



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Šakotos struktūros karbazolo dariniai naujos kartos saulės
elementų konstravimui**

Baigiamasis magistro projektas

Povilas Luižys

Projekto autorius

v. m. d. dr. Marytė Daškevičienė

Vadovė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Šakotos struktūros karbazolo dariniai naujos kartos saulės elementų konstravimui

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Povilas Luižys

Projekto autorius

v. m. d. dr. Marytė Daškevičienė

Vadovė

prof. Juozas Vidas Gražulevičius

Recenzentas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Povilas Luižys

Šakotos struktūros karbazolo dariniai naujos kartos saulės elementų konstravimui

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Povilas Luižys

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys

Suderinta:
Organinės chemijos katedros vedėja
doc. dr. Eglė Arbačiauskienė

Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03,
2021 m. 04 mėn. 15 d

2021 m. 02 mėn. 05 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Šakotos struktūros karbazolo dariniai naujos kartos saulės elementų konstravimui

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – susintetinti karbazolilo chromoforus turinčius molekulinis stiklus perovskitinių saulės elementų konstravimui.

Darbo uždaviniai:

1. susintetinti karbazolilo chromoforus turinčius p-tipo organinius puslaidininkius;
2. nustatyti išskirtų medžiagų termines, optines ir elektrines savybes;
3. įvertinti sukonstruotų perovskitinių saulės elementų su karbazolo dariniais fotovoltines charakteristikas;
4. nubraižyti ir aprašyti vieno išskirto organinio junginio gamybos technologinę principinę schemą.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovė

v. m. d. dr. Marytė Daškevičienė

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau:

Povilas Luižys

(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Luižys, Povilas. Šakotos struktūros karbazolo dariniai naujos kartos saulės elementų konstravimui. Magistro baigiamasis projektas / vadovė v. m. d. dr. Marytė Daškevičienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: saulės elementas, skyles transportuojančios medžiagos, organinis puslaidininkis, karbazolilas.

Kaunas, 2021. 72 p.

Santrauka

Vis didėjantis pasaulinis energijos suvartojimas paskatino mokslo bendruomenę ieškoti naujų energijos išgavimo būdų. Dėl šios priežasties buvo atkreiptas dėmesys į atsinaujinančius energijos šaltinius, iš kurių didžiausią nepanaudotą potencialą turi saulės energija. Šiuo metu dažniausiai naudojami iš silicio pagaminti saulės elementai, tačiau dėl didelių gamybos kaštų ieškoma alternatyvų. Viena iš galimų alternatyvų yra perovskitiniai saulės elementai, kurie išsiskiria nesudėtingu gamybos procesu ir dideliu prietaiso efektyvumu. Šias saulės celes galima pagerinti modifikuojant celių konstravimui naudojamo organinio puslaidininkio molekulės struktūrą.

Magistro baigiamajame projekte yra susintetinti ir ištirti nauji organiniai puslaidininkiai perovskitinių saulės elementų konstravimui. Iš 3,6-dibromkarbazolo pakopinės sintezės metu išskiriamos naujos karbazolilo chromoforus turinčios molekulės. Fizikinių savybių tyrimo rezultatai įrodė, kad junginiai turi stabilią amorfinę būseną ir yra termiškai stabilūs iki 350 °C temperatūros. Optinių ir elektrinių savybių tyrimo duomenys pademonstravo, kad susintetinti karbazolo dariniai pasižymi tinkamomis savybėmis krūvio pernašai perovskitiniuose saulės elementuose. Sukonstruotų saulės celių su karbazolo dariniais efektyvumas pasiskirsto intervale tarp 14,19–20,06 %, kai palyginamojo junginio spiro-OMeTAD – 20,25 %. Baigiamajame projekte vienam iš tarpinių junginių suprojektuota technologinė gamybos linija ir sudarytas reakcijos medžiagų balansas.

Luižys, Povilas. Branched Carbazole Derivatives for New Generation Solar Cells. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. Senior researcher dr. Marytė Daškevičienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: solar cell, hole transporting materials, organic semiconductor, carbazolyl.

Kaunas, 2021. 72 p.

Summary

Rising global energy consumption has led the scientific community to look for new ways to extract energy. For this reason, attention has been paid to renewable energy sources, of which solar energy has the biggest untapped potential. Silicon-based solar cells are currently the most widely used, but alternatives are being sought due to the high production costs. One of the possible alternatives is perovskite solar cells, which are distinguished by a simple manufacturing process and high efficiency of the device. These solar cells can be improved by modifying the molecular structure of the organic semiconductor used to construct these cells.

In Master's final degree project, new organic semiconductors for the construction of perovskite solar cells are synthesized and characterized. New molecules containing carbazolyl chromophores were obtained from 3,6-dibromocarbazole via step-by-step synthesis. The results of the physical properties study proved that the compounds have a stable amorphous state and are thermally stable up to 350 °C. The study of optical and electrical properties showed that the synthesized carbazole derivatives have suitable properties for charge transfer in perovskite solar cells. The efficiency of the constructed solar cells with carbazole derivatives is distributed in the range between 14.19–20.06 %, while the reference compound spiro-OMeTAD showed 20.25 % efficiency. In the final project, a technological production line was designed for one of the intermediate compounds and a reaction material balance was established.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų sąrašas	10
Įvadas.....	12
1. Literatūros apžvalga	13
1.1. Saulės elementai	13
1.1.1. Silicio pagrindo saulės elementai	14
1.1.2. Perovskitiniai saulės elementai.....	16
1.2. Krūvius transportuojančios medžiagos.....	18
1.2.1. Karbazolo dariniai	20
1.3. Literatūros apžvalgos apibendrinimas	28
2. Tiriamoji dalis.....	29
2.1. Medžiagos ir metodai	29
2.1.1. Aparatūra	29
2.1.2. Naudoti reagentai ir tirpikliai	31
2.1.3. Eksperimentų aprašymas	32
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	42
2.2.1. Karbazolilo chromoforus turinčių organinių puslaidininkių sintezė	43
2.2.1.1. Karbazolilo chromoforai sujungti alifatinėmis grandinėmis	43
2.2.1.2. Karbazolilo chromoforai sujungti alifatinėmis-aromatinėmis grandinėmis	46
2.2.2. Karbazolo darinių fizikinės savybės.....	47
2.2.2.1. Karbazolo darinių terminės savybės.....	47
2.2.2.2. Karbazolo darinių optinės savybės	50
2.2.2.3. Karbazolo darinių elektrinės savybės	53
2.2.3. Sukonstruotų perovskitinių saulės celių rezultatai	57
3. Inžinerinė dalis.....	58
3.1. Technologinė gamybos linija.....	58
3.2. Reakcijos medžiagų balansas	59
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	62
Išvados	66
Literatūros sąrašas	67
Mokslinė veikla	71

Lentelių sąrašas

2.1 lentelė. Sintezėje naudoti reagentai ir tirpikliai	31
2.2 lentelė. DSK ir TGA tyrimų metu nustatytos karbazolo darinių stiklėjimo ir destrukcijos temperatūros	49
2.3 lentelė. Karbazolo darinių UV-RŠ absorbcijos ir normalizuotų FL spektrų matavimų rezultatai	52
2.4 lentelė. Karbazolo darinių I_p ir dreifinio judrio matavimo rezultatai	55
2.5 lentelė. Karbazolo darinių ir palyginamojo junginio saulės celių fotovoltinės charakteristikos	57
3.1 lentelė. Vienam produkto 5 gamybos ciklui sunaudojamų reagentų kiekiai	61
4.1 lentelė. Tiriamojo darbo metu naudotų junginių pavojingumo frazės ir piktogramos.....	63

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Silicio pagrindu pagamintų saulės elementų modulių gamybos procesas	15
1.2 pav. Perovskito kristalinė struktūra su bendra chemine formule ABX_3	16
1.3 pav. Skirtingų perovskitinių saulės celių struktūrų scheminis vaizdas	17
1.4 pav. Skyles transportuojančių medžiagų struktūros.....	20
1.5 pav. Junginys 1	21
1.6 pav. Junginiai 2 ir 3	21
1.7 pav. Junginiai 4–7	22
1.8 pav. Junginiai 8 ir 9	22
1.9 pav. Junginiai 10 ir 11	23
1.10 pav. Junginiai 12–14	23
1.11 pav. Junginiai 15–17	24
1.12 pav. Junginys 18	25
1.13 pav. Junginiai 19–21	25
1.14 pav. Junginys 22	26
1.15 pav. Junginiai 23 ir 24	26
1.16 pav. Junginiai 25–30	27
2.1 pav. Organiniai puslaidininkiai 1–4B	42
2.2 pav. Medžiagų 1–6 gavimas.....	43
2.3 pav. Medžiagų 7 ir 8 gavimas	44
2.4 pav. Medžiagų 9 ir 10 gavimas	45
2.5 pav. Medžiagų 11 ir 12 gavimas	46
2.6 pav. Karbazolo darinių su alifatinėmis grandinėmis antro kaitinimo DSK kreivės.....	47
2.7 pav. Karbazolo darinių su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėmis antro kaitinimo DSK kreivės.....	48
2.8 pav. Karbazolo darinių su alifatinėmis grandinėmis TGA kreivės	49
2.9 pav. Karbazolo darinių su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėmis TGA kreivės.....	50
2.10 pav. Karbazolo darinių su alifatinėmis grandinėmis UV-RŠ absorbcijos ir normalizuotų FL spektrų grafikai	51
2.11 pav. Karbazolo darinių su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėmis UV-RŠ absorbcijos ir normalizuotų FL spektrų grafikai	53
2.12 pav. Karbazolo darinių su alifatinėmis grandinėmis Ip matavimų rezultatų grafikai	54
2.13 pav. Karbazolo darinių su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėmis Ip matavimų rezultatų grafikai.....	54
2.14 pav. Karbazolo darinių su alifatinėmis grandinėmis dreifinio judrio matavimų rezultatų grafikai.....	56
2.15 pav. Karbazolo darinių su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėmis dreifinio judrio matavimų rezultatų grafikai.....	56
3.1 pav. Tarpinio junginio 5 gamybos technologinė schema.....	59
4.1 pav. Pavojaus piktogramos pagal CLP reglamentą.....	62

Santrumpų sąrašas

[(t-Bu)₃PH]BF₄ – tritretbutilfosfonio tetrafluoroboratas;
μ – dreifinis judris;
¹³C BMR – anglies ¹³C izotopo branduolių magnetinis rezonansas;
¹H BMR – vandenilio ¹H izotopo branduolių magnetinis rezonansas;
CdTe – kadmio telūridas;
CIGS – vario-indžio-galio selenidas;
CZTS – vario-cinko-alavo sulfidas;
d – dubletas;
dd – dubleto dubletas;
DMF – dimetilformamidas;
DMSO – dimetilsulfoksidas;
DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;
EB – Europos Bendrija;
ETM – elektronus transportuojanti medžiaga;
FA – formamidinas;
FF – užpildymo faktorius;
FK209 – tris(2-(1*H*-pirazol-1-il)-4-tert-butilpiridin)kobaltas(III);
FL – fluorescencija;
HOMO – aukščiausia užimta molekulinė orbitalė;
Ht – heterociklas;
HTM – skyles transportuojanti medžiaga;
Ip – jonizacijos potencialas;
IR – infraraudonoji spinduliuotė;
J_{sc} – trumpojo jungimo srovės tankis;
KOt-Bu – kalio tretbutoksidas;
Li-TFSI – ličio bis(trifluormetilsulfonil)imidas;
LUMO – žemiausia neužimta molekulinė orbitalė;
m – multipletas;
m. d. – milijoninė dalis;
MA – metilamonis;
NaOt-Bu – natrio tretbutoksidas;
P3HT – poli(3-heksiltiofen-2,5-diilas);
Pd(OAc)₂ – paladžio acetatas;
PEDOT:PSS – poli(3,4-etilendioksitiofenas)-polistirensulfonatas;
Ph – fenilo žiedas;
pl. s – platus singletas;
PTAA – poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)aminas];
s – singletas;
spiro-OMeTAD – 2,2',7,7'-tetrakis[*N,N*-di(4-metoksifenil)amino]-9,9'-spirobifluorenas;
t – tripletas;
TBABr – tetrabutilamonio bromidas;
TBP – 4-tert-butilpiridinas;
T_d – destrukcijos temperatūra;
TGA – termogravimetrinė analizė;

THF – tetrahidrofuranas;

$T_{\text{lyd.}}$ – lydymosi temperatūra;

$T_{\text{st.}}$ – stiklējimo temperatūra;

UV-RŠ – ultravioletnās ir redzamosās šķirnes spindulītuotē;

V_{OC} – atviro grandinēs ītampa;

ϵ – molinīs absorbcijās koeficients;

η – saulēs celēs efektyvumas;

λ – bangos ilgis.

Ivadas

Dėl gyventojų skaičiaus augimo per paskutinį šimtmetį ir ypač per kelis paskutinius dešimtmečius pasaulinis energijos suvartojimas pradėjo sparčiai didėti [1]. Šiuo metu daugiausiai energijos pagaminama iš neatsinaujančių energijos išteklių, kurių naudojimas lėmė didėjančias anglies dioksido emisijas, oro ir aplinkos taršą bei kitas aplinkos apsaugos problemas. Dėl šios priežasties pasaulio bendruomenė nukreipė dėmesį į atsinaujančius energijos šaltinius, kurie gali tapti alternatyva iškastinio kuro naudojimui. Didžiausią nepanaudotą potencialą turi saulės energija. Ją pavertus elektros energija teoriškai galima patenkinti žmonijos energijos poreikius, todėl didžiojoje dalyje pasaulio valstybių įvairiais būdais skatinama Saulės energetikos plėtra.

Šiuo metu didžiausią pasaulio saulės elementų rinkos dalį užima monokristalinio ir polikristalinio silicio saulės elementai. Tačiau šie iš silicio pagaminti saulės elementai turi kelis trūkumus. Pavyzdžiui, sudėtinga ir energetiškai brangi gamybos technologija. Dėl minėtų priežasčių ieškoma alternatyvių didesniu efektyvumu ir sumažintais prietaisų gamybos kaštais pasižyminčių saulės celių koncepcijų. Viena iš jų – perovskitinės saulės celės. Šie elementai pasižymi paprastu prietaiso gamybos procesu, santykinai pigiomis žaliavomis ir efektyvumu, kuris viršija 25 %. Spartesnę perovskitinių saulės elementų įdiegimą į rinką stabdo keli pagrindiniai jų trūkumai, tokie kaip įrenginio stabilumas ir ilgaamžiškumas, todėl šio tipo celės dar yra tiriamos, tobulinamos. Pavyzdžiui, saulės elementų konstravime panaudojant amorfinės būsenos medžiagas galima suformuoti stabilias plėveles, kurios apsaugo prietaisą nuo aplinkos veiksnių poveikio ir pagerina saulės celės stabilumą.

Vienas iš galimų saulės celių pagerinimo būdų yra skylių transportinio sluoksnio modifikavimas, pakeičiant teigiamo krūvio pernešai naudojamą organinio junginio struktūrą. Perovskitinių saulės elementų konstravime dažniau yra naudojami karbazolo dariniai, kurie pasižymi junginio stabilumu ir geru laidumu.

Darbo tikslas – susintetinti karbazolilo chromoforus turinčius molekulinis stiklus perovskitinių saulės elementų konstravimui.

Darbo uždaviniai:

1. susintetinti karbazolilo chromoforus turinčius p-tipo organinius puslaidininkius;
2. nustatyti išskirtų medžiagų termines, optines ir elektrines savybes;
3. įvertinti sukonstruotų perovskitinių saulės elementų su karbazolo dariniais fotovoltines charakteristikas;
4. nubraižyti ir aprašyti vieno išskirto organinio junginio gamybos technologinę principinę schemą.

1. Literatūros apžvalga

Vis didėjant pasaulio bendruomenės susirūpinimui dėl aplinkos taršos ir kitų ekologinių problemų yra ieškoma būdų kaip galima spręsti paminėtas problemas. Pavyzdžiui, su aplinkos tarša galima kovoti rūšiuojant ir perdirbant šiukšles ar nustatant įstatymine tvarka taršos limitus pramonės įmonėms. Tačiau daugiausia ekologinių problemų sukelia energijos gamyba, kuri nėra lengvai išsprendžiama dėl didėjančio pasaulinio energijos poreikio [1] ir jos kompleksiskumo. Sprendimo būdais galėtų būti energijos gamybos ir vartojimo efektyvumo didinimas ar alternatyvių energijos šaltinių naudojimas. Todėl nenuostabu, kad dėl ekologiškumo ir panaudojimo potencialo didelis dėmesys yra skiriamas atsinaujinantiems energijos šaltiniams, kurie pasižymi mažesniu neigiamu poveikiu aplinkai.

Mokslo bendruomenė vis kuria ir tobulina naujas technologijas, skirtas geoterminei, vėjo, hidro- bei saulės energijoms išgauti. Iš jų didžiausią potencialą turi saulės energija, kuriai gauti yra naudojami įvairių tipų ir konstrukcinėmis ypatybėmis besiskiriantys saulės elementai. Dėl jų įvairovės visus nuosekliai apibūdinti būtų sudėtinga, todėl plačiau bus aptariami tik dažniausiai naudojami saulės elementai ir perspektyviausios naujos kartos saulės celės.

1.1. Saulės elementai

Dabartiniai saulės elementai skiriasi savo chemine sudėtimi (gaminami iš neorganinių ir organinių medžiagų), konstrukcijomis (celės storis, paviršiaus ploto išmatavimas, sluoksnių skaičius) bei jau sukonstruoto elemento pasiekiamu efektyvumu. Šiuo metu visos pasaulyje naudojamos saulės celės ir jų koncepcijos yra skirstomos į tris kartas [2].

1) Pirmos kartos silicio pagrindo saulės elementai. Tai yra monokristalinis ir polikristalinis silicis. 2015 metais apie 90 % rinkos užėmė iš kristalinio silicio pagaminti saulės elementai: apytiksliai 35 % monokristalinis silicis ir 55 % polikristalinis silicis [3].

2) Antros kartos plonos plėvelės saulės celės. Šie elementai gali būti pagaminti iš kadmio telūrido (CdTe), vario-indžio-galio selenido (CIGS) ar amorfinio silicio. Šie įrenginiai buvo sukurti kaip alternatyva kristalinio silicio elementams saulės energijos konvertavimui į elektros energiją. Jie pasižymi mažesne gamybos kaina, geresnėmis mechaninėmis savybėmis, lankstumu, tačiau yra kiek mažesnio efektyvumo. CdTe celės efektyvumas siekia 22,1 %, CIGS celės efektyvumas lygus 22,9 %, o amorfinio silicio celės didžiausias pasiekiamas efektyvumas yra 12 % [4].

3) Trečiai kartai priskiriamos visos naujos saulės celės ir jų koncepcijos. Tai yra perovskitiniai, dažais jautrinti, organiniai, tandeminiai, kvantinių taškų, vario-cinko-alavo sulfido (CZTS) saulės elementai. Pagrindinis skirtumas tarp šios kartos ir prieš tai paminėtų yra tai, kad jos dar nėra gaminamos masiškai. Siekiant pagerinti jų efektyvumą ir ilgaamžiškumą, šio tipo celės dar yra tiriamos, tobulinamos. Dėl didelio skirtingų koncepcijų pasirinkimo šie saulės elementai varijuoja tarp mažos kainos ir santykinai gero efektyvumo celių (pvz., dažais jautrintų ir organinių saulės elementų) iki didelės kainos ir didelio efektyvumo saulės elementų, skirtų specifinėms sritims, pavyzdžiui, kosmoso tyrinėjimas (pvz., III–V sluoksnių sandūros saulės celės, pasiekiančios 47,1 %) [5].

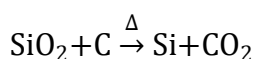
Nors jau sukurta didelė įvairovė saulės elementų dėl didelės modulių gamybos ir instaliacijos kainos jiems vis dar sunku konkuruoti su tradiciniais energijos išgavimo būdais. Remiantis moksline literatūra matyti [6], jog tobulinant technologiją ir didinant modulių instaliavimo galimybes, kaina ir poveikis aplinkai pastebimai vis mažėja. Tai pasiekama mažinant energijos kiekį, reikalingą saulės elementams gaminti bei trumpėjant energijos atsipirkimo laikui.

Vertinant saulės elementų panaudojimo galimybes, vienas iš svarbių aspektų yra jų gyvavimo trukmė, tai yra prietaiso efektyvumo pablogėjimas dėl aplinkos poveikio. Paprastai prietaisų gyvavimo trukmė yra nuo 20 iki 40 metų, priklausomai nuo elemento efektyvumo mažėjimo tempo. Taip pat, kitas svarbus rodiklis, vertinant saulės celes, yra jų efektyvumas, kuris leidžia įvertinti galimos pagaminti elektros energijos kiekį prietaiso naudojimo metu. Ir, žinoma, kiti sunkumai, su kuriais susiduriama, tai yra saulės modulių perdirbimas, pažeisto prietaiso toksiškumas ir galimybė integruoti į pasaulio energetikos tinklą.

1.1.1. Silicio pagrindo saulės elementai

Kaip buvo minėta anksčiau, monokristalinio ir polikristalinio silicio saulės elementai užima apie 90 % pasaulio saulės elementų rinkos. Tokį silicio pagrindo saulės elementų dominavimą galima paaiškinti keliais silicio privalumais. Pirma, tai yra antras plačiausiai paplitęs elementas žemės plutoje po deguonies. Jo dažniausia randama forma yra silicio dioksidas [7], iš kurio yra gaminamas elementinis silicis saulės elementams. Antras privalumas yra tai, kad silicis nėra toksiškas visose savo natūraliose formose. Taip pat silicis nėra koroziškas ir jis suformuoja ploną silicio oksido sluoksnį sąlyčio riboje su atmosfera, taip sumažindamas saulės elemento degradacijos riziką bei užtikrindamas ilgalaikį prietaiso stabilumą. Šios priežastys prisidėjo prie silicio pagrindo saulės elementų įsitvirtinimo pasaulio rinkoje [8].

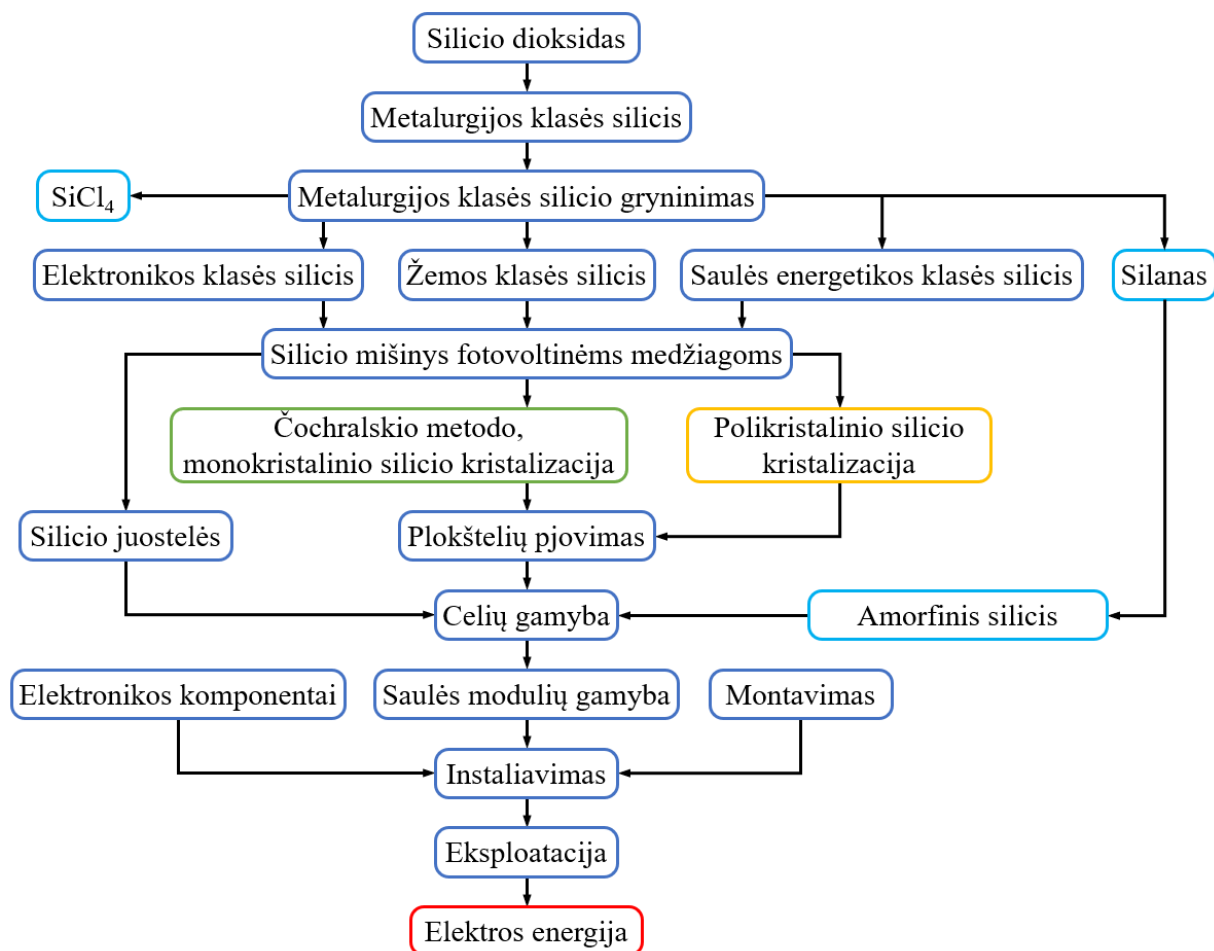
Nors silicio pagrindo saulės elementai turi privalumų, bet yra ir trūkumų. Vienas iš jų – sudėtinga ir energetiškai brangi silicio saulės elementų gamyba (žr. **1.1 pav.**). To priežastimi yra elementinio silicio didelio grynumo būtinybė, nes esančios priemaišos ar defektai užaugintuose silicio kristaluose, skirtuose saulės elementams, dėl pasireiškiančios krūvių rekombinacijos suprastina prietaiso veikimą. Silicio saulės elementų gamyba prasideda nuo silicio dioksido terminės redukcijos naudojant anglį. Tai atliekama elektros lanko krosnyje, kurioje pasiekama apie 1800 °C temperatūra. Proceso metu krosnyje vyksta reakcija, kurios metu sunaudojami dideli kiekiai energijos ir išsiskiria anglies dioksido dujos.



Šio proceso metu išgaunamas tik metalurgijos klasės silicis, kurio grynumas yra apie 98 %. O saulės elementams skirto silicio grynumas turi siekti net 99,9999 %. Todėl yra naudojami papildomi gryninimo metodai, pavyzdžiui, *Siemens* ar modifikuotas *Siemens* procesas, *Čochralskio* arba *Šumacherio* metodas. Šių metodų metu išgautas silicis skiriasi grynumu ir jie parenkami pagal sritį, kurioje bus naudojamas elementinis silicis.

Siemens procesas yra vienas dažniausiai naudojamų ir yra svarbus nustatant silicio grynumo laipsnį. Jo metu susmulkintas metalurgijos klasės silicis reaguoja su bevandene druskos rūgštimi išskirdamas trichlorsilaną. Jis yra atskiriamas nuo nešvarumų, paskui jį veikiant vandeniliu, išgaunamas labai grynas silicis. Tačiau šis metodas yra lėtas ir dėl aukštos temperatūros, kuri paprastai būna 1100–1200 °C, sunaudojama daug energijos.

Po silicio gryninimo etapų vyksta monokristalinio ir polikristalinio silicio gavimo procesas, kurio metu iš išlydyto silicio suformuojami kristalai. Tai yra kitas, energetiškai brangus silicio saulės elementų gamybos etapas. Po jo vyksta kiek paprastesni ir mažesnių energijos sąnaudų reikalaujantys saulės elementų gamybos procesai, tokie kaip kristalų pjaustymas, celių konstravimas ir modulių surinkimas.



1.1 pav. Silicio pagrindu pagamintų saulės elementų modulių gamybos procesas [9]

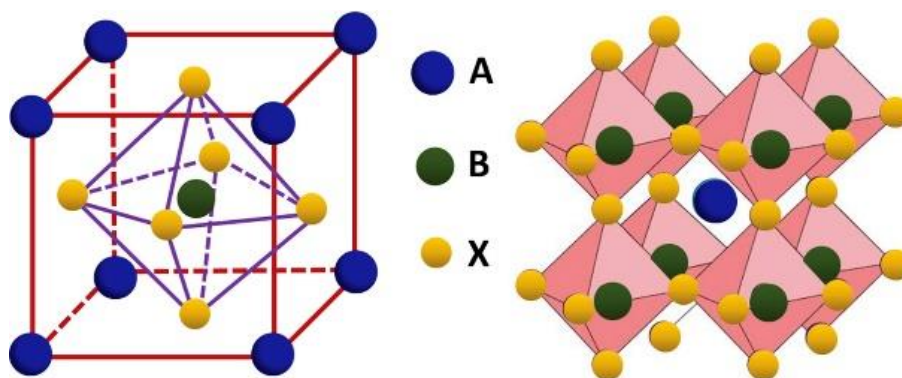
Kaip matyti, tokia sudėtinga silicio saulės elementų gamybos technologija turi įtaką vertinant jų gyvenimo ciklą ir poveikį aplinkai. Pavyzdžiui, dėl silicio dioksido redukcijos metu naudotos anglies bei silicio gryninimo ir formavimo proceso metu sunaudoto didelio energijos kiekio silicio saulės elementai turi didžiausią anglies dioksido emisiją, lyginant su kitais saulės elementais. Vertinant iš energetinės pusės, silicio saulės elementai turi ilgiausią laikotarpį, per kurį susigrąžinamos į prietaiso gamybą investuotos energijos sąnaudos. Pavyzdžiui, bendras energijos kiekis, reikalingas pagaminti monokristaliniam siliciui yra 1123–8050 MJ/m², o polikristaliniam siliciui – 1034–5150 MJ/m². Kai alternatyvių antros kartos saulės elementų CdTe ir CIGS bendras energijos kiekis, reikalingas gamybai, atitinkamai yra 811–1803 MJ/m² ir 1105–1684 MJ/m² [10]. Kaip matyti, antros kartos saulės elementai pasižymi mažesniu energijos poreikiu jų gamybai. Tai galima paaiškinti tuo, kad jų gamyba nereikalauja energetiškai brangių ir sudėtingų procesų. Nors trečios kartos saulės elementai dar nėra gaminami pramoniniu mastu, jau galima bandyti įvertinti jų gamybos energijos poreikius. Pavyzdžiui, dažais įjautrintų saulės elementų bendras energijos poreikis būtų apie 277–365 MJ/m², o perovskitinių saulės elementų – 379–821 MJ/m² [10]. Tobulėjant technologijai ir atsirandant naujoms koncepcijoms energijos kiekis, reikalingas saulės

elementų gamybai, mažėja. Taip trumpėja laikotarpis, per kurį susigrąžinama investuota energija į prietaiso gamybą. Dėl šio rodiklio mažėjimo saulės elementai tampa labiau prieinama alternatyva energijos išgavimui.

1.1.2. Perovskitiniai saulės elementai

Šiuo metu viena iš perspektyviausių naujų technologijų saulės energetikoje yra perovskitiniai saulės elementai, kurie per pastaruosius kelerius metus smarkiai patobulėjo. Šių saulės celių energijos konversijos efektyvumas padidėjo nuo 3,9 % 2009m. iki 25,5 % 2020m. ir šiuo metu artėja prie geriausių laboratorijoje sukonstruotų silicio saulės celių efektyvumo (26,1 %) [11]. Bet tai nėra vienintelė priežastis, kodėl šio tipo saulės elementai sulaukė mokslo bendruomenės dėmesio. Perovskitai pasižymi fotovoltiniams prietaisams pageidautinomis optinėmis-elektinėmis savybėmis, pavyzdžiui, galimybe keisti perovskito energetinių lygmenų tarpą. Jie pasižymi geru šviesos absorbcijos koeficientu ir absorbuoja visą regimosios šviesos spektro sritį. Taip pat turi aukštą dielektrinę konstantą, vienu metu gali transportuoti tiek elektronus, tiek skyles. Be to, turi labai gerą krūvių judrumą. Susidaręs krūvis gali būti sėkmingai transportuotas ir surinktas ant elektrodo dėl ilgo krūvių difuzijos kelio. Be fizikinių savybių perovskitiniai saulės elementai dar yra patrauklūs dėl jų potencialiai mažos gamybos kainos. Prietaiso konstravimui nereikia aukštų temperatūrų. Suformuotų perovskitinių saulės celių bendras sluoksnių storis siekia tik kelis mikrometrus, todėl nereikia didelių žaliavų kiekių jiems gaminti. Dėl šių privalumų perovskitiniai saulės elementai tampa galima alternatyva, kuri galėtų pakeisti silicio saulės elementus.

