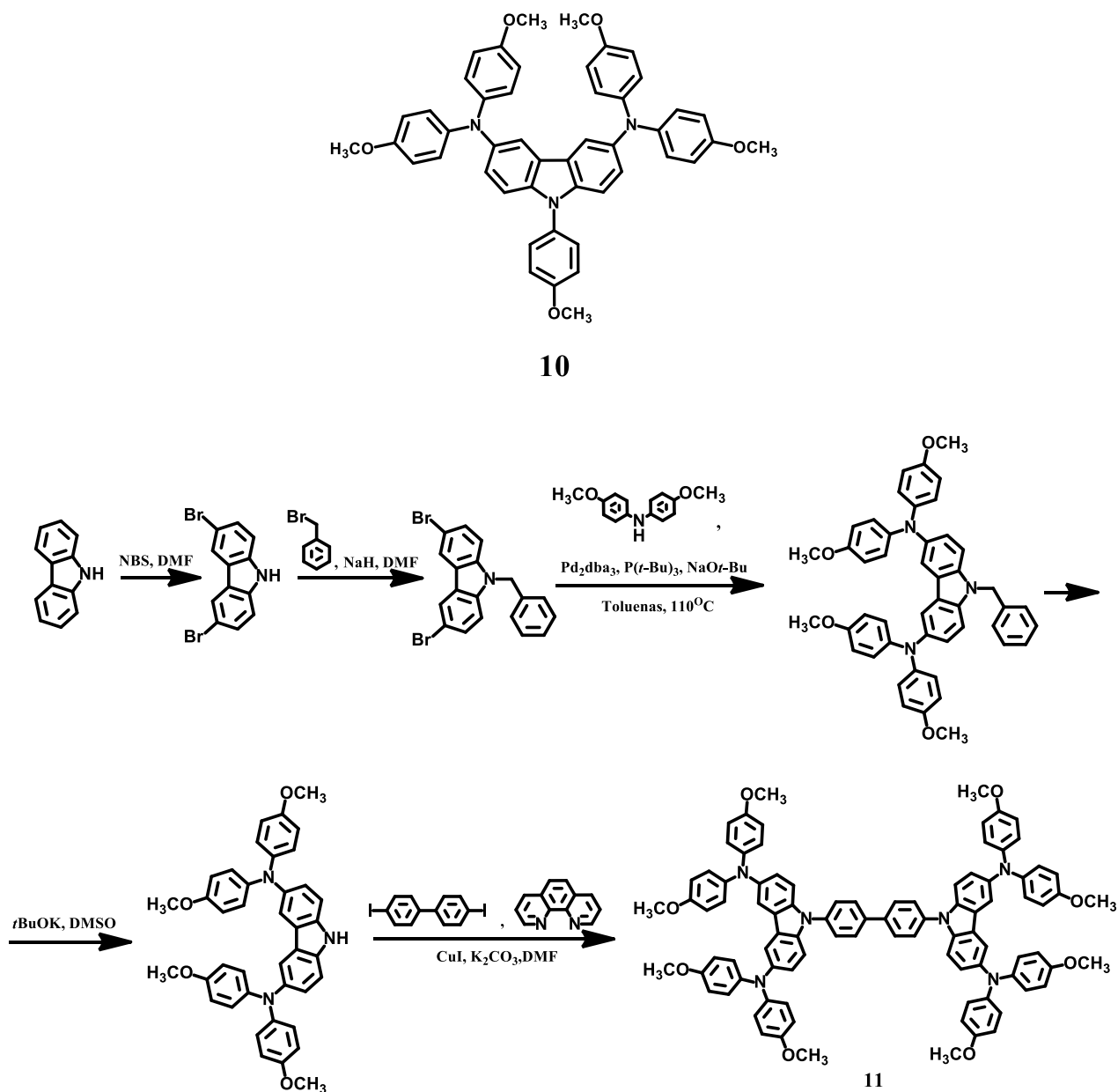


1.1 lentelė. Trifenilamino funkcinę grupę turinčių junginių savybės

Medžiaga	V_{oc} , V	J_{sc} , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	FF, %	PCE, %	HOMO, eV	μ , $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
8	0,97	20,9	67,0	13,6	-5,14	$3,67\cdot 10^{-4}$
9	1,00	20,7	68,7	14,2	-5,21	$1,76\cdot 10^{-4}$

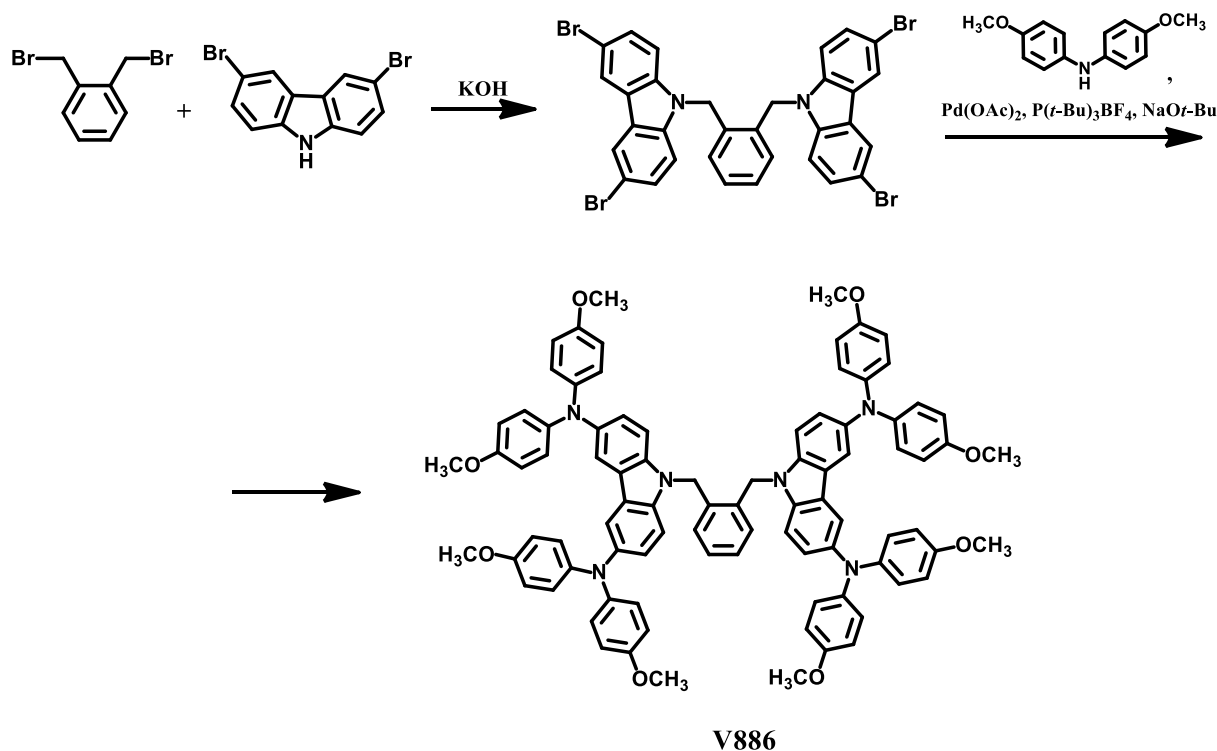
1.2.1.4 Karbazolo funkcinę grupę turintys junginiai

2014 metais L.Sun mokslinė grupė pranešė apie karbazolo fragmentą turinčių puslaidininkių **10** ir **11** sintezę bei tyrimus. Minėtų junginių teigiamųjų krūvininkų judris siekia atitinkamai $1,19 \cdot 10^{-4}$ ir $1,51 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, o perovskitinių saulės celių efektyvumas – 7,6 ir 9,8 % [23], tačiau sintezė yra sudėtinga ir daugiapakopė (**1.4 schema**).



1.4 schema. Junginio 11 sintezė

2015 metais susintetinta ir aprašyta nauja karbazolo fragmentą turinti medžiaga **V886** pasižymėjo puikiomis fotovoltinėmis savybėmis, celės našumas siekė 16,9 %, o jo sintezė yra paprasta ir susideda tik iš dviejų etapų [24] (**1.5 schema**).

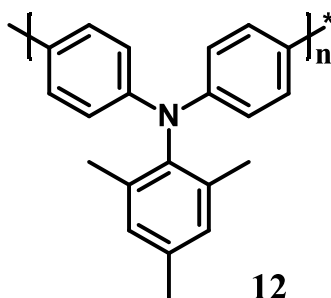


1.5 schema. Junginio V886 sintezė

1.2.2. Polimerinės skylių transportinės medžiagos

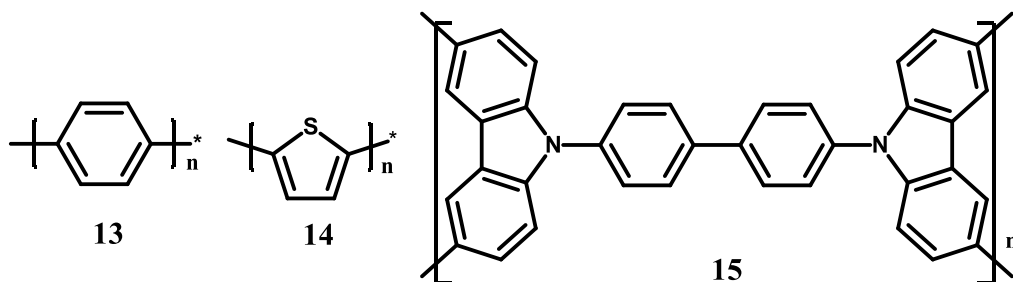
Polimeriniai puslaidininkiai jau ilgą laiką sėkmingai buvo naudojami organiniuose šviesos dioduose, fotovoltiniuose elementuose, lauko tranzistoriuose ir kituose prietaisuose, todėl jų veikimas buvo išbandytas ir perovskitiniuose saulės elementuose.

PTAA (poli-[bis(4-fenil)(2,4,6 – trimetilfenil)aminas], **12**) buvo pirmasis polimeras, išbandytas perovskitiniuose saulės elementuose ir pasiekė iki šiol neaplenkiamą 20,1 % celės našumą [25].

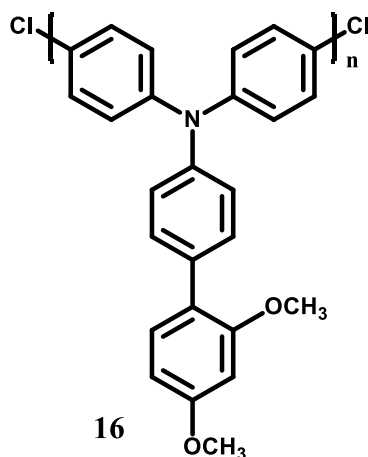


Taip pat geri rezultatai buvo pasiekti W.Yan mokslinei grupei, kaip skyles transportuojančias medžiagas panaudojus tris struktūriškai paprastus polimerus: poli(*p*-fenilena)

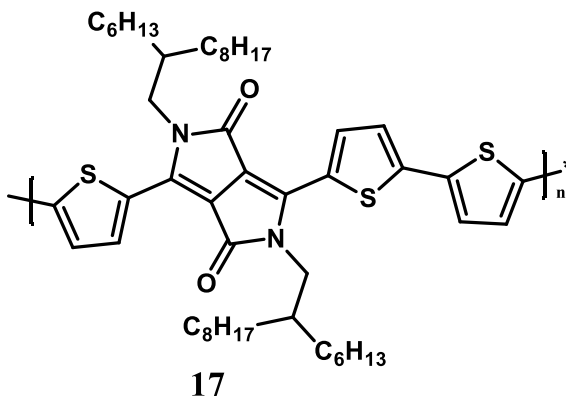
(13), politiofeną (14) bei poli(4,4'-bis(*N*-karbazolil)-1,1'-bifenilą) (15) [26]. Saulės celių našumas siekė atitinkamai 15,8 %, 14,7 %, 12,8 %.



2015 metais M. Gratzel su komanda susintetino ir ištyrė naują polimerą **16**, kurio perovskitinės saulės celės našumas siekė 12 % [27].



Sudėtingesnės sudėties polimerai taip pat buvo išbandyti perovskitinių saulės elementų veikime. Geriausių rezultatų parodė diketopirolo pagrindą turintis polimeras **17**. Jo saulės celės našumas siekė 12,3 % [28].



Minėtų polimerų fotovoltinės savybės pateiktos **1.2 lentelėje**.

1.2 lentelė. Polimerų **12-17** fotovoltinės savybės

Medžiaga	V _{oc} , V	J _{sc} , mA·cm ⁻²	FF, %	PCE, %
12	1,06	23,5	77,0	20,1
13	1,02	21,0	71,0	15,8
14	0,95	21,2	72,0	14,7
15	0,97	19,7	66,0	12,8
16	0,97	17,6	70,0	12,0
17	0,98	20,5	61,2	12,3

1.3. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Per pastarąjį dešimtmetį buvo ženkliai pasistūmėta tobulinant perovskitinius saulės elementus, susintetinta ir ištirta nemažai skyles transportuojančių medžiagų. Daugelis junginių rodo gerus rezultatus, iš kurių reikėtų išskirti Spiro-OMeTAD (**1**), junginius **3**, **7**, **12**, **V886**. Tačiau beveik visų puslaidininkų didžiausia problema išlieka brangi bei sudėtinga jų sintezė. Vienintelės, karbazolo fragmentą turinčios medžiagos **V886**, sintezė yra nebrangi ir reikalaujanti tik 2 pakopų. Todėl paprastos ir efektyvios skyles transportuojančios medžiagos perovskitiniams saulės elementams paieška ir sintezė yra labai aktuali ir perspektyvi organinės chemijos sritis.

II. TIRIAMOJI (EKSPERIMENTINĖ) DALIS

2.1. Medžiagos

Visi cheminiai reagentai įsigyti iš „Sigma-Aldrich“ ir „TCI Europe“ firmų. Reagentai buvo naudojami sintezėje be papildomo gryninimo, išskyrus heksaną, kuris buvo papildomai išgrynintas distiliacijos būdu.

Reakcijų eiga ir junginių grynumas buvo sekami plonasluoksnės chromatografijos metodu ant plokštelių *Silica gel/TLC-cards*, kurios stebimos 254 ir 366 nm UV šviesoje.

Susintetintų junginių chromatografinis gryninimas buvo atliekamas naudojant Merck Grade 9385 silikagelį.

2.2. Aparatūra

Branduolių magnetinis rezonansas (BMR)

Protonų magnetinio rezonanso (^1H BMR, ^{13}C BMR) spektrai užrašyti Bruker Avance III (400 MHz) spektrometru. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dalimis (m. d.). Vidiniu standartu panaudotas tetrametilsilanas (TMS, 0 m.d.). Spektrinė analizė atlikta deuteriuoto dimetilsulfoksido (DMSO- d_6) tirpaluose.