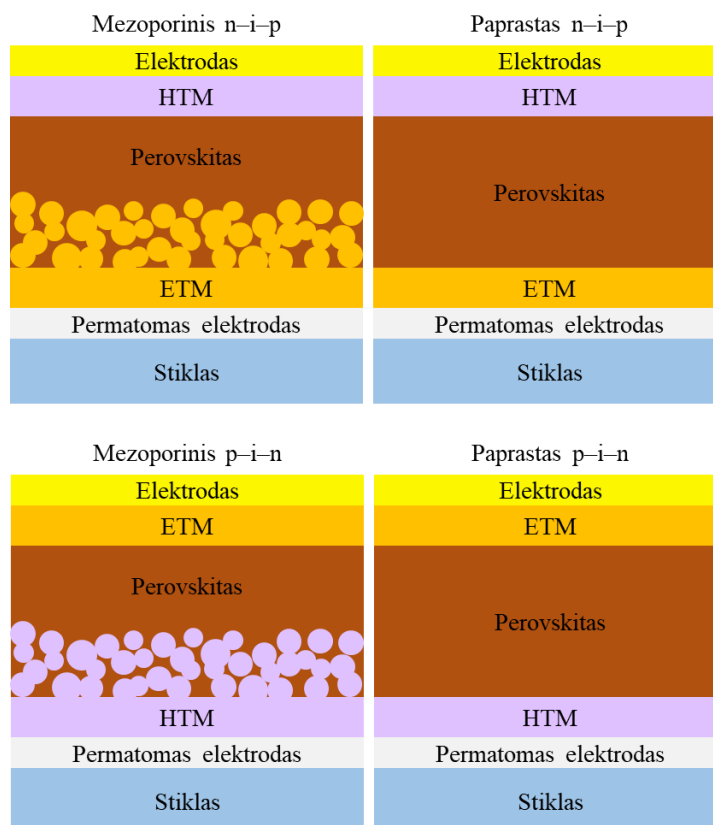
Didžiąją dalį perovskito fizikinių savybių privalumų galima priskirti jo specifinei kristalinei struktūrai. Perovskitas sudaro kubinės struktūros kristalinę gardelę, kurioje A katijonai išsidėsto kubo viršūnėse, B katijonas – kubo centre, o X anijonas – kubo sienų centruose. Ši struktūra aprašoma bendra formule ABX_3 (žr. 1.2 pav.).



1.2 pav. Perovskito kristalinė struktūra su bendra chemine formule ABX_3 [12]

Čia A raidė atitinka organinį arba neorganinį vienvalentį katijoną. Perovskito formavimo metu dažniausiai naudojami katijonai yra $CH_3NH_3^+$ (MA), $HC(NH_2)_2^+$ (FA), Rb^+ , Cs^+ arba jų mišiniai [13]. B raidė dažniausiai atitinka divalencio metalo katijoną, kuriuo būna švino jonas (Pb^{2+}). Jį naudojant pasiekiamas didžiausias efektyvumas, tačiau dėl jo toksiškumo ieškoma alternatyvų. Siūloma šviną pakeisti alavo, bismuto, stibio, indžio, sidabro, germanio ar kitų suderinamų atomų jonais [14]. Raidė X atitinka neorganinius anijonus, kuriais būna Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- jonai arba jų mišiniai [15], [16]. Dėl tokio plataus jonų pasirinkimo, pagal poreikį galima keisti perovskito savybes pakankamai plačiame intervale.

Kadangi yra galimybė keisti optinės-elektrinės perovskito savybes, buvo sukurti keli skirtingi perovskitinių saulės celių variantai (žr. **1.3 pav.**). Pirma, perovskitinius saulės elementus galima suskirstyti į du pagrindinius tipus: į konfiguraciją, kai formuojant saulės celę yra panaudojamos mezoporinės nanodalelės ir paprastą plokščiąją heterosistemą. Antra, papildomai perovskitinius saulės elementus galima suskaidyti į „normalios“ (n–i–p) ir „apverstos“ (p–i–n) konstrukcijos prietaisus. Tai priklauso nuo to, kuris krūvių pernešantis sluoksnis yra kontakte su permatomu elektrodu. Jei elektronus pernešanti medžiaga (ETM) kontaktuoja su skaidriu elektrodu, šis konstrukcijos variantas vadinamas n–i–p. Jei skyles pernešanti medžiaga (HTM) kontaktuoja su elektrodu, jis vadinamas p–i–n. Čia n– ir p– atitinka n-tipo ir p-tipo puslaidininkius, o i simbolizuoja perovskito sluoksnį.



1.3 pav. Skirtingų perovskitinių saulės celių struktūrų scheminis vaizdas [17]

Su kiekvienu skirtingu prietaiso konstrukcijos variantu pasiekiami dideli perovskitinės saulės celės efektyvumai. Pavyzdžiui, su mezoporiniu n–i–p konstrukcijos variantu efektyvumas siekia 25,2 %, su paprastu n–i–p variantu – 23,0 %, su mezoporiniu p–i–n variantu – 20,1 %, su paprastu p–i–n variantu – 22,3 % [18]. Formuojant perovskitines saulės celes kartais dar panaudojami kiti du konstrukciniai tipai, kai nenaudojamas elektronus pernešantis arba skyles pernešantis sluoksnis [19]. Tačiau tokios konstrukcijos prietaisų veikimas yra prastesnis lyginant su anksčiau minėtais.

Pakankamai didelė saulės celių struktūrų įvairovė konstruojant perovskitinius elementus suteikia galimybę juos derinti su kitokio tipo saulės elementais kuriant jų tandemus. Tai turi porą privalumų. Pirma, tai leidžia pasiekti gerokai aukštesnę celės efektyvumą lyginant su atskiromis saulės celėmis. Pavyzdžiui, perovskito ir silicio tandemo efektyvumas siekia net 29,5 % [11]. Antra, kuriant perovskito tandemus su jau komerciniais tapusiais saulės elementais, galima palengvinti perovskitinių saulės elementų atėjimą į pasaulinę rinką, nes tada perovskitų konstravimo

technologiją reikės tik priderinti prie jau esamos saulės elementų gamybos technologijos. Tai leis pramonei lengviau persiorientuoti juos gaminant.

Perovskito celės turi sluoksniuotą prietaiso struktūrą ir celės dažniausiai formuojamos ant stiklo pagrindo. Pirmiausiai stiklo pagrindas padengiamas skaidriu, elektrai laidžiu oksido sluoksniu, kuris atlieka elektrodo vaidmenį. Juo būna fluoru legiruotas alavo oksidas arba indžio alavo oksidas. Kitu etapu suformuojamas krūvius pernešantis sluoksnis. Priklausomai nuo to, koks yra konstrukcijos tipas (n–i–p ar p–i–n), atitinkamai padengiamas ETM arba HTM sluoksnis. ETM dažniausiai naudojamas TiO_2 , o HTM gali būti įvairūs tiek organiniai, tiek neorganiniai junginiai. Tada iš tirpalų dengiamas pasirinktos sudėties perovskito sluoksnis. Kitu žingsniu ant perovskito pagal konstrukcijos tipą (n–i–p arba p–i–n) formuojamas atitinkamai HTM arba ETM sluoksnis. Pabaigoje ant celės viršaus konstruojamas elektrodas, kuriuo dažniausiai būna metalai: Ag, Au, Al.

Taigi, perovskitiniai saulės elementai turi daug privalumų, dėl kurių sulaukė mokslo bendruomenės dėmesio. Tačiau dar yra pakankamai daug kliūčių, kad juos būtų galima sėkmingai komercializuoti. Viena iš perovskito saulės elementų problemų yra efektyvumo mažėjimas konstruojant didesnio ploto saulės celes. Pavyzdžiui, geriausios perovskito celės efektyvumas siekia 25,5 %, tačiau jos plotas yra tik $0,0954 \text{ cm}^2$. Celės, kurios plotas siekia $1,0235 \text{ cm}^2$, efektyvumas sumažėja iki 21,6 %, o minimodulio, kurio plotas padidėja iki $29,539 \text{ cm}^2$, efektyvumas sumažėja iki 18,6 % [20]. Efektyvumo sumažėjimą galima paaiškinti saulės celės sluoksnių netolygumu, defektų atsiradimu, priemaišų buvimu, dėl kurių gali vykti krūvių rekombinacija. Kita problema, su kuria susiduriama, yra metodų, skirtų pramoninio masto perovskitinių saulės elementų gamybai, netobulumas ir trūkumas. Pavyzdžiui, šiuo metu laboratorijose celių gamybai naudojamų metodų mastelio negalima lengvai pakeisti, kad atitiktų pramoninio masto gamybą. Tačiau jau yra pasiūlyta technologijų, kurias optimizavus būtų galima išspręsti šią problemą. Pasiūlyti metodai pramoninio masto perovskitinių saulės elementų konstravimui angliškai vadinami „*screen printing*“, „*slot-die coating*“, „*spray coating*“ [21], [22]. Ir trečioji, pagrindinė perovskitinių saulės elementų problema yra prietaiso stabilumas. Dėl įvairių aplinkos veiksnių poveikio perovskito celei jos efektyvumas mažėja per laiką. Vienas iš pagrindinių veiksnių yra drėgmė. Šią problemą siūloma spręsti perovskito sluoksnį padengiant drėgmei nepralaidžiais ETM ir HTM sluoksniais, tai yra suformuojant tolygų, be defektų, drėgmei atsparų ir krūvius pernešantį sluoksnį.

1.2. Krūvius transportuojančios medžiagos

Perovskitinių saulės elementų veikimo charakteristikos priklauso ne tik nuo pačio perovskito sudėties ar sukonstravimo kokybės, bet ir nuo elektronų ir skylių transportuojančių medžiagų suderinamumo su perovskitu. Todėl krūvius transportuojančios medžiagos turi pasižymėti geru laidumu bei gebėjimu ištraukti krūvius iš perovskito sluoksnio ir sėkmingai juos transportuoti iki atitinkamų elektrodų išvengiant krūvių rekombinacijos. Jų ir perovskito energetiniai lygmenys turi derėti. Krūvius transportuojančios medžiagos turi gebėti suformuoti tolygius ir vientisus sluoksnius be defektų, kuriais perovskitas būtų visiškai izoliuotas nuo aplinkos poveikio. Junginiai turi išlikti stabilūs esant drėgmės, deguonies, temperatūros ar ultravioletinės spinduliuotės poveikiui, kad nevyktų junginių skilimo procesai, kurie neigiamai paveiktų prietaiso charakteristikas.

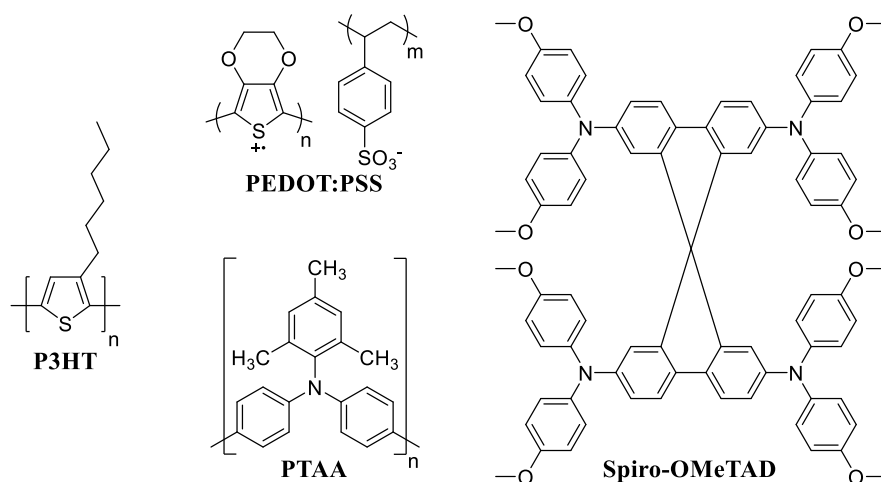
Kaip elektronų transportuojančios medžiagos gali būti naudojami tiek organiniai, tiek neorganiniai junginiai, tačiau šiuo metu plačiausiai yra naudojamas TiO_2 . Nors yra ieškoma naujų junginių, tokie kaip ZnO , SnO_2 , kuriuos būtų galima panaudoti perovskitiniuose saulės elementuose, tačiau dar

nėra sukurta pakankamai gerų alternatyvų, kurios pranoktų TiO_2 charakteristikas. Kiek kitokia situacija yra su skyles transportuojančiomis medžiagomis. Nors skylių pernašai perovskitiniuose saulės elementuose irgi yra naudojami neorganiniai junginiai, tokie kaip CuI , CuSCN , Cu_2O , CuO ar NiO , organinės skyles transportuojančios medžiagos pritraukia daugiau tyrėjų dėmesio. Jos yra įdomios dėl savo reguliuojamų energetinių lygmenų, paprastos sintezės būdų ir lengvo plėvelių formavimo [23]. Kaip jau buvo minėta, krūvius transportuojančios medžiagos turi pasižymėti energetinių lygmenų suderinamumu su perovskito energetiniais lygmenimis. Ne išimtis ir skyliniu laidumu pasižymintys junginiai. Kad būtų pasiektas sklandus krūvio perdavimas elektrodui, skyles transportuojančių organinių puslaidininkių aukščiausiosios užimtos molekulinės orbitalės (HOMO) energijos lygis turi būti šiek tiek didesnis nei perovskito. HOMO energijos lygmenį organinėse molekulėse nesunkiai galima reguliuoti nežymiai pakeičiant junginio struktūrą. Kitas svarbus organinių puslaidininkių aspektas yra jų morfologinės struktūros stabilumas, tai yra gebėjimas išlaikyti molekulės amorfišką būvį po sluoksnio suformavimo. Jie taip pat turi turėti pakankamai aukštą stiklėjimo temperatūrą (>100 °C). Skyles transportuojančios medžiagos gebėjimas suformuoti amorfiškos būsenos plėveles padeda išvengti tiesioginio kontakto tarp perovskito ir elektrodo, kas sumažina krūvių rekombinaciją ir padeda išvengti prietaiso degradacijos perovskito ir elektrodo sąlytyje [24].

Visų organinių puslaidininkinių medžiagų, nepriklausomai nuo to ar jos yra mažos molekulės, ar polimerai, ar dar sudėtingesnės struktūros junginiai, laidumas priklauso nuo konjuguotosios π -elektronų sistemos [25]. Todėl siekiant pagerinti organinių medžiagų laidumą reikia praplėsti dvigubųjų ryšių sistemą arba prijungti pakaitus, kurie pasižymėtų elektronų akceptorinėmis arba donorinėmis savybėmis. Organinės medžiagas pagal krūvio laidumą galima suskirstyti į šias tris pagrindines grupes: n-tipo (elektronus transportuojančios medžiagos), p-tipo (skyles transportuojančios medžiagos) ir bipolinias (elektronus ir skyles transportuojančios medžiagos). Organinių puslaidininkinių, pasižymintčių skyliniu laidumu, yra žymiai daugiau negu elektronų. To priežastimi galima įvardinti pakankamai didelę įvairovę elektronų donorinėmis savybėmis pasižymintčių grupių ir pakaitų skaičių. Ši įvairovė leido sukurti daug naujų junginių, kurie gali būti panaudojami skylių pernašai perovskitiniuose saulės elementuose.

Šiuo metu kaip skyles transportuojančios medžiagos yra naudojami polimerai ir mažos molekulinės masės junginiai (žr. **1.4 pav.**). Perovskitinėse saulės celėse naudojami polimeriniai junginiai, tokie kaip PEDOT:PSS, P3HT ar PTAA, dėl savo gerų plėvelių formavimo savybių pagerino prietaiso ilgalaikį stabilumą. Perovskitiniai saulės elementai su polimerais nepasižymi, palyginus, dideliu efektyvumu, todėl su minėtais junginiais kartu naudojami priedai, kurie pagerina elektrines savybes. Tuo tarpu naudojant mažos molekulinės masės stikliškąjį būvį turinčius junginius galima suformuoti amorfinės būsenos sluoksnius, kurie pagerina prietaiso stabilumą ir pasižymi didesniu efektyvumu. Šiuo metu vienas plačiausiai naudojamų mažos molekulinės masės organinių puslaidininkinių yra spiro-OMeTAD. Saulės celės, kur naudojamas šis junginys, efektyvumas perkopia 20 % ribą. Dėl gerai ištirtų šio junginio charakteristikų jis laikomas etaloniniu junginiu vertinant naujas skyles transportuojančias medžiagas. Nežiūrint į tai mažai tikėtina, kad pats spiro-OMeTAD bus panaudotas pramoninei perovskitinių saulės elementų gamybai. To priežastimi yra didelė junginio kaina ir ribotas ilgalaikis stabilumas. Taip pat dažnai siekiant pagerinti organinių puslaidininkinių elektrines savybes, ne išimtis ir spiro-OMeTAD, yra naudojami priedai, tokie kaip ličio bis(trifluormetilsulfonil)imidas (Li-TFSI) ar 4-tert-butilpiridinas (TBP). Yra įrodyta, kad šių junginių naudojimas prisideda prie saulės celės stabilumo mažėjimo [12]. Taigi, išlieka aktualu

ieškoti skyles transportuojančių medžiagų, kurios pasižymėtų geromis elektrinėmis savybėmis, be priedų naudojimo. Be to susintetintos molekulės turėtų turėti stabilią amorfinę būseną, kad būtų galima suformuoti stabilias skylių transportinės medžiagos plėveles. Viena iš tokiomis savybėmis pasižyminčių junginių klasių yra karbazolo dariniai, kurie bus aptarti kitame skyriuje.

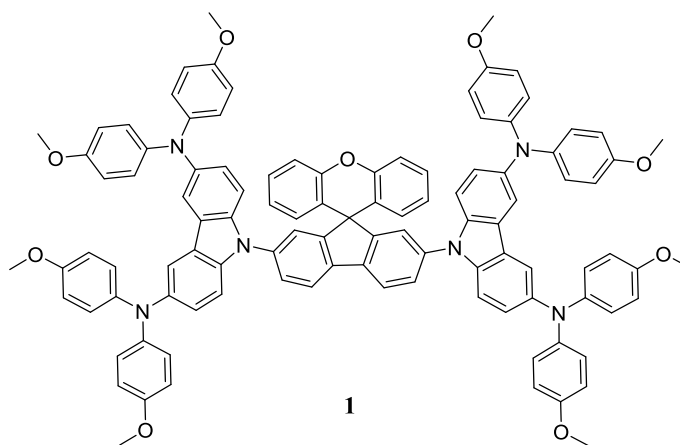


1.4 pav. Skyles transportuojančių medžiagų struktūros

1.2.1. Karbazolo dariniai

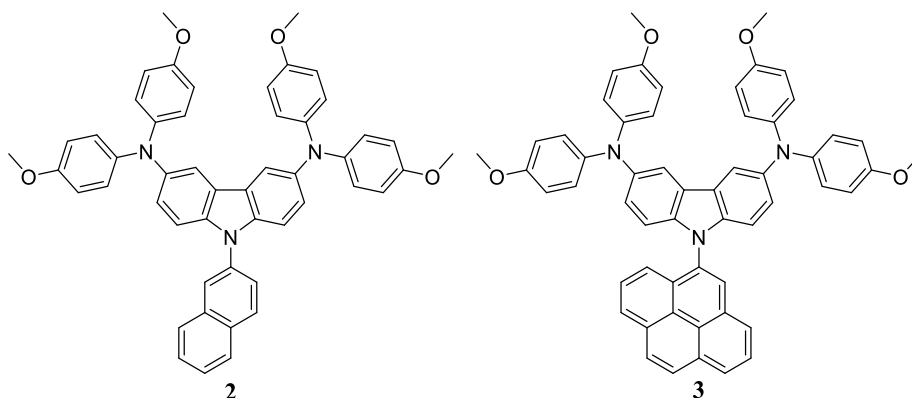
Kaip jau buvo minėta, šioje literatūros dalyje bus aptarti karbazolilo chromoforus turintys junginiai, kurie yra naudojami kaip skyles transportuojančios medžiagos perovskitiniuose saulės elementuose. Karbazolo dariniai turi keletą privalumų lyginant su kitais junginiais. Pirma, *9H*-karbazolas yra palyginus pigus pradinis junginys organinių puslaidininkių sintezei. Antra, karbazolo junginiai pasižymi geru cheminiu stabilumu ir atsparumu aplinkos poveikiui. Taip pat prie karbazolo galima nesunkiai prijungti arba pakeisti funkcinės grupes, kurios leidžia keisti elektrines ir optines junginio savybes [26].

Siekiant sukurti efektyvius ir stabilius saulės elementus buvo išbandyta eilė įvairių organinių puslaidininkių, kurie savo junginio struktūroje turi karbazolilo fragmentus. Daugumos skyles transportuojančių medžiagų molekulių struktūroje yra inkorporuotas azotą turintis bis(4-metoksifenil)amino fragmentas. Azoto atomai yra skylių akceptorai ir yra įvedami siekiant padidinti skylių mobilumą. Tuo tarpu buvo įrodyta, kad laisvas elektronų poras turinti metoksigrupė vaidina svarbų vaidmenį pasyvindama defektų vietas ant perovskito kristalų paviršiaus, taip pagerindama krūvio ištraukimą perovskito ir skylių transportinės medžiagos sandūroje bei prietaiso stabilumą [27]. Todėl dažnai molekulėse, kurių struktūroje yra karbazolilo chromoforai, kartu yra įterptas ir bis(4-metoksifenil)amino fragmentas. Šito pavyzdžiu galėtų būti mokslinėje literatūroje aprašoma nauja karbazolilo chromoforus turinti molekulė **1** (žr. **1.5 pav.**) [28]. Su ja, optimizavus junginio koncentraciją gaminant perovskitinius saulės elementus, pavyko pasiekti net 20,87 % efektyvumą, kai tuo tarpu etalonu laikyto spiro-OMeTAD efektyvumas siekė 21,3 %. Šis junginys taip pat demonstravo didesnę užpildymo faktorių negu etaloninis junginys, atitinkamai 83 % ir 82,09 %. Šis dydis yra saulės celės kokybės matas. Nors naujos molekulės efektyvumas yra kiek mažesnis negu spiro-OMeTAD, tačiau dėl paprastos sintezės ir mažesnio junginio kiekio panaudoto konstruojant saulės celes, tai pademonstruoja, kad karbazolilo chromoforus turintys junginiai galėtų tapti alternatyviomis skylių transportinėmis medžiagomis, skirtomis konstruoti pigius ir didelio efektyvumo perovskitinius saulės elementus.



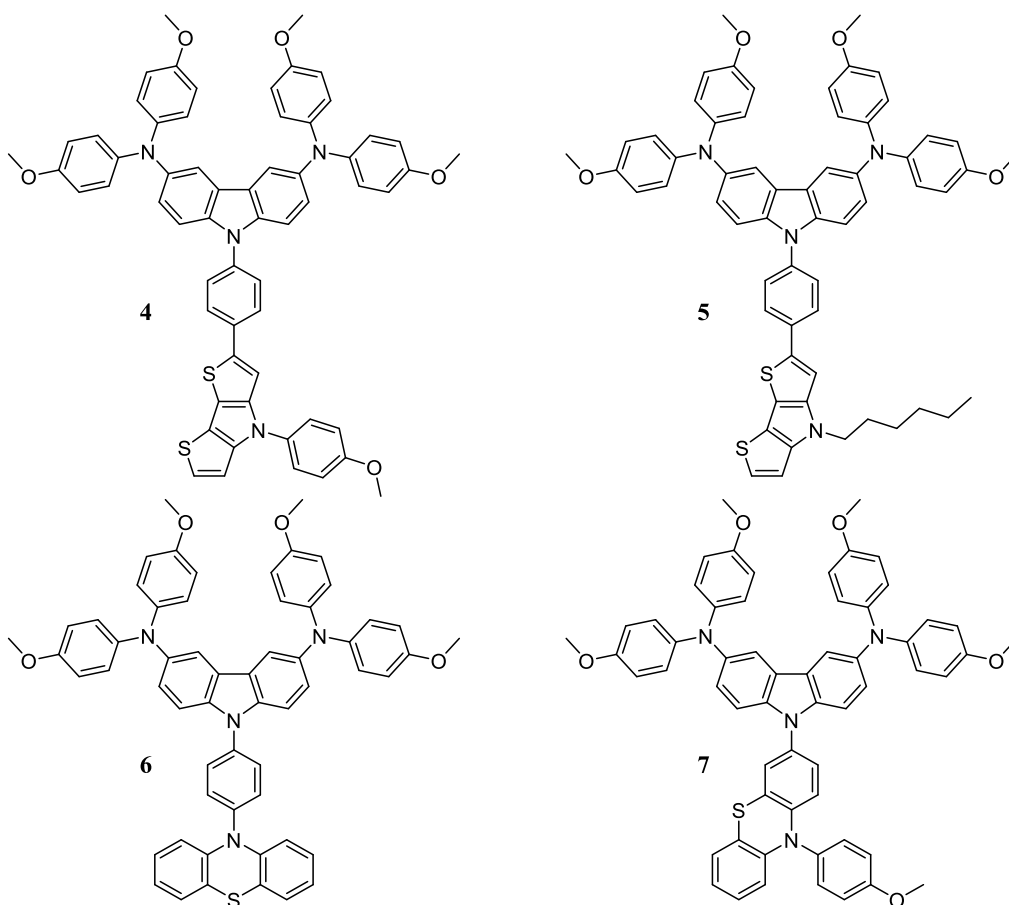
1.5 pav. Junginys 1

Vienas iš būdų kaip kurti naujus nesudėtingos molekulinės struktūros junginius perovskitinėms saulės celėms yra funkcinių grupių prijungimas 3, 6, 9 *9H*-karbazolo padėtyse. Vienu iš pavyzdžių galėtų būti mokslinėje literatūroje [29] aprašomi paprastos struktūros karbazolo dariniai **2** ir **3** (žr. **1.6 pav.**), kurių efektyvumas pasiekia atitinkamai 11,08 % ir 17,24 %, kai spiro-OMeTAD efektyvumas siekė 13,71 %. Naujų junginių ir etalono laidumui pagerinti panaudoti Li-TFSI ir TBP priedai.



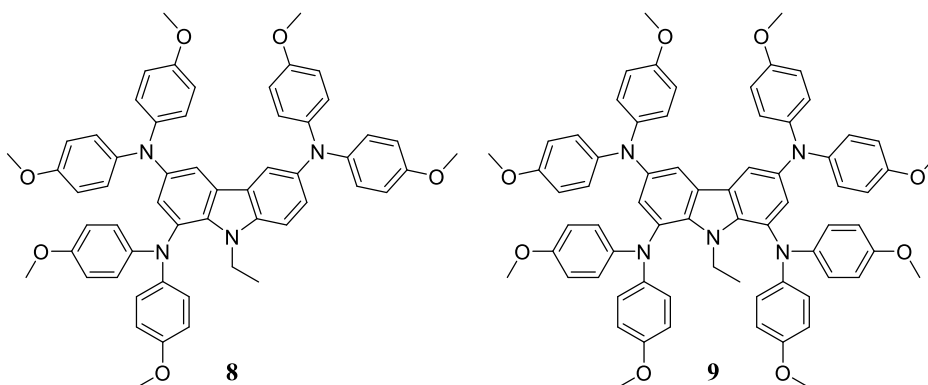
1.6 pav. Junginiai 2 ir 3

Verta paminėti mokslinėje literatūroje [30] aprašomą asimetrinių karbazolo darinių **4–7** seriją (žr. **1.7 pav.**), kurioje yra įvertinamas S,N-heterociklo poveikis skylių transportinės medžiagos terminėms, optinėms ir elektrinėms savybėms. Šie junginiai yra termiškai stabilūs iki 390 °C, pasižymi geromis elektrinėmis savybėmis. Jų sintezės kaina yra žymiai mažesnė negu spiro-OMeTAD. Šių junginių efektyvumas atitinkamai yra 15,88 % (**4**), 14,72 % (**5**), 14,86 % (**6**), 17,17 % (**7**), o spiro-OMeTAD efektyvumas buvo lygus 18,07 %.



1.7 pav. Junginiai 4–7

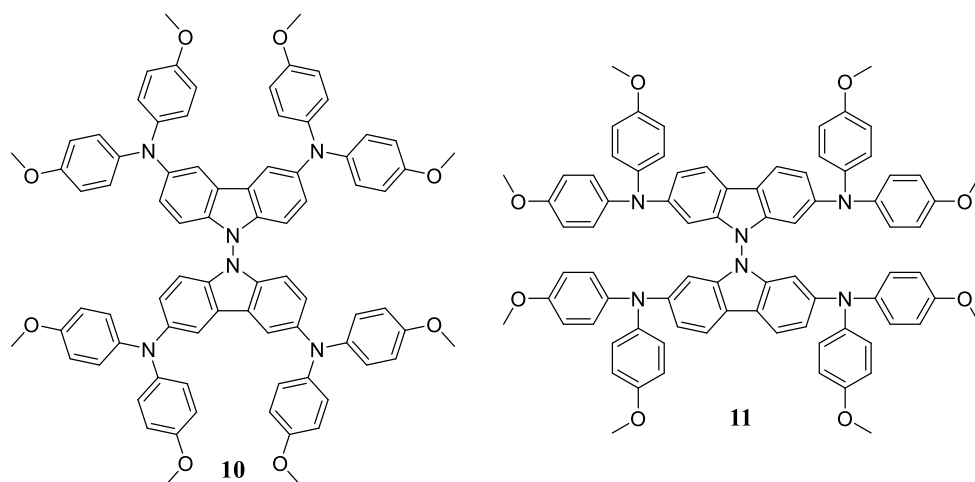
Siekiant susintetinti dideliu efektyvumu pasižyminčius organinius puslaidininkius į karbazolo molekulę papildomai yra įvedami bis(4-metoksifenil)amino fragmentai, išskiriant tri ir tetra pakeistus karbazolo darinius. Šio atvejo pavyzdžiais galėtų būti mokslinėje literatūroje aprašomos **8** ir **9** skylių transportinės medžiagos (žr. **1.8 pav.**) [31], [32]. Šių molekulių konversijos laipsnis perovskitiniuose saulės elementuose atitinkamai siekia 16,36 % ir 17,81 %, kai abiejų junginių užpildymo faktorius buvo lygus 71 %.



1.8 pav. Junginiai 8 ir 9

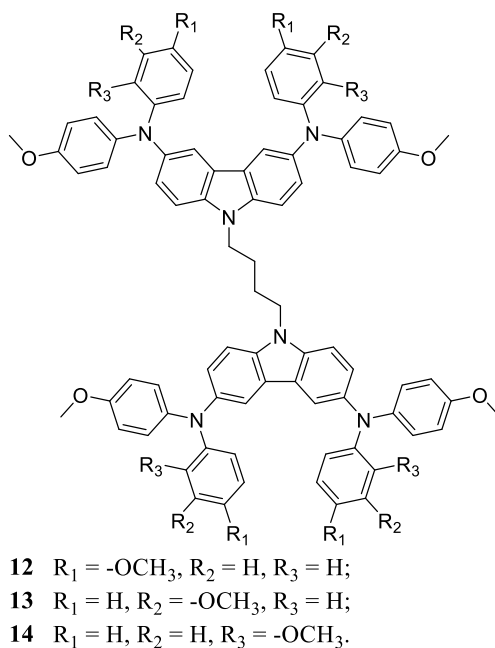
Kitas kelias, kuriuo galima susintetinti karbazolo darinius efektyviems ir stabiliems perovskitiniams saulės elementams, yra karbazolilo chromoforų sujungimas tarpusavyje. Tai galima padaryti juos sujungiant tiesiogiai arba pasinaudojant centru, kuris gali būti aromatinis arba alifatinis fragmentas. Tiesioginio karbazolilo chromoforų sujungimo atvejo pavyzdys yra mokslinėje literatūroje [33]

aprašomos molekulės, kur bis(4-metoksifenil)aminas prijungiamas 3, 6 (**10**) ir 2, 7 (**11**) karbazolo padėtyse (žr. **1.9 pav.**). Šių junginių saulės celių efektyvumas atitinkamai pasiekia 17,0 % ir 17,6 %, kai palyginimui sukonstruotų spiro-OMeTAD saulės celių efektyvumas, panaudojant laidumą gerinančius priedus ir be jų, siekė 18,5 % ir 11,2 %.