Ultravioletinės spinduliuotės ir regimosios šviesos spektroskopija (UV/RŠ)

Bandinių tirpalų tetrahidrofurane (10^{-4} mol/l) šviesos sugerties spektrai regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės dalyse užrašyti Perkin Elmer Lambda 35 spektrofotometru. Spektrų registracijos greitis 1 nm/s. Tirpalo sluoksnio storis $d = 1$ mm. Difrakcinės gardelės plyšio plotis 2 nm. Bangos ilgis λ pateiktas nm.

Elementinė analizė

Junginių elementinės analizė atlikta Exeter Analytical CE-440 aparatu.

Krūvininkų dreifinio judrio matavimai

Dreifinis krūvininkų judris nustatomas lėkio trukmės metodu (XTOF). Bandiniai ruošiami tiriamosios medžiagos tirpalą tetrahidrofurane paliejant ant aliuminiu padengtos poliesterio plėvelės. Bandinys liejamas iš medžiagos mišinio su inertiniu polimeru (bisfenolio-Z polikarbonatu) masių santykiu 1:1 tirpalo. Išlieti sluoksniai 1 val. džiovinami 80°C temperatūroje. Optiniu mikroskopu išmatuojamas transportinio sluoksnio storis, kuris paprastai būna nuo 3 iki 10 μm .

Dreifinis skylių judris (μ_h) nustatomas elektrofotografiniu režimu, esant $0,5 \div 1 \cdot 10^6$ V/cm elektriniam laukui, kuris sukuriamas vainikinio išlydžio būdu. Krūviai generuojami slukšnio paviršiuje, apšviečiant 2 ns trukmės azoto lazerio impulsais ($\lambda=337$ nm). Slukšnio paviršiaus potencialas mažėja, kadangi impulsinis apšvietimas sudaro tik 1-5 % pradinio potencialo prieš apšvietimą. Talpinis zondas, prijungtas prie plataus dažnių diapazono elektrometro, matuoja paviršiaus potencialo kritimą dU/dt . Lėkio laikas t_t bandiniams su tiriamąja medžiaga nustatomas iš kreivės užlinkimo dU/dt dviguboje tiesinėje skalėje. Kitais atvejais, kai srovės sklaida yra didesnė, naudojama logaritminė skalė. Dreifinis krūvininkų judris skaičiuojamas pagal formulę $\mu=d^2/U_0t_t$, kur d yra slukšnio storis, U_0 – paviršiaus potencialas apšvietimo metu.

Jonizacijos potencialo (I_p) nustatymas

Jonizacijos potencialai nustatyti Vilniaus universiteto Fizikos fakulteto Kieto kūno elektronikos katedroje.

I_p buvo nustatomas elektronų fotoemisijos metodu, eksperimentą atliekant oro atmosferoje. Bandiniai buvo ruošiami tiriamosios medžiagos tirpalą THF paliejant ant aliuminio plokštelės, padengtos metilmetakrilato ir metakrilo rūgšties kopolimero adheziniu slukšniu. Buvo naudojamas spektrofotometro SF-26 kvarcinis monochromatorius su deuterio lempa. Krintančios į bandinį šviesos galinumas $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ W. Prie bandinio prijungiama neigiama įtampa (-330 V) iš lygintuvo B3-3. Pagalbinis elektrodas su plyšiu apšvietimui įtvirtinamas ~ 5 mm atstumu nuo bandinio. Srovės stipris matuojamas elektrometru VK2-16 atviro įėjimo režimu, t.y. kaupiant krūvį kondensatoriuje, kurio talpumas ~ 25 pF, ir matuojant kondensatoriaus potencialo kitimo greitį. Registruojama fotosrovės I priklausomybė nuo krintančios spinduliuotės kvantų energijos $h\nu$: nubraižoma $I_{0,5} = f(h\nu)$ priklausomybė, kurios tiesinę dalį ekstrapoliuojant į $h\nu$ ašį randamas I_p . Metodo paklaida $\pm 0,03$ eV.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)

Šiluminiai procesai tirti Q10 diferenciniu skenuojamuoju kalorimetru. Iš gautų kreivių nustatyta stiklėjimo temperatūra. Kaitinimo ir aušinimo režimas 10 K/min. Gauti duomenys apdoroti kompiuteriu.

Termogravimetrinė analizė (TGA)

Junginių 5 % masės praradimo temperatūra tirta Q50 termogravimetriniu analizatoriumi. Kaitinimo režimas 10 K/min. Gauti duomenys apdoroti kompiuteriu.

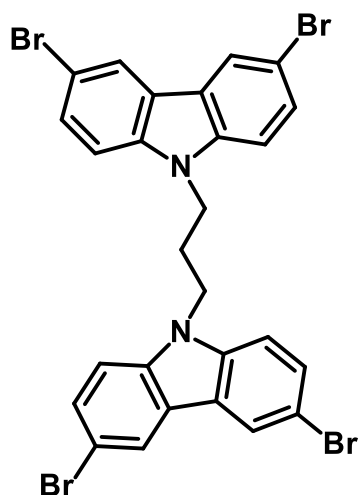
Vilgymo kampo nustatymas

Vilgymo kampui nustatyti naudotas "Optical Tensiometer" aparatas.

Lydimosi temperatūros nustatymas

Lydimosi temperatūra tirta kapiliariniu aparatu Electrothermal MEL-TEMP.

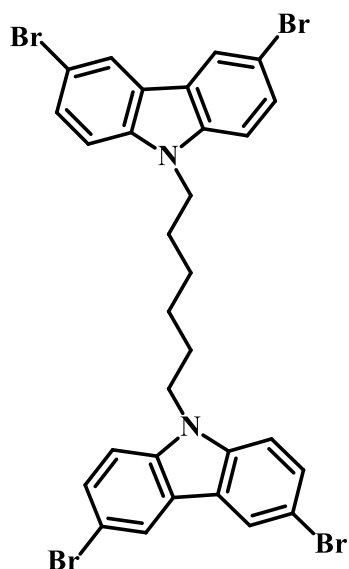
2.3. Eksperimentų aprašymas



1,3-bis(3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il)propanas (1)

1 g (3,1 mmol) 3,6-dibrom-9H-karbazolo ištirpinamas 5,2 ml tolueno. Į gautą tirpalą lėtai sulašinamas kalio hidroksido tirpalas (3,6 g KOH ir 7,2 ml H₂O). Įdėjus tetrabutilamonio bromido kristaliuką, lėtai sulašinama 0,141 ml (1,4 mmol) dibromopropano ir reakcijos mišinys kaitinamas 70 °C temperatūroje. Pasibaigus reakcijai (4 val., plonasluoksnė chromatograma, eliuentas – tetrahidrofuranas : *n*-heksanas, 5:20), susidarę kristalai nufiltruojami, praplaunami toluenu, po to vandeniu. Išdžiovinus, gauta 0,86 g (90 %) produkto **1**.

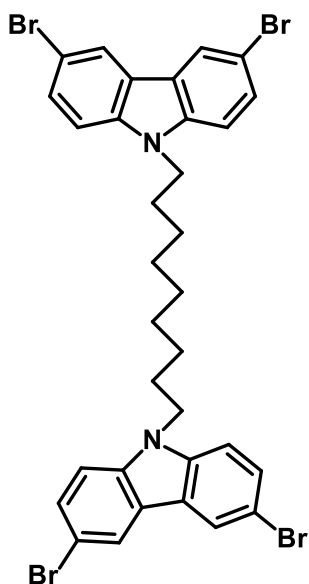
Gauto produkto lydimosi temperatūra bei elementinės analizės rezultatai sutampa su literatūroje [29] paskelbtais duomenimis.



1,6-bis(3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il)heksanas (2)

1 g (3,0 mmol) 3,6-dibromo-9H-karbazolo ištirpinamas 5,2 ml tolueno. Į gautą tirpalą lėtai sulašinamas kalio hidroksido tirpalas (3,6 g KOH ir 7,2 ml H₂O). Įdėjus tetrabutilamonio bromido kristaliuką, lėtai sulašinama 0,214 ml (1,4 mmol) dibromheksano ir reakcijos mišinys kaitinamas 80 °C temperatūroje. Pasibaigus reakcijai (24 val., plonasluoksnė chromatograma, eliuentas – tetrahidrofuranas : *n*-heksanas, 4:21), mišinys atvėsinaamas iki kambario temperatūros ir vykdoma ekstrakcija su vandeniu, etilacetatu ir mažu kiekiu tetrahidrofurano. Atskirtas organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, filtruojamas ir organinis tirpiklis nudistiliuojamas. Gauta liekana ištirpinama karštame tetrahidrofurane. Iškritę balti kristalai nufiltruojami, plaunami kambario temperatūros tetrahidrofuranu. Išdžiovinus gauta 0,84 g (82 %) produkto **2**.

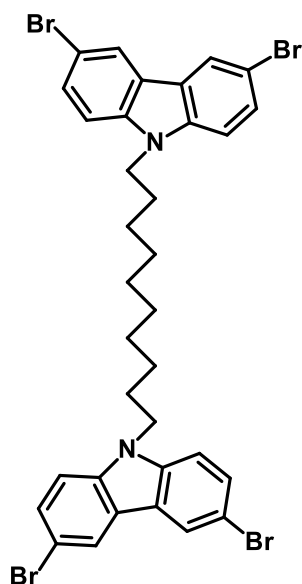
Gauto produkto lydymosi temperatūra bei elementinės analizės rezultatai sutampa su literatūroje [29] paskelbtais duomenimis.



1,9-bis(3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il)nonanas (3)

1 g (3,01 mmol) 3,6-dibromo-9H-karbazolo ištirpinamas 5,5 ml tolueno. Į gautą tirpalą lėtai sulašinamas kalio hidroksido tirpalas (3,6 g KOH ir 7,2 ml H₂O). Įdėjus tetrabutilamonio bromido kristaliuką, lėtai sulašinama 0,28 ml (1,4 mmol) dibromnonano ir reakcijos mišinys kaitinamas 80 °C temperatūroje. Pasibaigus reakcijai (24 val., plonasluoksnė chromatograma, eliuentas – tetrahidrofuranas : *n*-heksanas, 4:21), mišinys atvėsina iki kambario temperatūros ir vykdoma ekstrakcija su vandeniu, etilacetatu ir mažu kiekiu tetrahidrofurano. Atskirtas organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, filtruojamas ir organinis tirpiklis nudistiljuojamas. Gauta liekana ištirpinama karštame tetrahidrofurane. Iškritę balti kristalai nufiltruojami, plaunami kambario temperatūros tetrahidrofuranu. Išdžiovinus gauta 0,99 g (91 %) produkto **3**.

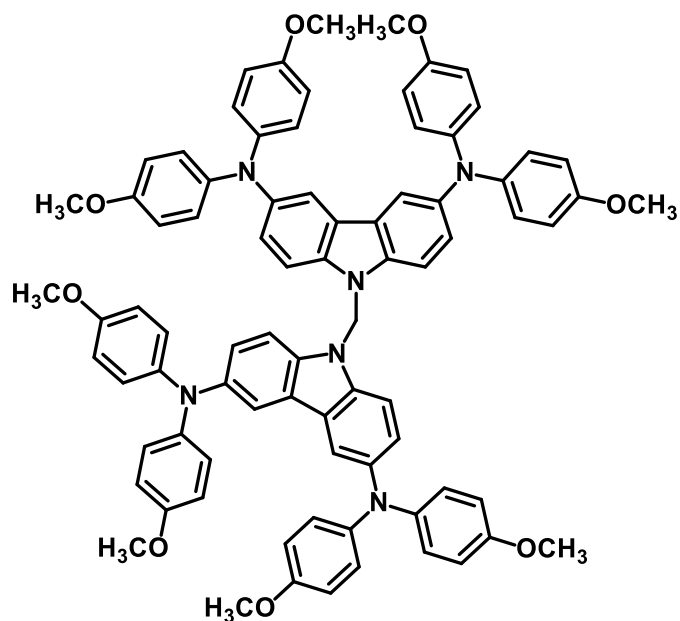
Gauto produkto lydymosi temperatūra bei elementinės analizės rezultatai sutampa su literatūroje [29] paskelbtais duomenimis.



1,10-bis(3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il)dekanas (4)

1 g (3,01 mmol) 3,6-dibromo-9H-karbazolo ištirpinamas 5,5 ml tolueno. Į gautą tirpalą lėtai sulašinamas kalio hidroksido tirpalas (3,6 g KOH ir 7,2 ml H₂O). Įdėjus tetrabutilamonio bromido kristaliuką, įberiama 0,42 g (1,4 mmol) dibromdekano ir reakcijos mišinys kaitinamas 80 °C temperatūroje. Pasibaigus reakcijai (24 val., plonasluoksnė chromatograma, eliuentas – tetrahidrofuranas : *n*-heksanas, 4:21), susidarę kristalai filtruojami ir plaunami tetrahidrofuranu, po to vandeniui. Išdžiovinus gauta 0,94 g (85 %) produkto **4**.

Gauto produkto lydymosi temperatūra bei elementinės analizės rezultatai sutampa su literatūroje [29] paskelbtais duomenimis.



1,1-Bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9H-karbazol-9-il]metanas (C1)

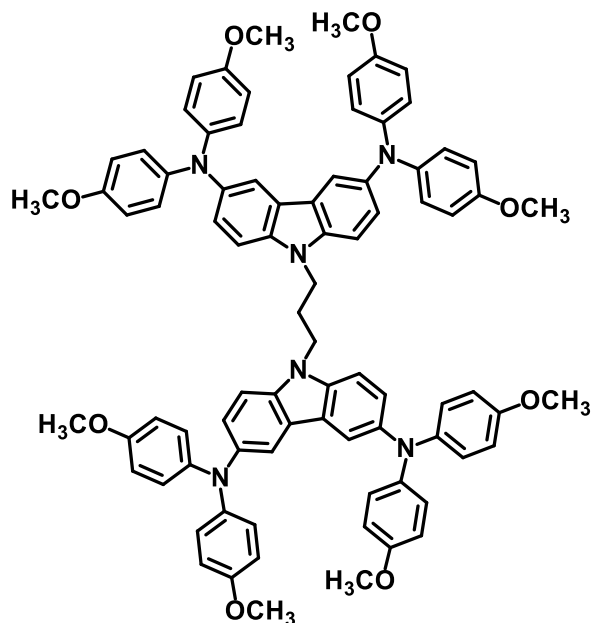
0,5 g (0,76 mmol) bis(3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il)metano ir 1,03 g (4,53 mmol) bis(4-metoksifenil)amino ištirpinami 5 ml bevandenio tolueno. Reakcijos mišinys argonuojamas 30 min. Tada įdedama 3 mg (0,015 mmol) paladžio (II) acetato, 6 mg (0,02 mmol) tri-*tert*-butilfosfonio tetrafluoroborato ir 435 mg (4,5 mmol) natrio *tert*-butoksido. Gautas mišinys virinamas 48 valandas argono aplinkoje. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatograma, eliuentas – tetrahidrofuranas : *n*-heksanas, 8:17), mišinys atvėsina iki kambario temperatūros ir nufiltruojamas per celitą. Į filtratą įpilama 50 ml distiliuoto vandens ir mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Atskirtas organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, filtruojamas. Nudistiliavus organinius tirpiklius, produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas – tetrahidrofuranas : *n*-heksanas, 8:17). Nudistiliavus tirpiklius, likutis ištirpinamas 5 ml tetrahidrofurano ir intensyviai maišant išpilamas į 15 kartų didesnį heksano tūrį. Gautos nuosėdos nufiltruojamos, džiovinamos. Gauta 0,5 g (55 %) produkto **C1**.

Apskaičiuota (%): C 77,49; H 5,62; N 6,69; C₈₁H₇₀N₆O₈.

Rasta (%): C 77,30; H 5,51; N 6,47.

¹H BMR (400 MHz, DMSO – *d*₆) δ 7,64 (d, *J* = 1,7 Hz, 4,5 – H karbazolo, 4H); 7,59 (d, *J* = 8,9 Hz, 1,8 – H karbazolo, 4H); 7,03 (dd, *J*₁ = 8,9, *J*₂ = 1,7 Hz, 2,7 – H karbazolo, 4H); 6,86 (s, CH₂, 2H); 6,83 (d, *J* = 9,0 Hz, *p* - Ph, 16H); 6,78 (d, *J* = 9,0 Hz, *p* - Ph, 16H); 3,67 (s, OCH₃, 24H).

¹³C BMR (100 MHz, DMSO – *d*₆) δ 154,79; 142,29; 141,51; 137,14; 124,62; 124,47; 123,91; 116,90; 115,12; 111,29; 55,62 (OCH₃).



1,3 – Bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksifenilamino)-9H-karbazol-9-il]propanas (C3)

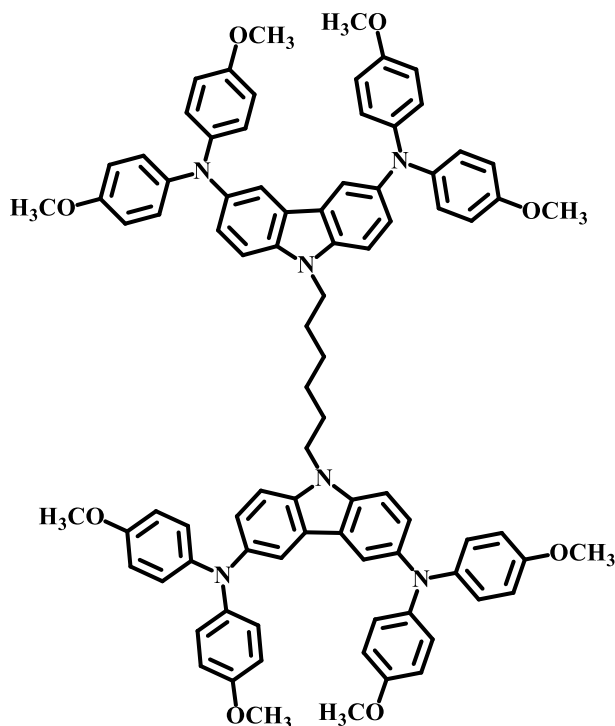
0,5 g (0,72 mmol) junginio **1** ir 1,1 g (4,34 mmol) bis(4–metoksifenil)amino ištirpinami 5 ml bevandenio tolueno. Reakcijos mišinys argonuojamas 30 min. Tada įdedama 3 mg (0,015 mmol) paladžio (II) acetato, 6 mg (0,02 mmol) tri-*tert*-butilfosfonio tetrafluoroborato ir 417 mg (4,3 mmol) natrio *tert*-butoksido. Reakcijos mišinys virinamas 48 valandas argono aplinkoje. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatograma, eliuentas – tetrahidrofuranas : *n*-heksanas, 8:17), mišinys atvėsinaamas iki kambario temperatūros ir nufiltruojamas per celitą. Į filtratą įpilama 50 ml distiliuoto vandens ir mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Atskirtas organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, filtruojamas. Nudistiliavus organinius tirpiklius, produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas – tetrahidrofuranas : *n*-heksanas, 8:17). Gautas produktas ištirpinamas 5 ml tetrahidrofurano ir intensyviai maišant išpilamas į 15 kartų didesnę heksano tūrį. Gautos nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos heksanu, džiovinamos. Gauta 0,66 g (70 %) produkto **C3**.

Apskaičiuota (%): C 77,67; H 5,81; N 6,55; C₈₃H₇₄N₆O₈.

Rasta (%): C 77,46; H 5,91; N 6,52.

¹H BMR (400 MHz, DMSO – *d*₆) δ 7,63 (d, *J* = 1,9 Hz, 4,5 - H karbazolo, 4H), 7,36 (d, *J* = 8,8 Hz, 1,8 – H karbazolo, 4H), 7,05 (dd, *J*₁ = 8,8, *J*₂ = 1,9 Hz, 2,7 – H karbazolo, 4H), 6,81 (d, *J* = 9,0 Hz, p-Ph, 16H), 6,75 (d, *J* = 9,0 Hz, p-Ph, 16H), 4,43 – 4,32 (m, 1,3 – H propil, 4H), 3,65 (s, OCH₃, 24H), 2,31 – 2,20 (m, 2 – H propil, 2H).

^{13}C BMR (100 MHz, DMSO – d_6) δ 154,12; 142,02; 140,05; 137,00; 124,33; 123,61; 122,70; 117,04; 114,57; 110,08; 55,10 (OCH₃); 30,39; 26,31.



1,6 – Bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9H-karbazol-9-il]heksanas (C6)

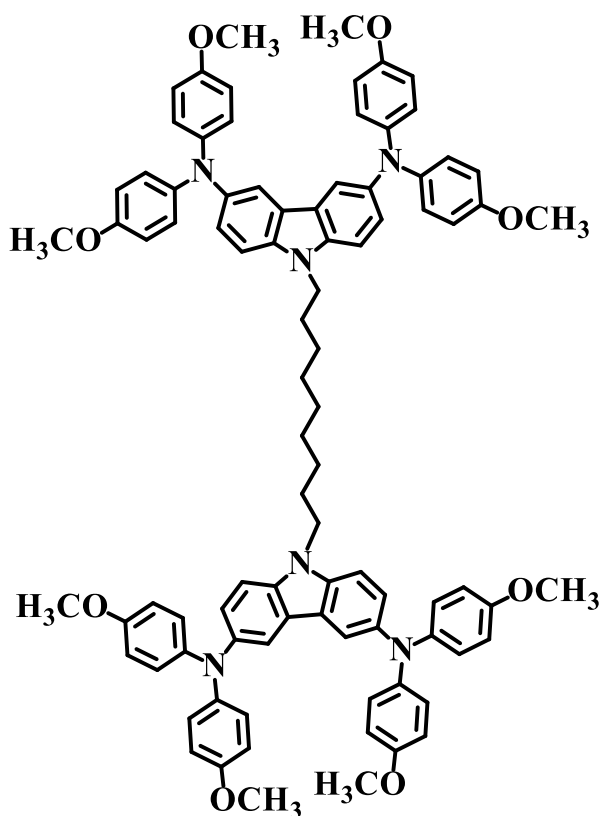
0,5 g (0,68 mmol) medžiagos **2** ir 1,03 g (4,1 mmol) bis(4–metoksifenil)amino ištirpinami 5 ml bevandenio tolueno. Reakcijos mišinys argonuojamas 30 min. Tada įdedama 3 mg (0,015 mmol) paladžio (II) acetato, 6 mg (0,02 mmol) tri-*tert*-butilfosfonio tetrafluoroborato ir 393 mg (4,1 mmol) natrio *tert*-butoksido. Mišinys virinamas 48 valandas argono aplinkoje. Reakcijai pasibaigus, (plonasluoksnė chromatograma, eliuentas – tetrahidrofuranas : *n*-heksanas, 8:17), mišinys atvėsinamas iki kambario temperatūros ir nufiltruojamas per celitą. Į filtratą įpilama 50 ml distiliuoto vandens ir mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Atskirtas organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, filtruojamas. Nudistiliavus organinius tirpiklius, produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas – tetrahidrofuranas : *n*-heksanas, 8:17). Nudistiliavus tirpiklį, likutis ištirpinamas 5 ml tetrahidrofurano ir intensyviai maišant išpilamas į 15 kartų didesnę heksano tūrį. Gautos nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos heksanu, džiovinamos. Gauta 0,5 g (60 %) produkto **C6**.

Apskaičiuota (%): C 77,92; H 6,08; N 6,34; C₈₆H₈₀N₆O₈.

Rasta (%): C 77,84; H 6,15; N 6,50.

^1H BMR (400 MHz, DMSO – d_6) δ 7,54 (d, $J = 1,9$ Hz, 4,5 – H karbazolo, 4H), 7,29 (d, $J = 8,8$ Hz, 1,8 – H karbazolo, 4H), 7,00 (dd, $J_1 = 8,8$, $J_2 = 1,9$ Hz, 2,7 – H karbazolo, 4H), 6,75 (d, $J = 9,0$ Hz, p-Ph, 16H), 6,68 (d, $J = 9,0$ Hz, p-Ph, 16H), 4,19 – 4,09 (m, 1,6 – H heksil, 4H), 3,62 (s, OCH₃, 24H), 1,64 – 1,54 (m, 2,5 – H heksil, 4H), 1,27 – 1,18 (m, 3,4 – H heksil, 4H).

^{13}C BMR (100 MHz, DMSO – d_6) δ 154,05; 142,07; 139,88; 138,33; 137,15; 124,37; 123,61; 122,53; 116,91; 114,51; 110,10; 55,08 (OCH₃); 30,41; 28,47; 22,47.



1,9 – Bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksifenilamino)-9H-karbazol-9-il]nonanas (C9)

0,5 g (0,65 mmol) medžiagos **3** ir 0,98 g (3,9 mmol) bis(4–metoksifenil)amino ištirpinami 5 ml bevandenio tolueno. Reakcijos mišinys argonuojamas 30 min. Tada įdedama 3 mg (0,013 mmol) paladžio (II) acetato, 5 mg (0,02 mmol) tri-*tert*-butilfosfonio tetrafluoroborato ir 372 mg (3,9 mmol) natrio *tert*-butoksido. Gautas mišinys virinamas 48 valandas argono aplinkoje. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksni chromatograma, eliuentas – tetrahidrofuranas : *n*-heksanas, 8:17), mišinys atvėsinaamas iki kambario temperatūros ir nufiltruojamas per celitą. Į filtratą įpilama 50 ml distiliuoto vandens ir mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Atskirtas organinis sluoksnišis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, filtruojamas. Nudistiliavus organinius tirpiklius, produktas gryninamas kolonelinės chromatografijos būdu (eliuentas – tetrahidrofuranas : *n*-

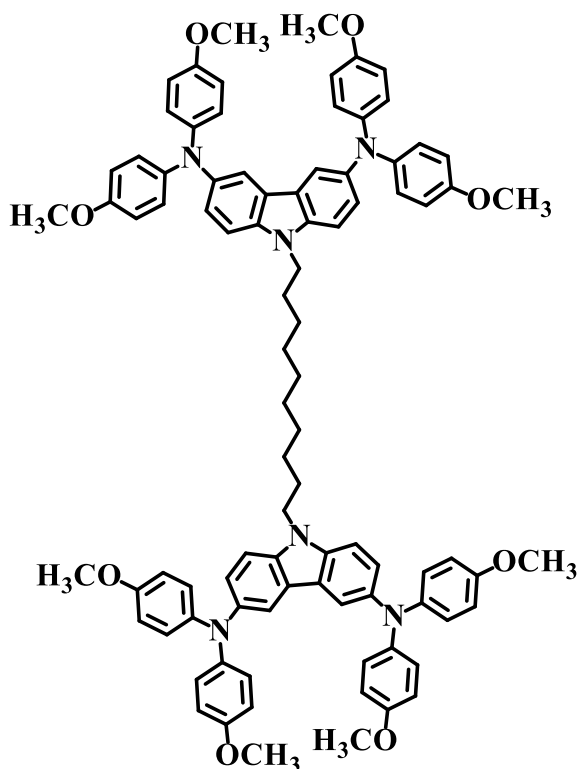
heksanas, 8:17). Nudistiliavus tirpiklį, likutis ištirpinamas 5 ml tetrahidrofurano ir intensyviai maišant išpilamas į 15 kartų didesnį heksano tūrį. Gautos nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos heksanu, džiovinamos. Gauta 0,5 g (60 %) produkto **C9**.

Apskaičiuota (%): C 78,16; H 6,34; N 6,14; C₈₉H₈₆N₆O₈.

Rasta (%): C 77,96; H 6,15; N 6,36.

¹H BMR (400 MHz, DMSO – d₆) δ 7,58 (d, *J* = 1,8 Hz, 4,5 – H karbazolo, 4H), 7,37 (d, *J* = 8,8 Hz, 1,8 – H karbazolo, 4H), 7,03 (dd, *J*₁ = 8,8, *J*₂ = 1,8 Hz, 2,7 – H karbazolo, 4H), 6,79 (d, *J* = 9,0 Hz, p-Ph, 16H), 6,72 (d, *J* = 9,0 Hz, p-Ph, 16H), 4,27 – 4,15 (m, 1,9 – H nonil, 4H), 3,63 (s, OCH₃, 24H), 1,75 – 1,59 (m, 2,8 – H nonil, 4H), 1,33 – 1,03 (m, 3-7 – H nonil, 10H)

¹³C BMR (100 MHz, DMSO – d₆) δ 154,09; 142,09; 139,86; 137,20; 124,39; 123,61; 122,56; 116,93; 114,55; 110,16; 55,11 (OCH₃); 30,95; 28,47; 26,26; 22,47; 22,06.



1,10 – Bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksifenilamino)-9H-karbazol-9-il]dekanas (C10)

0,5 g (0,63 mmol) medžiagos **4** ir 0,96 g (3,8 mmol) bis(4–metoksifenil)amino ištirpinami 5 ml bevandenio tolueno. Reakcijos mišinys argonuojamas 30 min. Tada įdedama 3 mg (0,013 mmol) paladžio (II) acetato, 5 mg (0,02 mmol) tri-*tert*-butilfosfonio tetrafluoroborato ir 366 mg (3,8 mmol) natrio *tert*-butoksido. Gautas mišinys virinamas 48 valandas argono aplinkoje.

Reakcijai pasibaigus (plonasluoksni chromatograma, eliuentas – tetrahidrofuranas : *n*-heksanas, 8:17), mišinys atvėsinamas iki kambario temperatūros ir nufiltruojamas per celitą. Į filtratą įpilama 50 ml distiliuoto vandens ir mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Atskirtas organinis sluoksniš džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, filtruojamas. Nudistiliavus organinius tirpiklius, produktas gryninamas kolonelinės chromatografijos būdu (eliuentas – tetrahidrofuranas : *n*-heksanas, 8:17). Nudistiliavus tirpiklį, likutis ištirpinamas 5 ml tetrahidrofurano ir intensyviai maišant išpilamas į 15 kartų didesnį heksano tūrį. Gautos nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos heksanu, džiovinamos. Gauta 0,6 g (68 %) produkto **C10**.