1.9 pav. Junginiai **10** ir **11**

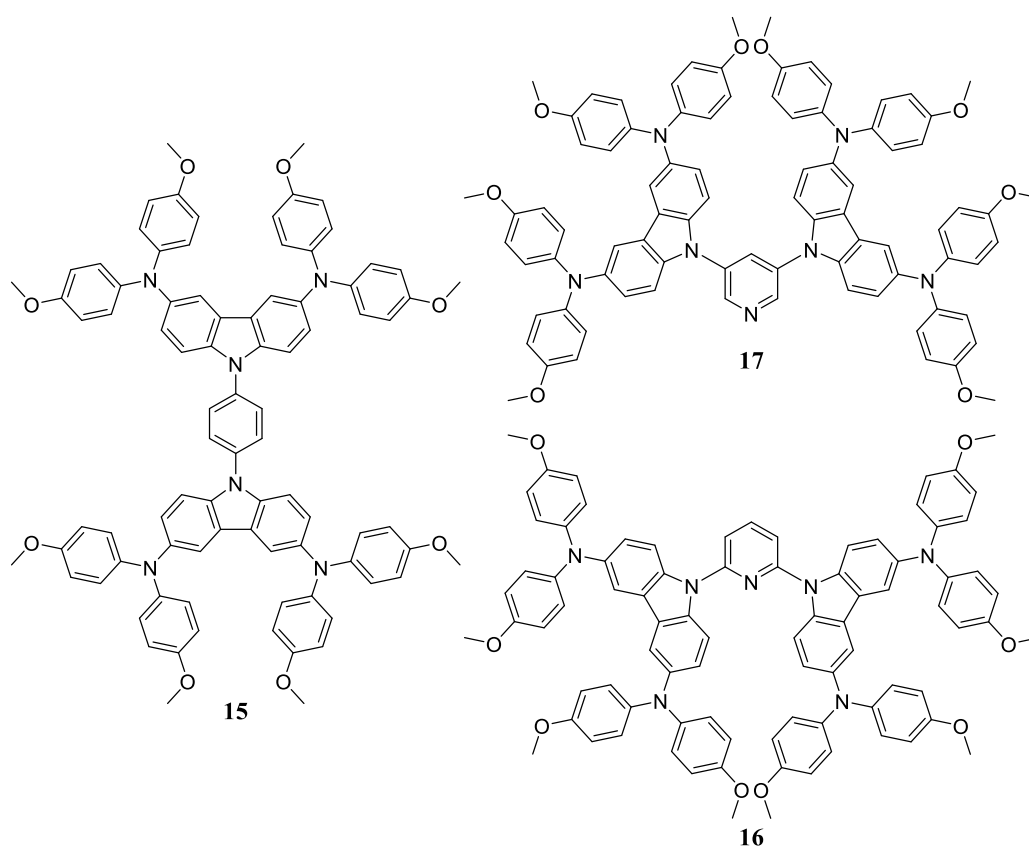
Šios skylės transportuojančios medžiagos pasižymėjo ilgalaikiu saulės celės stabilumu. Dėl paprasto sintezės kelio bei pigių pradinių žaliavų šios molekulės yra pigesnė alternatyva brangioms skylių transportinėms medžiagoms.



1.10 pav. Junginiai **12–14**

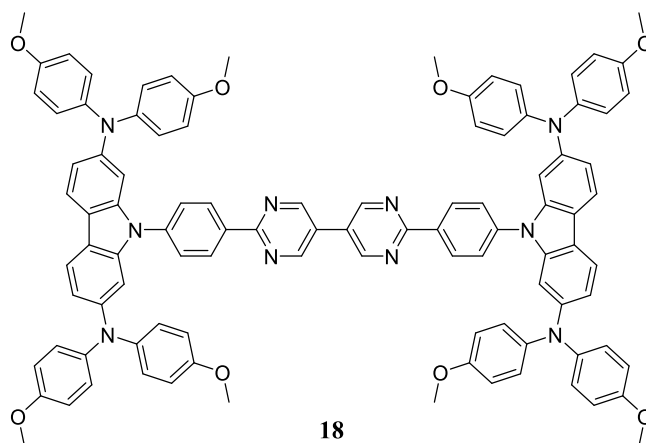
Kaip jau buvo minėta, karbazolilo chromoforus galima sujungti per alifatinę grandinę. Šiuo pavyzdžiu gali būti butilo alifatinė grandinė sujungtos karbazolo molekulės su bis(metoksifenil)amino pakaitais. Mokslinėje literatūroje aprašomi junginiai **12–14** (žr. **1.10 pav.**) skiriasi metoksigrupės padėtimi fenilo žiede [34]. Šios molekulės atitinkamai pasiekia 17,23 % (**12**), 17,09 % (**13**) ir 16,78 % (**14**) efektyvumą, kai spiro-OMeTAD saulės celės efektyvumas lygus 17,96 %. Iš šio atvejo matyti, kad didžiausiu efektyvumu pasižymi junginys su para padėtyse

esančiomis metoksigrupėmis. Tai yra viena iš priežasčių, kodėl dažniausiai karbazolo dariniuose sutinkami difenilamino fragmentai metoksigrupes turi para padėtyse.



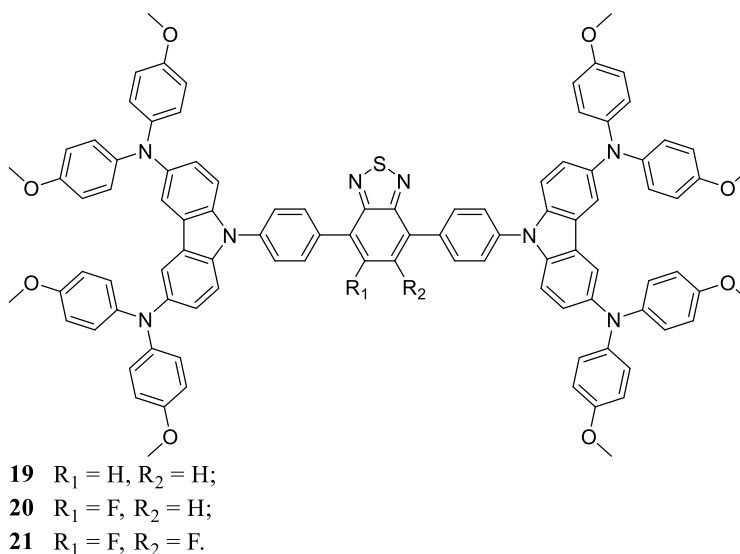
1.11 pav. Junginiai 15–17

Nors ir galima naudoti alifatinės grandinės karbazolilo chromoforų sujungimui junginiuose dažnu atveju siekiant praplėsti konjuguotą π -elektronų sistemą yra naudojami aromatiniai centrai arba aromatiniai centrai su heteroatomu. Pasirinkus tokį sintezės būdą siekiama pagerinti išskiriamos molekulės su karbazolilo chromoforais elektrines savybes. Mokslinėje literatūroje aprašomi pavyzdžiai (žr. **1.11 pav.**), kai sujungiantis tiltelis yra benzeno žiedas (**15**) arba 2, 6 (**16**) ar 3, 5 (**17**) substitutuotas piridinas [35], [36]. Skylės transportuojančios medžiagos **15** ir spiro-OMeTAD efektyvumas, panaudojant laidumą gerinančius priedus, siekia 19,74 % ir 17,94 %, kai užpildymo faktorius atitinkamai yra 78 % ir 72 %. Saulės celės su **15** junginiu pasižymėjo žymiai didesniu stabilumu negu su spiro-OMeTAD. Svarbu paminėti, kad saulės celės su šiuo junginiu be priedų pasiekia 16,07 % efektyvumą. Kai karbazolilo chromoforų sujungimui yra panaudojamas piridinas, pasiekiamas kiek mažesnis efektyvumas. **16** junginio konversijos laipsnis yra lygus 17,78 %, o **17** – 15,92 %, kai palyginamojo junginio spiro-OMeTAD siekė 17,08 %.



1.12 pav. Junginys 18

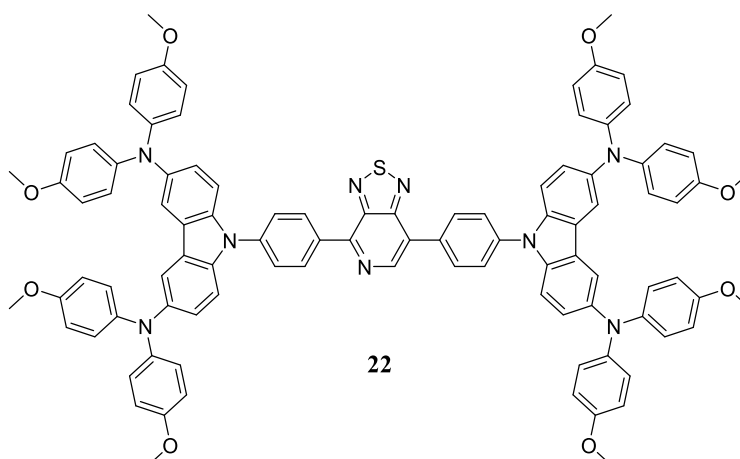
Siekiant aukšto perovskitinių saulės elementų efektyvumo ir stengiantis užtikrinti jų stabilumą nėra apsiribojama paprastos struktūros centrais. Šiam tikslui yra panaudojami įvairios struktūros junginiai. Su sudėtingesnės struktūros sujungėju molekulė **18** (žr. **1.12 pav.**) yra aprašyta literatūroje [37]. Šio junginio efektyvumas yra didesnis negu spiro-OMeTAD. Atitinkamai jie yra lygūs 19,93 % ir 18,74 %. Junginio **18** užpildymo faktorius buvo lygus 80,2 %, kai spiro-OMeTAD pasižymėjo 77,68 %. Dėl gerų plėvelių formavimo savybių saulės celės pasižymi geru stabilumu.



1.13 pav. Junginiai 19–21

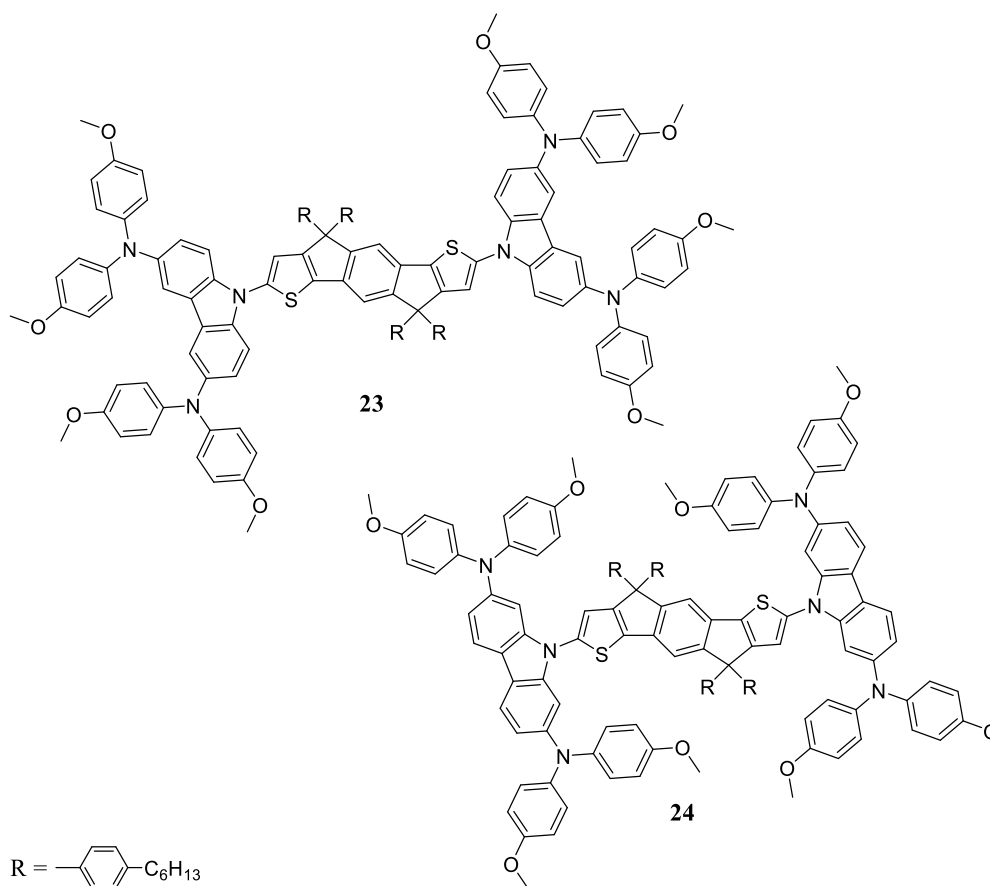
Mokslinėje literatūroje [38] aprašomos molekulės **19–21** (žr. **1.13 pav.**), kuriose galima matyti fluoro atomo įvedimo į molekulės struktūrą įtaką junginio fizikinėms savybėms. Šių karbazolo darinių efektyvumas yra lygūs 16,87 % (**19**), 18,54 % (**20**) ir 15,71 % (**21**). Jų užpildymo faktorius atitinkamai siekė 76 %, 81 % ir 73 %. Palyginimui sukonstruotų perovskitinių saulės celių su organiniu puslaidininkiu spiro-OMeTAD efektyvumas buvo lygus 16,24 %, o užpildymo faktorius 75 %. Junginiai **19** ir **20** pasižymėjo santykinai vienoda sluoksnio morfologija, o junginys **21** turėjo vienas prasčiausių plėvelių formavimo savybių, kas atsiliepė saulės celės efektyvumui bei stabilumui. Svarbu paminėti, kad tie patys autoriai, kurie išskyrė molekules **19–21**, susintetino naują organinį puslaidininkį **22** (žr. **1.14 pav.**). Su juo perovskitinių saulės celių efektyvumas pasiekia 19,14 %, o sukonstruoto prietaiso užpildymo faktorius lygus 81 % [39]. Šis junginys

pažiūrėjo geresnėmis sluoksnių formavimo savybėmis negu jų anksčiau publikuoti junginiai bei geromis elektrinėmis savybėmis ir aukšta junginio skilimo temperatūra.



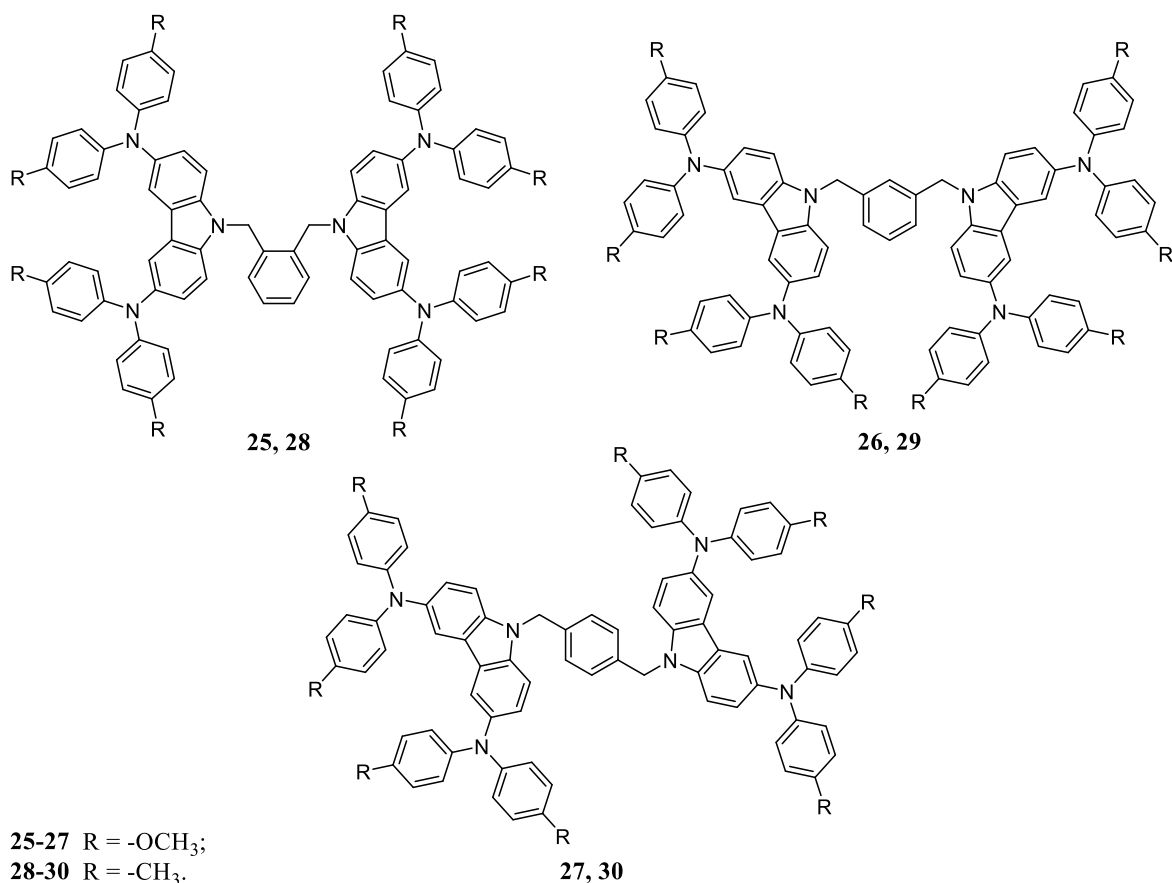
1.14 pav. Junginys 22

Mokslinėje literatūroje [40] yra pateikiamas bis(4-metoksifenil)amino padėties poveikis saulės celės charakteristikoms, kai ši grupė yra prijungta prie karbazolo 3, 6 (**23**) ir 2, 7 (**24**) padėties (žr. **1.15 pav.**). Sukonstruotų saulės celių efektyvumas su molekulėmis **23** ir **24** bei palyginimui spiro-OMeTAD atitinkamai pasiekia 20,13 %, 17,35 % ir 19,01 %. Šio tyrimo metu buvo nustatyta, kad prijungus bis(4-metoksifenil)aminą karbazolo 3, 6 padėtyse labiau sumažinamas HOMO lygmuo. Junginys pasižymi geresne plonų sluoksnių morfologija bei didesniu hidrofobiškumu. Saulės celės su junginiu **23** buvo kiek geresnio stabilumo negu **24**.



1.15 pav. Junginiai 23 ir 24

Mokslinėje literatūroje [41] aprašomi skyliniu laidumu pasižymintys organiniai puslaidininkiai, kuriuose karbazolilo chromoforai yra sujungiami per dimetilbenzeno tiltelį. Gauti junginiai skiriasi sujungėjo orto-, meta- ir para- padėties izomerija (žr. **1.16 pav.**). Buvo išskirtos karbazolo dariniams su bis(4-metoksifenil)amino fragmentais (**25–27**) analogiškos molekulės, kuriose metoksigrupė buvo pakeista į metilgrupę (**28–30**). Iš atliktų šių skylių transportinių medžiagų savybių tyrimo duomenų galima spręsti, kad junginiai su metoksigrupėmis pasižymi kiek geresnėmis savybėmis negu su metilgrupėmis. Molekulės **25–27** turi stabilias amorfines būsenas ir neturi lydymosi temperatūrų. Įvertinus junginių skylinį laidumą matyti, jog jie pasižymi panašiomis ar net truputį geresnėmis savybėmis negu spiro-OMeTAD. Tuo tarpu molekulės **28–30** pasižymi kiek prastesnėmis savybėmis. Šios junginių fizikinės savybės turėjo įtakos sukonstruotoms perovskitinių saulės celių charakteristikoms. Celių efektyvumas siekė 18,45 % (**25**); 18,92 % (**26**); 18,86 % (**27**); 16,30 % (**28**); 16,54 % (**29**); 16,47 % (**30**), kai palyginimui spiro-OMeTAD – 18,79 %. Kaip matyti iš šios junginių serijos, metoksigrupių buvimas molekulės struktūroje turi didelės įtakos perovskitinės saulės celės efektyvumui.



1.16 pav. Junginiai **25–30**

1.3. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Dėl didėjančio pasaulio bendruomenės susirūpinimo aplinkos apsauga yra ieškoma naujų būdų elektros energijai išgauti. Todėl yra skiriamas didelis dėmesys moksliniams tyrimams siekiant atpiginti ir patobulinti saulės elementus. Kaip jau buvo minėta, šiuo metu labiausiai yra naudojami silicio pagrindo saulės elementai, tačiau dėl didelės savikainos ir sudėtingo gamybos proceso yra ieškoma alternatyvų, kurios sumažintų jų kainą ir padarytų juos labiau konkurencingus su kitais energijos išgavimo būdais. Tokia alternatyva dėl jų potencialo tapti pigiais ir efektyviais saulės elementais šiuo metu yra perovskitiniai saulės elementai.

Perovskitinėse saulės celėse svarbų vaidmenį atlieka skylių transportinės medžiagos, kurios užtikrina sklaidų krūvio perdavimą elektrodams. Be to jos turi visiškai izoliuoti perovskito sluoksnį nuo aplinkos poveikio. Šiam tikslui galima naudoti karbazolo darinius, kurie pasižymi geromis elektrinėmis ir plėvelių formavimo savybėmis. Iš pateiktos literatūros apžvalgos matyti, kad yra sukurta daug karbazolo darinių, kurie pasižymi šiomis savybėmis. Tačiau junginių, kuriuose karbazolilo chromoforai sujungti per alifatinę grandinę su heteroatomu, nėra daug. Taigi, remiantis šiomis žiniomis galima siūlyti naujus junginius, kurie galėtų būti panaudoti konstruojant perovskitines saulės celes.

2. Tiriamoji dalis

Šiame magistro baigiamajame projekte buvo išskirtos naujos skyles transportuojančios medžiagos, įvertintos jų terminės, optinės ir elektrinės savybės bei tinkamumas saulės elementų konstravimui.

2.1. Medžiagos ir metodai

Šiame skyriuje bus aprašytos naujų ir jau literatūroje esančių molekulių sintezė, gryninimo bei junginių struktūrą įrodantys duomenys. Taip pat nurodomi naujų junginių sintezei naudoti reagentai ir įranga kuria buvo patvirtinta junginių struktūra bei nustatytos medžiagų terminės, optinės ir elektrinės savybės.

2.1.1. Aparatūra

Branduolių magnetinis rezonansas (BMR). ^1H ir ^{13}C branduolių magnetinio rezonanso spektrai užrašyti „Bruker avance III“ (400 MHz) spektrometru. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dalimis (m. d.). Medžiagų spektrinė analizė atlikta deuteriuotuose tirpaluose, kurie buvo panaudoti kaip vidiniai standartai.

Elementinė analizė. Medžiagų elementinė analizė atlikta „Exeter Analytical CE-440“ aparatu, KTU Cheminės technologijos fakulteto Organinės chemijos katedroje.

Infraraudonosios spinduliuotės spektroskopija (IR). Junginių IR spektrai užrašyti naudojant „Perkin-Elmer Frontier“ spektrofotometrą. Bandinys prispaudžiamas prie deimanto kristalo plokštelės ir spektras užrašomas intervale $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Skenuota 5 kartus, prietaiso skiriamoji geba 4 cm^{-1} .

Ultravioletinės spinduliuotės ir regimosios šviesos spektroskopija (UV/RŠ). Bandinių tirpalų tetrahidrofurane (10^{-4} mol/l) šviesos sugerties spektrai regimosios ir UV spinduliuotės srityse užrašyti „Shimadzu UV-2600“ spektrofotometru. Spektrų registracijos greitis 2 nm/s . Tirpalo sluoksnio storis $d = 1\text{ mm}$. Difrakcinės gardelės plyšio plotis 2 nm . Bangos ilgis λ pateiktas nm.

Fluorescencijos spektroskopija (FL). Bandinių fluorescencijos intensyvumo spektrai užrašyti „Edinburgh Instruments FL920“ fluorescencijos matavimo spektrometru. Tiriamų junginių tirpalai tetrahidrofurane (10^{-5} mol/l) buvo paveikti skirtingo bangų ilgio spinduliuote: junginys **5** – 325 nm , **7** – 335 nm , **9** – 335 nm , **10** – 335 nm , **11** – 335 nm , **12** – 335 nm , **1B** – 320 nm , **2B** – 325 nm , **3B** – 335 nm , **4B** – 335 nm . Tirpalo sluoksnio storis $d = 10\text{ mm}$. Difrakcinės gardelės plyšio plotis junginiams **5**, **7**, **9**, **10**, **1B**, **2B**, **3B** buvo lygus 4 nm , o junginių **11**, **12**, **4B** – 1 nm . Bangos ilgis λ pateiktas nm.

Termogravimetrinė analizė (TGA). Junginių skilimo temperatūra tirta „TA Instruments Q50“ aparatu, tyrimas atliekamas azoto atmosferoje. Kaitinimo režimas $10\text{ }^\circ\text{C/min}$. Medžiagos skilimo temperatūra fiksuojama, kai kaitinimo metu masės nuostoliai siekia 5% .

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK). Medžiagų šiluminiai virsmai tirti „TA Instruments Q2000“ diferenciniu skenuojamuoju kalorimetru azoto atmosferoje. Iš gautų termogramos kreivių nustatytos junginių stiklėjimo temperatūros. Kaitinimo-aušinimo režimo greitis lygus $10\text{ }^\circ\text{C/min}$.

Jonizacijos potencialas (I_p). I_p išmatuotas elektronų fotoemisijos metodu eksperimentą atliekant oro atmosferoje. Matavimas atliekamas tiriamosios medžiagos tirpalą tetrahidrofurane paliejant ir

suformuojant sluoksnį ant aliuminio plokštelės, padengtos metilmetakrilato ir metakrilo rūgšties kopolimero adheziniu sluoksniu. Eksperimentui naudojamas spektrofotometro SF-26 kvarcinis monochromatorius su deuterio lempa. Krintančios į bandinį šviesos galingumas $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ W. Prie bandinio prijungiamas neigiama įtampa (-330 V) iš lygintuvo B3-3. Pagalbinis elektrodas su plyšiu apšvietimui įtvirtinamas ~ 5 mm atstumu nuo bandinio. Srovės stiprumas matuojamas elektrometru VK2-16 atviro įėjimo režimu, t. y. kaupiant krūvį kondensatoriuje, kurio talpumas ~ 25 pF, ir matuojant kondensatoriaus potencialo kitimo greitį. Registruojama fotosrovės stiprio priklausomybė nuo krintančios spinduliuotės kvantų energijos $h\nu$. Nubraižoma $I_{0,5} = f(h\nu)$ priklausomybė, kurios tiesinę dalį ekstrapolijuojant į $h\nu$ ašį randamas I_p . Metodo paklaida $\pm 0,03$ eV.

Krūvininkų dreifinis judris (μ). Judris nustatomas lėkio trukmės metodu. Tiriamosios medžiagos tirpalas tetrahidrofurane paliejamas ant aliuminiu padengtos poliesterio plėvelės. Bandinys liejamas iš grynos medžiagos tirpalo. Išlieti sluoksniai 1 valandą džiovinami 80 °C temperatūroje. Optiniu mikroskopu išmatuojamas transportinio sluoksnio storis. Dreifinis skylių judris nustatomas elektrofotografiniu režimu, esant $0-1 \cdot 10^6$ V/cm elektrinio lauko stipriui. Krūviai generuojami sluoksnio paviršiuje, apšviečiant 2 nanosekundžių trukmės azoto lazerio impulsais ($\lambda = 337$ nm). Sluoksnio 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_l 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 $\mu = d^2/U_0 t_l$, kur d – sluoksnio storis, U_0 – paviršiaus potencialas apšvietimo metu.

Saulės elementų gamyba. Perovskitinės saulės celės buvo sukonstruotos ant stiklo padengto fluoru legiruotu alavo oksidu. Substratai buvo valomi 2 % „Hellmanex“ tirpalu, laikomi 10 minučių dejonizuoto vandens ir etanolio ultragarso vonioje, po to 15 minučių apdorojami UV ir O_3 . Plonas kompaktiškas TiO_2 sluoksnis buvo padengtas purškiamąja pirolize iš diizopropoksititano bis(acetilacetono) tirpalo izopropanolyje 450 °C temperatūroje. Sluoksniai 30 minučių buvo laikomi 450 °C temperatūroje. Besisukantis suformuotų sluoksnių paviršius padengiamas mezoporiniu TiO_2 sluoksniu iš praskiestos TiO_2 pastos tirpalo (1 g 9 ml etanolio) per 15 s esant 1000 aps./min ir kaitinamas 30 minučių (500 °C). Po to SnO_2 sluoksnis buvo paruoštas sukimo būdu padengiant $SnCl_4$ ištirpintą dejonizuotame vandenyje (12 μ l 988 μ l vandens), esant 3000 aps./min. 30 s ir kaitinta vieną valandą 190 °C. Perovskito tirpalas yra gaminamas iš 17,41 mg MABr, 27,02 mg CsI, 57,06 mg $PbBr_2$, 178,94 mg FAI ir 548,60 mg PbI_2 ištirpinant šias medžiagas 1 ml DMF ir DMSO mišinio (0,78:0,22). Perovskito sluoksnis yra liejamas dviem etapais. Pirmąjį kartą sluoksnis sukamas 2000 aps./min 10 sekundes, antrąjį – 5000 aps./min 30 sekundžių. Antro etapo metu prieš baigiant procesą per 15 s ant mėginio buvo sulašinta 110 μ l chlorbenzeno. Sluoksnis buvo džiovinamas vieną valandą 100 °C inertinėje aplinkoje. Kai mėginiai bus atvėsinti, skylių transportinių medžiagų sluoksnių liejimui buvo gauti chlorbenzeno tirpalai su tBP, FK209 ir Li-TFSI priedais. Liejimo sukant sąlygos visiems junginiams buvo tos pačios: greitis – 2000 aps./min, laikas – 45 s. Pabaigoje ant šio sluoksnio užgarinamas aukso elektrodas. J-V charakteristikos buvo matuojamos naudojant „2400 Keithley“ sistemą.

2.1.2. Naudoti reagentai ir tirpikliai

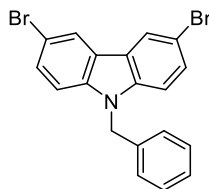
Visų reagentų ir tirpiklių naudotų atliekant skyles transportuojančių medžiagų sintezę pavadinimai, cheminės formulės, grynumas ir platintojas yra pateikti **2.1 lentelėje**.