Apskaičiuota (%): C 78,23; H 6,42; N 6,08; C₉₀H₈₈N₆O₈.

Rasta (%): C 78,29; H 6,31; N 6,59.

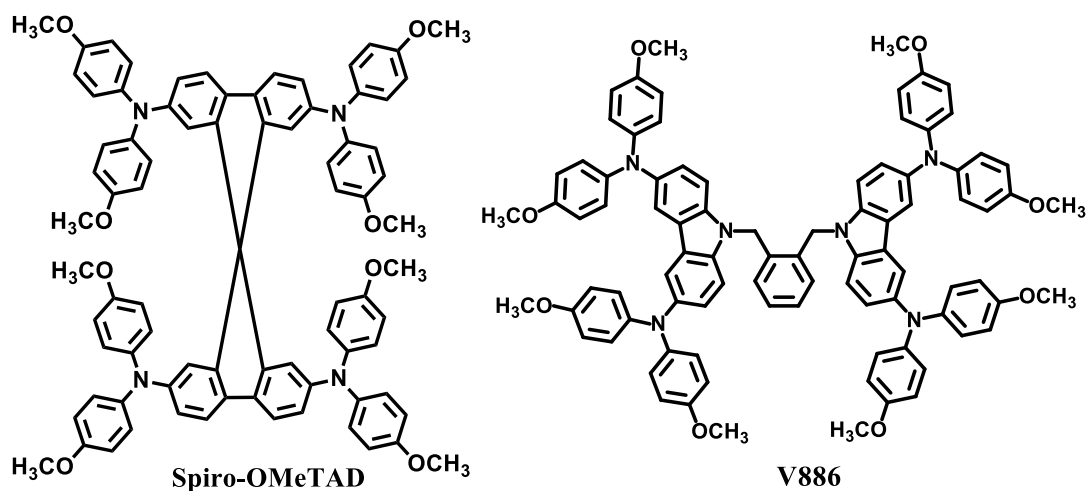
¹H BMR (400 MHz, DMSO – *d*₆) δ 7,58 (d, *J* = 1,7 Hz, 4,5 – H karbazolo, 4H), 7,38 (d, *J* = 8,8 Hz, 1,7 – H karbazolo, 4H), 7,04 (dd, *J*₁ = 8,8, *J*₂ = 1,7 Hz, 2,7 – H karbazolo, 4H), 6,79 (d, *J* = 9,0 Hz, *p*-Ph, 16H), 6,73 (d, *J* = 9,0 Hz, *p*-Ph, 16H), 4,26 – 4,15 (m, 1,10 – H dekil, 4H), 3,64 (s, OCH₃, 24H), 1,72 – 1,61 (m, 2,9 – H dekil, 4H), 1,31 – 1,02 (m, 3-8 – H dekil, 12H).

¹³C BMR (100 MHz, DMSO – *d*₆) δ 154,03; 142,10; 139,86; 137,20; 124,37; 123,62; 122,56; 116,91; 114,55; 110,17; 55,11 (OCH₃); 30,95; 26,34; 25,12; 22,48; 22,06.

2.4. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Kaip minėta literatūros apžvalgoje, šiuo metu vyksta intensyvi naujų, efektyvių skyles transportuojančių medžiagų, perovskitiniams saulės elementams paieška. Remiantis per pastaruosius kelis metus atliktais tyrimais, galime teigti, kad geriausi rezultatai buvo pasiekti, kaip skyles transportuojančias medžiagas naudojant mažamolekulinius organinius junginius, turinčius šonines 4,4'-dimetoksidifenilamino grupes. Tačiau, nors ir saulės celėse naudojant puslaidininkį Spiro-OMeTAD buvo pasiektas išpūdingas 21,1 % našumas, dėl ilgo bei sudėtingo sintezės proceso [4], kuris nulemia didelę šios medžiagos kainą, šie prietaisai dar nėra komercializuoti.

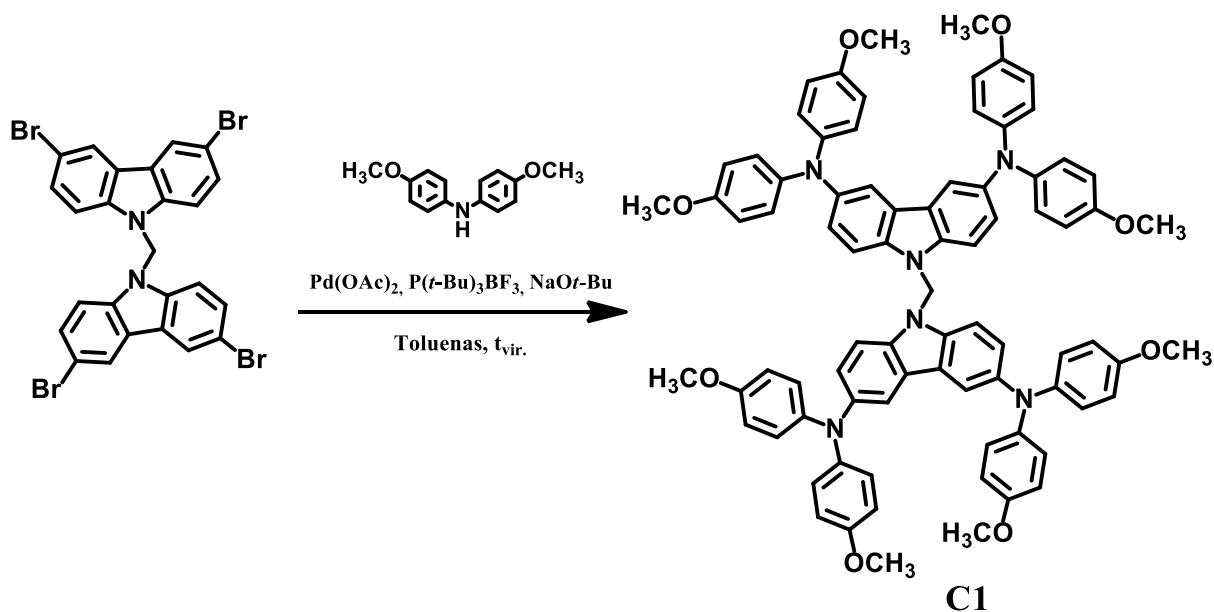
Tad, naujų ir efektyvių skyles transportuojančių junginių paieška vis dar išlieka aktualiu uždaviniu šios srities mokslininkams. Šiame skyrelyje aprašoma naujų šakotų mažamolekulinių organinių junginių su karbazolo fragmentu, bei šoninėmis dimetoksidifenilamino grupėmis sintezė, aptariamoms jų optinėms, fotoelektrinėms, bei terminėms savybėms, tikslu įvertinti jų tinkamumą perovskitinių saulės elementų gamybai. Taip pat susintetintų junginių savybės palyginamos su iki šiol perovskitiniuose saulės elementuose geriausius rezultatus parodžiusiomis, literatūros apžvalgoje aptartomis, skyles transportuojančiomis medžiagomis **Spiro-OMeTAD** ir **V886**.



2.4.1. Sintezė

Pirmiausia buvo susintetintas 1,1-bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9H-karbazol-9-il]metanas (**C1**), tarp fotolaidžių chromoforų turintis mažiausią alifatinį fragmentą. Buchwald-Hartwig reakcijos metu [30], paladžio katalizatorių pagalba prie bis(3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il)metano buvo prijungti difenilamino, *p*- padėtyje turinčio metoksipakaitus (**2.1 schema**), du

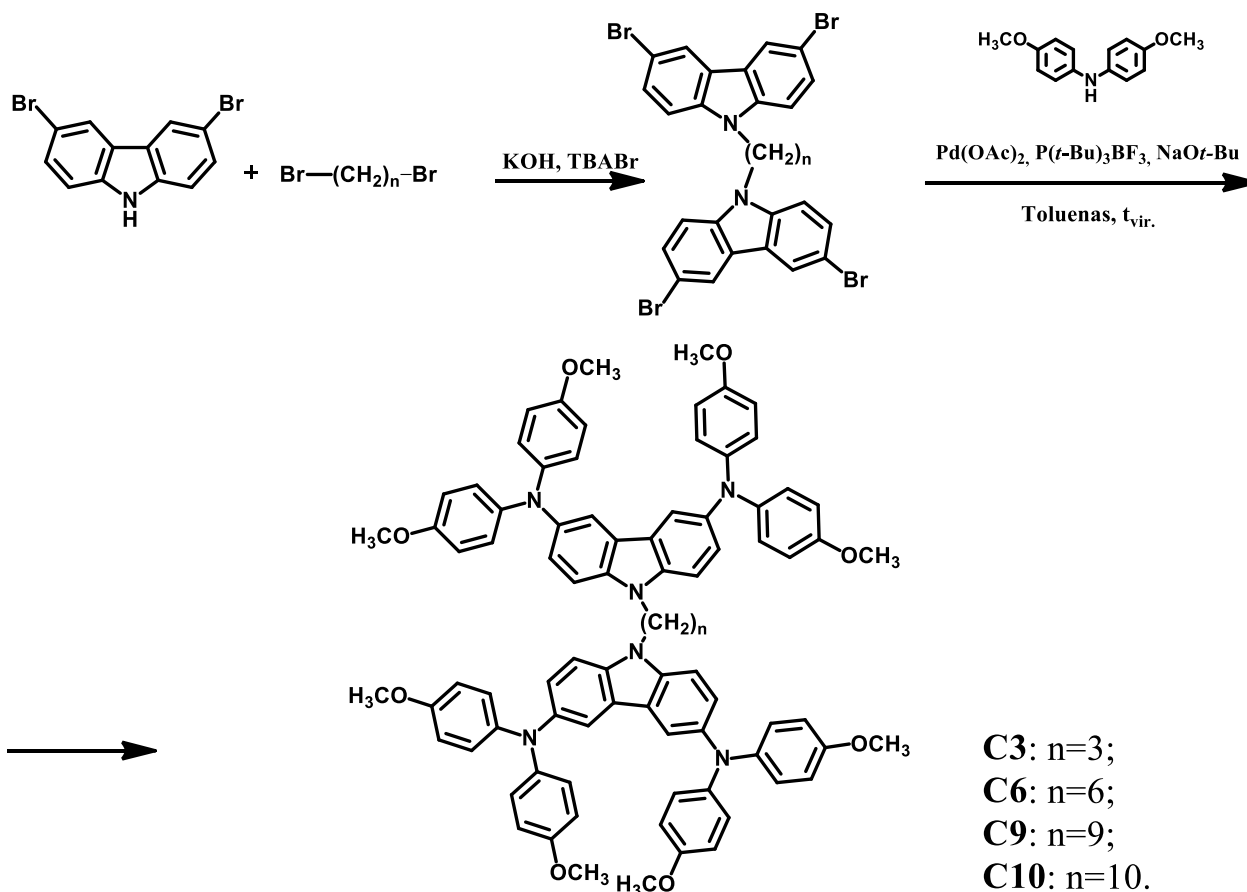
ekvivalentai. Reakcija buvo vykdoma 48 valandas argono aplinkoje, išgryninto produkto išeiga – 55%.



2.1 schema. Junginio **C1** sintezė

Toliau, buvo susintetinti 4 analogiški junginiai, turintys skirtingo ilgio alifatinę grandinę molekulės centre (**2.2 schema**). Visų šių junginių sintezės vyko dvejomis pakopomis:

- pirmiausia, atitinkamą dibromalkaną veikiant 3,6-dibrom-9-*H*-karbazolu, reakcijoje dalyvaujant tetrabutilamoniumi (TBABr), buvo gautas tarpinis junginys.
- prie gauto tarpinio junginio, prijungus difenilaminą, *para* padėtyse turintį metokspakaitus, buvo gauti tiksliniai produktai **C3**, **C6**, **C9**, **C10**.

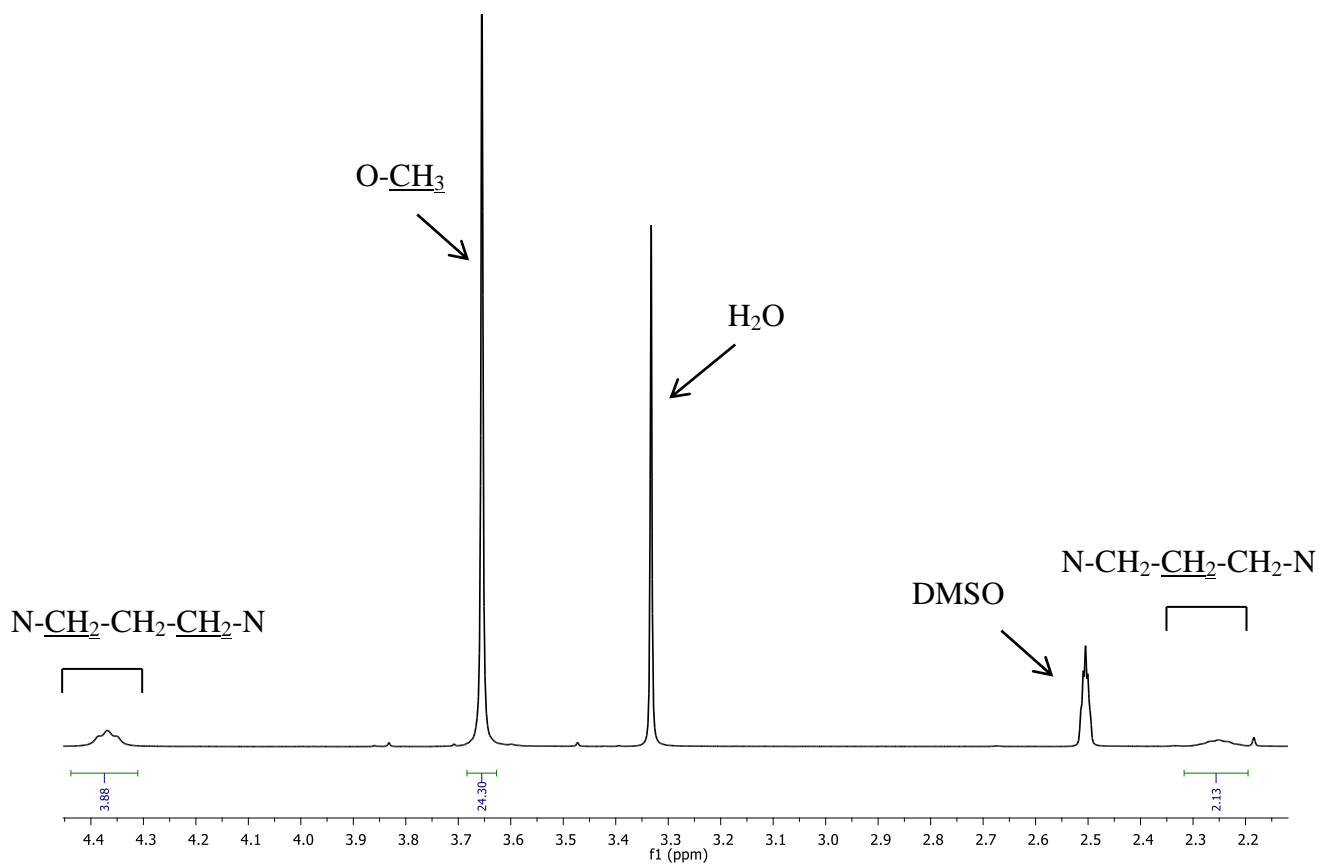
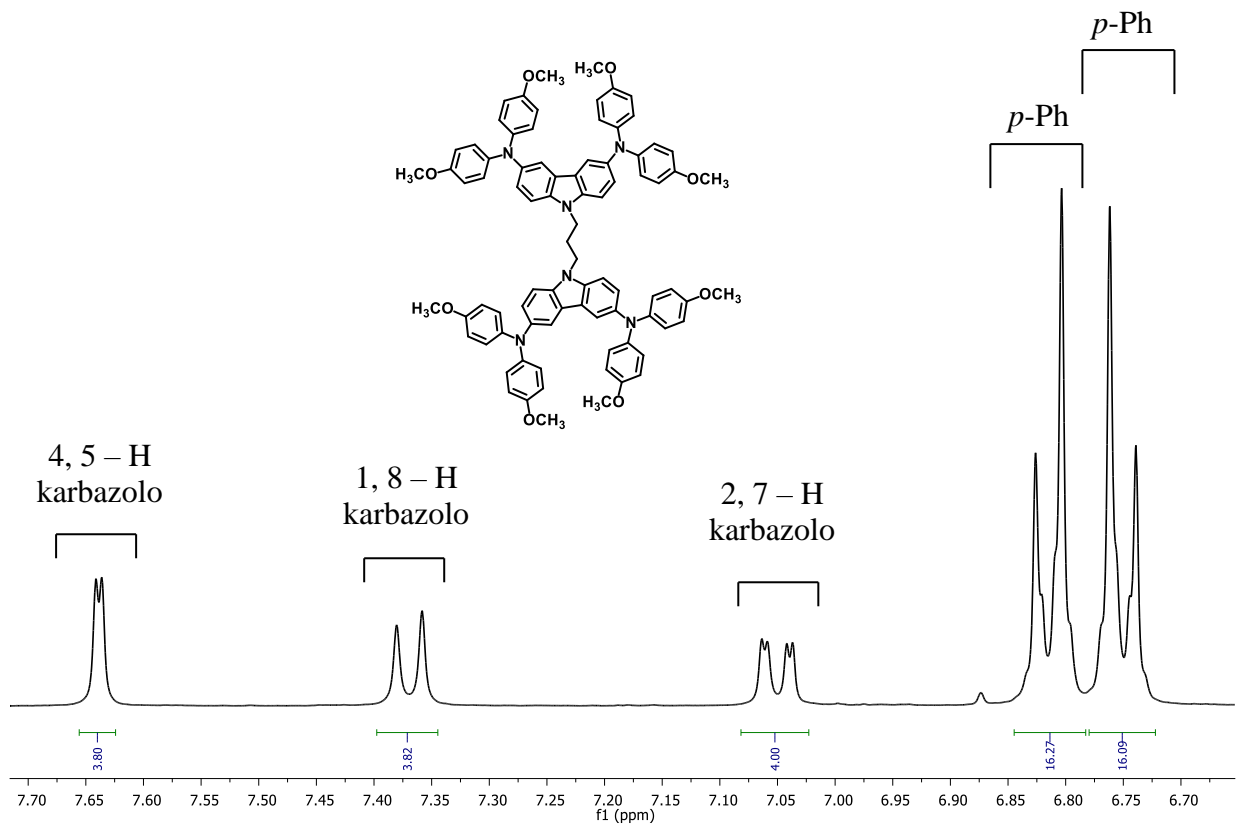


2.2 schema. Junginių **C3**, **C6**, **C9**, **C10** sintezė

Visi junginiai buvo gryninami chromatografijos būdu, kaip eliuentą naudojant tetrahidrofurano ir *n*-heksano mišinį santykiu 8:17. Išskirtų junginių išeigos siekė 55 – 70 %.

Susintetintų puslaidininkių struktūras patvirtina BMR, UV spektrai bei elementinė analizė.

2.1 pav. pateiktas junginio **C3** protoninis branduolių magnetinio rezonanso spektras.



2.1. pav. Puslaidininkio C3 ^1H BMR spektras

Karbazolo protonai spektre duoda dubletą ties 7,63 m.d. (4,5 – H), dar vieną dubletą ties 7,36 m.d. (1,8 – H), bei dvigubą dubletą ties 7,05 m.d. (2,7 – H). Prie 6,81, bei 6,75 m.d. stebimos dvi dubletų sistemos priklausančios *p*-pakeistoms fenilgrupėms. N-CH₂-CH₂-CH₂-N protonams priklausantis multipletas stebimas intervale 4,43 – 4,32 m.d. Ties 3,65 m.d. aiškiai išsiskiria metoksigrupės (OCH₃) singletas. Tuo tarpu multipletas intervale 2,31 – 2,20 m.d. priklauso N-CH₂-CH₂-CH₂-N vidurinės metilengrupės protonams.

2.4.2 Susintetintų junginių terminės savybės

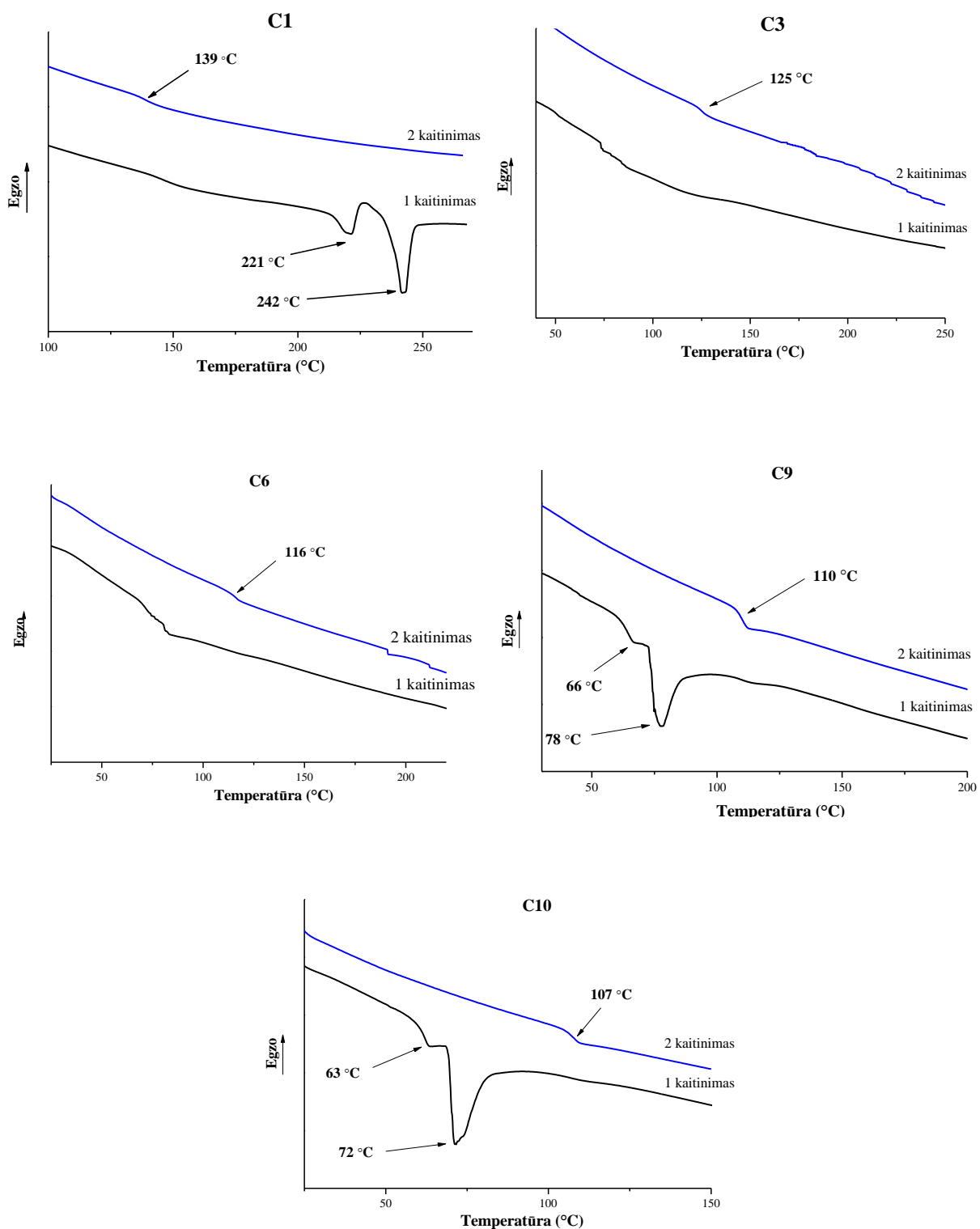
Svarbus organinių fotopulsaidininkų privalumas – geba sudaryti stabilius amorfinius sluoksnius. Terminiai susintetintų junginių tyrimai buvo atlikti rašant šių medžiagų diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos (DSK) kreives 10 °C/min kaitinimo – aušinimo režimu. Tyrimų eigoje junginiai buvo kaitinami du kartus: pirmuoju kaitinimu nustatant lydymosi, antruoju – stiklėjimo temperatūrą.

Junginio **C1** DSK kreivėje (**2.2 pav.**) pirmojo kaitinimo metu stebimos dvi endoterminės smailės ties 221 ir 242 °C. Tai rodo, kad junginys yra polimorfinis – turi galimybę susipakuoti į du skirtingus kristalų tipus, kurie lydosi prie dviejų skirtingų temperatūrų. Aušinimo metu kristalizacija nefiksuojama, o antrojo kaitinimo metu ties 139 °C fiksuojama junginio stiklėjimo temperatūra. Galime spręsti, kad junginys **C1** gali egzistuoti tiek kristalinėje, tiek amorfinėje būsenoje.

Analogiški rezultatai stebimi **C9** ir **C10** junginių atveju. Medžiagos yra kristalinės ir pirmojo kaitinimo metu fiksuojamos lydymosi temperatūros. Aušinimo metu kristalizacija nefiksuojama – medžiagos pereina į stiklišką būseną ir sudaro amorfinę medžiagą, ko pasekoje antrajame kaitinime stebimos stiklėjimo temperatūros.

Kitokie rezultatai stebimi junginių **C3** ir **C6** DSK kreivėse. Ten tiek pirmojo, tiek antrojo kaitinimo metu lydymosi temperatūros nefiksuojamos, o antrojo kaitinimo metu fiksuojamos stiklėjimo temperatūros (125 ir 116 °C): junginiai pasižymi tik amorfine būseną.

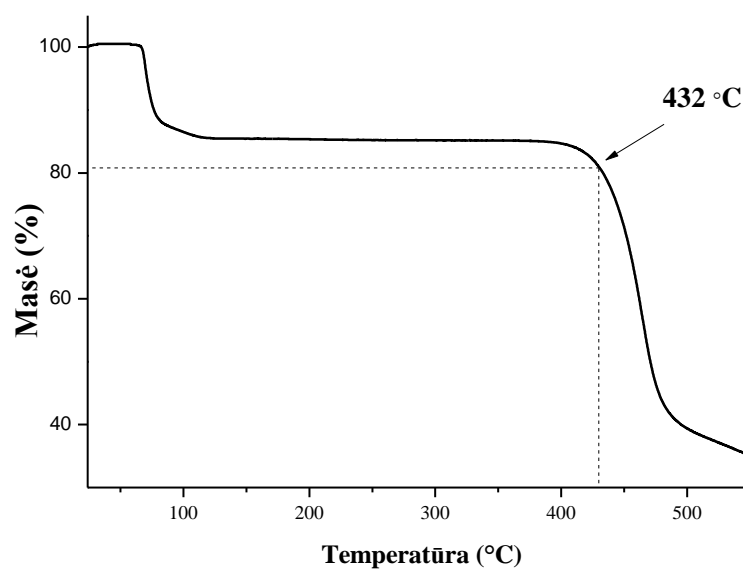
Visų junginių lydymosi ir stiklėjimo temperatūros patiktos **2.1 lentelėje**. Iš jų matome, kad stiklėjimo ir lydymosi (jei yra) temperatūros didėja, trumpėjant molekulės centre esančiai alifatinei grandinei.



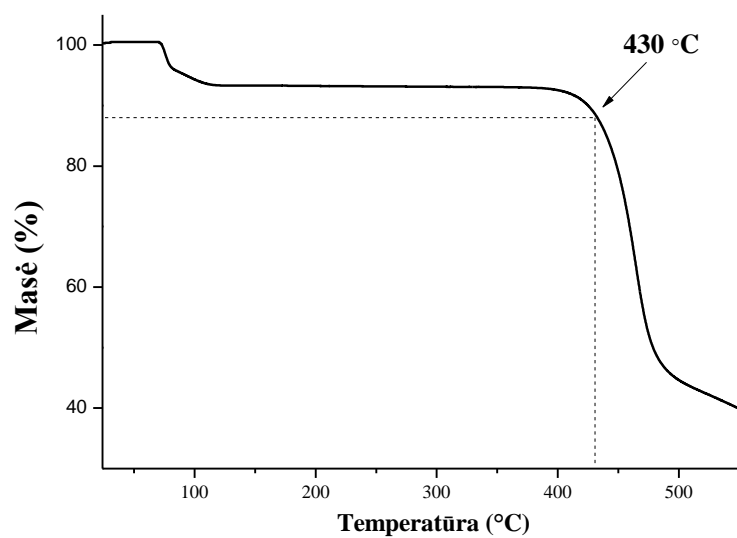
2.2 pav. Susintetintų junginių DSK kreivės

Kad būtų galima įvertinti junginių terminį stabilumą, buvo atlikta termogravimetrinė analizė (TGA). Analizuojant TGA kreives, pastebėtas bandinio masės sumažėjimas ties 75 – 90 °C (**2.3 pav.**). Papildomai išdžiovinus medžiagas ir pakartojus tyrimus, masės sumažėjimas šiame intervale tampa mažesnis (**2.4 pav.**), todėl galime spręsti, kad bandinyje buvo užsilikę

sintezėje naudotų tirpiklių. Visų junginių 5 % masės praradimo temperatūros pateiktos **2.1 lentelėje**.