2.1 lentelė. Sintezėje naudoti reagentai ir tirpikliai

Medžiagų pavadinimai	Formulė	Grynumas	Komercinis platintojas
1,3-benzenditiolis	C ₆ H ₆ S ₂	99 %	Sigma Aldrich
1,4-benzenditiolis	C ₆ H ₆ S ₂	>98 %	TCI
1,4-dioksanas	C ₄ H ₈ O ₂	99 %	Eurochemicals
1-bromopropanas	C ₃ H ₇ Br	>98 %	TCI
3,6-dibromkarbazolas	C ₁₂ H ₇ Br ₂ N	>98 %	TCI
Acetonas	C ₃ H ₆ O	99,98 %	Eurochemicals
Benzilbromidas	C ₇ H ₇ Br	98 %	Sigma Aldrich
Bevandenis natrio sulfatas	Na ₂ SO ₄	>99,5 %	Eurochemicals
Dimetilsulfoksidas	C ₂ H ₆ OS	95 %	Eurochemicals
Epichlorhidrinas	C ₃ H ₅ ClO	99 %	Sigma Aldrich
Etanolis	C ₂ H ₆ O	96 %	MV GROUP production
Etilacetatas	C ₄ H ₈ O ₂	99,9 %	Eurochemicals
Kalio hidroksidas	KOH	>85 %	Eurochemicals
Kalio tretbutoksidas	C ₄ H ₉ KO	≥98 %	Sigma Aldrich
Natrio tretbutoksidas	C ₄ H ₉ NaO	>98 %	TCI
n-Heksanas	C ₆ H ₁₄	99,5 %	Eurochemicals
Paladžio(II) acetatas	C ₄ H ₆ O ₄ Pd	≥99,9 %	Sigma Aldrich
Tetrabutilamonio bromidas	C ₁₆ H ₃₆ BrN	≥99 %	Sigma Aldrich
Tetrahidrofuranas	C ₄ H ₈ O	99,95 %	Eurochemicals
Toluenas	C ₇ H ₈	99,5 %	Eurochemicals
Trietilaminas	C ₆ H ₁₅ N	≥99 %	Sigma Aldrich
Tritretbutilfosfonio tetrafluoroboratas	C ₁₂ H ₂₈ BF ₄ P	97 %	Sigma Aldrich

2.1.3. Eksperimentų aprašymas

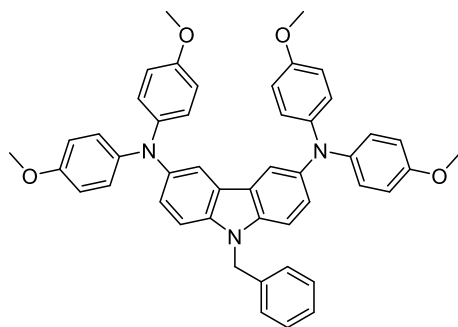
Reakcijų eiga buvo sekama ir junginių grynumas nustatytas plonasluoksnės chromatografijos metodu, naudojant „ALUGRAM SIL G/UV₂₅₄“ plokšteles. Po apdorojimo atitinkamu tirpiklių mišiniu ir išdžiovinus, plokštelės stebimos 254 ir 366 nm UV spinduliuotės apšvietime. Medžiagų grynimui chromatografijos metodu buvo naudojamas silikagelis „SiliaFlash P60“ 40–63 μm.



9-benzil-3,6-dibrom-9H-karbazolas (1)

6,5 g (20 mmol) 3,6-dibromkarbazolo užpilama 32,5 ml tolueno sudedama katalizinis kiekis tarpfazinio katalizatoriaus tetrabutilamonio bromido, 18,52 g (330 mmol) kalio hidroksido, įpilama 32,5 ml distiliuoto vandens, 3,56 ml (30 mmol) benzilbromido ir kaitinama 110 °C temperatūroje 6 valandas. Reakcijai pasibaigus (acetonas : n-heksanas, 1:4) mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Gautas mišinys perkristalinamas iš tetrahidrofurano ir etanolio mišinio (2:3), susidarę kristalai yra nufiltruojami, praplaunami 2 kartus etanoliumi ir išdžiovinami. Gauta 7,69 g (išeiga – 92,6 %).

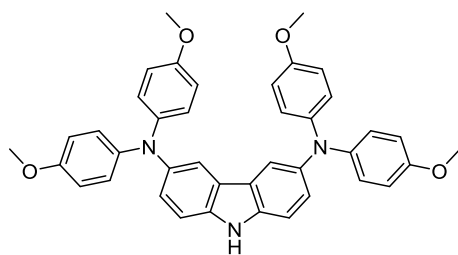
Susintetinto organinio junginio **1** struktūrą patvirtinantys branduolių magnetinio rezonanso spektrai (¹H, ¹³C), elementinės analizės ir lydymosi temperatūros duomenys sutampa su literatūroje [42] aprašytais duomenimis.



9-benzil-3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9H-karbazolas (2)

4,98 g (12 mmol) **1** ir 8,25 g (36 mmol) bis(4-metoksifenil)amino užpilama 67 ml sauso tolueno ir į kolbą leidžiamas argonas. Po 30 minučių įdedama 0,054 g (0,24 mmol) paladžio acetato, 0,094 g (0,324 mmol) tritretbutilfosfonio tetrafluoroborato ir 10 minučių toliau leidžiamas argonas. Po to įdedama 6,92 g (72 mmol) natrio tretbutoksido ir reakcijos mišinys virinamas 110 °C temperatūroje 20 valandų. Reakcijai pasibaigus (acetonas : n-heksanas, 1:4) mišinys nufiltruojamas per ceolitą ir filtratas ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Gauta derva išvaloma chromatografijos metodu (acetonas : tetrahidrofuranas : n-heksanas, 3:5:42). Gauta medžiaga išsodinama, t. y. jos 20 % tirpalas acetone išpilamas į etanolį, susidariusios nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos etanoliumi ir išdžiovinamos. Gauta 7,99 g (išeiga – 93,5 %).

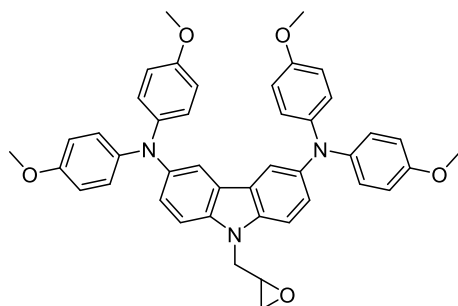
Susintetinto organinio junginio **2** struktūrą patvirtinantys branduolių magnetinio rezonanso spektrai (¹H, ¹³C) ir elementinės analizės duomenys sutampa su literatūroje [42] aprašytais duomenimis.



3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9H-karbazolas (3)

3 g (4,2 mmol) **2** ištirpinama 15 ml dimetilsulfoksido, įpilama kalio tretbutoksido (4,73 g (42,1 mmol)) tetrahidrofurano (42,1 ml) tirpalo. Kolba paliekama atvira, kad į reakcijos mišinį patektų deguonis iš aplinkos. Reakcija maišoma kambario temperatūroje 4 valandas. Reakcijai pasibaigus (acetonas : n-heksanas, 1:4) į reakcijos mišinį įpilama 300 ml distiliuoto vandens, susidariusios produkto nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos distiliuotu vandeniu iki neutralios terpės, tada 3 kartus etanoliu ir išdžiovinamos. Gauta 2,5 g (išeiga – 95,4 %).

Susintetinto organinio junginio **3** struktūrą patvirtinantys branduolių magnetinio rezonanso spektrai (^1H , ^{13}C) ir elementinės analizės duomenys sutampa su literatūroje [42] aprašytais duomenimis.



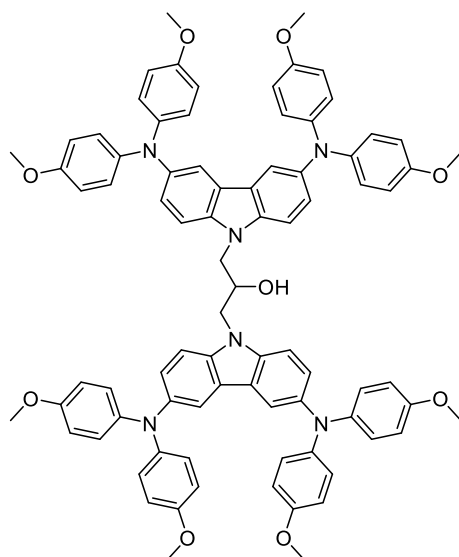
9-(2,3-epoksipropil)-3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9H-karbazolas (4)

3,11 g (5 mmol) **3** ištirpinama 37,3 ml epichlorhidrino. Į mišinį sudedama 0,28 g (2 mmol) bevandenio natrio sulfato, 0,84 g (15 mmol) kalio hidroksido ir kaitinama 40 °C temperatūroje 22 valandas. Reakcijai pasibaigus (tetrahidrofuranas : n-heksanas, 7:18) mišinys filtruojamas, filtratas ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Gauta derva išvaloma chromatografijos metodu (tetrahidrofuranas : n-heksanas, 4:21). Gauta medžiaga išsodinama, t. y. jos 20 % tirpalas acetone išpilamas į etanolį, susidariusios nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos etanoliu ir išdžiovinamos. Gauta 2,86 g (išeiga – 84,5 %).

^1H BMR (400 MHz, acetonas) δ , m. d.: 7,61 (pl. s, 2H, Ht-4,5H); 7,51 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ht-1,8H); 7,15 (dd, $J = 8,7, 1,7$ Hz, 2H, Ht-2,7H); 6,90 (d, $J = 8,9$ Hz, 8H, N-Ph-O 2,6-H); 6,78 (d, $J = 8,9$ Hz, 8H, N-Ph-O 3,5-H); 4,74 (dd, $J = 15,8, 2,6$ Hz, 1H, N-CH₂-); 4,32 (dd, $J = 15,8, 5,7$ Hz, 1H, N-CH₂-); 3,72 (s, 12H, -OCH₃); 3,35–3,29 (m, 1H, -CH_X- epoksi gr.); 2,79–2,74 (m, 1H, -CH_AH_B- epoksi gr.); 2,63 (dd, $J = 4,8, 2,4$ Hz, 1H, -CH_AH_B- epoksi gr.).

^{13}C BMR (101 MHz, acetonas) δ , m. d.: 155,79 (N-Ph-O 4-C); 143,47 (N-Ph-O 1-C); 142,09; 138,74; 125,22 (N-Ph-O 2,6-C); 124,97; 124,25; 117,14; 115,33 (N-Ph-O 3,5-C); 111,14; 55,65 (-OCH₃); 51,25 (-CH_X- epoksi gr.); 45,80 (N-CH₂-); 45,35 (-CH_AH_B- epoksi gr.).

Elementinė analizė. Apskaičiuota, %: C 76,20; H 5,80; N 6,20. Rasta, %: C 75,96; H 5,76; N 6,19.



1,3-bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9H-karbazol-9-il]-2-propanolis (5)

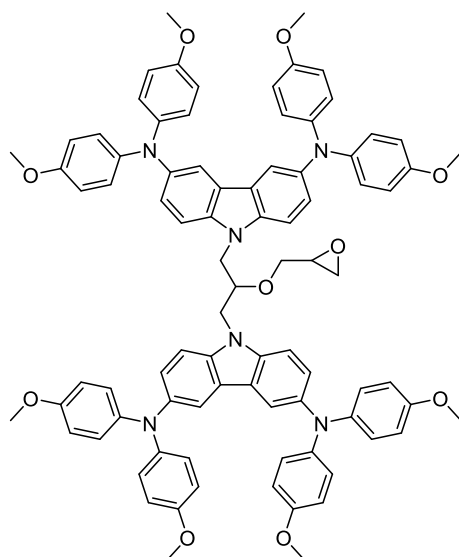
2,71 g (4 mmol) **4** ir 2,49 g (4 mmol) **3** ištirpinama 17,7 ml tetrahidrofurano. Į mišinį sudedama 0,23 g (1,6 mmol) bevandenio natrio sulfato, 0,45 g (8 mmol) kalio hidroksido ir kaitinama 40 °C temperatūroje 31 valandą. Reakcijai pasibaigus (tetrahidrofuranas : n-heksanas, 7:18) mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Gauta derva išvaloma chromatografijos metodu (acetonas : n-heksanas, 13:37). Gauta medžiaga išsodinama, t. y. jos 20 % tirpalas acetone išpilamas į etanolį, susidariusios nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos etanoliumi ir išdžiovinamos. Gauta 4,02 g (išeiga – 77,4 %).

¹H BMR (400 MHz, acetonas) δ, m. d.: 7,60 (pl. s, 4H, Ht-4,5H); 7,37 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H, Ht-1,8H); 7,10 (dd, *J* = 8,7, 1,7 Hz, 4H, Ht-2,7H); 6,88 (d, *J* = 8,9 Hz, 16H, N-Ph-O 2,6-H); 6,74 (d, *J* = 8,8 Hz, 16H, N-Ph-O 3,5-H); 4,82–4,69 (m, 2H, N-CH₂-CH-CH₂-N ir -OH); 4,58–4,38 (m, 4H, N-CH₂-CH-CH₂-N); 3,70 (s, 24H, -OCH₃).

¹³C BMR (101 MHz, acetonas) δ, m. d.: 155,76 (N-Ph-O 4-C); 143,46 (N-Ph-O 1-C); 141,90; 138,79; 125,15 (N-Ph-O 2,6-C); 124,93; 124,27; 117,23; 115,32 (N-Ph-O 3,5-C); 111,24; 70,36 (N-CH₂-CH-CH₂-N); 55,65 (-OCH₃); 48,27 (N-CH₂-CH-CH₂-N).

IR, ν (cm⁻¹): 3484 (OH); 3038 (aromatiniai CH); 2997, 2931, 2905, 2832 (alifatiniai CH); 1606, 1575, 1499, 1483, 1462, 1440 (C=C); 1232, 1033 (C–O–C).

Elementinė analizė. Apskaičiuota, %: C 76,71; H 5,74; N 6,47. Rasta, %: C 76,59; H 5,63; N 6,41.



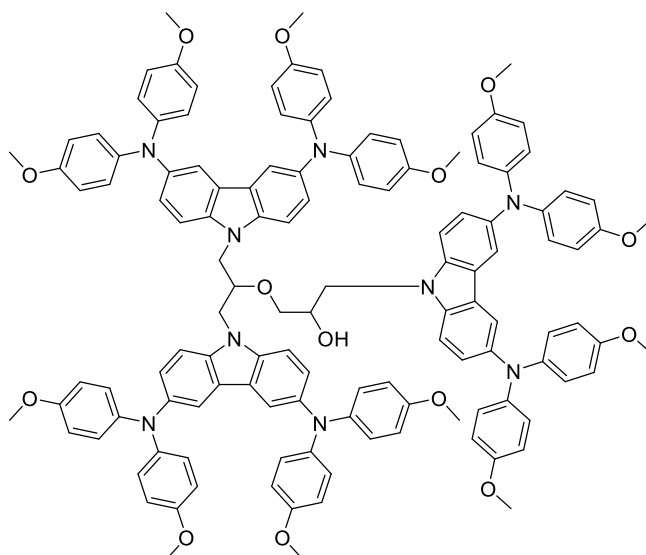
1,3-bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9H-karbazol-9-il]-2-(2,3-epoksi)propoksipropanas (6)

3,25 g (2,5 mmol) **5** ištirpinama 17,4 ml epichlorhidrino. Į mišinį sudedama 0,14 g (1 mmol) bevandenio natrio sulfato, 0,42 g (7,5 mmol) kalio hidroksido ir kaitinama 40 °C temperatūroje 53 valandas. Reakcijai pasibaigus (acetonas : toluenas : n-heksanas, 1:2:2) mišinys filtruojamas, filtratas ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Gauta derva išvaloma chromatografijos metodu (tetrahidrofuranas : toluenas : n-heksanas, 4:8:13). Gauta medžiaga išsodinama, t. y. jos 20 % tirpalas acetone išpilamas į etanolį, susidariusios nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos etanoliumi ir išdžiovinamos. Gauta 2,85 g (išeiga – 84,0 %).

^1H BMR (400 MHz, DMSO) δ , m. d.: 7,64 (s, 4H, Ht-4,5H); 7,50 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ht-1,8H); 7,44 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Ht-1,8H); 7,07 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H, Ht-2,7H); 6,83 (d, $J = 8,8$ Hz, 16H, N-Ph-O 2,6-H); 6,76 (d, $J = 8,8$ Hz, 16H, N-Ph-O 3,5-H); 4,65–4,36 (m, 4H, N-CH₂-CH-CH₂-N); 4,30–4,19 (m, 1H, N-CH₂-CH-CH₂-N); 3,66 (s, 24H, -OCH₃); 2,89 (d, $J = 4,3$ Hz, 2H, O-CH₂-); 2,32–2,26 (m, 1H, -CH_X- epoksi gr.); 2,26–2,21 (m, 1H, -CH_AH_B- epoksi gr.); 1,91 (dd, $J = 4,0, 2,0$ Hz, 1H, -CH_AH_B- epoksi gr.).

^{13}C BMR (101 MHz, DMSO) δ , m. d.: 154,17 (N-Ph-O 4-C); 142,02 (N-Ph-O 1-C); 140,22; 140,20; 137,50; 137,44; 124,25; 123,68 (N-Ph-O 2,6-C); 122,75; 116,78; 114,61 (N-Ph-O 3,5-C); 110,75; 78,15 (N-CH₂-CH-CH₂-N); 71,68 (O-CH₂-); 55,13 (-OCH₃); 49,56; 45,10; 43,50.

Elementinė analizė. Apskaičiuota, %: C 76,20; H 5,80; N 6,20. Rasta, %: C 76,09; H 5,74; N 6,13.



1,6-bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9H-karbazol-9-il]-5-[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9H-karbazol-9-metil]-4-oksa-2-heksanolis (7)

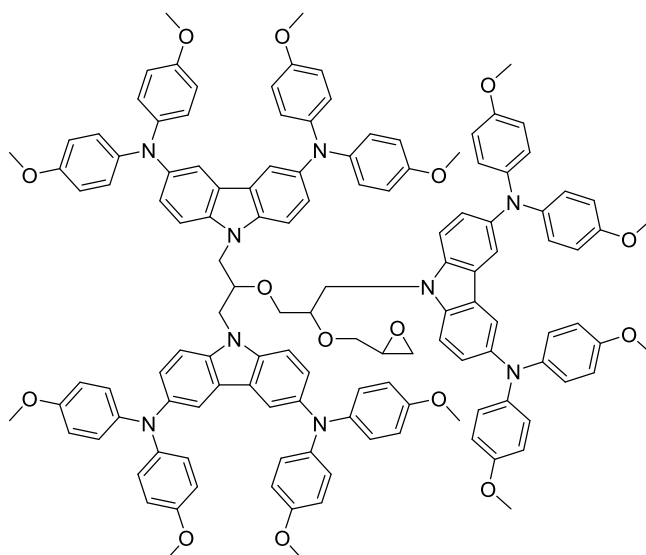
2,71 g (2 mmol) **6** ir 1,24 g (2 mmol) **3** ištirpinama 15,6 ml tetrahidrofurano. Į mišinį sudedama 0,11 g (0,8 mmol) bevandenio natrio sulfato, 0,22 g (4 mmol) kalio hidroksido ir kaitinama 40 °C temperatūroje 43 valandas. Reakcijai pasibaigus (acetonas : n-heksanas, 7:18) mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Gauta derva išvaloma chromatografijos metodu (acetonas : n-heksanas, 7:18). Gauta medžiaga išsodinama, t. y. jos 20 % tirpalas acetone išpilamas į etanolį, susidariusios nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos etanoliumi ir išdžiovinamos. Gauta 2,8 g (išeiga – 70,8 %).

¹H BMR (400 MHz, acetonas) δ, m. d.: 7,60–7,47 (m, 10H, Ht-1,4,5,8H); 7,12–7,04 (m, 4H, Ht-2,7H); 7,04–6,95 (m, 4H, Ht-1,2,7,8H); 6,86–6,74 (m, 24H, N-Ph-O 2,6-H); 6,72–6,59 (m, 24H, N-Ph-O 3,5-H); 4,85–4,52 (m, 5H, N-CH₂-CH-CH₂-N); 3,80–3,73, (m, 1H, -OH); 3,70–3,63 (m, 36H, -OCH₃); 3,59–3,50 (m, 3H, O-CH₂-CH-CH₂-N); 3,08–2,98 (m, 2H, O-CH₂-CH-CH₂-N).

¹³C BMR (101 MHz, acetonas) δ, m. d.: 155,73; 155,69; 155,65; 143,46; 143,37; 143,33; 142,10; 141,99; 141,75; 138,86; 138,74; 138,64; 125,28; 125,21; 125,06; 124,98; 124,61; 124,39; 124,35; 123,97; 117,51; 117,18; 116,58; 115,30; 115,28; 111,40; 111,36; 111,32; 78,84; 73,70; 69,93; 55,64 (-OCH₃); 47,08; 46,22; 45,98.

IR, ν (cm⁻¹): 3540 (OH); 3039 (aromatiniai CH); 2988, 2931, 2905, 2832 (alifatiniai CH); 1606, 1574, 1500, 1484, 1462, 1440 (C=C); 1235, 1034 (C–O–C).

Elementinė analizė. Apskaičiuota, %: C 76,54; H 5,76; N 6,38. Rasta, %: C 76,45; H 5,83; N 6,19.



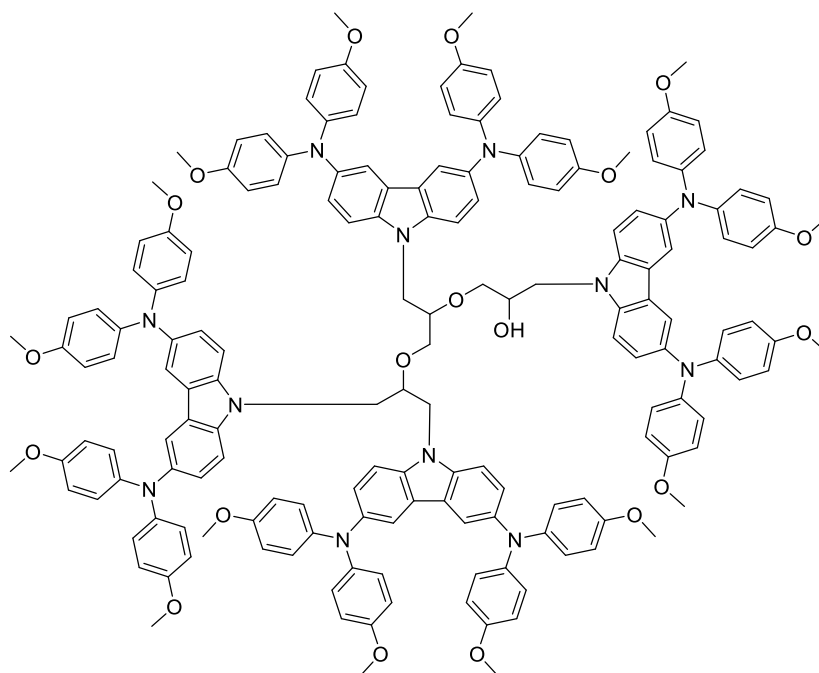
1,6-bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9*H*-karbazol-9-il]-5-[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9*H*-karbazol-9-metil]-2-(2,3-epoksi)propoksi-4-oksaheksanas (8)

2,18 g (1,1 mmol) **7** ištirpinama 11,1 ml epichlorhidrino. Į mišinį sudedama 0,06 g (0,44 mmol) bevandenio natrio sulfato, 0,19 g (3,3 mmol) kalio hidroksido ir kaitinama 40 °C temperatūroje 168 valandas. Reakcijai pasibaigus (acetonas : toluenas : n-heksanas, 5:8:12) mišinys filtruojamas, filtratas ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Gauta derva išvaloma chromatografijos metodu (acetonas : toluenas : n-heksanas, 4:8:13). Gauta medžiaga išsodinama, t. y. jos 20 % tirpalas acetone išpilamas į etanolį, susidariusios nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos etanolium ir išdžiovinamos. Gauta 1,63 g (išeiga – 72,8 %)

¹H BMR (400 MHz, acetonas) δ, m. d.: 7,72–7,48 (m, 10H, H_t-1,4,5,8H); 7,13–7,00 (m, 8H, H_t-1,2,7,8H); 6,90–6,58 (m, 48H, N-Ph-O 2,3,5,6-H); 4,90–4,76 (m, 4H, N-CH₂-CH-CH₂-N); 4,65–4,56 (m, 1H, N-CH₂-CH-CH₂-N); 3,70–3,63 (m, 36H, -OCH₃); 3,61–3,51 (m, 2H, O-CH₂-CH-CH₂-N); 3,36–3,27 (m, 1H, O-CH₂-CH-CH₂-N); 2,64–2,36 (m, 4H, O-CH₂-CH-CH₂-N ir O-CH₂-); 2,32–2,22 (m, 2H, -CH_X- epoksi gr. ir -CH_AH_B- epoksi gr.); 1,95 (dd, *J* = 5,3, 2,6 Hz, 1H, -CH_AH_B- epoksi gr. izomerai); 1,82 (dd, *J* = 5,2, 2,5 Hz, 1H, -CH_AH_B- epoksi gr. izomerai).

¹³C BMR (101 MHz, acetonas) δ, m. d.: 155,82; 155,80; 155,69; 155,65; 143,43; 143,41; 143,37; 141,95; 141,92; 138,94; 138,91; 138,37; 138,34; 125,56; 125,53; 125,11; 124,98; 124,93; 124,91; 124,35; 124,31; 124,15; 123,95; 117,25; 115,34; 115,31; 115,27; 111,76; 111,72; 111,63; 111,59; 72,36; 71,06; 69,18; 59,14; 59,11; 55,65 (-OCH₃); 55,64 (-OCH₃); 51,95; 50,65; 47,77; 47,75; 47,69; 44,00; 43,95.

Elementinė analizė. Apskaičiuota, %: C 76,20; H 5,80; N 6,20. Rasta, %: C 76,05; H 5,89; N 6,31.



1,9-bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9H-karbazol-9-il]-5,8-bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9H-karbazol-9-metil]-4,7-dioksa-2-nonanolis (9)

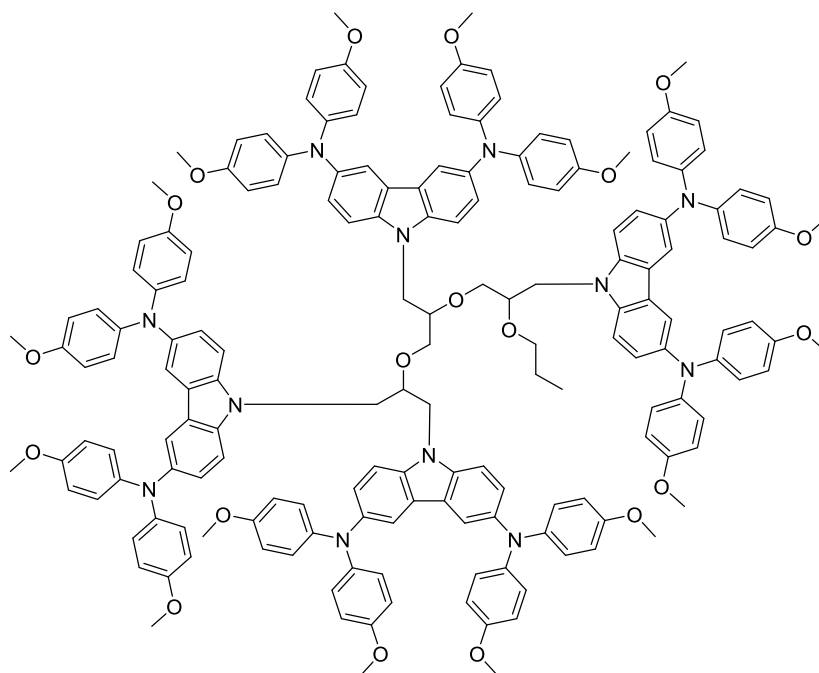
1,42 g (0,7 mmol) **8** ir 0,44 g (0,7 mmol) **3** ištirpinama 10,9 ml tetrahidrofurano. Į mišinį sudedama 0,04 g (0,28 mmol) bevandenio natrio sulfato, 0,08 g (1,4 mmol) kalio hidroksido ir kaitinama 40 °C temperatūroje 53 valandas. Reakcijai pasibaigus (acetonas : n-heksanas, 8:17) mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnius džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Gauta derva išvaloma chromatografijos metodu (acetonas : n-heksanas, 7:18). Gauta medžiaga išsodinama, t. y. jos 20 % tirpalas acetone išpilamas į etanolį, susidariusios nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos etanoliumi ir išdžiovinamos. Gauta 1,27 g (išeiga – 68,2 %).

¹H BMR (400 MHz, tetrahidrofuranas) δ, m. d.: 7,62–7,43 (m, 10H, Ht-1,2,4,5,7,8H); 7,19–7,09 (m, 8H, Ht-1,2,7,8H); 7,03 (dd, *J* = 8,7, 1,3 Hz, 2H, Ht-1,2,7,8H); 6,97–6,84 (m, 4H, Ht-1,2,7,8H); 6,84–6,70 (m, 25H, N-Ph-O 2,3,5,6-H); 6,67–6,49 (m, 39H, N-Ph-O 2,3,5,6-H); 4,75–4,52 (m, 6H, N-CH₂-CH-CH₂-N ir -OH); 3,86–3,68 (m, 4H, O-CH₂-CH-CH₂-N); 3,68–3,55 (m, 48H, -OCH₃ persidengia su THF-d₈); 3,29–3,23 (m, 1H, O-CH₂-CH-CH₂-N); 3,20–3,14 (m, 1H, O-CH₂-CH-CH₂-N); 3,14–3,08 (m, 1H, O-CH₂-CH-CH₂-N); 3,02 (d, *J* = 4,8 Hz, 2H, O-CH₂-CH-CH₂-N); 2,69–2,63 (m, 1H, O-CH₂-CH-CH₂-N).

¹³C BMR (101 MHz, tetrahidrofuranas) δ, m. d.: 155,87; 155,83; 155,75; 155,71; 143,68; 143,57; 143,53; 143,50; 142,26; 142,24; 142,22; 142,00; 141,76; 141,69; 141,67; 141,65; 138,80; 138,71; 125,56; 125,54; 125,20; 125,12; 125,05; 125,03; 124,96; 124,67; 124,37; 124,36; 124,30; 124,25; 124,22; 117,95; 117,80; 117,58; 117,34; 117,33; 115,19; 115,16; 111,37; 111,32; 111,30; 110,91; 110,88; 110,84; 81,48; 79,17; 78,98; 78,92; 78,89; 72,54; 71,07; 71,04; 69,72; 69,69; 55,57 (-OCH₃); 55,54 (-OCH₃); 50,79; 50,49; 47,62; 46,44; 46,42; 46,33; 46,29; 46,26; 46,22; 45,74; 45,69.

IR, ν (cm⁻¹): 3541 (OH); 3038 (aromatiniai CH); 2994, 2930, 2904, 2831 (alifatiniai CH); 1606, 1575, 1499, 1483, 1461, 1439 (C=C); 1231, 1032 (C–O–C).

Elementinė analizė. Apskaičiuota, %: C 76,45; H 5,77; N 6,33. Rasta, %: C 76,51; H 5,75; N 6,37.



1,9-bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9H-karbazol-9-il]-5,8-bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9H-karbazol-9-metil]-4,7-dioksa-2-propoksinonanas (10)

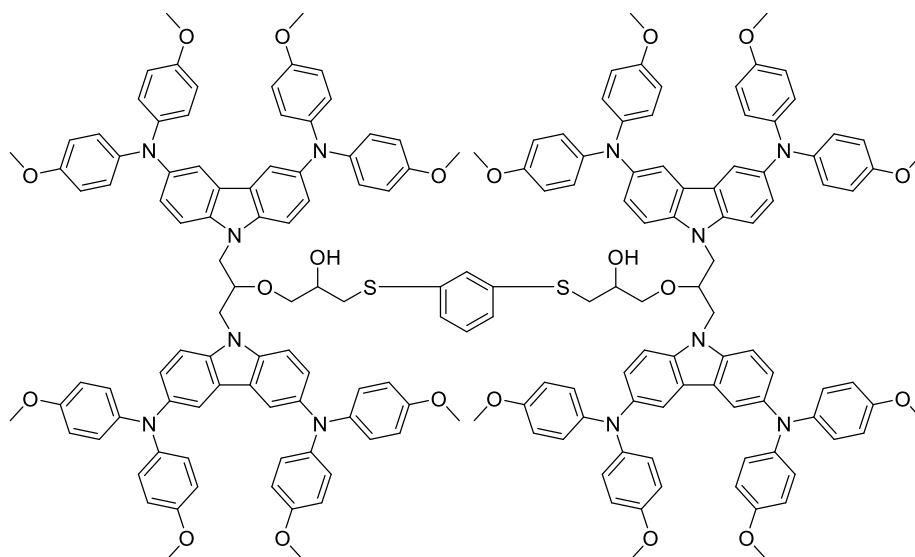
0,8 g (0,3 mmol) **9** ištirpinama 5,7 ml tetrahidrofurano ir užpilama 0,81 ml (9 mmol) 1-bromopropano. Į mišinį sudedama 0,02 g (0,12 mmol) bevandenio natrio sulfato, 0,05 g (0,9 mmol) kalio hidroksido ir reakcijos mišinys virinamas 45 valandas. Reakcijai pasibaigus (acetonas : toluenas : n-heksanas, 5:8:12) mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnius džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Gauta derva išvaloma chromatografijos metodu (acetonas : n-heksanas, 8:17). Gauta medžiaga yra išsodinama, t. y. jos 20 % tirpalas acetone išpilamas į etanolį, susidariusios nuosėdos filtruojamos, praplaunamos etanoliumi ir išdžiovinamos. Gauta 0,55 g (išeiga – 67,8 %).