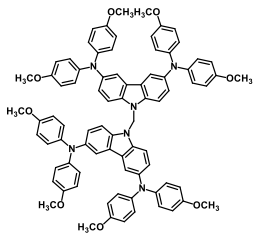
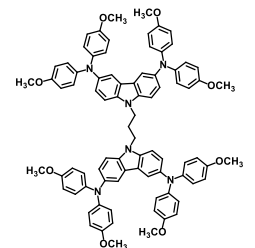
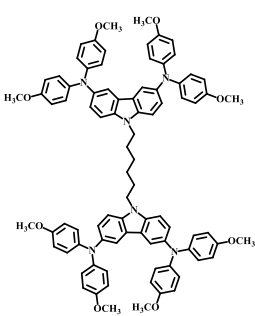
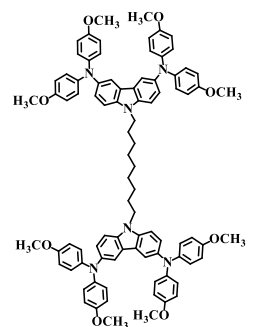


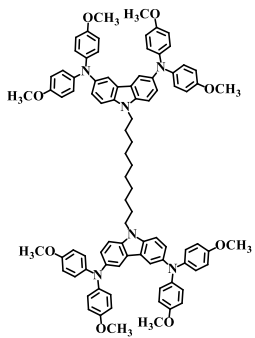
2.3 pav. Junginio C10 TGA kreivė



2.4 pav. Papildomai išdžiovinto junginio C10 TGA kreivė

2.1 lentelė Susintetintų junginių terminės savybės

Junginys	T_{lyd} , °C	T_s , °C	$T_{5\% m.p.}$, °C
<p>C1</p> 	221, 242	139	413
<p>C3</p> 	-	125	424
<p>C6</p> 	-	116	430
<p>C9</p> 	66, 78	110	432

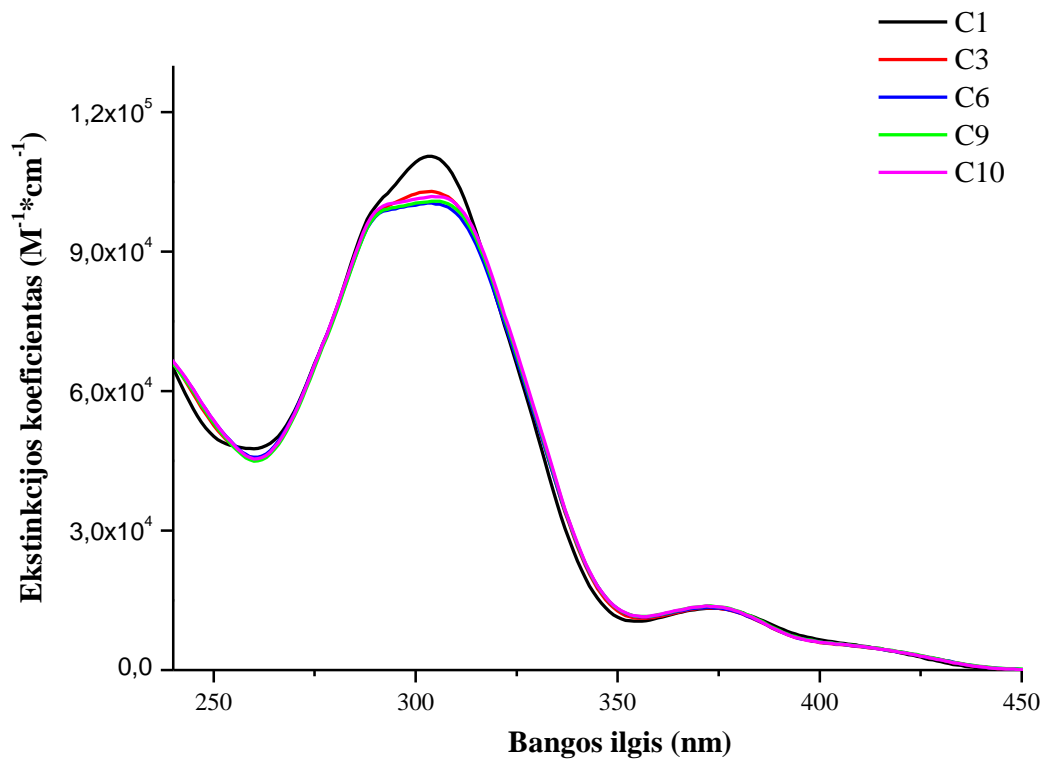
C10 	63, 72	107	432
-------------------------------------------------------------------------------------------------	--------	-----	-----

Įvertinus junginių termogravimetrinės analizės rezultatus, matome, kad visi puslaidininkiai yra labai termiškai patvarūs, nes 5 % masės sumažėjimas stebimas intervale 413 – 432 °C.

2.4.3 Susintetintų junginių optinės savybės

Kadangi organiniuose puslaidininkiuose teigiamų krūvių pernašai didelę įtaką turi konjuguoti π elektronai, jų sistemos dydis buvo tiriamas užrašant susintetintų puslaidininkių ultravioletinės ir regimosios šviesos spinduliuotės sugerties spektrus (**2.5 pav.**).

Visi susintetinti junginiai skiriasi tik skirtingo ilgio centrine alifatine grandine. Kadangi $-\text{CH}_2-$ grandinė nesudaro konjuguotos dvigubųjų ryšių sistemos, tai išnagrinėjus užrašytus spektrus matome, kad $\pi-\pi^*$ absorbcijos maksimumai nesikeičia. **C1**, **C3**, **C6**, **C9** bei **C10** junginių absorbcijos spektrai yra identiški: elektronų šuoliai į aukštesnius energijos lygmenis duoda fotonų sugerties maksimumą $\lambda_{max} \approx 304$ nm. Taip pat pastebėta, kad susintetinti junginiai beveik neabsorbuoja spinduliuotės regimosios šviesos spektro ribose (400 – 700 nm). Tai yra privalumas saulės elementuose naudojamoms skyles transportuojančioms medžiagoms, nes šiuo atveju puslaidininkis nekonkuruoja su perovskitu, sugeriančiu Saulės šviesą.

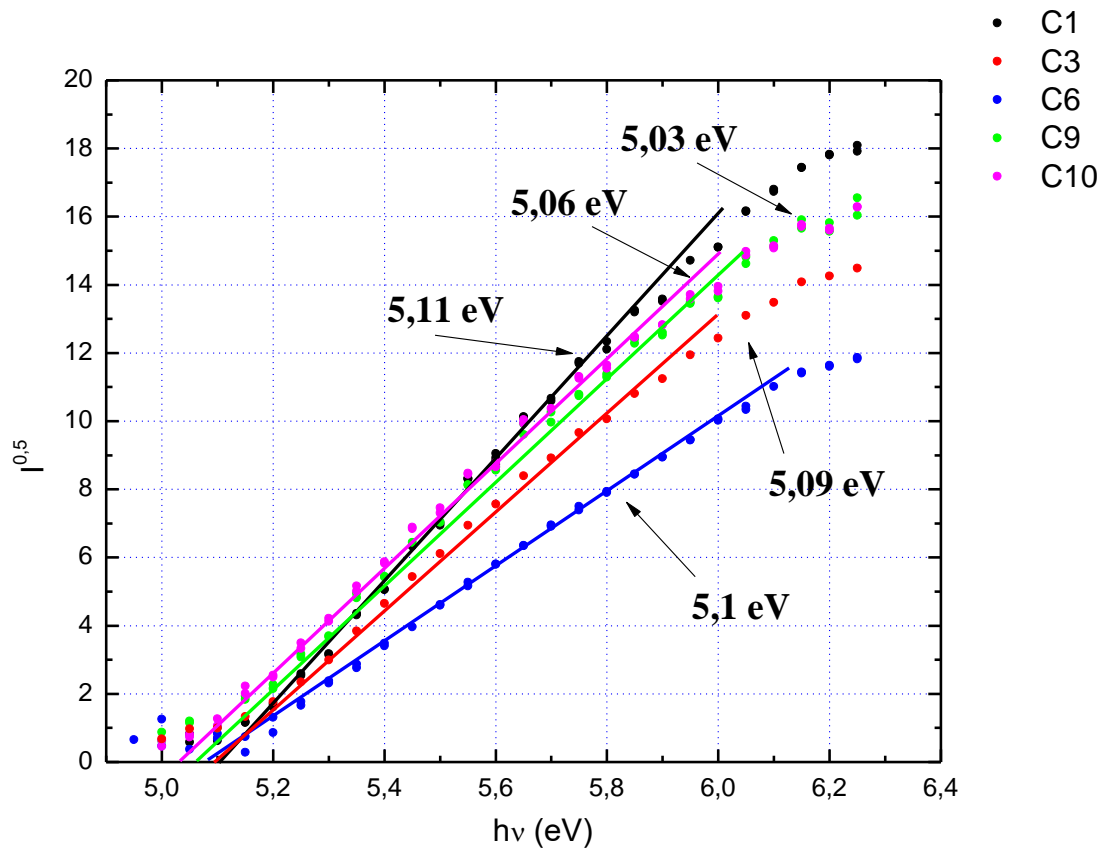


2.5 pav. Susintetintų junginių elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektrai

2.4.4 Susintetintų junginių fotoelektrinės savybės

Norint įvertinti puslaidininkių tinkamumą perovskitiniams saulės elementams svarbu žinoti jų energetinius lygmenis. Junginių jonizacijos potencialai (I_p), kurie prilyginami HOMO energetiniam lygmeniui, buvo nustatyti iš elektronų fotoemisijos ore spektrų¹ (**2.6 pav.**).

¹ VU Kietojo kūno elektronikos katedra: E. Kamarauskas

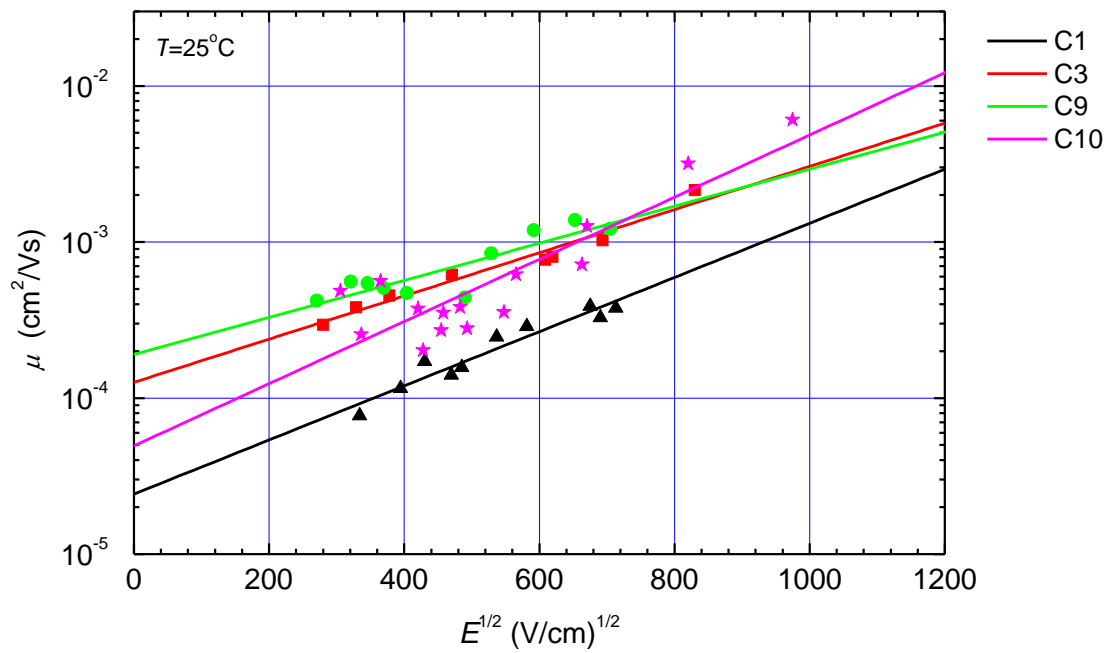


2.6 pav. Susintetintų junginių jonizacijos potencialai

Efektyviai skylių pernašai perovskitiniuose saulės elementuose, puslaidininkio HOMO lygmuo turi būti mažesnis už perovskito HOMO lygmenį (5,4 eV). Išnagrinėję jonizacijos potencialo duomenis, matome, kad jų reikšmės yra palankios (5,03 – 5,11 eV) konstruoti perovskitinius saulės elementus. Susintetintų junginių jonizacijos potencialai yra ne tik mažesni už perovskito, bet ir panašūs į geriausiai PSC veikiančių skylių transportinių medžiagų **spiro-MeOTAD** (5,0 eV) ir **V886** (5,04 eV) jonizacijos potencialus.

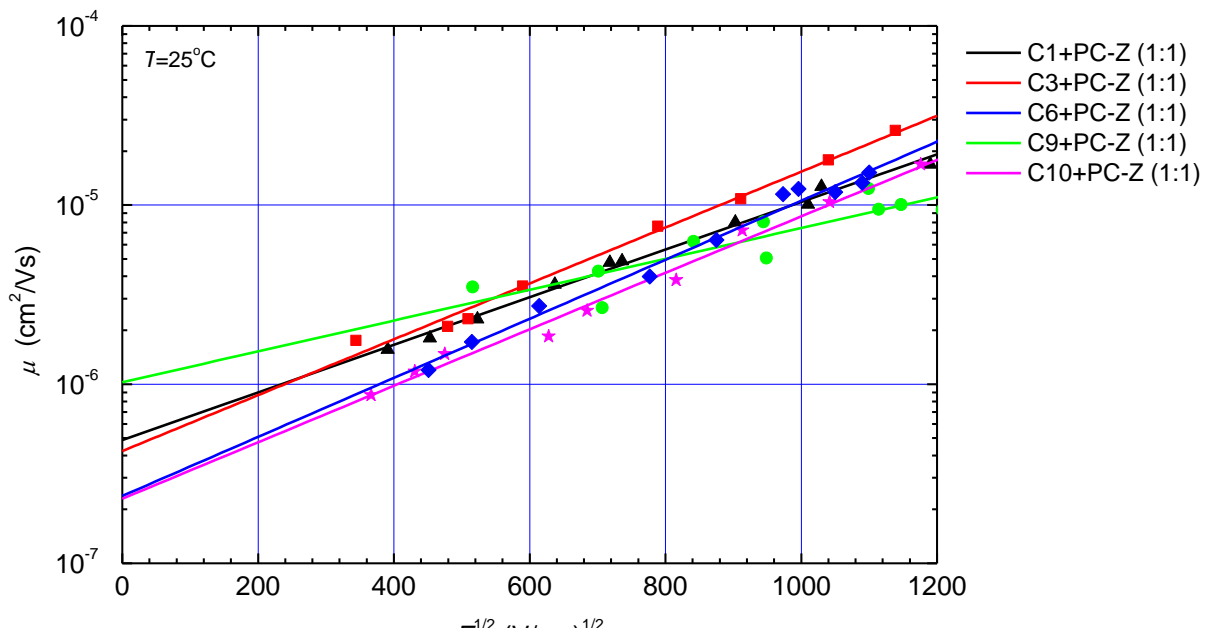
Konstruojant perovskitinius saulės elementus taip pat labai svarbu, kad naudojami puslaidininkiai gebėtų efektyviai pernešti teigiamus krūvininkus. Todėl kserografiniu laiko lėkio metodu buvo išmatuoti susintetintų junginių krūvininkų dreifiniai judriai². Pirmiausia bandiniai buvo liejami iš grynų medžiagų tirpalų (**2.7 pav.**).

² VU Kietojo kūno elektronikos katedra: dr. V. Jankauskas



2.7 pav. Susintetintų puslaidininkių dreifinio judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

Grynos C6 medžiagos dreifinio judrio nustatyti nepavyko: liejant bandinio sluoksnį, jis skilinėjo. Todėl patikimesniam judrio nustatymui buvo padaryti kompozicijų bandiniai su polimeriniu rišikliu PC-Z (santykiu 1:1) (2.8. pav.).



2.8 pav. Susintetintų puslaidininkių dreifinio judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

Išanalizavus teigiamųjų krūvininkų pernašos tyrimo rezultatus iš grynų medžiagų bandinių (2.2. lentelė), matome, kad gautos dreifinių judrių vertės yra pakankamai aukštos, ir junginiai galėtų būti panaudoti perovskitinių saulės celių gamyboje. Lyginant susintetintus puslaidininkius tarpusavyje, geriausius rezultatus rodo junginys **C9**: krūvininkų judris μ_0 esant nuliniam elektrinio lauko stipriui siekia $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, o judris μ esant stipriam elektriniam laukui ($6,4 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$) siekia $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Palyginus gautus rezultatus su geriausiai PSC veikiančių skylių transportinių medžiagų **spiro-MeOTAD** ir **V886** dreifiniais judriais, matome kad rezultatai yra labai panašūs, o medžiagų **C3**, **C9** ir **C10** krūvininkų judriai juos netgi lenkia.

2.2. lentelė. Susintetintų junginių fotofizikiniai parametrai

Junginys	Iš grynos medžiagos bandinio		Iš bandinio su PC-Z		I_p , eV
	μ_0 , $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	μ , $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}^3$	μ_0 , $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	μ , $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	
C1	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	5,11
C3	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	5,09
C6	-	-	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	5,1
C9	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	5,06
C10	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	5,03
Spiro-OMeTAD	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	-	-	5,00
V886	$2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	-	-	5,04

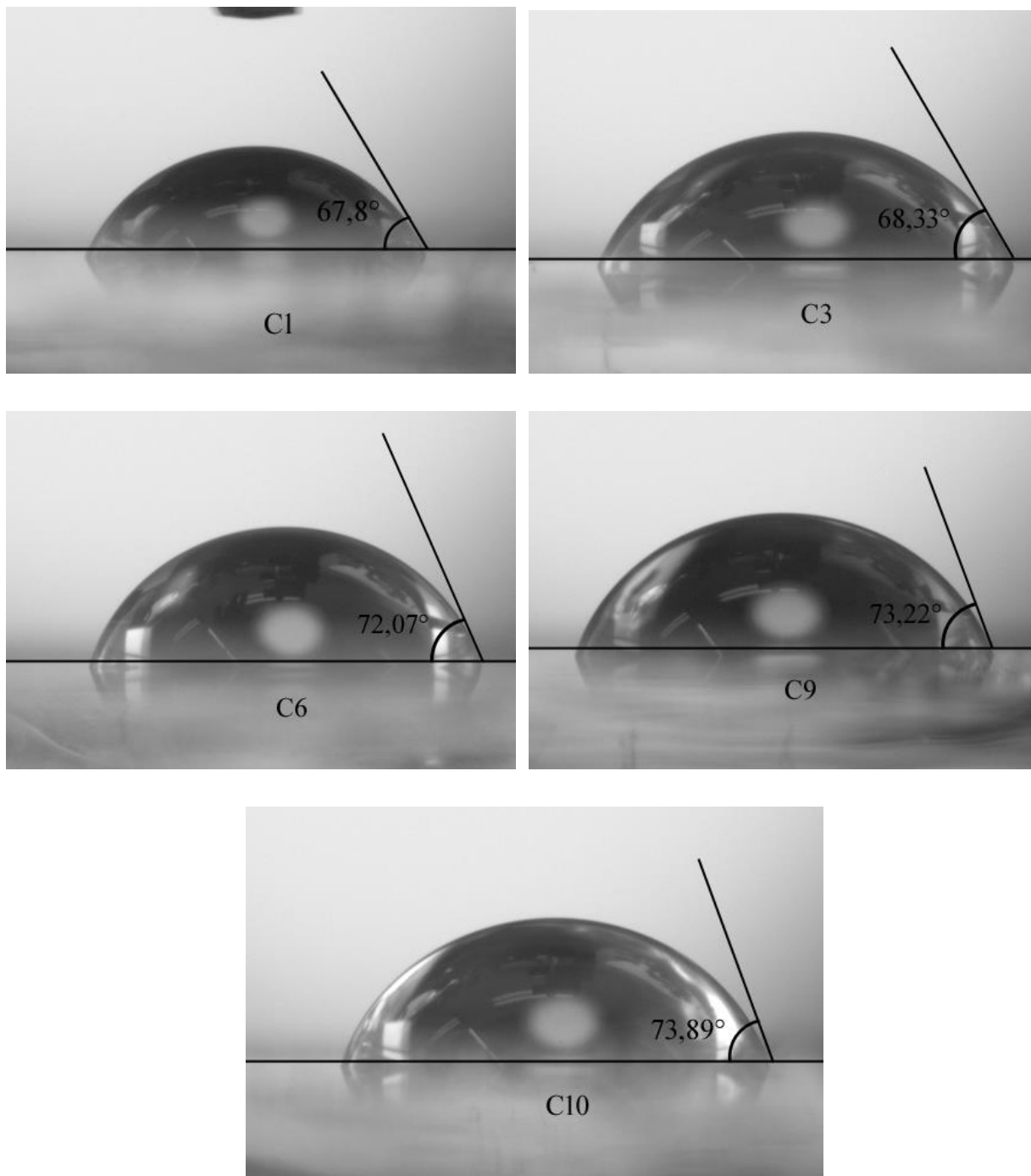
Kaip matome iš rezultatų, dispergavimas polikarbonate ženkliai pablogina dreifinį judrį. Tačiau analogiškai kaip ir matuojant teigiamųjų krūvininkų pernašą iš grynų medžiagų bandinių, šiuo atveju geriausią rezultatą taip pat rodo junginys **C9**: jo dreifinis judris ($\mu_0 = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) ~ 10 kartų didesnis lyginant su kitų susintetintų medžiagų rezultatais.

2.4.5. Vilgymo kampo nustatymas

Konstruojant perovskitines saulės celes svarbu, kad naudojama skylių transportinė medžiaga būtų kuo hidrofobiškesnė. Hidrofobiškas puslaidininkis garantuoja ilgesnį celės gyvavimo laiką. Perovskitas yra labai jautrus drėgmei, gavęs net nedidelį kiekį vandens, skyla. Todėl svarbu, kad ant perovskito liejamas HTM sluoksnis būtų hidrofobiškas ir neleistų aplinkos drėgmei prasiskverbti į celės vidų ir suardyti perovskito sluoksnį.

³ Esant elektrinio lauko stipriui $E = 6,4 \cdot 10^5 \text{ V cm}^{-1}$

Susintetintų junginių hidrofobinės savybės buvo nustatytos matuojant jų vilgymo kampus. Ant stiklo „spin-coating“ [31] metodu buvo suformuotas puslaidininkio sluoksnis, ant kurio vėliau buvo užlašinamas distiliuoto vandens lašas ir tiriamas vilgymo kampas.

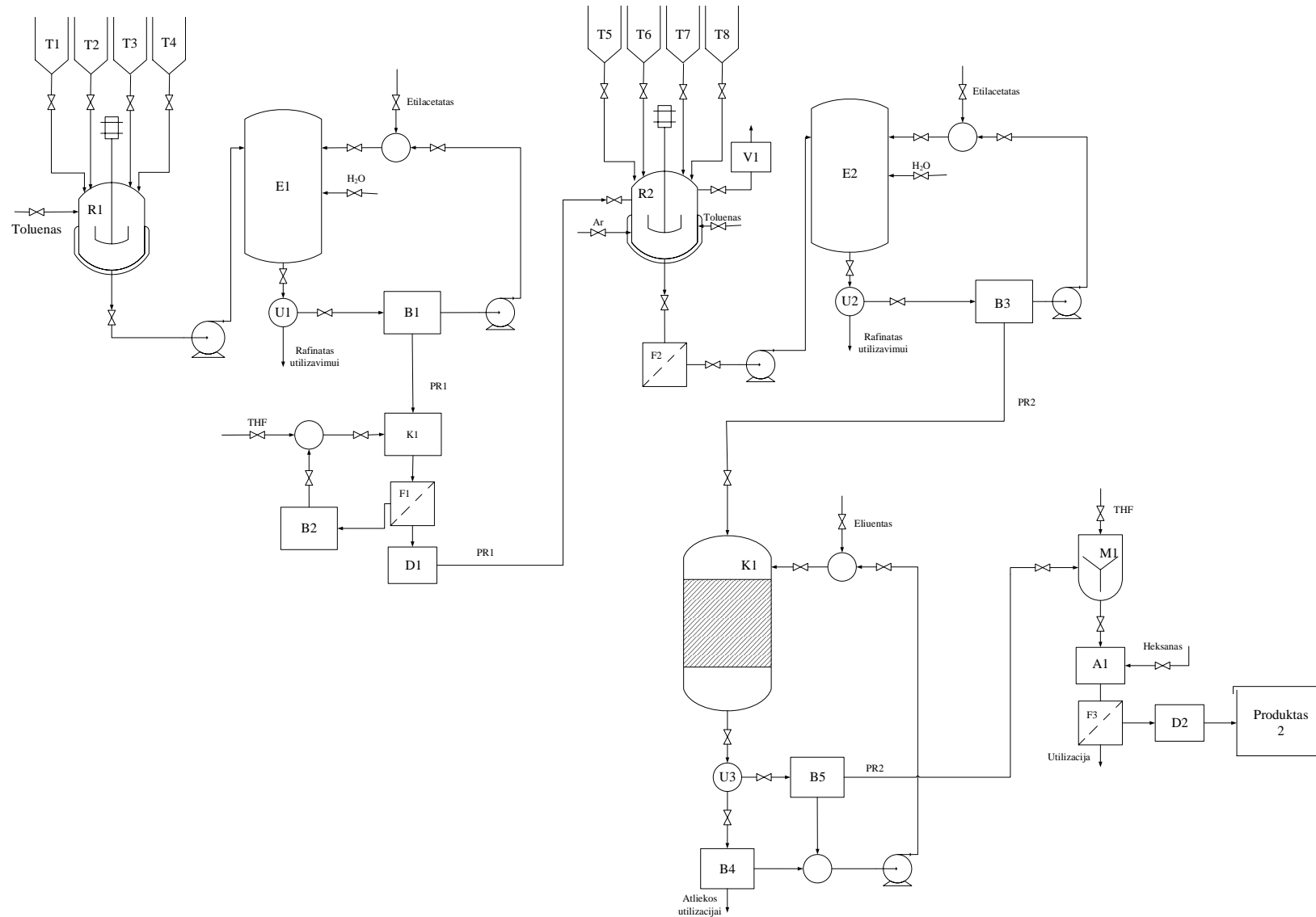


2.9 pav. Susintetintų junginių vilgymo kampų nustatymas

Iš rezultatų (**2.3. lentelė**) matome, kad ilgėjant molekulės alifatinei grandinei, vilgymo kampas didėja. Tai reiškia, kad hidrofobiškiausi ir stabiliausi perovskitiniai saulės elementai būtų naudojant puslaidininkius **C9** ir **C10**. Taip pat pastebėta, kad junginių vilgymo kampai yra panašūs į geriausiai PSC veikiančių skylių transportinių medžiagų **spiro-MeOTAD** ir **V886** vilgymo kampus.

2.3. lentelė. Susintetintų junginių vilgymo kampai

Junginys	Vilgymo kampas
C1	67,8 °
C3	68,33 °
C6	72,07 °
C9	73,22 °
C10	73,89 °
Spiro-OMeTAD	82,5 °
V886	70,1 °





4.1. pav. Puslaidininkio **C9** sintezės proceso principinė schema. T1-T8 – reagentų dozatoriai; R1, R2 – reaktoriai; E1, E2 – ekstrahatoriai; U1-U3 – detektoriai; B1-B5 – distiliatoriai; K1 – kristalizacijos indas; F1-F3 – filtrai; D1, D2 – džiovyklės; V1 – oro valymo sistema; K1 – chromatografinė kolona; M1 – maišyklė; A1 – išsodinimo indas.

Junginio **C9** sintezė (**4.1 pav.**) susideda iš dviejų pagrindinių etapų: tarpinio produkto PR1 sintezė ir gryninimas ir galutinio produkto PR2 sintezė ir gryninimas. Pirmiausia reagentai T1 - T4 ištirpdomi toluene ir reaktoriuje R1 maišomi 80 °C temperatūroje. Pasibaigus reakcijai mišinys patenka į ekstrahatorių E1, kur vykdoma ekstrakcija naudojant vandenį ir etilacetatą. Susidaręs rafinatas nukreipiamas utilizacijai, o ekstraktas tiekiamas regeneracijai: ekstrahentas grąžinamas tolesniam naudojimui, o susidaręs produktas nukreipiamas į kristalizacijos indą. Kristalizacija vykdoma naudojant tetrahidrofuraną, susidarę kristalai nufiltruojami (F1), o tirpiklis regeneruojamas distiliatoriumi B2. Džiovyklėje D1 išdžiovintas švarus tarpinis produktas PR1 nukreipiamas į antrą sintezės etapą. Reaktoriuje R2 tarpinis produktas ir reagentai T5 - T8 ištirpinami toluene. Argono aplinka sukuriama į reaktorių tiekiant argono dujas, kurios per angą išstumia ten buvusį orą. Oras patenka į valymo sistemą V1, iš kurios nukreipiamas į ventiliacijos sistemą. Įvykus reakcijai, mišinys nufiltruojamas per celito filtrą F2 ir patenka į ekstrahatorių E2, kur ekstrahuojamas naudojant vandenį ir etilacetatą. Susidaręs rafinatas nukreipiamas utilizacijai, o ekstraktas tiekiamas regeneracijai: ekstrahentas grąžinamas tolesniam naudojimui, o susidaręs produktas nukreipiamas į chromatografinę koloną K1. Iš kolonos išeinantis srautas patenka į UV detektorius U3. Atliekos nukreipiamos utilizacijai, o produktas tolesniam valymui. Maišyklėje M1 produktas ištirpinamas tetrahidrofurane ir išsodinamas į heksaną inde A1. Susidariusios nuosėdos nufiltruojamos filtru F3, išdžiovinamos džiovyklėje D2. Galutinis produktas PR2 nukreipiamas į kaupimo bunkerį.