^1H BMR (400 MHz, acetonas) δ , m. d.: 7,77–7,69 (m, 4H, Ht-1,2,4,5,7,8H); 7,56–7,43 (m, 8H, Ht-1,2,4,5,7,8H); 7,19–6,92 (m, 12H, Ht-1,2,4,5,7,8H); 6,89–6,49 (m, 64H, N-Ph-O 2,3,5,6-H); 4,92–4,81 (m, 4H, N-CH₂-CH-CH₂-N); 4,70–4,62 (m, 1H, N-CH₂-CH-CH₂-N); 3,77–3,70 (m, 2H, O-CH₂-CH-CH₂-N); 3,70–3,56 (m, 48H, -OCH₃); 3,47–3,37 (m, 2H, O-CH₂-CH-CH₂-N); 3,08–3,02 (m, 1H, O-CH₂-CH-CH₂-N); 2,99–2,92 (m, 1H, O-CH₂-CH-CH₂-N); 2,70–2,59 (m, 4H, O-CH₂-CH-CH₂-N); 2,50–2,28 (m, 2H, O-CH₂-); 0,98–0,81 (m, 2H, -CH₂-); 0,37–0,26 (m, 3H, -CH₃).

^{13}C BMR (101 MHz, acetonas) δ , m. d.: 155,68; 155,66; 155,62; 155,56; 143,47; 143,39; 143,34; 143,04; 142,99; 142,75; 142,73; 142,06; 141,99; 141,97; 141,91; 141,79; 141,75; 141,68; 141,66; 138,87; 138,84; 138,65; 138,51; 138,41; 125,30; 125,22; 125,15; 125,12; 125,08; 124,97; 124,61; 124,33; 124,28; 124,27; 124,02; 123,96; 123,92; 117,23; 117,21; 116,67; 116,63; 115,29; 115,25; 111,57; 111,52; 78,74; 77,62; 72,57; 72,50; 71,23; 70,47; 64,32; 64,26; 61,89; 55,65 (-OCH₃); 55,62 (-OCH₃); 53,10; 51,64; 51,61; 51,03; 50,94; 23,64; 10,77; 10,75.

IR, ν (cm⁻¹): 3038 (aromatiniai CH); 2994, 2930, 2904, 2832 (alifatiniai CH); 1606, 1575, 1499, 1483, 1461, 1439 (C=C); 1232, 1032 (C-O-C).

Elementinė analizė. Apskaičiuota, %: C 76,59; H 5,90; N 6,23. Rasta, %: C 76,69; H 5,86; N 6,18.



1,3-bis{6-[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9H-karbazol-9-il]-5-[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9H-karbazol-9-metil]-2-hidroksi-4-oksaheksiltia}benzenas (11)

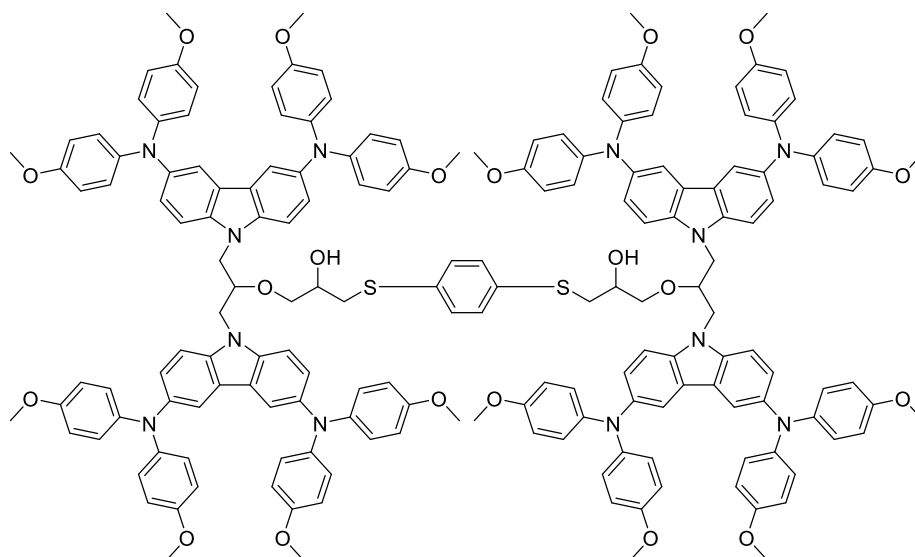
0,85 g (0,63 mmol) **6** ir 0,04 g (0,3 mmol) 1,3-benzenditoliolio ištirpinama 6,1 ml 1,4-dioksano. Į mišinį supilama 0,84 ml (6 mmol) trietilamino ir kaitinama 105 °C temperatūroje 29 valandų. Reakcijai pasibaigus (acetonas : n-heksanas, 8:17) tirpiklis iš reakcijos mišinio buvo pašalintas distiliuojant sumažintame slėgyje. Gauta derva išvaloma chromatografijos metodu (acetonas : n-heksanas, 8:17). Gauta medžiaga yra išsodinama, t. y. jos 20 % tirpalas acetone išpilamas į etanolį, susidariusios nuosėdos filtruojamos, praplaunamos etanoliumi ir išdžiovinamos. Gauta 0,58 g (išeiga – 67,4 %).

¹H BMR (400 MHz, acetonas) δ, m. d.: 7,56 (s, 8H, Ht-4,5H); 7,40–7,28 (m, 8H, Ht-2,7H); 7,15 (d, *J* = 4,7 Hz, 1H, S-Ph-S 2-H); 7,09–6,98 (m, 8H, Ht-1,8H); 6,95 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H, S-Ph-S 5-H); 6,88 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H, S-Ph-S 4,6-H); 6,82 (d, *J* = 8,0 Hz, 32H, N-Ph-O 2,6-H); 6,67 (d, *J* = 8,4 Hz, 32H, N-Ph-O 3,5-H); 4,65–4,30 (m, 10H, N-CH₂-CH-CH₂-N ir -OH); 3,64 (s 48H, -OCH₃); 3,35–3,22 (m, 4H, O-CH₂-CH-CH₂-S); 3,05–2,91 (m, 4H, O-CH₂-CH-CH₂-S ir N-CH₂-CH-CH₂-N); 2,71–2,61 (m, 2H, O-CH₂-CH-CH₂-S); 2,46–2,36 (m, 2H, O-CH₂-CH-CH₂-S).

¹³C BMR (101 MHz, acetonas) δ, m. d.: 155,82; 155,76; 155,73; 155,69; 155,66; 143,37; 143,35; 143,32; 143,23; 143,20; 143,15; 142,15; 142,13; 142,12; 142,09; 138,82; 138,75; 138,47; 138,43; 138,41; 138,40; 135,31; 135,25; 126,19; 126,14; 125,33; 125,29; 125,19; 124,92; 124,88; 124,36; 124,34; 117,22; 117,17; 117,13; 117,11; 117,08; 117,04; 117,02; 115,43; 115,32; 115,23; 111,14; 75,09; 75,06; 69,90; 69,82; 69,78; 69,75; 69,70; 55,64; 51,75; 51,68; 46,29; 37,18; 37,14.

IR, ν (cm⁻¹): 3528 (OH); 3039 (aromatiniai CH); 2995, 2930, 2906, 2832 (alifatiniai CH); 1607, 1573, 1500, 1484, 1462, 1440 (C=C); 1233, 1032 (C–O–C).

Elementinė analizė. Apskaičiuota, %: C 74,93; H 5,72; N 5,89. Rasta, %: C 74,99; H 5,83; N 5,75.



1,4-bis{6-[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9H-karbazol-9-il]-5-[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9H-karbazol-9-metil]-2-hidroksi-4-oksaheksiltia}benzenas (12)

0,85 g (0,63 mmol) **6** ir 0,04 g (0,3 mmol) 1,4-benzenditoliolio ištirpinama 6,1 ml 1,4-dioksano. Į mišinį supilama 0,84 ml (6 mmol) trietilamino ir kaitinama 105 °C temperatūroje 42 valandų. Reakcijai pasibaigus (acetonas : n-heksanas, 8:17) tirpiklis iš reakcijos mišinio buvo pašalintas distiliuojant sumažintame slėgyje. Gauta derva išvaloma chromatografijos metodu (acetonas : n-heksanas, 8:17). Gauta medžiaga yra išsodinama, t. y. jos 20 % tirpalas acetone išpilamas į etanolį, susidariusios nuosėdos filtruojamos, praplaunamos etanoliumi ir išdžiovinamos. Gauta 0,64 g (išeiga – 74,9 %).

¹H BMR (400 MHz, acetonas) δ, m. d.: 7,57 (s, 8H, Ht-4,5H); 7,41–7,30 (m, 8H, Ht-2,7H); 7,11–7,02 (m, 8H, Ht-1,8H); 6,98–6,94 (m, 4H, S-Ph-S 2,3,5,6-H); 6,85 (d, *J* = 7,8 Hz, 32H, N-Ph-O 2,6-H); 6,69 (d, *J* = 8,4 Hz, 32H, N-Ph-O 3,5-H); 4,70–4,30 (m, 10H, N-CH₂-CH-CH₂-N ir -OH); 3,65 (s 48H, -OCH₃); 3,29–3,15 (m, 4H, O-CH₂-CH-CH₂-S); 3,04–2,94 (m, 4H, O-CH₂-CH-CH₂-S ir N-CH₂-CH-CH₂-N); 2,56 (dd, *J* = 13,6, 4,1 Hz, 2H, O-CH₂-CH-CH₂-S); 2,35 (dd, *J* = 13,6, 7,2 Hz, 2H, O-CH₂-CH-CH₂-S).

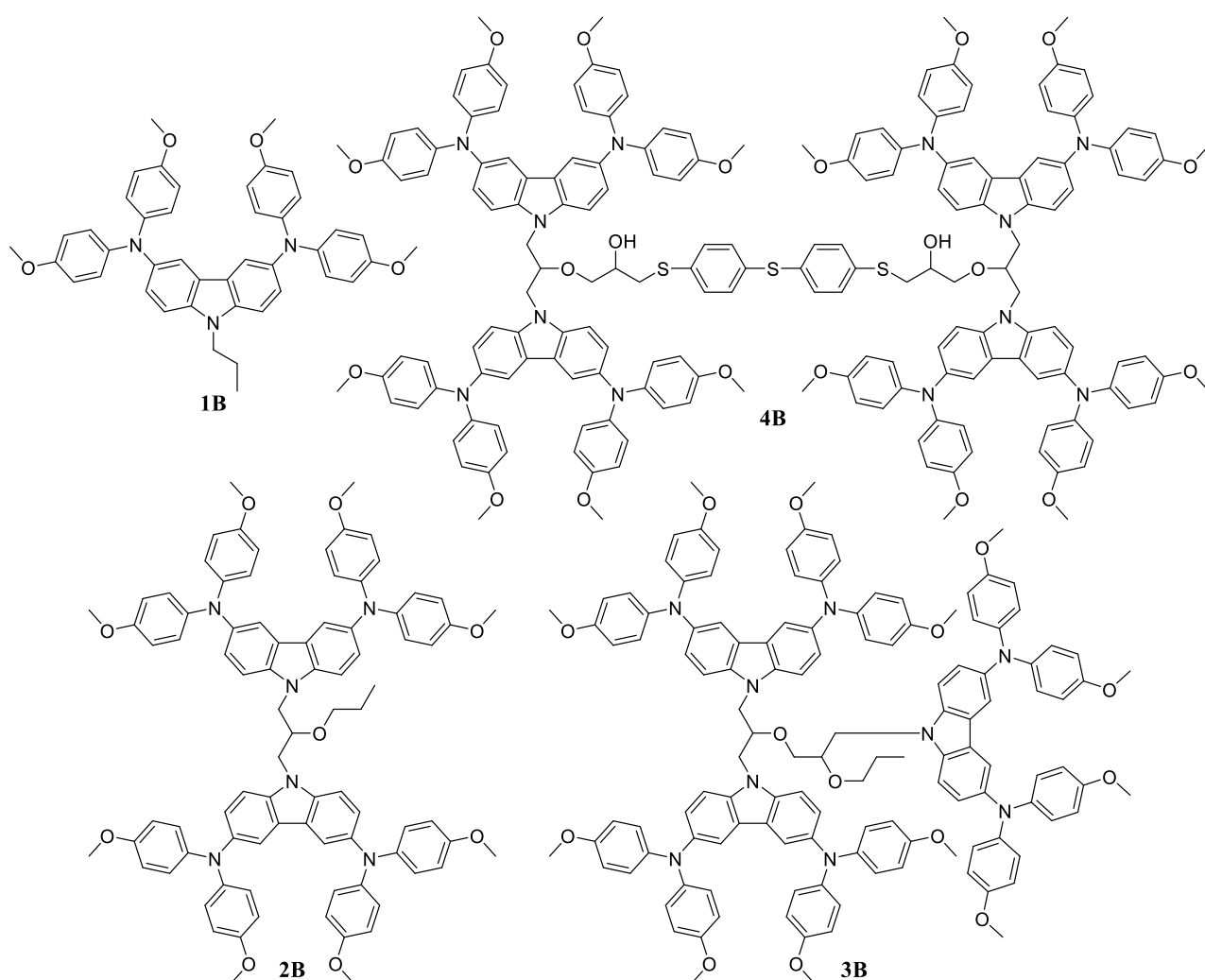
¹³C BMR (101 MHz, acetonas) δ, m. d.: 155,75; 143,40; 143,38; 143,35; 143,32; 143,30; 143,27; 143,20; 142,11; 142,08; 138,51; 138,48; 138,46; 138,45; 138,42; 135,18; 135,16; 135,14; 135,13; 130,11; 130,05; 125,27; 124,93; 124,34; 117,24; 117,19; 117,17; 117,15; 115,33; 111,12; 75,07; 69,91; 69,87; 69,80; 69,77; 69,72; 55,65; 53,54; 46,30; 37,84; 37,81; 37,76.

IR, ν (cm⁻¹): 3194 (OH); 3031 (aromatiniai CH); 2834 (alifatiniai CH); 1501, 1399 (C=C); 1235, 1218, 1037 (C–O–C).

Elementinė analizė. Apskaičiuota, %: C 74,93; H 5,72; N 5,89. Rasta, %: C 74,88; H 5,64; N 5,88.

2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Iš literatūros apžvalgos matyti, kad karbazolo dariniai pasižymi tinkamomis savybėmis perovskitinių saulės celių konstravimui. Tačiau norint panaudoti šiuos organinius puslaidininkius svarbu, kad jie atitiktų tam tikrus reikalavimus. Vienas iš jų – amorfinės būsenos stabilumas. Kuriant naujas skylių transportines medžiagas siekiama, kad jos turėtų stikliškąjį būvį ir stiklėjimo temperatūra būtų aukštesnė negu 100 °C. Tam didelės reikšmės turi junginyje esančios alifatinės grandinės, dėl kurių molekulėms yra sudėtingiau išsidėstyti į erdviškai taisyklingą struktūrą. Tokios medžiagos yra linkusios suformuoti stabilias amorfines būsenas. Kitas svarbus skyliniu laidumu pasižyminčių organinių puslaidininkių aspektas – jų ir perovskito HOMO ir LUMO energetinių lygmenų suderinamumas. Tai galima pasiekti į molekulės struktūrą įvedant bis(4-metoksifenil)amino fragmentus. Be to aktualu, jog susintetinti nauji puslaidininkiai pasižymėtų pakankamu skyliniu laidumu jų sėkmingam panaudojimui konstruojant saulės elementus.



2.1 pav. Organiniai puslaidininkiai 1–4B

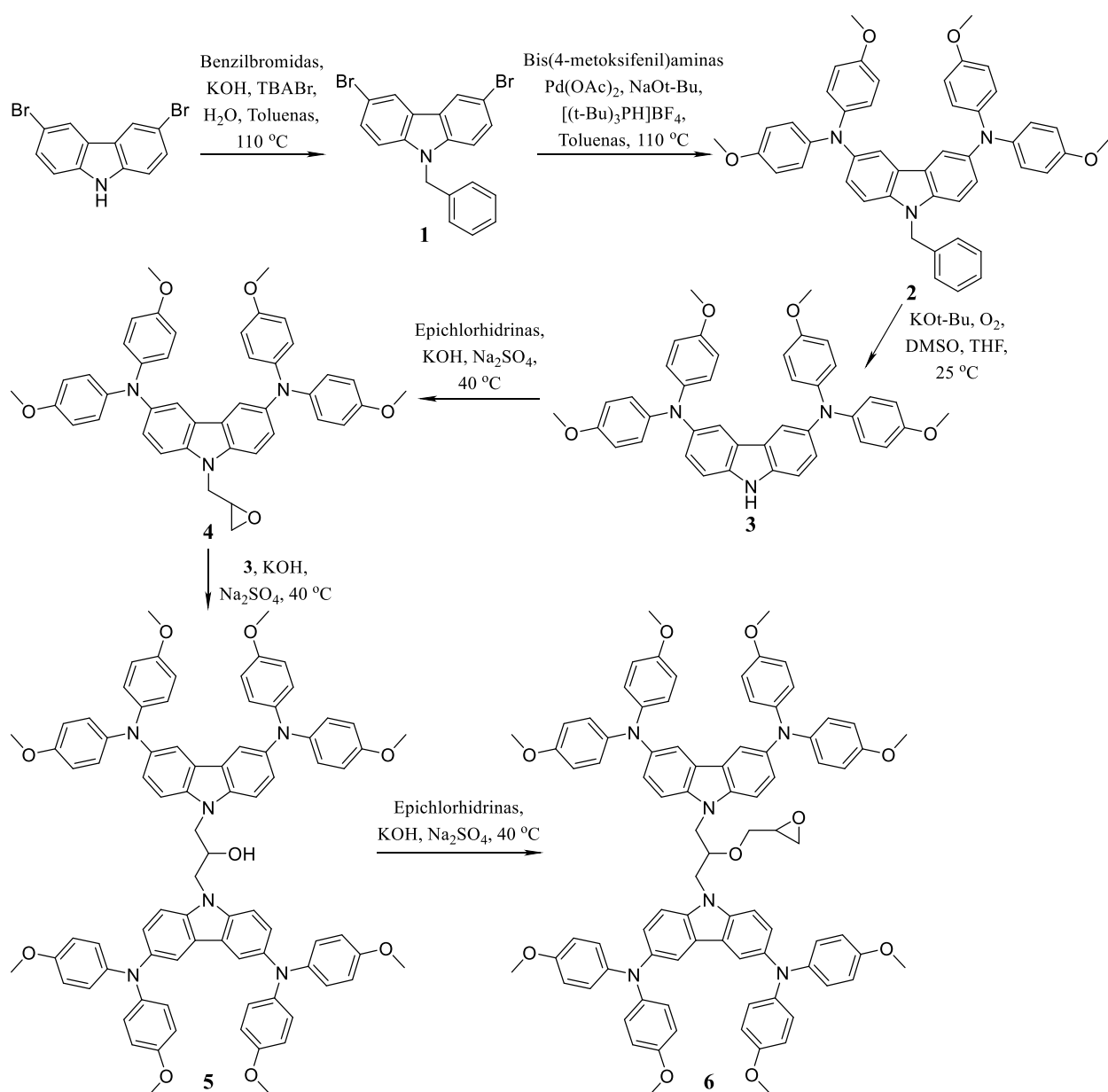
Vadovaujantis šiais reikalavimais bakalauro baigiamajame projekte buvo išskirtos viena, du, tris ir keturi karbazolilo fragmentus turinčios molekulės 1–4B (žr. 2.1 pav.) [43], kurios pasižymėjo palankiomis savybėmis jų panaudojimui konstruojant perovskitinius saulės elementus. Tačiau išlieka įdomu, kaip junginių savybes pakeis propoksigrupės pakeitimas hidroksigrupe, karbazolilo chromoforų skaičiaus didinimas bei alifatinės-aromatines grandinės sutrumpinimas.

2.2.1. Karbazolilo chromoforus turinčių organinių puslaidininkių sintezė

Šioje tiriamojo darbo dalyje aprašomi du pakopinės sintezės keliai, kai išskiriamos keturis karbazolilo chromoforus turinčios molekulės, sujungtos per alifatinės ir alifatinės-aromatines grandinėles.

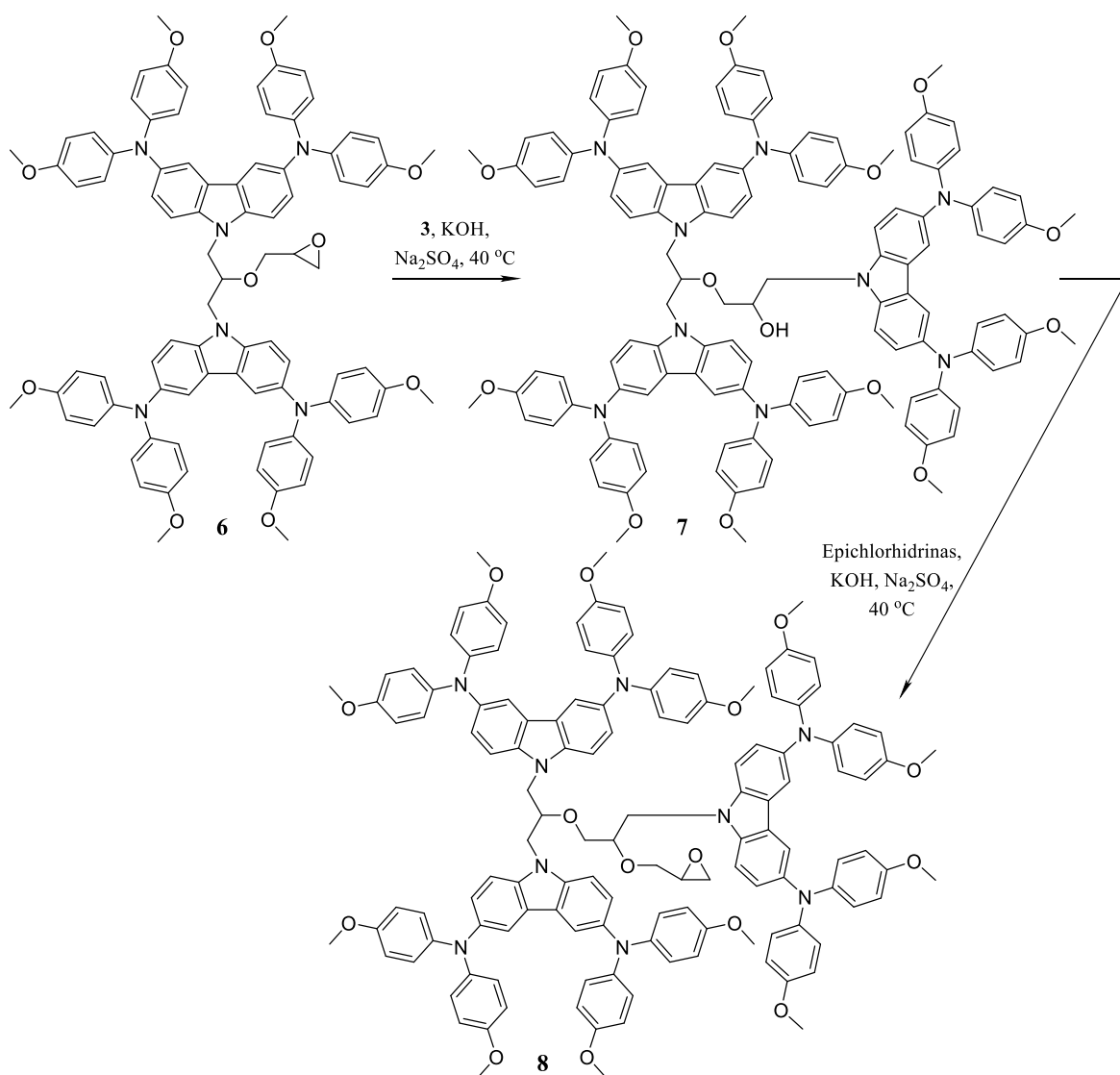
2.2.1.1. Karbazolilo chromoforai sujungti alifatinėmis grandinėmis

Šiame skyrelyje supažindinama su tikslinio junginio, turinčio keturis karbazolilo fragmentus, sujungtus alifatinėmis grandinėmis, sintezė. Pirmoje pakopoje užblokuojamas karbazolo N–H ryšys (žr. **2.2 pav.**). Tai atliekama 3,6-dibromkarbazolui reaguojant su benzilbromidu tolueno virimo temperatūroje, kai reakcijoje dalyvauja tarpfazinis katalizatorius tetrabutilamonio bromidas bei kalio hidroksido vandeninis tirpalas. Reakcijoje išskiriamas tarpinis junginys 9-benzil-3,6-dibrom-9*H*-karbazolas (**1**).



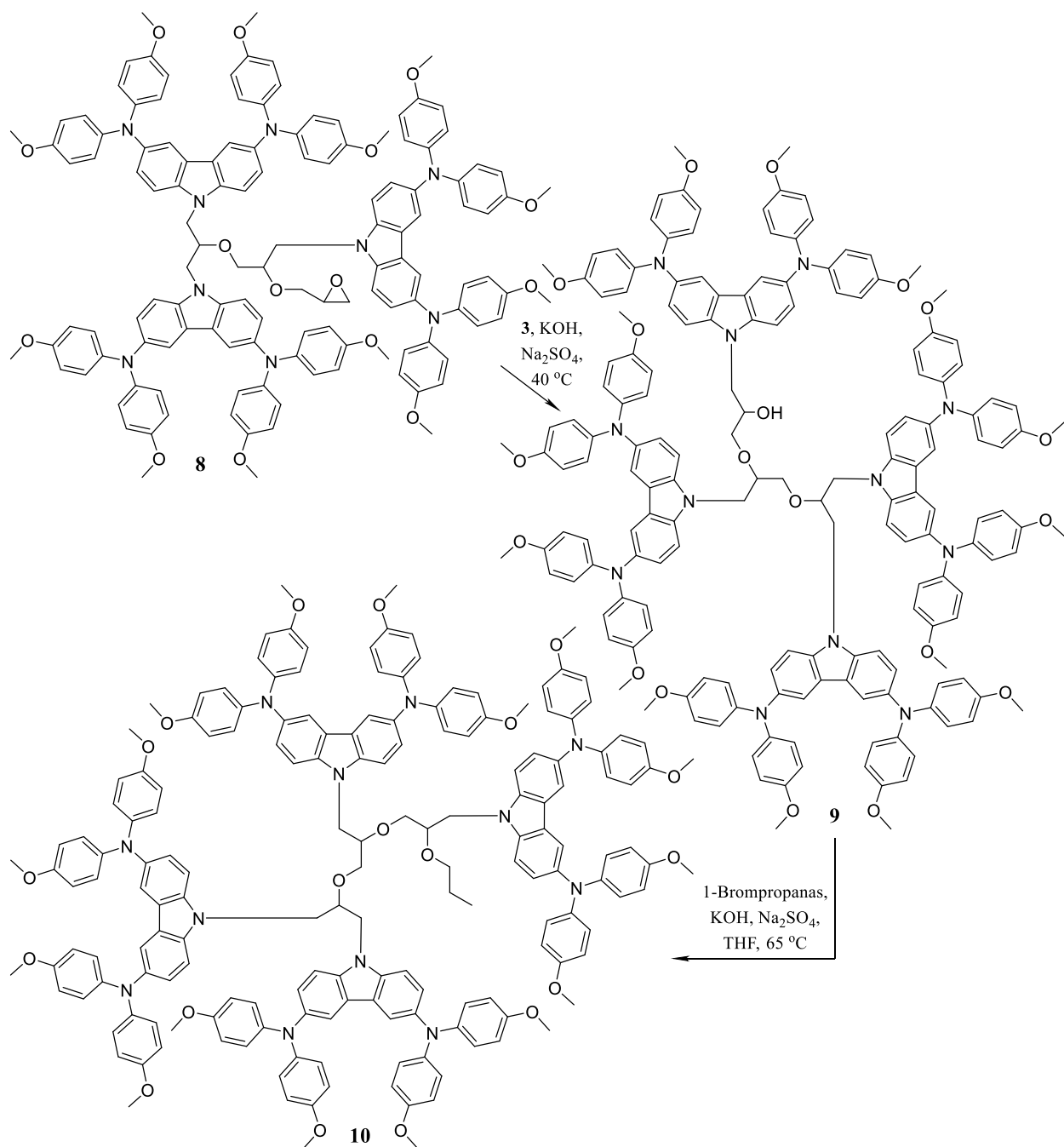
2.2 pav. Medžiagų 1–6 gavimas

Pastarojo bromo atomai *Buchwald-Hartwig* reakcijos metu buvo pakeičiami bis(4-metoksifenil)amino pakaitais, taip praplečiant π -elektronų konjuguotąją sistemą. Tai atliekama tarpiniui junginiui **1** reaguojant su bis(4-metoksifenil)aminu inertinėje aplinkoje tolueno virimo temperatūroje, kai reakcijoje dalyvauja paladžio acetatas, tritretbutilfosfonio tetrafluoroboratas ir natrio tretbutoksidas. Tokiu būdu išskirtas 9-benzil-3,6-bis(4,4'-dimetoksifenilamino)-9H-karbazolas (**2**). Pastarąjį ištirpinus dimetilsulfoksido ir kambario temperatūroje paveikus 1M kalio tretbutoksido tirpalu tetrahidrofurane, reakcijoje dalyvaujant oro deguoniui, buvo išskirtas 3,6-bis(4,4'-dimetoksifenilamino)-9H-karbazolas (**3**) su atblokuotu N–H ryšiu. Dalį medžiagos **3** paveikus epichlorhidrinu 40 °C temperatūroje, reakciją katalizuojant kalio hidroksidui ir esant bevandeniui natrio sulfatui, buvo susintetintas tarpinis junginys 9-(2,3-epoksipropil)-3,6-bis(4,4'-dimetoksifenilamino)-9H-karbazolas (**4**). Kituose sintezės žingsniuose buvo išskirtas dimeras 1,3-bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksifenilamino)-9H-karbazol-9-il]-2-propanolis (**5**) ir jo glicidinis eteris 1,3-bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksifenilamino)-9H-karbazol-9-il]-2-(2,3-epoksi)propoksipropanas (**6**). Du karbazolilo chromoforus turintis junginys **5** susintetinamas 40 °C temperatūroje tetrahidrofurane reaguojant molekulėms **3** ir **4**, reakcijoje dalyvaujant kalio šarmui ir bevandeniui natrio sulfatui. Glicidinis eteris **6** išskiriamas, kai junginys **5** veikiamas epichlorhidrinu, dalyvaujant kalio šarmui ir bevandeniui natrio sulfatui.



2.3 pav. Medžiagų **7** ir **8** gavimas

Kitame etape, siekiant padidinti karbazolilo chromoforų skaičių molekulėje (žr. **2.3 pav.**), glicidinis eteris **6** buvo veikiamas junginiu **3** jau minėtomis reakcijos sąlygomis, išskiriant trimerą su hidroksigrupe alifatinėje grandinėje 1,6-bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksifenilamino)-9*H*-karbazol-9-il]-5-[3,6-bis(4,4'-dimetoksifenilamino)-9*H*-karbazol-9-metil]-4-oksa-2-heksanolis (**7**). **7** paveikus epichlorhidrinu, reakcijoje dalyvaujant kalio šarmui ir bevandeniui natrio sulfatui, gaunamas oksirano darinys 1,6-bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksifenilamino)-9*H*-karbazol-9-il]-5-[3,6-bis(4,4'-dimetoksifenilamino)-9*H*-karbazol-9-metil]-2-(2,3-epoksi)propoksi-4-oksaheksanas (**8**), kuri galima naudoti tolimesnėje sintezėje, siekiant išskirti molekulę su keturiais karbazolilo chromoforais.



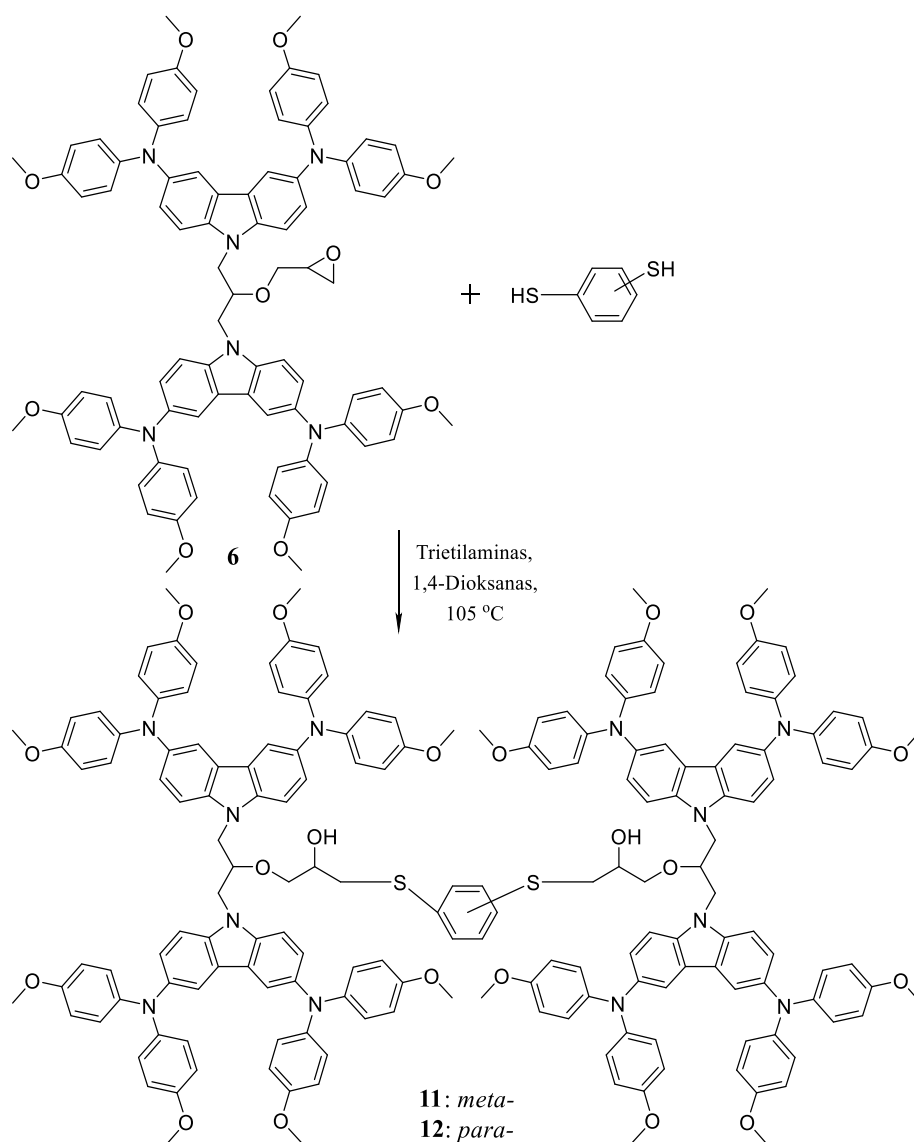
2.4 pav. Medžiagų **9** ir **10** gavimas

Paskutiniame žingsnyje didinant karbazolilo fragmentų skaičių molekulėje (žr. **2.4 pav.**), kai tarpinis produktas **8** reaguoja su junginiu **3**, esant kalio šarmui ir bevandeniui natrio sulfatui, buvo

išskirtas tetrameras su hidroksigrupe alifatinėje grandinėje 1,9-bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9*H*-karbazol-9-il]-5,8-bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9*H*-karbazol-9-metil]-4,7-dioksa-2-nonanolis (**9**). Alkilynimo reakcijos metu buvo gauta molekulė 1,9-bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9*H*-karbazol-9-il]-5,8-bis[3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilamino)-9*H*-karbazol-9-metil]-4,7-dioksa-2-propoksinonanas (**10**), kurioje hidroksigrupė buvo pakeista į propoksigrupę. Šis produktas susintetinamas medžiagą **9** veikiant 1-bromopropanu tetrahydrofurano virimo temperatūroje, reakciją katalizuojant kalio šarmui ir esant bevandeniui natrio sulfatui. Tikslinės molekulės su alkilinėmis grandinėmis sujungtais keturiais karbazolilo chromoforais **9** ir **10** yra analogiškos struktūros kaip ir vienas nuo kito karbazolilo fragmentų skaičiumi besiskiriantys junginiai **1–3B**.

2.2.1.2. Karbazolilo chromoforai sujungti alifatinėmis-aromatinėmis grandinėmis

Šiame skyriuje pateikiama junginių, kuriuose karbazolilo chromoforai sujungti per alifatinės-aromatinės grandinės sintezė. Pakopinės sintezės keliu (žr. **2.2 pav.**) susintetintam tarpiniam junginiui **6** reaguojant su skirtingais aromatiniais sujungėjais išskiriamos keturi karbazolilo chromoforus turinčios molekulės **11** ir **12** (žr. **2.5 pav.**).



2.5 pav. Medžiagų **11** ir **12** gavimas

Glicidinį eterį **6** veikiant 1,3-benzenditoliu arba 1,4-benzenditoliu 1,4-dioksano virimo temperatūroje, reakciją katalizuojant trietilaminui, gauti atitinkami meta- ir para- benzeno dariniai 1,3-bis{6-[3,6-bis(4,4'-dimetoksifenilamino)-9*H*-karbazol-9-il]-5-[3,6-bis(4,4'-dimetoksifenilamino)-9*H*-karbazol-9-metil]-2-hidroksi-4-oksaheksiltia}benzenas (**11**), 1,4-bis{6-[3,6-bis(4,4'-dimetoksifenilamino)-9*H*-karbazol-9-il]-5-[3,6-bis(4,4'-dimetoksifenilamino)-9*H*-karbazol-9-metil]-2-hidroksi-4-oksaheksiltia}benzenas (**12**). Išskirti tetramerai **11** ir **12** nuo tetramero **4B** skiriasi benzeno žiedų alifatinėje-aromatiniėje grandinėje, jungiančioje karbazolilo fragmentus, skaičiumi.

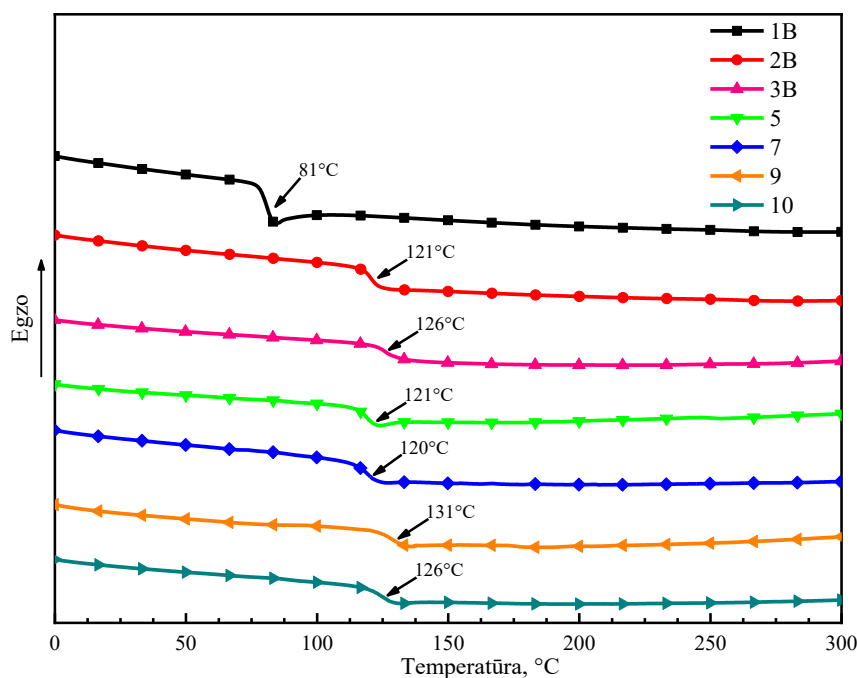
Susintetintų junginių **1–12** struktūros įrodytos naudojant šiuolaikinius instrumentinės analizės metodus. Pastebėta, kad reakcijos trukmė priklausė nuo gaunamos molekulės dydžio, tai yra nuo jos struktūros sudėtingumo.

2.2.2. Karbazolo darinių fizikinės savybės

Siekiant įvertinti naujų karbazolilo chromoforus turinčių junginių tinkamumą jų panaudojimui perovskitinių saulės celių konstravimui reikia nustatyti medžiagų termines, optines ir elektrines savybes. Minėtos fizikinės savybės bus aptariamoms šioje darbo dalyje.

2.2.2.1. Karbazolo darinių terminės savybės

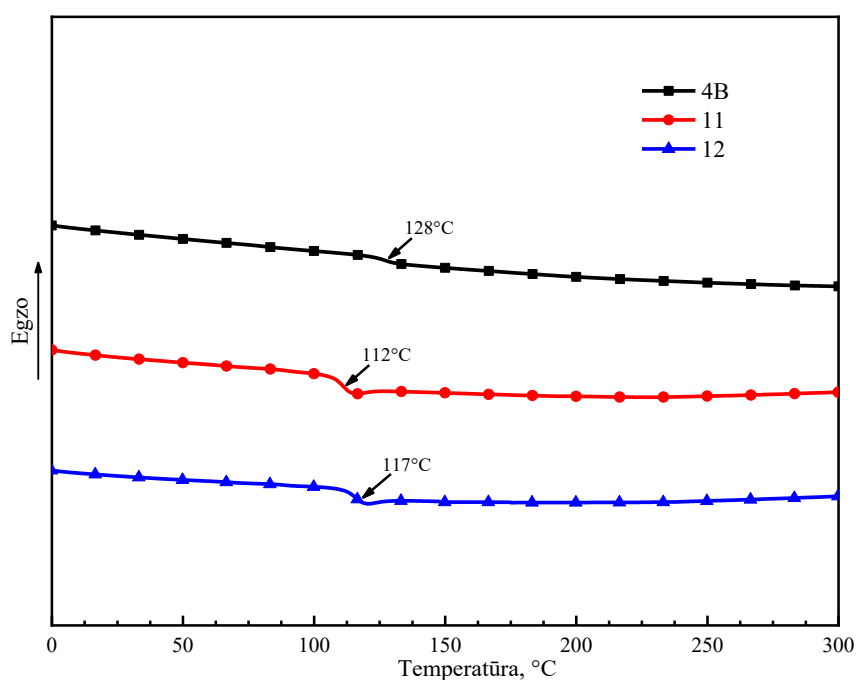
Kaip buvo minėta, formuojant skylių transportinės medžiagos sluoksnį, perovskitiniuose saulės elementuose labai svarbu, kad junginiai būtų termiškai patvarūs ir sudarytų stabilias amorfines plėveles. Šios karbazolo darinių terminės savybės buvo nustatytos atliekant termogravimetrinės analizės (TGA)¹ ir diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK)¹ tyrimus. Gauti rezultatai pateikti **2.2 lentelėje**. DSK tyrimas atliekamas tiriamą junginį kaitinant du kartus kaitinimo-aušinimo režimu, kurio greitis lygus 10 °C/min.



2.6 pav. Karbazolo darinių su alifatinėmis grandinėmis antro kaitinimo DSK kreivės

¹DSK ir TGA tyrimai atlikti Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete, Polimerų chemijos ir technologijos katedroje (M. M. Sharabiani).

Iš karbazolo darinių su alifatinėmis grandinėėmis antro kaitinimo DSK kreivių (žr. **2.6 pav.**) matyti, kad visais atvejais yra fiksuojamos tik stiklėjimo temperatūros. Visų junginių, išskyrus **1B**, stiklėjimo temperatūros viršijo arba buvo lygios 120 °C. **1B** žema stiklėjimo temperatūra antrojo kaitinimo metu pasižymi dėl santykinai mažos molekulinės masės. Dėl to molekulė yra judresnė ir dėl galimybės lengvai erdviškai tvarkingai išsidėstyti pirmo kaitinimo metu užfiksuota lydymosi temperatūra ($T_{lyd.} = 73$ °C). Likusių junginių **2B**, **3B**, **5**, **7**, **9** ir **10** pirmo kaitinimo metu fiksuojamos tik stiklėjimo temperatūros. Šie rezultatai patvirtina, kad išskirtos medžiagos turi stabilias amorfines būsenas ir yra molekuliniai stiklai. Paminėtina, kad didėjant karbazolilo chromoforų skaičiui molekulėje kartu nežymiai didėja ir stiklėjimo temperatūra (**1B** ($T_{st.2} = 81$ °C), **2B** ($T_{st.2} = 121$ °C), **3B** ($T_{st.2} = 126$ °C) ir **10** ($T_{st.2} = 126$ °C)). Tuo tarpu lyginant vienodos struktūros molekules su hidroksigrupe ir be jos nepastebėta jokio dėsningumo, kuris rodytų hidroksigrupės daromą įtaką stiklėjimo temperatūrai (**5** ($T_{st.2} = 121$ °C) ir **2B** ($T_{st.2} = 121$ °C), **7** ($T_{st.2} = 120$ °C) ir **3B** ($T_{st.2} = 126$ °C), **9** ($T_{st.2} = 131$ °C) ir **10** ($T_{st.2} = 126$ °C)).



2.7 pav. Karbazolo darinių su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėėmis antro kaitinimo DSK kreivės

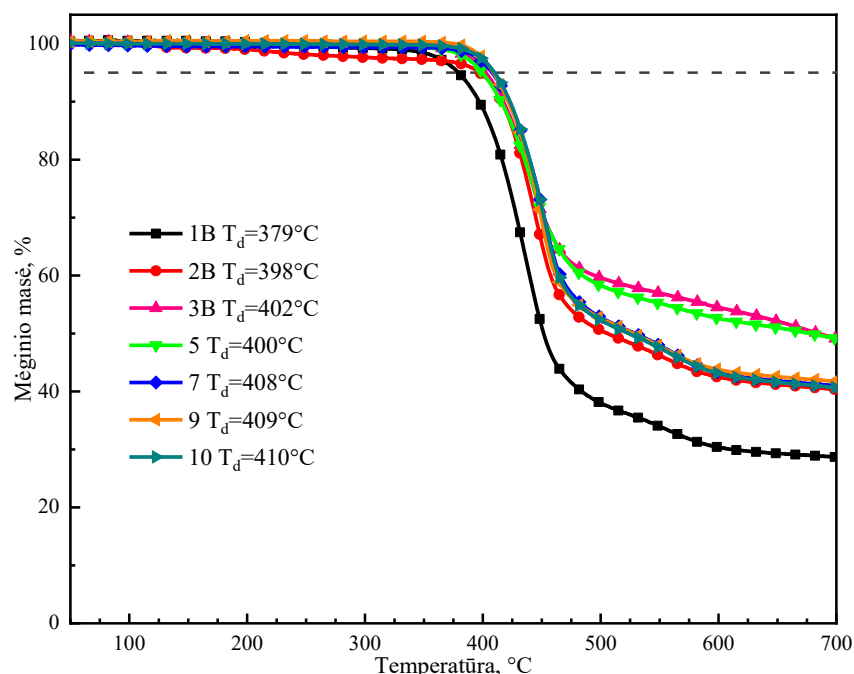
Vertinant karbazolo darinių su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėėmis DSK kreives (žr. **2.7 pav.**) matyti, kad junginiams **4B**, **11** ir **12** fiksuojamos tik stiklėjimo temperatūros. Šių molekulių su keturiais karbazolilo chromoforais stiklėjimo temperatūros atitinkamai yra 128 °C (**4B**), 112 °C (**11**) ir 117 °C (**12**). Iš gautų rezultatų matoma, kad lyginant junginius **11** ir **12** su medžiaga **4B**, sutrumpėjus alifatinei-aromatinei grandinėlei stebimas stiklėjimo temperatūros sumažėjimas.

Lyginant junginius, kuriuose karbazolilo chromoforai yra sujungti per alifatinės ar alifatinės-aromatinės grandinės, matyti, kad benzeno žiedų skaičius alifatinėje-aromatinėje chromoforus jungiančioje grandinėėje turi įtakos stiklėjimo temperatūrų skirtumui. Pavyzdžiui, lyginant medžiagas **9** (131 °C), **10** (126 °C) ir **4B** (128 °C), jų stiklėjimo temperatūros yra santykinai vienodos, tačiau įvertinus **11** (112 °C) ir **12** (117 °C) junginius matomas stiklėjimo temperatūros sumažėjimas apytiksliai 10–15 °C, **9** (131 °C) ir **10** (126 °C) atžvilgiu.

2.2 lentelė. DSK ir TGA tyrimų metu nustatytos karbazolo darinių stiklėjimo ir destrukcijos temperatūros

Junginio numeris	$T_{lyd.}, ^\circ\text{C}$	$T_{st.1}, ^\circ\text{C}$	$T_{st.2}, ^\circ\text{C}$	$T_d, ^\circ\text{C}$
1B	73	–	81	379
2B	–	109	121	398
3B	–	140	126	402
4B	–	148	128	356
5	–	139	121	400
7	–	150	120	408
9	–	154	131	409
10	–	148	126	410
11	–	139	112	379
12	–	146	117	374

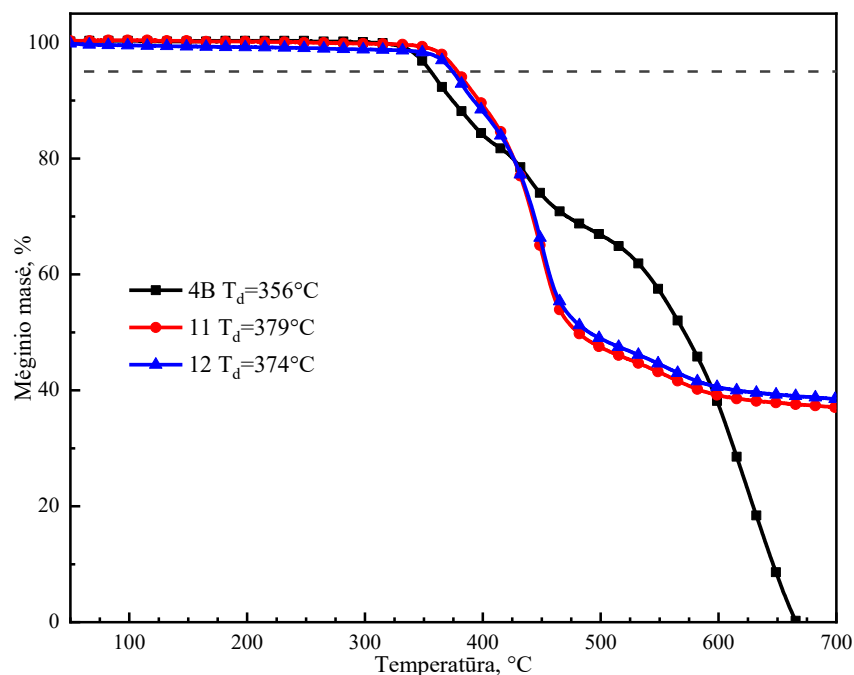
Siekiant panaudoti skylių transportines medžiagas perovskitinių saulės elementų konstravime labai svarbu nustatyti medžiagos terminį stabilumą. Tai atliekama TGA tyrimo metu. Tiriama medžiaga yra kaitinama ir fiksuojama jos 5 % masės praradimas. Atliekant karbazolo darinių su alifatinėmis grandinėmis terminio stabilumo tyrimus (žr. **2.8 pav.**) nustatyta, kad beveik visų junginių, išskyrus **1B** ir **2B**, terminio skilimo temperatūra aukštesnė negu 400 °C.



2.8 pav. Karbazolo darinių su alifatinėmis grandinėmis TGA kreivės

Aukščiausia destrukcijos temperatūra (T_d) pasižymi keturis karbazolilo chromoforus turintis junginys **10** ($T_d = 410\text{ }^\circ\text{C}$), o žemiausia – **1B** su vienu karbazolilo chromoforu ($T_d = 379\text{ }^\circ\text{C}$). Iš šių TGA rezultatų matyti, kad didėjant karbazolilo pakaitų skaičiui molekulėje kartu didėja ir skilimo temperatūra. Lyginant junginius su hidroksi- (**5** (400 °C), **7** (408 °C) ir **9** (409 °C)) ir propoksigrupe

(**2B** (398 °C), **3B** (402 °C) ir **10** (410 °C)) tarpusavyje, matyti, kad junginiai su hidroksigrupe turi truputį aukštesnę destrukcijos temperatūrą negu analogiškos struktūros medžiagos su propoksigrube.



2.9 pav. Karbazolo darinių su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėėmis TGA kreivės

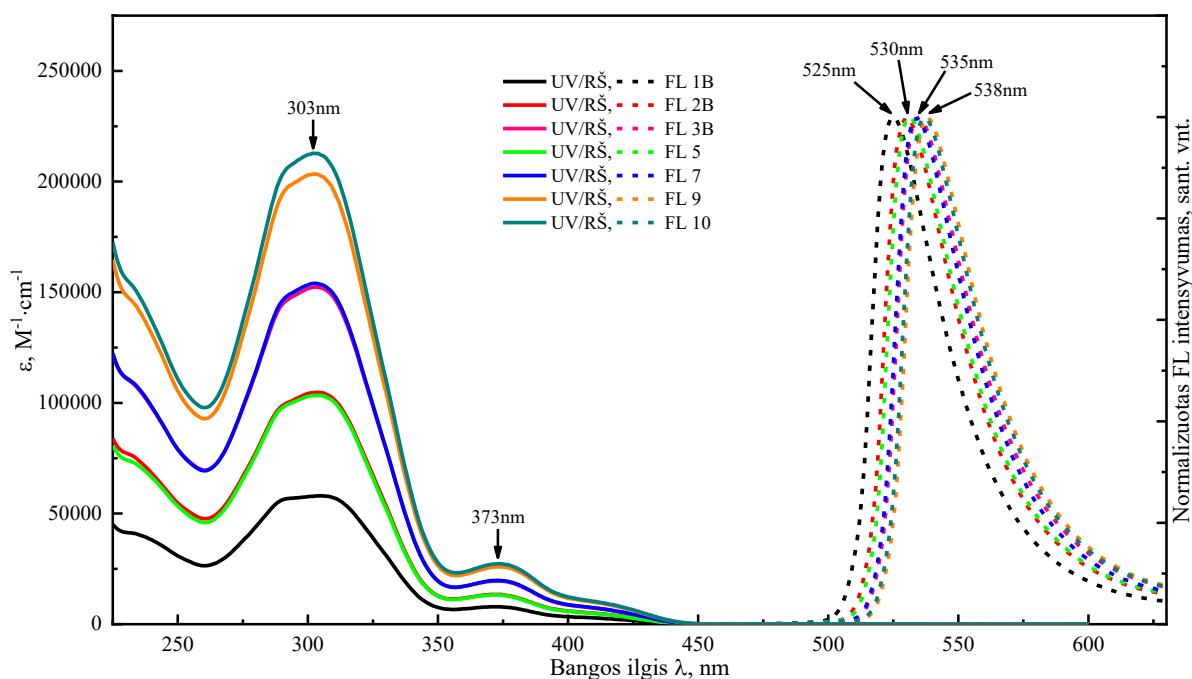
Nagrinėjant karbazolo darinių su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėėmis terminio stabilumo kreives (žr. **2.9 pav.**) pastebima, jog trumpėjant alifatinei-aromatinei grandinėi, junginių terminis stabilumas auga **4B** (356 °C), **11** (379 °C) ir **12** (374 °C). Lyginant keturis karbazolilo chromoforus turinčias molekules su alifatinėmis **9** (409 °C), **10** (410 °C) ir alifatinėmis-aromatinėmis **4B** (356 °C), **11** (379 °C), **12** (374 °C) grandinėėmis, matoma, kad aromatinio fragmento įvedimas destrukcijos temperatūrą žemina. Karbazolo dariniai su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėėmis išlieka termiškai stabilūs iki 350 °C temperatūros. Iš gautų TGA rezultatų galima teigti, kad nauji organiniai puslaidininkiai yra termiškai patvarūs esant santykinai aukštai temperatūrai.

2.2.2.2. Karbazolo darinių optinės savybės

Žinoma, kad organinių puslaidininkių kvantiniame elektros krūvio pernašos procese svarbų vaidmenį atlieka konjuguotoji π -elektronų sistema. Siekiant išsiaiškinti molekulės struktūros įtaką konjuguotosios dvigubųjų jungčių sistemos dydžiui buvo išmatuoti ultravioletinės ir regimosios šviesos (UV-RŠ) absorbcijos spektrai bei užrašyti elektromagnetine spinduliuote sužadintų medžiagų fluorescencijos (FL) spektrai. UV-RŠ sugerties matavimui buvo paruošti 10^{-4} mol/l koncentracijos medžiagų tirpalai tetrahidrofurane ir naudota 1 mm storio kiuvetė. Atliekant FL tyrimus su 10 mm storio kiuvete buvo naudojami 10^{-5} mol/l koncentracijos tirpalai. Gauti matavimų rezultatai pateikti **2.3 lentelėje**.

Analizuojant gautus karbazolo darinių su alifatinėmis grandinėėmis UV-RŠ absorbcijos spektrų duomenis (žr. **2.10 pav.**), matyti, kad visų tiriamų molekulių spektrai yra santykinai panašūs. Stebima intensyvi π - π^* absorbcijos juosta, esanti 270–350 nm intervale ir žemesnės energijos mažiau intensyvi absorbcijos juosta ~373 nm, kurią galima priskirti n- π^* . Iš grafikų matyti, kad karbazolilo chromoforų skaičiaus didėjimas molekulėje (**1B** – 1, **2B** – 2, **3B** – 3, **10** – 4)

konjuguotajai dvigubųjų jungčių sistemai įtakos neturi. Stebimas tik hiperchrominis poslinkis. Tai galima paaiškinti alifatinės grandinės tarp karbazolilo chromoforų buvimu. Analogiškas dėsningas stebimas ir junginiuose su hidroksigrupe (**5** – **2**, **7** – **3**, **9** – **4**).



2.10 pav. Karbazolo darinių su alifatinėmis grandinėmis UV-RŠ absorbcijos ir normalizuotų FL spektrų grafikai

Vertinant hidroksigrupės buvimą junginio struktūroje nepastebimas reikšmingas skirtumas tarp panašios struktūros medžiagų su hidroksi- ir alkoksigrupėmis (**2B** ir **5**, **3B** ir **7**) elektromagnetinės spinduliuotės sugerties. Analizuojant junginių FL spektrus, matoma, kad didėjantis karbazolilo chromoforų skaičius molekulėje sąlygoja didėjančią Stokso poslinkį junginiuose **1B** (152 nm), **2B** (157 nm), **3B** (162 nm) ir **10** (164 nm). Analogiška situacija yra medžiagose su hidroksigrupe **5** (158 nm), **7** (161 nm) ir **9** (165 nm). Kaip matoma, visų karbazolo darinių su alifatinėmis grandinėmis Stokso poslinkis yra didesnis nei 150 nm. Taip pat įdomu tai, kad didėjant karbazolilo chromoforų skaičiui junginiuose (**1B**, **2B**, **3B**, **10**) FL maksimumas slenkasi link ilgesnių bangų, o junginių su vienodu karbazolilo fragmentų skaičiumi (**5** ir **2B**, **7** ir **3B**, **9** ir **10**) FL maksimumai praktiškai yra vienodi, tai yra hidroksigrupės buvimas molekulės struktūroje minėtam poslinkiui įtakos neturi.

Analizuojant gautus karbazolo darinių su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėmis **4B**, **11** ir **12** UV-RŠ absorbcijos spektrų duomenis (žr. **2.11 pav.**) matyti, kad tiriamų molekulinų stiklų spektrai yra santykinai panašūs. Stebimi beveik tokie patys elektromagnetinės spinduliuotės absorbcijos maksimumai (302, 303 ir 372, 373 nm). Didžiausiu moliniu absorbcijos koeficientu pasižymi junginys **4B** ($222120 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), kai tuo tarpu medžiagų **11** ir **12** absorbcijos koeficientai atitinkamai yra $210998 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ir $214008 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Didesnę junginio **4B** molinio absorbcijos koeficiento vertę galima paaiškinti didesniu benzeno žiedų skaičiumi molekulėje lyginant su kitomis molekulėmis, turinčiomis tokį patį karbazolilo fragmentų skaičių (**11** ir **12**). Iš grafikų matyti, kad junginiuose π -elektronų konjugacija tarp skirtingų karbazolilo chromoforų nepasireiškia. Kaip ir ankstesniu atveju akivaizdu, kad alifatinės grandinės krūvio pernašoje nedalyvauja. Vertinant karbazolo darinių FL spektrus, matyti, kad FL maksimumas yra beveik toje

pačioje vietoje 450 nm (**4B**), 452 nm (**11**) ir 450 nm (**12**), o apskaičiuoti junginių Stokso poslinkiai yra 77 nm (**4B** ir **12**) ir 80 nm (**11**).

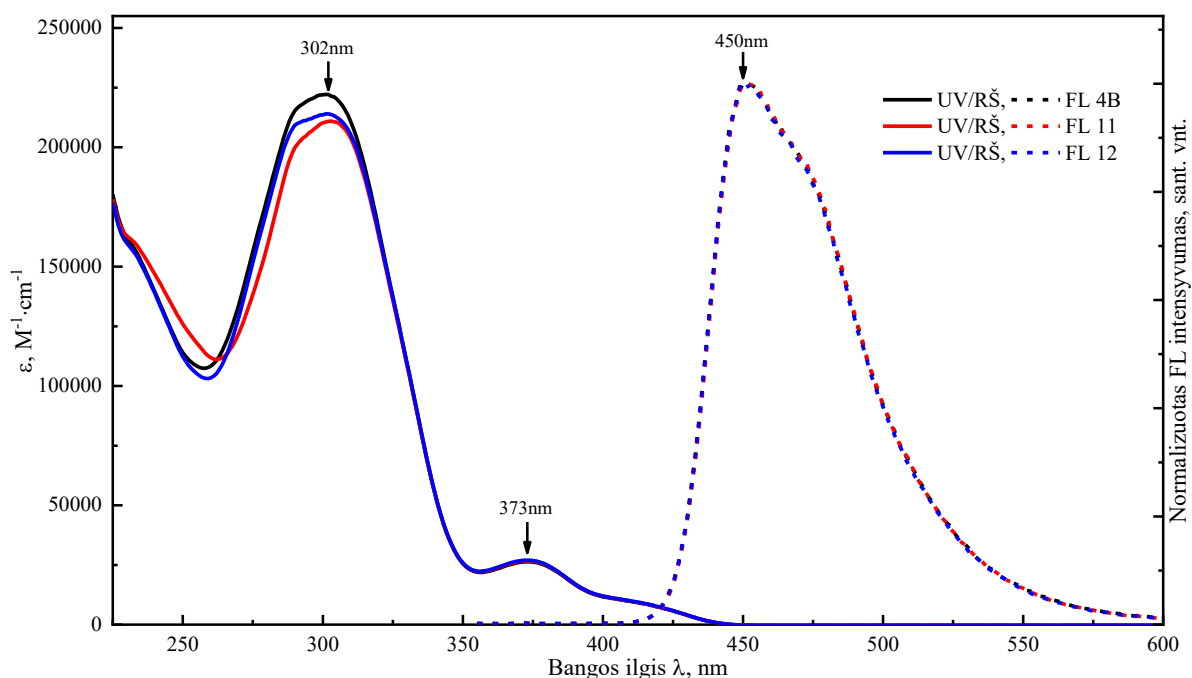
2.3 lentelė. Karbazolo darinių UV-RŠ absorbcijos ir normalizuotų FL spektrų matavimų rezultatai

Junginio numeris	$\lambda_{\max}^{\text{UV-RŠ}}$, nm	ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\max}^{\text{FL}}$, nm ^[a]	Stokso poslinkis, nm ^[b]
1B	305	58035	525	152
	373	7856		
2B	304	104702	530	157
	373	13436		
3B	303	152358	535	162
	373	19533		
4B	302	222120	450	77
	373	26321		
5	303	103391	531	158
	373	13232		
7	303	154046	534	161
	373	19813		
9	303	203441	538	165
	373	25931		
10	302	212796	537	164
	373	27312		
11	303	210998	452	80
	372	26789		
12	302	214008	450	77
	373	26987		

^[a]FL spektrų žadinimo bangos ilgis: junginys **1B** – 320 nm, **2B** – 325 nm, **3B** – 335 nm, **4B** – 335 nm, **5** – 325 nm, **7** – 335 nm, **9** – 335 nm, **10** – 335 nm, **11** – 335 nm, **12** – 335 nm. ^[b]Stokso poslinkis yra skirtumas tarp $\lambda_{\max}^{\text{UV-RŠ}}$ ir $\lambda_{\max}^{\text{FL}}$.