IV. DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA

Šiame skyriuje apžvelgiami darbo aplinkoje esantys ar galintys pasireikšti kenksmingi ir pavojingi profesinės rizikos veiksniai. **4.1 lentelėje** pateikta informacija apie tiriamajame darbe naudotų cheminių medžiagų pavojingumą, atsargumo priemones.

4.1 lentelė Rizikos veiksnių identifikavimas ir jų vertinimas

3,6-Dibrom-karbazolas		
Rizikos frazė (-s)	Saugos frazė (-s)	Pavojaus ženklas (-ai)
Dirgina akis, kvėpavimo takus ir odą.	Patekus į akis, nedelsiant gerai praplauti vandeniu ir kreiptis į gydytoją. Mūvėti tinkamas pirštines ir naudoti akių (veido) apsaugos priemones.	
Pirmosios pagalbos priemonės		Priešgaisrinės priemonės
<p>Bendroji pagalba : Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Įkvėpus : Jei kvėpuoja, nukentėjusį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos : Nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į akis : Kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu vandens kiekiu ir kreiptis į gydytoją.</p> <p>Prarijus : Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją</p>		<p>Tinkamos gesinimo priemonės : Naudoti vandens pusrslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.</p> <p>Specialūs medžiagos ar mišinio keliami pavojai : Anglies oksidai, azoto oksidai (NO_x), Vandenilio bromido dujos.</p> <p>Patarimai gaisrininkams : Gesinant gaisrą, jei būtina, naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.</p>
Toluenas		
Rizikos frazė (-s)	Saugos frazė (-s)	Pavojaus ženklas (-ai)
Labai degi. Dirgina odą. Kenksminga: ilgą laiką pakartotinai įkvepiant sukelia sunkius sveikatos sutrikimus. Gali pakenkti negimusiam vaikui. Kenksminga - prarijus,	Dėvėti tinkamus apsauginius drabužius ir mūvėti tinkamas pirštines.	

gali pakenkti plaučiams. Garai gali sukelti mieguistumą ir galvos svaigimą.		
-----------------------------------------------------------------------------	--	-------------------------------------------------------------------------------------

Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės
<p>Bendroji pagalba : Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Įkvėpus : Jei kvėpuoja, nukentėjusį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją</p> <p>Patekus ant odos : Nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į akis : Dėl atsargos praplauti akis tekančiu vandeniu</p> <p>Prarijus : NESKATINTI vėmimo. Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės : Naudoti vandens purlus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.</p> <p>Patarimai gaisrininkams : Gesinant gaisrą, jei būtina, naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.</p> <p>Tolesnė informacija : Neatidarytomis pakuotėms atvėsinti, naudoti vandens purlus</p>


Tetrahidrofuranas

Rizikos frazė (-s)	Saugos frazė (-s)	Pavojaus ženklas (-ai)
<p>Labai degūs skystis ir garai.</p> <p>Kenksminga prarijus.</p> <p>Sukelia smarkų akių dirginimą.</p> <p>Gali dirginti kvėpavimo takus.</p> <p>Įtariama, kad sukelia vėžį.</p>	<p>Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos ir kitų uždegimo šaltinių.</p> <p>Nerūkyti.</p> <p>Mūvėti apsaugines pirštines/ dėvėti apsauginius drabužius/ naudoti akių (veido) apsaugos priemones.</p>	


Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės
<p>Bendroji pagalba : Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Įkvėpus : Jei kvėpuoja, nukentėjusį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos : Nuplauti muilu ir gausiu</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės : Naudoti vandens purlus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.</p> <p>Patarimai gaisrininkams : Gesinant gaisrą, jei būtina, naudoti autonominius kvėpavimo</p>

<p>vandens kiekiu. Kreiptis į gydytoją</p> <p>Patekus į akis : Kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu vandens kiekiu ir kreiptis į gydytoją.</p> <p>Prarijus : NESKATINTI vėmimo. Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.</p>	<p>aparatus.</p> <p>Tolesnė informacija : Neatidarytoms pakuotėms atvėsinti, naudoti vandens purlus.</p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Heksanas

Rizikos frazė (-s)	Saugos frazė (-s)	Pavojaus ženklas (-ai)
<p>Labai degūs skystis ir garai.</p> <p>Prarijus ir patekus į kvėpavimo takus, gali sukelti mirtį.</p> <p>Dirgina odą.</p> <p>Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.</p> <p>Įtariama, kad gali pakenkti vaisingumui.</p> <p>Gali pakenkti organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba dažnai.</p> <p>Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.</p>	<p>Prieš naudojimą gauti specialias instrukcijas.</p> <p>Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos ir kitų uždegimo šaltinių. Nerūkyti.</p> <p>Saugoti, kad nepatektų į aplinką.</p>	

Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės
<p>Bendroji pagalba : Kreiptis į gydytoją</p> <p>Įkvėpus : Jei kvėpuoja, nukentėjusį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos : Nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į akis : Kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu vandens kiekiu ir kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės : Naudoti vandens purlus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.</p> <p>Patarimai gaisrininkams : Gesinant gaisrą, jei būtina, naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.</p> <p>Tolesnė informacija : Neatidarytoms pakuotėms atvėsinti, naudoti vandens purlus.</p>

Prarijus : NESKATINTI vėmimo. Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.		
Kalio hidroksidas		
Rizikos frazė (-s)	Saugos frazė (-s)	Pavojaus ženklas (-ai)
Gali ėsdinti metalus. Kenksminga prarijus. Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis	Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių apsaugos priemones.	
Pirmosios pagalbos priemonės		Priešgaisrinės priemonės
<p>Bendroji pagalba : Kreiptis į gydytoją</p> <p>Įkvėpus : Jei kvėpuoja, nukentėjusįjį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos : Nedelsiant nusivilkti užterštus drabužius ir nusiauti batus. Nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į akis : Kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu vandens kiekiu ir kreiptis į gydytoją.</p> <p>Prarijus : NESKATINTI vėmimo. Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją</p>		<p>Tinkamos gesinimo priemonės : Naudoti vandens purlus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.</p> <p>Patarimai gaisrininkams : Gesinant gaisrą, jei būtina, naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.</p> <p>Tolesnė informacija : Sąveikoje su metalais išskiria vandenilį.</p>

IŠVADOS

- Susintetinti bei charakterizuoti nauji šakoti mažamolekuliniai junginiai su karbazolo fragmentu bei šoninėmis dimetoksidifenilamino grupėmis: 1,1–bis[3,6-bis(4,4′-dimetoksidifenilamino)-9*H*-karbazol-9-il]metanas (**C1**), 1,3 – bis[3,6-bis(4,4′-dimetoksidifenil-amino)-9*H*-karbazol-9-il]propanas (**C3**), 1,6 – bis[3,6-bis(4,4′-dimetoksidifenilamino)-9*H*-karbazol-9-il]heksanas (**C6**), 1,9 – bis[3,6-bis(4,4′-dimetoksidifenilamino)-9*H*-karbazol-9-il]nonanas (**C9**) ir 1,10 – bis[3,6-bis(4,4′-dimetoksidifenilamino)-9*H*-karbazol-9-il]dekanas (**C10**);
- diferencine skenuojančiąja kalorimetrija nustatyta, kad visi susintetinti puslaidininkiai yra molekuliniai stiklai. Junginiai **C1**, **C9** ir **C10** yra polimorfiniai, o junginiai **C3** ir **C6** pasižymi tik amorfinėmis būsenomis;
- termogravimetrine analize nustatyta, kad visi puslaidininkiai yra labai termiškai patvarūs: 5 % masės sumažėjimas stebimas intervale 413 – 432 °C;
- susintetintų organinių fotopuslaidininkių jonizacijos potencialai (5,03 – 5,11 eV) yra palankūs konstruoti perovskitinius saulės elementus;
- geriausiu dreifiniu judriu ($\mu_0 = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; $\mu = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) pasižymi 1,9 – bis[3,6-bis(4,4′-dimetoksidifenilamino)-9*H*-karbazol-9-il]nonanas (**C9**);
- iš susintetintų junginių vilgymo kampų nustatyta, kad puslaidininkio hidrofobiškumas didėja, ilgėjant alifatinei grandinei tarp fotolaidžių chromoforų;
- iš atliktų tyrimų rezultatų nustatyta, kad geriausiomis savybėmis konstruoti perovskitinius saulės elementus pasižymi puslaidininkis 1,9 – bis[3,6-bis(4,4′-dimetoksidifenilamino)-9*H*-karbazol-9-il]nonanas (**C9**), jam pasiūlyta sintezės principinė schema.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] Conti, J.; Holtberg, P.; Diefenderfer, J.; LaRose, A.; Turnure, J.; Westfall, L. *International Energy Outlook*, 2016, 1 p.
- [2] O'Regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, vol. 353, p. 737-740.
- [3] Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J.E.; Weissörtel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Grätzel, M. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature*, 1998, vol. 395, p. 583-585.
- [4] Park, N.G. Organometal Perovskite Light Absorbers Toward a 20% Efficiency Low-Cost Solid-State Mesoscopic Solar Cell. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4 (15), p. 2423–2429.
- [5] Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T.; Am, J. Chem. Soc., 2009, vol. 131, p. 6050–6051.
- [6] Savenije, T. J.; Ponseca, C. S.; Kunneman, L.; Abdellah, M.; Zheng, K.; Tian, Y.; Zhu, Q.; Canton, S. E.; Scheblykin, I. G.; Pullerits, T. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, p. 2189–2194.
- [7] Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. 21th ECS Meet. Abstr., 2008, 02, p. 27.
- [8] Im, J. H.; Lee, C. R.; Lee, J. W.; Park, S. W.; Park, N. G. *Nanoscale*, 2011, 3, p. 4088–4093.
- [9] Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. *Science*, 2012, 338, p. 643–647.
- [10] Kim, H. S.; Lee, C. R.; Im, J. H.; Lee, K. B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J. H.; Moser, J. E. *Sci. Rep.*, 2012, 2, p. 1–7.
- [11] Qin, P.; Tanaka, S.; Ito, S.; Tetreault, N.; Manabe, K.; Nishino, H.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nat. Commun.*, 2014, 5, p. 3834.
- [12] Clarkson, R. G.; Gomberg, M. Spirans with four aromatic radicals on the spiro atom. *Journal of the American Chemical Society*, 1930, vol. 52 (7).
- [13] WU, X. M.; CHEN, X. C.; CAO, X. P.; PAN, X. F. A practical method to synthesize 2,2',7,7'-tetraiodo-9,9'-spirobifluorene. *Ganguang Kexue Yu Guang Huaxue*, 2001, vol. 19, p. 161.

[14] Weissörtel, F. Synthese und Charakterisierung spiroverknüpfter niedermolekularer Gläser für optoelectronische Anwendungen. Ph.D. Thesis, University of Regensburg, Germany, 1999.

[15] Malinauskas, T.; Tomkutė-Lukšienė, D.; Sens, R.; Daškevičienė, M.; Send, R.; Wonneberger, H.; Jankauskas, V.; Bruder, I.; Getautis, V. Enhancing Thermal Stability and Lifetime of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells via Molecular Engineering of the Hole Transporting Material spiro-OMeTAD ACS. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7 (21), p. 11107–11116.

[16] Li, M. H.; Hsu, C. W.; Shen, P. S.; Cheng, H. M.; Chi, Y.; Chen, P.; Guo, T. F. Novel spiro-based hole transporting materials for efficient perovskite solar cells. *Chem Commun (Camb)*, 2015, 51(85), p. 15518-21.

[17] Son, D. Y.; Im, J. H.; Kim, H. S.; Park, N. G. *J. Phys. Chem*, 2014, 118, p. 16567 – 16573.

[18] Li, H.; Fu, K.; Hagfeldt, A.; Gretzel, M.; Mhaisalkar, S. G.; Grimsdale, A. C. *Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, p. 4085–4088.

[19] Li, H.; Fu, K.; Boix, P. P.; Wong, L. H.; Hagfeldt, A.; Gretzel, M.; Mhaisalkar, S. G.; Grimsdale, A. C. *ChemSusChem*, 2014, 7, p. 3420–3425.

[20] Saliba, M.; Orlandi, S.; Matsui, T.; Aghazada, S.; Cavazzini, M.; Correa-Baena, J. P.; Gao, P.; Scopelliti, R.; Mosconi, E.; Dahmen, K. H. *Nat. Energy*, 2016, p. 15017.

[21] Choi, K.; Paek, S.; Lim, N.; Lee, Y. H.; Nazeeruddin, M. K.; Ko, J. *Chem. Eur. J.*, 2014, 20, p. 10894–10899.

[22] Choi, H.; Cho, J. W.; Kang, M. S.; Ko, J. *Chem. Commun.*, 2015, 51, p. 9305–9308.

[23] Xu, B.; Sheibani, E.; Liu, P.; Zhang, J.; Tian, H.; Vlachopoulos, N.; Boschloo, G.; Kloo, L.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Adv. Mater*, 2014, 26, p. 6629–6634.

[24] Gratia, P.; Magomedov, A.; Malinauskas, T.; Daškevičienė, M.; Abate, A.; Ahmad, S.; Gretzel, M.; Getautis, V.; Nazeeruddin, M. K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, p. 11409 – 11413; *Angew. Chem.*, 2015, 127, p. 11571–11575.

[25] Yang, W. S.; Noh, J. H.; Jeon, N. J.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. I. *Science* 2015, 348, p. 1234–1237.

- [26] Yan, W.; Li, Y.; Li, Y.; Ye, S.; Liu, Z.; Wang, S.; Bian, Z.; Huang, C. *Nano Energy* 2015, 16, p. 428–437.
- [27] Qin, P.; Tetreault, N.; Dar, M. I.; Gao, P.; McCall, K. L.; Rutter, S. R.; Ogier, S. D.; Forrest, N. D.; Bissett, J. S.; Simms, M. J. *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5, p. 1400980.
- [28] Dubey, A.; Adhikari, N.; Venkatesan, S.; Gu, S.; Khatiwada, D.; Wang, Q.; Mohammad, L.; Kumar, M.; Qiao, Q. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2016, 145, p. 193–199.
- [29] Braun, D.; Langendorf, R. Synthesis and Characterization of Low Molecular Weight Organic Glasses. *J. Prakt. Chem.*, 1999, 341, No. 2.
- [30] Anil, S.; Guram, L.; Stephen, L. Buchwald Palladium-Catalyzed Aromatic Aminations with in situ Generated Aminostannanes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, p. 7901-7902.
- [31] Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. *Science*, 2012, 338, p. 643-647.