Lyginant keturis karbazolilo chromoforus turinčius junginius su alifatinėmis (**9** ir **10**) ir alifatinėmis-aromatinėmis (**4B**, **11** ir **12**) grandinėėmis galima teigti, kad chromoforus jungiančių grandinėlių pobūdis π -elektronų konjugacijos dydžiui įtakos neturi, o FL nuo jų priklauso. Molekulių su alifatinėmis grandinėėmis **9** (538 nm) ir **10** (537 nm) FL maksimumai ~85 nm pasislinkę labiau link ilgesnių bangų negu su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėėmis sujungtų junginių **11** (452 nm) ir **12** (450 nm). Matoma, kad karbazolo darinių su alifatinėmis grandinėėmis (**9** ir **10**) Stokso poslinkis yra net du kartus didesnis negu darinių su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėėmis (**11** ir **12**). Stokso poslinkis padeda įvertinti molekulės gebą keisti konformaciją, todėl kuo didesnis Stokso poslinkis, tuo geriau junginys tinka saulės elementų konstravimui. Dėl šios priežasties galima daryti prielaidą, kad karbazolo dariniai su alifatinėmis grandinėėmis bus

labiau tinkami kaip organiniai puslaidininkiai perovskitiniuose saulės elementuose negu jų analogai su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėmis.

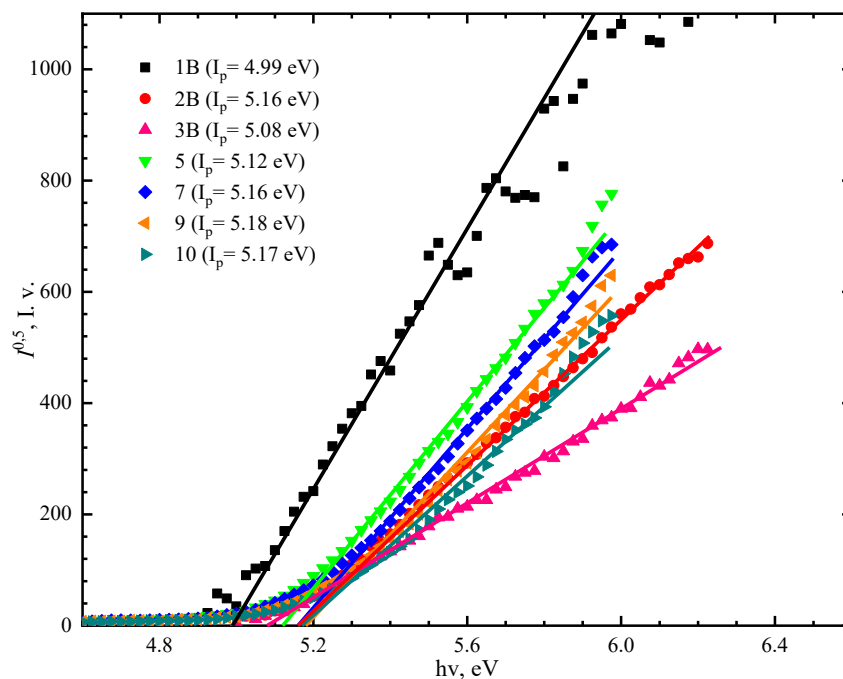


2.11 pav. Karbazolo darinių su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėmis UV-RŠ absorbcijos ir normalizuotų FL spektrų grafikai

2.2.2.3. Karbazolo darinių elektrinės savybės

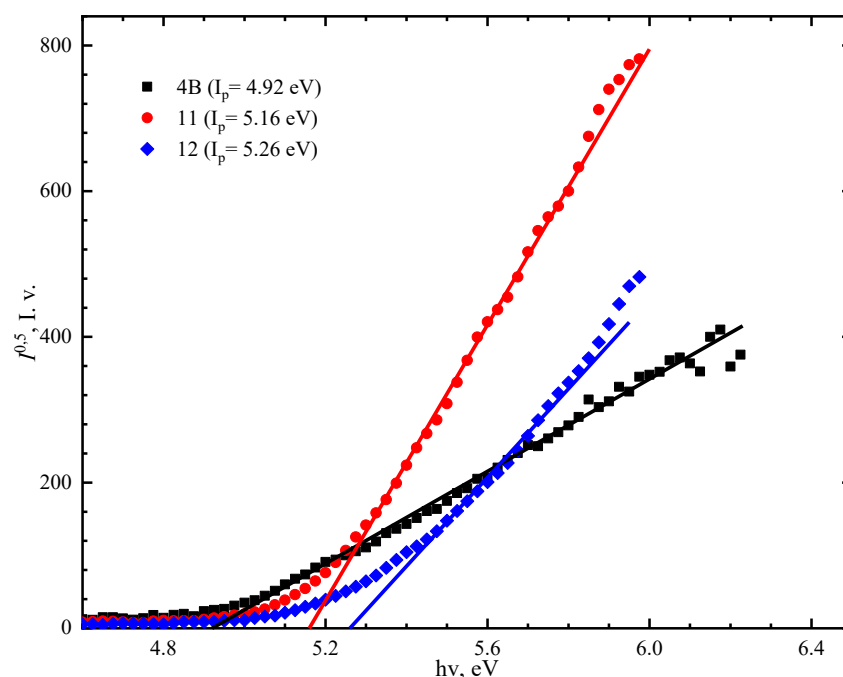
Siekiant sėkmingo skylių transportinių medžiagų panaudojimo perovskitiniuose saulės elementuose svarbu įvertinti junginių elektrines savybes. Viena iš jų yra organinio puslaidininkio HOMO energetinio lygmens suderinamumas su perovskito energetiniu lygmeniu, kurio vertė $\sim 5,5$ eV. Todėl perovskitinių saulės celių konstravime naudojamų puslaidininkių jonizacijos potencialo (I_p)² vertės turi patekti į intervalą tarp 4,9–5,4 eV. Karbazolo darinių I_p vertės buvo išmatuotos elektronų fotoemisijos ore metodu. Gauti rezultatai pateikti **2.4 lentelėje**. Analizuojant gautus matavimų rezultatus matyti, kad karbazolo darinių su alifatinėmis grandinėmis (žr. **2.12 pav.**) nustatytos I_p vertės patenka į minėto intervalo ribas ir bus suderinamos su perovskito energetiniu lygmeniu. Išmatuotos I_p vertės pasiskirsto pakankamai siaurame intervale, kur mažiausia vertė yra 4,99 eV (**1B**), o didžiausia – 5,18 eV (**9**). Lyginant molekulinis stiklus su propoksigrupe nepastebimas dėsningumas tarp didėjančio karbazolilo chromoforų skaičiaus ir I_p vertės **1B** (4,99 eV), **2B** (5,16 eV), **3B** (5,08 eV) ir **10** (5,17 eV). O palyginus karbazolo darinius su hidroksigrupe pastebima nežymi koreliacija tarp chromoforų skaičiaus ir I_p matavimo rezultato. Matomas I_p vertės didėjimas, didėjant karbazolo fragmentų skaičiui 5,12 eV (**5**), 5,16 eV (**7**) ir 5,18 eV (**9**). Kaip ir tikėtasi, tarp molekulių, turinčių tiek pat karbazolilo chromoforų, sujungtų alifatinėmis grandinėmis, pastebimi tik nedideli I_p pokyčiai (**5** ir **2B**, **7** ir **3B**, **9** ir **10**).

²Jonizacijos potencialo matavimai atlikti Vilniaus universiteto, Fizikos fakulteto, Cheminės fizikos institute (E. Kamarauskas).



2.12 pav. Karbazolo darinių su alifatinėmis grandinėėmis I_p matavimų rezultatų grafikai

Kiek kitokia situacija yra tarp karbazolo darinių su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėėmis (žr. **2.13 pav.**). Šių junginių nustatytos I_p vertės patenka į minėto intervalo ribas, tačiau jos yra pasiskirsčiusios kur kas didesniame intervale, kur mažiausia vertė yra 4,92 eV (**4B**), o didžiausia – 5,26 eV (**12**).



2.13 pav. Karbazolo darinių su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėėmis I_p matavimų rezultatų grafikai

Molekuliniai stiklai su sutrumpinta alifatine-aromatine grandinė (11 ir 12) pasižymi didesne I_p verte (5,16 ir 5,26 eV) negu jų analogas **4B** (4,92 eV). Lyginant junginių su alifatinėmis (9 ir 10) ir alifatinėmis-aromatinėmis (**4B**, 11 ir 12) grandinėėmis I_p vertės esminė tendencija nefiksuoja. Iš I_p duomenų galima spręsti, kad visi susintetinti karbazolo dariniai turi palankias savybes krūvio pernašai perovskitinėse saulės celėse.

2.4 lentelė. Karbazolo darinių I_p ir dreifinio judrio matavimo rezultatai

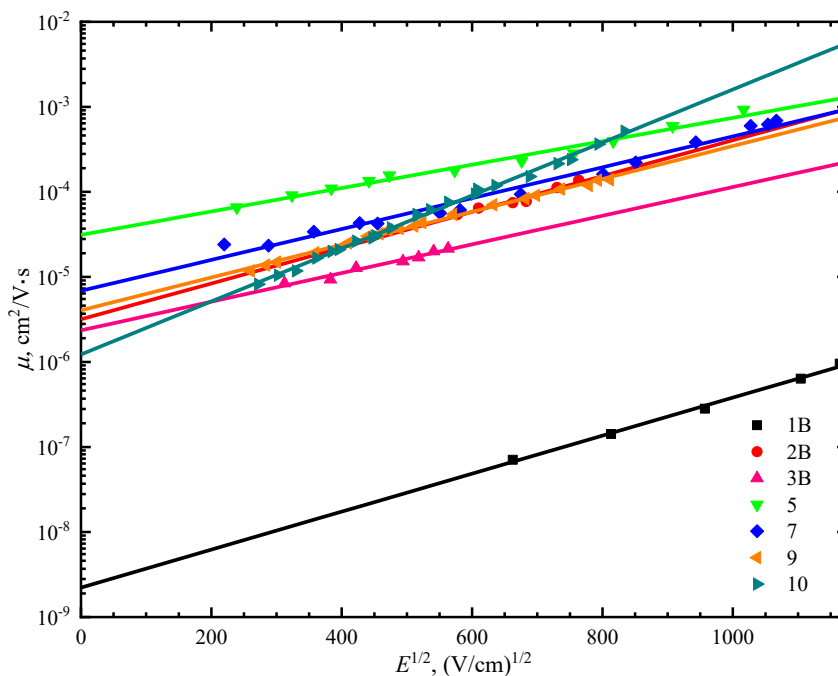
Junginio numeris	I_p , eV	μ_0 , (cm ² /V·s) ^[a]	μ , (cm ² /V·s) ^[b]
1B	4,99	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
2B	5,16	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
3B	5,08	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
4B	4,92	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
5	5,12	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
7	5,16	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
9	5,18	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
10	5,17	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
11	5,16	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
12	5,26	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$

^[a] $E = 0$ V/cm. ^[b] $E = 6,4 \cdot 10^5$ V/cm.

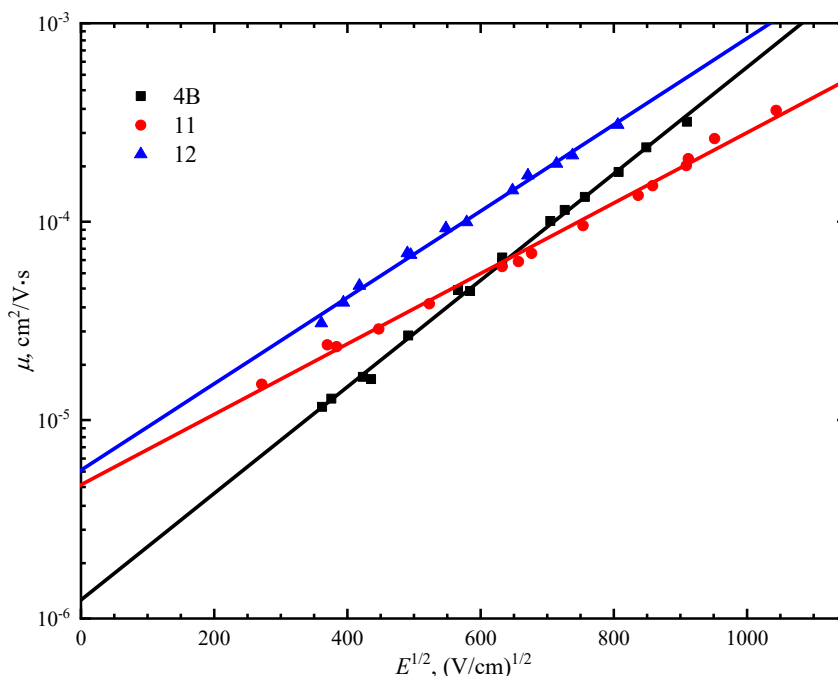
Darbe buvo įvertinta ir kita susintetintų junginių **1B–4B**, **5**, **7**, **9–12** elektrinė savybė – naudojant kserografinį lėkio trukmės metodą išmatuotas organinių puslaidininkų dreifinis judris³. Išmatuotos karbazolo darinių dreifinio judrio vertės pateiktos **2.4 lentelėje**. Molekulinių stiklų sluoksniai buvo liejami ant aliuminio plokštelių. Lentelėje pateikti matavimų rezultatai, kai elektrinio lauko stipris lygus nuliui ir $6,4 \cdot 10^5$ V/cm. Analizuojant karbazolo darinių su alifatinėmis grandinėmis rezultatus (žr. **2.14 pav.**) matyti, kad iš visų išmatuotų medžiagų labiausiai išsiskiria **1B**, kurio dreifinio judrio vertės yra $\mu_0 = 2,2 \cdot 10^{-9}$ cm²/V·s ir $\mu = 1,4 \cdot 10^{-7}$ cm²/V·s. Tai galima paaiškinti tuo, kad junginio struktūroje yra tik vienas karbazolilo chromoforas. Jis demonstravo prasčiausius rezultatus UV-RŠ absorbcijos ir FL matavimų metu, todėl buvo tikėtina, kad pasižymės prasčiausiomis krūvio pernašos savybėmis. Likusių organinių puslaidininkų dreifinio judrio vertės yra kur kas didesnės. Prie silpnų elektrinių laukų jos pasiskirsto tarp $1,2 \cdot 10^{-6}$ cm²/V·s ir $3,1 \cdot 10^{-5}$ cm²/V·s. Didžiausia krūvio perneša pasižymi junginys **5**. Paminėtina, kad kitų medžiagų dreifinio judrio vertės yra tik 10^{-6} laipsnyje. Tuo tarpu prie stiprių elektrinių laukų karbazolo darinių dreifinio judrio vertės pasiskirsto tarp $5,3 \cdot 10^{-5}$ cm²/V·s ir $3,9 \cdot 10^{-4}$ cm²/V·s. Čia didžiausia krūvio perneša pasižymi junginiai **5** ir **10**. Visų molekulinų stiklų, išskyrus medžiagą **3B**, dreifinio judrio vertės yra 10^{-4} laipsnyje. Iš grafiko matyti, kad dažnu atveju junginių su hidroksigrupe (**5**, **7** ir **9**) dreifinio judrio vertės yra didesnės negu analogiškos struktūros karbazolo darinių su propoksigrupe (**2B**, **3B** ir **10**). Akivaizdu, kad karbazolilo chromoforų skaičius molekulėje didelės įtakos krūvio pernešai neturi. Analogiška situacija yra tarp karbazolo darinių su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėmis (žr. **2.15 pav.**). Šių organinių puslaidininkų dreifinio judrio vertės yra panašios į jau aptartų medžiagų. Pavyzdžiui, prie silpnų elektrinių laukų jos pasiskirsto tarp $1,2 \cdot 10^{-6}$ cm²/V·s ir $5,6 \cdot 10^{-6}$ cm²/V·s, o prie stiprių elektrinių laukų pasiskirsto tarp $1,3 \cdot 10^{-4}$ cm²/V·s ir $3,1 \cdot 10^{-4}$ cm²/V·s. Matoma, kad didžiausia krūvio perneša tiek prie silpnų, tiek prie stiprių elektrinių laukų pasižymi junginys **12**, turintis vieną benzeno žiedą alifatinėje-aromatinėje grandinėje, tačiau jo

³Dreifinio judrio matavimai atlikti Vilniaus universiteto, Fizikos fakulteto, Cheminės fizikos institute (V. Jankauskas).

rezultatai nepranoksta **5** junginio dreifinio judrio verčių. Palyginus molekules su alifatinėmis (**9** ir **10**) ir alifatinėmis-aromatinėmis (**4B**, **11** ir **12**) grandinėėmis tarp karbazolilo chromoforų matyti, kad didžiulio skirtumo tarp jų dreifinio judrio verčių nestebima. Iš kserografiniu lėkio trukmės metodu išmatuotų karbazolo darinių dreifinio judrio verčių galima spręsti, kad susintetinti organiniai puslaidininkiai pasižymi pakankama krūvio perneša, jog šiuos junginius būtų galima panaudoti konstruojant perovskitinius saulės elementus.



2.14 pav. Karbazolo darinių su alifatinėmis grandinėėmis dreifinio judrio matavimų rezultatų grafikai



2.15 pav. Karbazolo darinių su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėėmis dreifinio judrio matavimų rezultatų grafikai

2.2.3. Sukonstruotų perovskitinių saulės celių rezultatai

Įvertinus susintetintų karbazolo darinių fizikinių savybių tyrimo rezultatus molekulės, kuriose karbazolilo chromoforai sujungti per alifatinės grandinės, buvo išbandytos perovskitinėse saulės celėse⁴. Rezultatų palyginimui taip pat buvo sukonstruotas saulės elementas su etalonu laikomu spiro-OMeTAD. Pagamintų perovskitinių saulės elementų fotovoltinės charakteristikos (trumpojo jungimo srovės tankis (J_{SC}), atviros grandinės įtampa (V_{OC}), užpildymo faktorius (FF) ir saulės celės efektyvumas (η)) pateiktos **2.5 lentelėje**.

2.5 lentelė. Karbazolo darinių ir palyginamojo junginio saulės celių fotovoltinės charakteristikos

Junginio numeris	Kryptis ^[a]	J_{SC} , mA/cm ²	V_{OC} , mV	FF, %	η , %
1B	F	23,35	985	72,6	16,73
	R	23,62	1009	74,3	17,77
2B	F	24,16	1021	76,6	18,95
	R	24,15	1071	77,4	20,06
3B	F	23,26	1004	74,2	17,38
	R	23,59	1054	75,1	18,72
5	F	23,24	971	73,4	16,60
	R	23,70	1001	77,2	18,33
7	F	24,07	1015	75,9	18,53
	R	24,05	1054	78,3	19,89
9	F	23,61	988	76,0	17,78
	R	23,92	1015	77,1	18,77
10	F	22,16	946	67,5	14,19
	R	23,36	993	71,1	16,55
spiro-OMeTAD	F	24,22	1039	76,7	19,33
	R	24,05	1079	77,9	20,25

^[a]J-V kreivės skenavimo kryptis: F – nuo J_{SC} iki V_{OC} , R – nuo V_{OC} iki J_{SC} .

Iš pagamintų saulės celių fotovoltinių charakteristikų matyti, kad karbazolo darinių rezultatai yra panašūs į spiro-OMeTAD saulės elementų duomenis. Didžiausiu efektyvumu pasižymi junginiai su propoksigrupe **2B** (20,06 %) ir su hidroksigrupe **7** (19,89 %), kai palyginamojo junginio spiro-OMeTAD efektyvumas siekia 20,25 %. Remiantis pateiktais tyrimų duomenimis galima teigti, kad susintetinti karbazolo dariniai **2B** ir **7** yra perspektyvios skylės transportuojančios medžiagos perovskitinių saulės celių konstravimui.

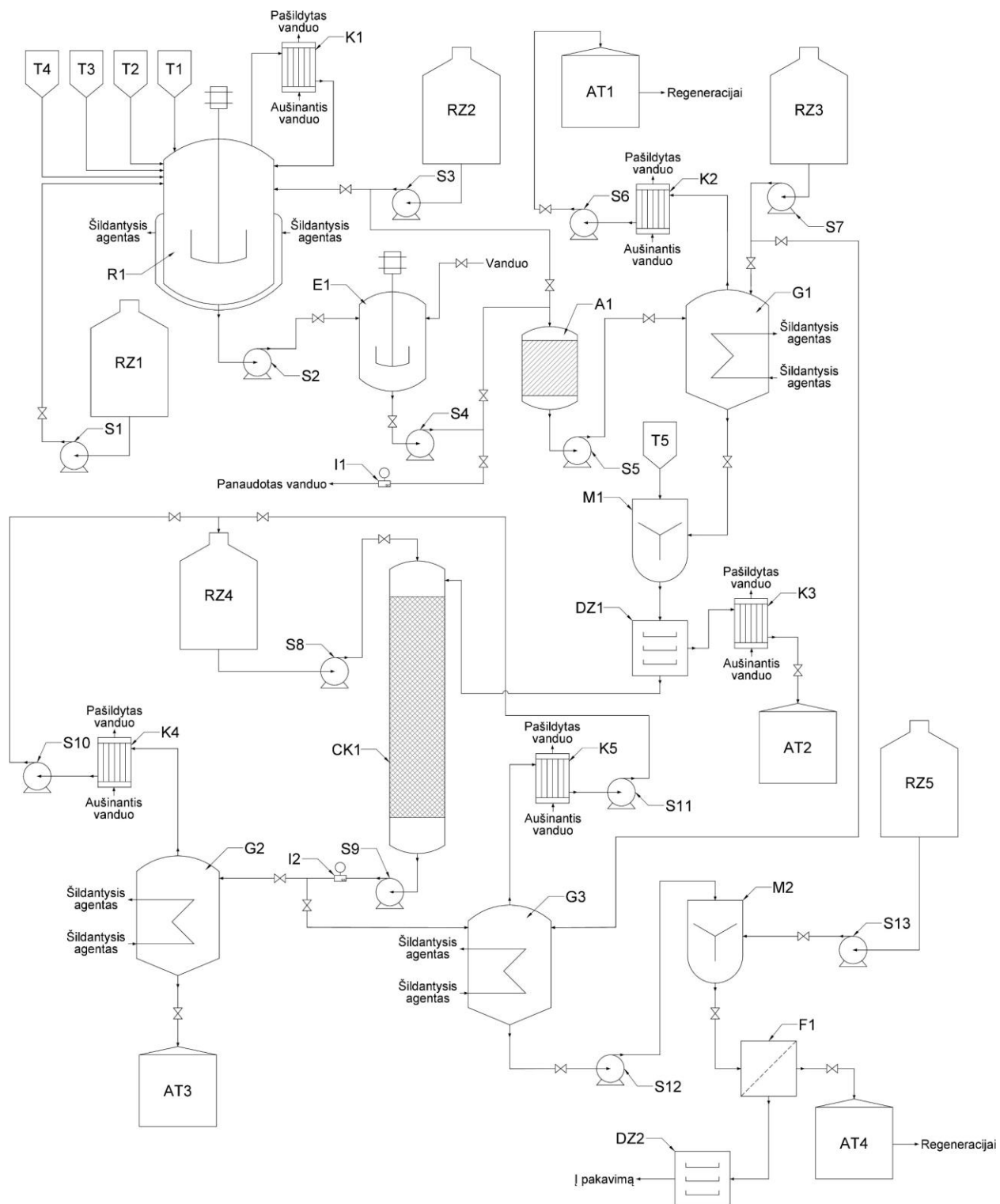
⁴Saulės elementų gamyba ir tyrimai atlikti Šveicarijoje, *École Polytechnique Fédérale de Lausanne* (J. Xia, Y Zhang, M. Nazeeruddin).

3. Inžinerinė dalis

Šio darbo tiriamojoje dalyje buvo aprašytos karbazolo darinių sintezės sąlygos, įvertintos tikslių produktų terminės, optinės ir elektrinės savybės bei sukonstruotų perovskitinių saulės celių duomenys. Geriausius rezultatus demonstravo saulės elementai su junginiais **2B** ir **7**. Kadangi galutinis produktas **7** pasižymi vienomis iš geriausių savybių saulės celių konstravimui, buvo nutarta jo tarpiniui junginiui **5** projektuoti galimą technologinę gamybos liniją.

3.1. Technologinė gamybos linija

Medžiagos **5** sintezė gali būti vykdoma periodinio veikimo reaktoriuje. Toliau aprašoma šio junginio gamybos technologinė schema (žr. **3.1 pav.**). Į periodinio veikimo reaktorių **R1** iš talpų **T1** ir **T2** atitinkamai dozuojami reagentai **3** ir **4**. Pradinės medžiagos ištirpinamos tetrahidrofurane, kuris yra tiekiamas iš rezervuaro **RZ1** išcentrinu siurbliu **S1**. Tada į reakcijos mišinį iš talpų **T3** ir **T4** dozuojamas kalio hidroksidas ir bevandenis natrio sulfatas. Reakcijos mišinys pradedamas šildyti temperatūra pakeliant iki 40 °C. Susidarę tirpiklio garai kondensuojami kondensatoriuje **K1** ir gražinami atgal į reaktorių. Įvykus reakcijai, siurbliu **S2** reakcijos mišinys tiekiamas į ekstraktorių **E1**. Tuo metu reaktorių praplaunamas iš rezervuaro **RZ2** tiekiamu etilacetatu. Ekstraktoriuje, panaudojant vandens ir etilacetato dvifazę sistemą, iš reakcijos mišinio išplaunami vandenyje tirpūs junginiai, vanduo siurbliu **S4** išleidžiamas į valymo įrenginius. Ekstrakcija kartojama, kol pH indikatorius **I1** užfiksuoja neutralią panaudoto vandens vertę. Tuomet organinių medžiagų tirpalas tiekiamas į adsorberį **A1**, kuriame sugerama likusi tirpale drėgmė. Tirpalui pratekėjus per adsorberį jis tiekiamas siurbliu **S5** į garintuvą **G1**. Siekiant išvengti produkto nuostolių adsorberis plaunamas etilacetatu, tiekiamu siurbliu **S3** iš rezervuaro **RZ2**. Garintuve esantį ekstraktą užvirinus iš jo pašalinami organiniai tirpikliai, jie sukondensuojami kondensatoriuje **K2**, iš kurio siurbliu **S6** nukreipiami į talpyklą **AT1**, kad vėliau būtų galima atlikti tirpiklių rektifikaciją. Likęs organinių junginių mišinys garintuve ištirpinamas acetone, tiekiamu iš rezervuaro **RZ3**. Ištirpintos organinės medžiagos nukreipiamos į maišyklę **M1** ir sumaišomos su silikageliu iš talpos **T5**. Ant silikagelio adsorbuotos organinės medžiagos išdžiovinamos džiovykloje **DZ1**, o susidarę tirpiklių garai sukondensuojami **K3** ir surenkami atliekų talpykloje **AT2**. Išdžiovintas silikagelis su produkto ir pašalinių junginių mišiniu perkeliamas į skysčių-kieta fazės adsorbcinės chromatografijos tipo chromatografinę koloną **CK1**. Produktas nuo pašalinių medžiagų atskiriamas eliuavimo būdu, kai eliuentu yra acetono ir n-heksano mišinys tūrio santykiu 13:37. Eliuentas siurbliu **S8** iš rezervuaro **RZ4** tiekiamas į kolonos viršų ir leidžiamas per koloną, išskirstant produktą ir pašalines medžiagas į frakcijas. Skirstymas į frakcijas remiasi detektoriaus **I2** duomenimis. Detektoriumi fiksuojant priemaišas jos nukreipiamos į **G2**. Jame eliuentas atskiriamas nuo priemaišų, tirpiklių garai sukondensuojami **K4** ir kondensatas **S10** gražinamas į **RZ4**. **I2** užfiksavus produktą, jis nukreipiamas į garintuvą **G3**. Čia, kaip ir **G2**, eliuentas išgarinamas, sukondensuojamas ir gražinamas į **RZ4**. Kai iš kolonos ištekančiame sraute nebėra produkto, eliuentas su pašaliniais junginiais nukreipiamas į **G2**, kur jis nudistiliuojamas, o likusios priemaišos nukreipiamos į atliekų talpyklą **AT3**. Sustabdomas eliuento tiekimas į chromatografijos koloną. Kai **G3** nudistiliuojamas eliuentas, garintuve esantis produktas ištirpinamas acetone sudarant 20 % tirpalą. Produkto tirpalas acetone **S12** tiekiamas į maišyklę **M2**, į kurią taip pat tiekiamas septynis su puse karto didesniu tūrio santykiu etanolio kiekis iš **RZ5**. **M2** sumaišius acetono tirpalą su etanoliumi susidaro produkto nuosėdos, tai yra junginys **5** išsodinamas. Susidariusios nuosėdos filtruojamos filtre **F1**. Filtratas surenkamas talpykloje **AT4**, o nufiltruotos junginio **5** nuosėdos išdžiovinamos džiovykloje **DZ2**.



3.1 pav. Tarpinio junginio 5 gamybos technologinė schema

3.2. Reakcijos medžiagų balansas

Apskaičiuojamas medžiagų balansas pagal tiriamojoje dalyje aprašytą junginio 5 išskyrimo metodiką. Reagentų kiekiai apskaičiuojami pagal jų santykius ir produkto išeigą. Numatoma, kad per metus bus pagaminta 350 kg junginio 5, kai darbo dienų skaičius per metus yra 250. Sintezė atliekama periodiniu būdu, tai yra gamyba trunka 2,5 paros per kurias atliekama medžiagos sintezė ir išgryninamas. Per vieną junginio 5 gamybos ciklą bus išskirti 3,5 kg produkto, medžiagų balansas

pateiktas **3.1 lentelėje**. Pagaminamos medžiagos **5** kiekis moliais, per vieną ciklą, apskaičiuojamas pagal (1) formulę:

$$n(\mathbf{5}) = \frac{3500}{M(\mathbf{5})}; \quad (1)$$

čia $n(\mathbf{5})$ – junginio **5** kiekis moliais, mol; $M(\mathbf{5})$ – junginio **5** molinė masė, g/mol.

$$n(\mathbf{2}) = \frac{3500}{1299,54} = 2,693 \text{ mol}. \quad (1)$$

Per vieną ciklą sunaudojamas junginio **3** kiekis moliais apskaičiuojamas pagal (2) formulę:

$$n(\mathbf{3}) = \frac{n(\mathbf{5})}{\eta}; \quad (2)$$

čia $n(\mathbf{3})$ – junginio **3** kiekis moliais, mol; η – reakcijos išeiga, vieneto dalimis.

$$n(\mathbf{3}) = \frac{2,693}{0,774} = 3,48 \text{ mol}. \quad (2)$$

Remiantis tiriamojoje dalyje aprašyta junginio **5** išskyrimo metodika apskaičiuojami likusių reagentų kiekiai. Reakcijai reikalingi **4** junginio, kalio hidroksido ir bevandenio natrio sulfato kiekiai moliais atitinkamai apskaičiuojami pagal (3), (4) ir (5) formules:

$$n(\mathbf{4}) = n(\mathbf{3}); \quad (3)$$

$$n(KOH) = 2 \cdot n(\mathbf{3}); \quad (4)$$

$$n(Na_4SO_4) = 0,4 \cdot n(\mathbf{3}); \quad (5)$$

čia $n(\mathbf{4})$ – junginio **4** kiekis moliais, mol; $n(KOH)$ – kalio hidroksido kiekis moliais, mol; $n(Na_4SO_4)$ – bevandenio natrio sulfato kiekis moliais, mol.

$$n(\mathbf{4}) = 3,48 \text{ mol}. \quad (3)$$

$$n(KOH) = 2 \cdot 3,48 = 6,959 \text{ mol}. \quad (4)$$

$$n(Na_4SO_4) = 0,4 \cdot 3,48 = 1,392 \text{ mol}. \quad (5)$$

Reakcijai atlikti reikalingų reagentų kiekiai iš molių į kilogramus atitinkamai perskaičiuojami pagal (6), (7), (8) ir (9) formules:

$$m(\mathbf{3}) = \frac{n(\mathbf{3}) \cdot M(\mathbf{3})}{1000}; \quad (6)$$

$$m(\mathbf{4}) = \frac{n(\mathbf{4}) \cdot M(\mathbf{4})}{1000}; \quad (7)$$

$$m(KOH) = \frac{n(KOH) \cdot M(KOH)}{1000}; \quad (8)$$

$$m(Na_4SO_4) = \frac{n(Na_4SO_4) \cdot M(Na_4SO_4)}{1000}; \quad (9)$$

čia $m(\mathbf{3})$ – junginio **3** kiekis kilogramais, kg; $M(\mathbf{3})$ – junginio **3** molinė masė, g/mol; $m(\mathbf{4})$ – junginio **4** kiekis kilogramais, kg; $M(\mathbf{4})$ – junginio **4** molinė masė, g/mol; $m(KOH)$ – kalio

hidroksido kiekis kilogramais, kg; $M(KOH)$ – kalio hidroksido molinė masė, g/mol; $m(Na_4SO_4)$ – bevandenio natrio sulfato kiekis kilogramais, kg; $M(Na_4SO_4)$ – bevandenio natrio sulfato molinė masė, g/mol.

$$m(\mathbf{3}) = \frac{3,48 \cdot 621,74}{1000} = 2,163 \text{ kg.} \quad (6)$$

$$m(\mathbf{4}) = \frac{3,48 \cdot 677,8}{1000} = 2,359 \text{ kg.} \quad (7)$$

$$m(KOH) = \frac{6,959 \cdot 56,11}{1000} = 0,39 \text{ kg.} \quad (8)$$

$$m(Na_4SO_4) = \frac{1,392 \cdot 142,04}{1000} = 0,198 \text{ kg.} \quad (9)$$

Vienam reakcijos ciklui sunaudojamas tetrahidrofurano kiekis apskaičiuojamas pagal (10) formulę:

$$V = (m(\mathbf{3}) + m(\mathbf{4})) \cdot 3,4; \quad (10)$$

čia V – tetrahidrofurano tūris, l .

$$V = (2,163 + 2,359) \cdot 3,4 = 15,4 \text{ l.} \quad (10)$$

3.1 lentelė. Vienam produkto **5** gamybos ciklui sunaudojamų reagentų kiekiai

Reagentas	Masė, kg	Tūris, l
Junginys 3	2,163	–
Junginys 4	2,359	–
Kalio hidroksidas	0,390	–
Bevandenis natrio sulfatas	0,198	–
Tetrahidrofuranas	–	15,4

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Organinių medžiagų sintezės metu susiduriama su įvairiais veiksniais, kurie gali pakenkti žmonių sveikatai. Profesinės rizikos veiksniais darbuotojo darbo aplinkoje gali būti netvarkinga darbo vieta, oro užterštumas, dujos, garai, aerozoliai, elektros srovė, pavojingos cheminės medžiagos, netvarkingi įrenginiai, neuždengtos judančios prietaisų dalys, įkaitę paviršiai, triukšmas, gaisro galimybė. Darbo patalpose, kuriose nuolat dirbama, turi būti užtikrintas pakankamas patalpų apšvietimas, kuris atitinka minimalius Lietuvos Respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos teisės aktuose keliamus reikalavimus. Taip pat turi būti užtikrinama, kad darbo vieta atitiks šiluminės aplinkos parametrus ir šiluminio komforto normas. Darbo vietos šiluminės aplinkos parametrai yra tokie: oro judėjimo greitis, oro temperatūra, oro santykinis drėgnumas ir šiluminio spinduliavimo intensyvumas. Dėl triukšmo keliamos rizikos žmonių sveikatai, darbdavys turi pasirūpinti, kad darbo vieta atitiks pagrindinius darbuotojų apsaugos nuo triukšmo keliamus reikalavimus. Siekiant išvengti nelaimingų atsitikimų darbo metu būtina naudoti asmenines apsaugos priemones. Dėvėti specialius apsauginius akinius ir drabužius, taip pat mūvėti apsaugines pirštines, kurios yra atsparios darbo metu naudojamų cheminių medžiagų poveikiui. Apsaugai nuo dulkių, dujų, garų, aerozolių reikia naudoti respiratorius. Darbuotojai privalo žinoti naudojamų cheminių junginių fizikines ir chemines savybes, jų pavojingumą gaisro ir sprogo atžvilgiu, šių medžiagų poveikį žmogaus organizmui ir aplinkai bei saugaus elgesio taisykles. Darbuotojas turi mokėti neutralizuoti ir nukenksminti išsiliejusias chemines medžiagas. Darbo priemonėmis, įrenginiais naudotis pagal gamintojo pateiktas naudojimo instrukcijas, o chemines medžiagas naudoti pagal saugos duomenų lapų reikalavimus.



4.1 pav. Pavojaus piktogramos pagal CLP reglamentą [44]











Tiriamąjį darbo metu naudotas žmogaus sveikatai ir aplinkai kenksmingos cheminės medžiagos yra klasifikuojamos ir ženklinamos pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008. Piktogramos suteikia pradinės informacijos apie naudojamų junginių keliamus pavojus žmogaus sveikatai ir aplinkai (žr. 4.1 pav.), o kartu nurodomos atsargumo ir pavojingumo frazės pateikia detalesnę informaciją apie cheminių medžiagų keliamą pavojų. Junginių saugos duomenų lapuose nurodoma kokių atsargumo priemonių reikia imtis dirbant su šiomis medžiagomis, pateikiama informacija apie toksiškumą, galimus pavojus, priešgaisrines priemones, pirmosios pagalbos priemones, sandėliavimo sąlygas ir t. t.. Eksperimentų metu naudotų medžiagų ženkinimas bei pavojingumo frazės pateikiamos 4.1 lentelėje. Darbo metu dėl nelaimingo atsitikimo gali tekti nukentėjusiam suteikti pirmąją pagalbą.

Bendruoju atveju jeigu buvo įkvėpta organinių medžiagų garų, nukentėjusį kaip galima greičiau išvesti į gryną orą. Jei nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą ir kreiptis į gydytoją, kad būtų suteikta būtina medicininė pagalba. Tuo atveju kai cheminė medžiaga patenka ant odos nusivilkti užterštus drabužius ir plauti dideliu kiekiu vandens bei muilu. Esant būtinybei kreiptis į gydytoją. Patekus į akis kruopščiai plauti gausiu vandens kiekiu mažiausiai 15 minučių ir kreiptis į gydytoją. Tuo atveju kai buvo praryta neskatinėti vėmimo, praskalauti burną vandeniu ir tučiuojau kreiptis į gydytoją. Kreipiantis į medicinos darbuotojus, jiems reikia parodyti medžiagos kuria buvo apsinuodyta saugos duomenų lapą. Gaisro atveju, daugelio organinių medžiagų gesinimui reikia naudoti sausus miltelius, smėlį arba anglies dioksidą, nenaudoti vandens srovės, nes yra galimybė pasklisti gaisrui. Gaisro metu gali išsiskirti nuodingos dujos, todėl būtina naudoti autonominius kvėpavimo aparatus. Tuo atveju kai yra neatidarytos organinių medžiagų pakuotės, jų atvėsinimui naudoti vandens purslus.




4.1 lentelė. Tiriamojo darbo metu naudotų junginių pavojingumo frazės ir piktogramos

Medžiagos pavadinimas	Piktograma	Pavojingumo frazės
1,3-benzenditiolis		Mirtina prarijus, susilietus su oda arba įkvėpus. Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali dirginti kvėpavimo takus. Įtariama, kad kenkia vaisingumui arba negimusiam vaikui. Kenkia organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba dažnai prarijus. Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.
1,4-benzenditiolis	–	Medžiaga pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 neklasifikuojama kaip pavojinga.
1,4-dioksanas		Labai degūs skystis ir garai. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali dirginti kvėpavimo takus. Įtariama, kad sukelia vėžį.
1-bromopropanas		Labai degūs skystis ir garai. Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali pakenkti vaisingumui. Gali pakenkti negimusiam kūdikiui. Gali pakenkti organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai. Gali dirginti kvėpavimo takus. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.
3,6-dibromkarbazolas		Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali dirginti kvėpavimo takus.
Acetonas		Labai degūs skystis ir garai. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.
Benzilbromidas		Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali dirginti kvėpavimo takus.

4.1 lentelė. Tiriamojo darbo metu naudotų junginių pavojingumo frazės ir piktogramos (tęsinys)

Medžiagos pavadinimas	Piktograma	Pavojingumo frazės
Bevandenis natrio sulfatas	–	Medžiaga pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 neklasifikuojama kaip pavojinga.
Bis(4-metoksifenil) aminas		Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali dirginti kvėpavimo takus. Įtariama, kad sukelia vėžį.
Dimetilsulfoksidas	–	Medžiaga pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 neklasifikuojama kaip pavojinga.
Epichlorhidrinas		Degūs skystis ir garai. Toksiška prarijus, susilietus su oda arba įkvėpus. Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis. Gali sukelti alerginę odos reakciją. Gali sukelti vėžį.
Etanolis		Labai degūs skystis ir garai. Sukelia smarkų akių dirginimą.
Etilacetatas		Labai degūs skystis ir garai. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą
Kalio hidroksidas		Gali ėsdinti metalus. Kenksminga prarijus. Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.
Kalio tretbutoksidas		Degi kietoji medžiaga. Kontaktuojami su vandeniu išskiria degias dujas, kurios gali savaime užsidegti. Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.
Natrio tretbutoksidas		Degi kietoji medžiaga. Savaime kaistančios, gali užsidegti. Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.
n-Heksanas		Labai degūs skystis ir garai. Prarijus ir patekus į kvėpavimo takus, gali sukelti mirtį. Dirgina odą. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą. Įtariama, kad gali pakenkti vaisingumui. Gali pakenkti organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai. Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.
Paladžio (II) acetatas		Smarkiai pažeidžia akis.
Tetrabutilamonio bromidas		Kenksminga prarijus. Sukelia smarkų akių dirginimą. Kenksminga vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.

4.1 lentelė. Tiriamojo darbo metu naudotų junginių pavojingumo frazės ir piktogramos (tęsinys)

Medžiagos pavadinimas	Piktograma	Pavojingumo frazės
Tetrahidrofuranas		<p>Labai degūs skystis ir garai. Kenksminga prarijus. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali dirginti kvėpavimo takus. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą. Įtariama, kad sukelia vėžį.</p>
Toluenas		<p>Labai degūs skystis ir garai. Prarijus ir patekus į kvėpavimo takus, gali sukelti mirtį. Dirgina odą. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą. Įtariama, kad kenkia vaisingumui arba negimusiam vaikui. Gali pakenkti organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai. Kenksminga vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.</p>
Trietilaminas		<p>Labai degūs skystis ir garai. Kenksminga prarijus. Toksiška susilietus su oda arba įkvėpus. Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis. Gali dirginti kvėpavimo takus.</p>
Tritretbutilfosfonio tetrafluoroborato	<p style="text-align: center;">—</p>	<p>Medžiaga pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 neklasifikuojama kaip pavojinga.</p>

Išvados

1. Nustatyta, kad pakopinės sintezės būdas yra tinkamas karbazolilo chromoforus turinčių organinių puslaidininkių **5**, **7**, **9–12** gavimui. Tiriamojo darbo metu išskirtų tarpinių ir galutinių junginių struktūra patvirtinta BMR ir IR spektroskopijos bei elementinės analizės duomenimis.
2. Atlikus naujų medžiagų **5**, **7**, **9–12** fizikinių savybių tyrimus nustatyta:
 - visi susintetinti galutiniai produktai turi stabilias amorfines būsenas ir yra molekuliniai stiklai. Medžiagų DSK analizės duomenys parodo, kad karbazolo dariniai su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėmis **4B**, **11** ir **12** pasižymi žemesne stiklėjimo temperatūra ($T_{st.} = 112–128$ °C) negu molekulės, kuriose karbazolilo chromoforai yra sujungti per alifatinės grandinės **2B**, **3B**, **5**, **7**, **9** ir **10** ($T_{st.} = 120–131$ °C). Molekulių stiklų terminio stabilumo tyrimo rezultatai pademonstravo, kad susintetinti junginiai yra termiškai patvarūs esant santykinai aukštai temperatūrai ($T_d = 356–410$ °C), kas yra svarbu saulės celių konstravime;
 - įvertinus UV-RŠ spektrus matyti, kad karbazolilo chromoforų skaičius molekulėje esminės įtakos π -elektronų konjuguotosios sistemos dydžiui neturi. Molekulių su alifatinėmis grandinėmis **1B–3B**, **5**, **7**, **9** ir **10** Stokso poslinkis (152–165 nm) yra du kartus didesnis negu junginių su alifatinėmis-aromatinėmis grandinėmis **4B**, **11** ir **12** (77–80 nm), todėl galima daryti prielaidą, kad karbazolo dariniai su alifatinėmis grandinėmis bus labiau tinkami kaip organiniai puslaidininkiai saulės celių konstravimui;
 - iš dreifinio judrio matavimų rezultatų nustatyta, kad susintetintos molekulės **2B–4B**, **5**, **7**, **9–12** pasižymi skylių pernaša. Molekulių su hidroksigrupėmis **5**, **7**, **9** dreifinio judrio verčių reikšmės ($4,0 \cdot 10^{-6}–3,9 \cdot 10^{-4}$ cm²/V·s) didesnės negu jų analogų su propoksigrupėmis **2B**, **3B** ir **10** ($1,2 \cdot 10^{-6}–3,9 \cdot 10^{-4}$ cm²/V·s), o karbazolilo chromoforų skaičius ar karbazolilo chromoforus sujungiančios alifatinės ir alifatinės-aromatinės grandinės reikšmingos įtakos tam neturi. Skylių transportinių medžiagų **1B–4B**, **5**, **7**, **9–12** jonizacijos potencialo duomenys ($I_p = 4,92–5,26$ eV) patvirtina, kad nauji junginiai gali būti panaudoti perovskitinių saulės elementų konstravimui.
3. Iš perovskitinių saulės celių, gautų naudojant karbazolo darinius su alifatinėmis grandinėmis, fotovoltinių charakteristikų duomenų matyti, kad junginių rezultatai prilygsta etalonu laikomo spiro-OMeTAD duomenims. Organinio puslaidininkio su propoksigrupe **2B** efektyvumas siekia 20,06 %, junginio su hidroksigrupe **7** – 19,89 %, kai spiro-OMeTAD – 20,25 %.
4. Atlikus karbazolo darinių su alifatinėmis grandinėmis perovskitinių saulės celių tyrimus nustatyta, kad vienus iš geriausių rezultatų pademonstravo produktas **7**, todėl šio organinio puslaidininkio tarpiniui junginiui **5** remiantis tiriamosios dalies metodika, buvo suprojektuota galima technologinė gamybos linija ir sudarytas medžiagų balansas.

Literatūros sąrašas

1. Global primary energy consumption by source [žiūrėta 2021-02-09]. Prieiga per: <https://ourworldindata.org/grapher/global-energy-substitution>
2. Almosni, S., et al. Material challenges for solar cells in the twenty-first century: directions in emerging technologies. *Science and Technology of Advanced Materials* [interaktyvus]. Taylor & Francis Group, 2018, vol. 19, 336–369 [žiūrėta 2020-12-08]. doi: 10.1080/14686996.2018.1433439
3. Płaczek-Popko, E. Top PV market solar cells 2016. *Opto-Electronics Review* [interaktyvus]. Elsevier, 2017, vol. 25(2), 55–64 [žiūrėta 2021-02-26]. doi: 10.1016/j.opelre.2017.03.002
4. Ramanujam, J., et al. Flexible CIGS, CdTe and a-Si:H based thin film solar cells: A review. *Progress in Materials Science* [interaktyvus]. Elsevier, 2020, vol. 110, 100619 [žiūrėta 2020-12-09]. doi: 10.1016/j.pmatsci.2019.100619
5. Geisz, J. F., et al. Six-junction III–V solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 Suns concentration. *Nature Energy* [interaktyvus]. Nature Publishing Group, 2020, vol. 5(4), 326–335 [žiūrėta 2021-02-11]. doi: 10.1038/s41560-020-0598-5
6. Louwen, A., et al. Re-assessment of net energy production and greenhouse gas emissions avoidance after 40 years of photovoltaics development. *Nature Communications* [interaktyvus]. Nature Publishing Group, 2016, vol. 7(1), 13728 [žiūrėta 2021-02-09]. doi: 10.1038/ncomms13728
7. Silica [žiūrėta 2021-02-14]. Prieiga per: <https://www.ima-europe.eu/about-industrial-minerals/industrial-minerals-ima-europe/silica>
8. Gibson, Elizabeth A.. *Solar Energy Capture Materials* [interaktyvus]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2019 [žiūrėta 2021-02-14]. ISBN: 9781788011075. Prieiga per: <http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781788013512>
9. Wong, J. H., et al. Review of life cycle analyses and embodied energy requirements of single-crystalline and multi-crystalline silicon photovoltaic systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. Elsevier, 2016, vol. 58, 608–618 [žiūrėta 2020-12-09]. doi: 10.1016/j.rser.2015.12.241
10. Ludin, N. A., et al. Prospects of life cycle assessment of renewable energy from solar photovoltaic technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. Elsevier, 2018, vol. 96, 11–28 [žiūrėta 2020-12-08]. doi: 10.1016/j.rser.2018.07.048
11. Best Research-Cell Efficiency Chart [žiūrėta 2021-01-09]. Prieiga per: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
12. Zhao X., et al. Organic hole-transporting materials for efficient perovskite solar cells. *Materials Today Energy* [interaktyvus]. Elsevier, 2018, vol. 7, 208–220 [žiūrėta 2021-01-24]. doi: 10.1016/j.mtener.2017.09.011
13. Olaleru, S. A., et al. Perovskite solar cells: The new epoch in photovoltaics. *Solar Energy* [interaktyvus]. Elsevier, 2020, vol. 196, 295–309 [žiūrėta 2020-12-09]. doi: 10.1016/j.solener.2019.12.025
14. Lee, S., et al. Historical Analysis of High-Efficiency, Large-Area Solar Cells: Toward Upscaling of Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials* [interaktyvus]. Wiley-VCH, 2020, vol. 32(51), 2002202 [žiūrėta 2020-12-09]. doi: 10.1002/adma.202002202

15. Hamed, M. S. G., et al. Mixed Halide Perovskite Solar Cells: Progress and Challenges. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* [interaktyvus]. Taylor and Francis Group, 2019, vol. 45(2), 85–112 [žiūrėta 2021-02-12]. doi: 10.1080/10408436.2018.1549976
16. Rong, Y., et al. Challenges for commercializing perovskite solar cells. *Science* [interaktyvus]. American Association for the Advancement of Science, 2018, vol. 361(6408), eaat8235 [žiūrėta 2021-02-19]. doi: 10.1126/science.aat8235
17. Torabi, N., et al. Progress and challenges in perovskite photovoltaics from single- to multi-junction cells. *Materials Today Energy* [interaktyvus]. Elsevier, 2019, vol. 12, 70–94 [žiūrėta 2021-01-11]. doi: 10.1016/j.mtener.2018.12.009
18. Li, H., et al. Perovskite Tandem Solar Cells: From Fundamentals to Commercial Deployment. *Chemical Reviews* [interaktyvus]. American Chemical Society, 2020, vol. 120(18), 9835–9950 [žiūrėta 2021-01-11]. doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00780
19. Kour, R., et al. Potential Substitutes for Replacement of Lead in Perovskite Solar Cells: A Review. *Global Challenges* [interaktyvus]. Wiley-VCH, 2019, vol. 3(11), 1900050 [žiūrėta 2020-12-08]. doi: 10.1002/gch2.201900050
20. Green, M., et al. Solar cell efficiency tables (version 57). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* [interaktyvus]. John Wiley and Sons Ltd, 2021, vol. 29(1), 3–15 [žiūrėta 2020-12-09]. doi: 10.1002/pip.3371
21. Qiu, L., et al. Advances and challenges to the commercialization of organic–inorganic halide perovskite solar cell technology. *Materials Today Energy* [interaktyvus]. Elsevier, 2018, vol. 7, 169–189 [žiūrėta 2020-12-08]. doi: 10.1016/j.mtener.2017.09.008
22. Rong, Y. et al. Toward Industrial-Scale Production of Perovskite Solar Cells: Screen Printing, Slot-Die Coating, and Emerging Techniques. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [interaktyvus]. American Chemical Society, 2018, vol. 9(10), 2707–2713 [žiūrėta 2021-01-11]. doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b00912
23. Liu, F. et al. Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *Asian Journal of Organic Chemistry* [interaktyvus]. Wiley-VCH, 2018, vol. 7(11), 2182–2200 [žiūrėta 2021-01-12]. doi: 10.1002/ajoc.201800398
24. Vivo, P., et al. Hole-Transporting Materials for Printable Perovskite Solar Cells. *Materials* [interaktyvus]. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2017, vol. 10(9), 1087 [žiūrėta 2021-02-12]. doi: 10.3390/ma10091087
25. Myers, J. D., et al. Organic Semiconductors and their Applications in Photovoltaic Devices. *Polymer Reviews* [interaktyvus]. Taylor and Francis Group, 2012, t. 52(1), 1–37 [žiūrėta 2021-02-09]. doi: 10.1080/15583724.2011.644368
26. Pitchaiya, S., et al. A review on the classification of organic/inorganic/carbonaceous hole transporting materials for perovskite solar cell application. *Arabian Journal of Chemistry* [interaktyvus]. Elsevier, 2020, vol. 13(1), 2526–2557 [žiūrėta 2020-12-08]. doi: 10.1016/j.arabjc.2018.06.006
27. Berton, N., et al. DMPA-containing carbazole-based hole transporting materials for perovskite solar cells: Recent advances and perspectives. *Synthetic Metals* [interaktyvus]. Elsevier, 2019, vol. 252, 91–106 [žiūrėta 2021-01-29]. doi: 10.1016/j.synthmet.2019.04.004
28. Lee, D. Y., et al. Carbazole-Based Spiro[fluorene-9,9'-xanthene] as an Efficient Hole-Transporting Material for Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials and Interfaces*

- [interaktyvus]. American Chemical Society, 2020, vol. 12(25), 28246–28252 [žiūrėta 2021-01-29]. doi: 10.1021/acsami.0c06318
29. Al-Zohbi, F., et al. Simple carbazole-based hole transporting materials with fused benzene ring substituents for efficient perovskite solar cells. *New Journal of Chemistry* [interaktyvus]. Royal Society of Chemistry, 2019, vol. 43(31), 12211–12214 [žiūrėta 2021-01-30]. doi: 10.1039/C9NJ03089A
 30. Li, M., et al. Low-Cost Carbazole-Based Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells: Influence of S,N-Heterocycle. *The Journal of Physical Chemistry C* [interaktyvus]. American Chemical Society, 2018, vol. 122(42), 24014–24024 [žiūrėta 2021-02-16]. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b09482
 31. Li, X., et al. A low-cost asymmetric carbazole-based hole-transporting material for efficient perovskite solar cells. *New Journal of Chemistry* [interaktyvus]. Royal Society of Chemistry, 2021, vol. 45(2), 735–741 [žiūrėta 2021-01-30]. doi: 10.1039/D0NJ02943B
 32. Chen, Z., et al. Low-Cost Carbazole-Based Hole-Transport Material for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem* [interaktyvus]. Wiley-VCH, 2017, vol. 10(15), 3111–3117 [žiūrėta 2021-01-30]. doi: 10.1002/cssc.201700678
 33. Yin, C., et al. Low-Cost *N,N'*-Bicarbazole-Based Dopant-Free Hole-Transporting Materials for Large-Area Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* [interaktyvus]. Wiley-VCH, 2018, vol. 8(21), 1800538 [žiūrėta 2021-01-31]. doi: 10.1002/aenm.201800538
 34. Gao, W. J., et al. Simple hole-transporting materials containing twin-carbazole moiety and unconjugated flexible linker for efficient and stable perovskite solar cells. *Chemical Engineering Journal* [interaktyvus]. Elsevier, 2021, vol. 405, 126434 [žiūrėta 2021-01-31]. doi: 10.1016/j.cej.2020.126434
 35. Yu, W., et al. Simple Is Best: A p-Phenylene Bridging Methoxydiphenylamine-Substituted Carbazole Hole Transporter for High-Performance Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials and Interfaces* [interaktyvus]. American Chemical Society, 2019, vol. 11(33), 30065–30071 [žiūrėta 2021-01-31]. doi: 10.1021/acsami.9b06933
 36. Huang, P., et al. Pyridine Bridging Diphenylamine-Carbazole with Linking Topology as Rational Hole Transporter for Perovskite Solar Cells Fabrication. *ACS Applied Materials and Interfaces* [interaktyvus]. American Chemical Society, 2020, vol. 12(20), 22881–22890 [žiūrėta 2021-01-31]. doi: 10.1021/acsami.0c03584
 37. Yang, Y., et al. Bipyrimidine core structure-based hole transport materials for efficient perovskite solar cells. *Sustainable Energy and Fuels* [interaktyvus]. Royal Society of Chemistry, 2020, vol. 4 (10), 5271–5276 [žiūrėta 2021-01-31]. doi: 10.1039/D0SE01062F
 38. Wu, F., et al. Fluorine-substituted benzothiadiazole-based hole transport materials for highly efficient planar perovskite solar cells with a FF exceeding 80%. *Chemical Communications* [interaktyvus]. Royal Society of Chemistry, 2017, vol. 53(62), 8719–8722, [žiūrėta 2021-01-24]. doi: 10.1039/C7CC04606E
 39. Ji, Y., et al. Core Structure Engineering in Hole-Transport Materials to Achieve Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem* [interaktyvus]. Wiley-VCH, 2019, vol. 12(7), 1374–1380 [žiūrėta 2021-01-31]. doi: 10.1002/cssc.201803025
 40. Hua, Y., et al. Bis[di(4-methoxyphenyl)amino]carbazole-capped indacenodithiophenes as hole transport materials for highly efficient perovskite solar cells: The pronounced positioning effect of a donor group on the cell performance. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus].

- Royal Society of Chemistry, 2019, vol. 7(17), 10200–10205, [žiūrėta 2021-02-24]. doi: 10.1039/C9TA01731C
41. Magomedov, A., et al. Diphenylamine-Substituted Carbazole-Based Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells: Influence of Isomeric Derivatives. *Advanced Functional Materials* [interaktyvus]. Wiley-VCH, 2018, vol. 28(9), 1704351 [žiūrėta 2021-02-01]. doi: 10.1002/adfm.201704351
 42. Petrokaitė, Sandra. Šakotos struktūros organinio puslaidininkio saulės elementams sintezė ir savybės: baigiamasis bakalauro darbas, Kaunas, Kauno Technologijos Universitetas, 2018.
 43. Luižys, Povilas. Karbazolo dariniai saulės elementams: baigiamasis bakalauro darbas, Kaunas, Kauno Technologijos Universitetas, 2019.
 44. Pavojaus piktogramos pagal CLP reglamentą [žiūrėta 2021-01-15]. Prieiga per: <https://oras.gamta.lt/cms/index?rubricId=59873da9-fc6e-47ec-9ba5-f6f59d760363>

Mokslinė veikla

Publikacijos konferencijų pranešimų medžiagoje:

1. Luižys, P., Daškevičienė, M., Jankauskas, V., Kamarauskas E.. Synthesis and characteristics of organic semiconductors with one, two, three and four carbazolyl chromophores. Functional materials and nanotechnologies 2020: abstract book, November 23-26, virtual Vilnius, Lithuania, p. 81.
2. Luižys, P., Daškevičienė, M.. Naujo keturis karbazolilchromoforus su difenilamino fragmentais turinčio organinio puslaidininkio perovskitiniams saulės elementams sintezė ir savybės. Studentų moksliniai tyrimai 2019/2020: konferencijos pranešimų santraukos, Lietuvos mokslo taryba, Vilnius, 2020. ISSN 2669-2074, p. 128-130.
3. Luižys, P., Daškevičienė, M., Jankauskas, V., Kamarauskas E.. Synthesis and characteristics of new organic semiconductors with n-carbazolyl-based chromophores. Open readings 2020: 63rd international conference for students of physics and natural sciences, March 17-20, Vilnius, Lithuania: abstract book. Vilnius University, 2020, P1-31. ISBN 9786090703779, p. 135.
4. Luižys, P., Daškevičienė, M., Rakštys, K., Jankauskas, V., Kamarauskas E.. Synthesis and characteristics of organic semiconductors with N-carbazolyl-based chromophores. Open readings 2021: 64th international conference for students of physics and natural sciences, March 16-19, Vilnius, Lithuania: abstract book. Vilnius University, 2021, P6-15. ISBN 9786090705902, p. 383.
5. Luižys, P., Daškevičienė, M., Jankauskas, V., Kamarauskas E.. Naujų organinių puslaidininkių su karbazolilo chromoforais sintezė ir savybės. Chemija ir cheminė technologija 2021: studentų mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga, 2021 m. gegužės 14 d., Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas. eISSN 2538-7332, p. 171.

Pranešimai konferencijose:

1. Pranešimo pavadinimas: „Naujo keturis karbazolilchromoforus su difenilamino fragmentais turinčio organinio puslaidininkio perovskitiniams saulės elementams sintezė ir savybės“. Pranešimo rūšis: žodinis, su bendraautoriais. Bendraautoriai: P. Luižys (pranešėjas), M. Daškevičienė. Konferencijos tipas: nacionalinė. Konferencijos pavadinimas: „Studentų moksliniai tyrimai 2019/2020“. Konferencijos data: 2020 m. rugsėjo 29 d.. Konferencijos vieta: Vilnius.
2. Pranešimo pavadinimas: „Synthesis and characteristics of organic semiconductors with one, two, three and four carbazolyl chromophores“. Pranešimo rūšis: standinis, su bendraautoriais. Bendraautoriai: P. Luižys (pranešėjas), M. Daškevičienė, V. Jankauskas, E. Kamarauskas. Konferencijos tipas: tarptautinė. Konferencijos pavadinimas: „Functional materials and nanotechnologies 2020“. Konferencijos data: 2020 m. lapkričio 23-26 d.. Konferencijos vieta: virtualiai, „Zoom“ platformoje.
3. Pranešimo pavadinimas: „Synthesis and characteristics of organic semiconductors with N-carbazolyl-based chromophores“. Pranešimo rūšis: standinis, su bendraautoriais. Bendraautoriai: P. Luižys (pranešėjas), M. Daškevičienė, K. Rakštys, V. Jankauskas, E. Kamarauskas. Konferencijos tipas: tarptautinė. Konferencijos pavadinimas: „Open readings 2021: 64th international conference for students of physics and natural sciences“. Konferencijos data: 2021 m. kovo 16-19 d.. Konferencijos vieta: virtualiai, „Zoom“ platformoje.
4. Pranešimo pavadinimas: „Naujų organinių puslaidininkių su karbazolilo chromoforais sintezė ir savybės“. Pranešimo rūšis: žodinis, su bendraautoriais. Bendraautoriai: P. Luižys (pranešėjas), M. Daškevičienė, V. Jankauskas, E. Kamarauskas. Konferencijos tipas: nacionalinė. Konferencijos

pavadinimas: „Chemija ir cheminė technologija 2021“. Konferencijos data: 2021 m. gegužės 14 d..
Konferencijos vieta: virtualiai, „Zoom“ platformoje.

Projektai:

1. 2019-2020 m. Europos Sąjungos fondų lėšomis finansuojamos priemonės „Mokslininkų, kitų tyrėjų, studentų mokslinės kompetencijos ugdymas per praktinę mokslinę veiklą“ poveiklės „Studentų gebėjimų ugdymas vykdant tyrimus semestrų metu“ projekto „Naujo keturis karbazolilchromoforus su difenilamino fragmentais turinčio organinio puslaidininkio perovskitiniams saulės elementams sintezė ir savybės“, Nr. 09.3.3-LMT-K-712-16-0041 vykdytojas.
2. 2019-2022 m. LMT finansuojamo grupių projekto „Savitvarkiai krūvius transportuojantys monosluoksniai efektyviems perovskitiniams saulės elementams (SAM)“, Nr. S-MIP-19-5/SV3-1079 vykdytojas.
3. 2020-2023 m. Europos Sąjungos struktūrinių fondų lėšomis bendrai finansuojamo projekto „Funkcinės molekulės naujos kartos saulės elementams: nuo sintezės link komercializavimo“, Nr. 01.2.2-CPVA-K-703-03-0012 vykdytojas.