



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 115948

(13) C2

(51) МПК

B01J 27/135 (2006.01)

B01J 23/835 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

B01J 37/04 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(21)** Номер заявки: **а 2016 11336****(22)** Дата подання заявки: **09.11.2016****(24)** Дата, з якої є чинними права на винахід: **10.01.2018****(41)** Публікація відомостей про заявку: **10.08.2017, Бюл.№ 15****(46)** Публікація відомостей про видачу патенту: **10.01.2018, Бюл.№ 1****(72)** Винахідник(и):**Посудієвський Олег Юлійович (UA),
Конощук Наталія Володимирівна (UA),
Кошечко В'ячеслав Григорович (UA),
Походенко Віталій Дмитрович (UA)****(73)** Власник(и):**ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. Л.В.
ПИСАРЖЕВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,
просп. Науки, 31, м. Київ, 03028 (UA)****(56)** Перелік документів, взятих до уваги експертизою:

SI 21556 A, 28.02.2005

EP 1122291 A2, 08.08.2001

US 5882548 A, 16.03.1999

JP S621143825 A, 27.06.1987

CN 105470391 A, 06.04.2016

Mechanosynthesis of the hybrid perovskite
CH₃NH₃PbI₃: characterization and the

corresponding solar cell efficiency /

Prochowicz D., Franckevicius M., Cieslak A.

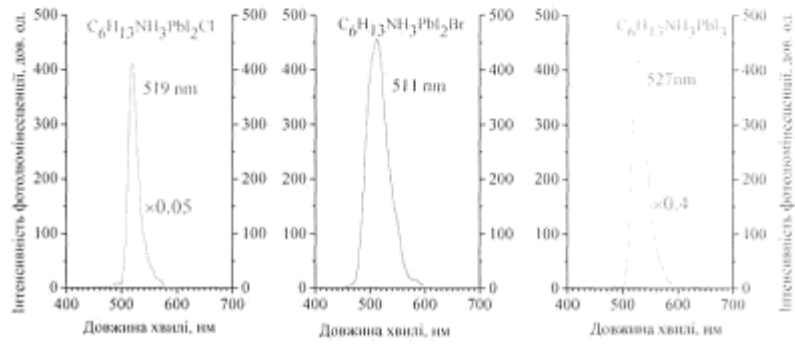
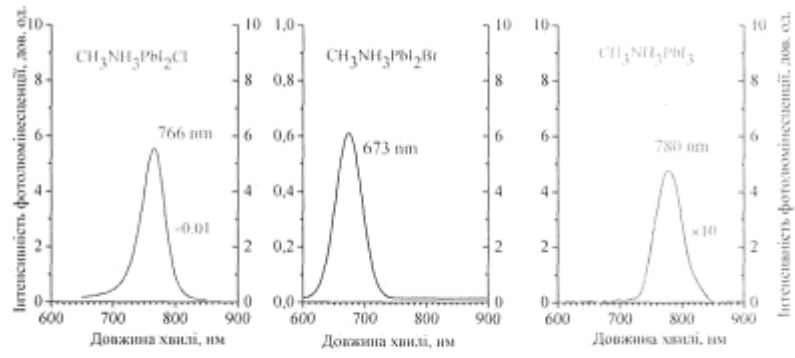
M. et al. // J. Mater. Chem. A. – 2015. – Vol. 3.

– P. 20772-20777

(54) ГІБРИДНІ ПЕРОВСЬКІТИ ТА МЕХАНОХІМІЧНИЙ СПОСІБ ЇХ ОДЕРЖАННЯ**(57)** Реферат:

Винахід належить до гібридних органо-неорганічних перовськітів, що складаються з органічних катіонів (наприклад, типу RNH_3^+ , де R = вуглеводнева функціональна група, зокрема C_nH_{2n+1}) та неорганічних аніонів типу MX_3^- (де M = Pb, Sn, Ge; X = Cl, Br, I). Спосіб включає механохімічну обробку сухої еквімолярної суміші галогеніду органічного аміну, зокрема метиламіну, гексиламіну, з галогенідом металу, зокрема свинцю, германію, олова, у кульовому млині при кімнатній температурі. Фотолюмінесцентні гібридні перовськіти можуть бути одержані механохімічним способом за короткий проміжок часу, без застосування високих температур, вакуумної техніки, розчинників, зокрема агресивних кислот та органічних розчинників.

UA 115948 C2



Винахід належить до гібридних органо-неорганічних перовськітів, що складаються з органічних катіонів (наприклад, типу RNH_3^+ , де R = вуглеводнева функціональна група, зокрема C_nH_{2n+1}) та неорганічних аніонів типу MX_3^- (де M = Pb, Sn, Ge; X = Cl, Br, I), які можуть мати широке застосування як матеріали функціональних шарів в оптоелектронних пристроях нового покоління, таких як фотовольтаїчні комірки, світловипромінювальні діоди, фотоперетворювачі тощо, завдяки своїм електронним, оптичним та транспортним властивостям.

Відомі способи одержання гібридних перовськітів шляхом взаємодії органічних амінів з галогенідами свинцю в розчинах [Z. Chen, H. Li, Y. Tang, X. Huang, D. Ho, C.-S. Lee. Shape-controlled synthesis of organolead halide perovskite nanocrystals and their tunable optical absorption. *Materials Research Express* 1 (2014) 015034; P. F. Ndione, Z. Li, K. Zhu. Effects of Alloying on Optical Properties of Organic-Inorganic Lead Halide Perovskite Thin Films. *Journal of Materials Chemistry C* 4 (2016) 7775-7782]. Проте, вказані способи потребують використання органічних розчинників, підвищених температур або тривалого часу реакції, що робить їх досить затратними. Крім того, існує проблема відсутності прийнятних розчинників, які б розчиняли обидва вихідних компоненти [G. E. Eperon, V. M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely, H. J. Snaith. Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials* 24 (2014) 151-157].

Відомі також способи одержання гібридних перовськітів шляхом взаємодії між парами органічної компоненти та плівкою галогеніду свинцю, осадженою на тверду підкладку, або його парами [Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H.-S. Duan, H.-H. Wang, Y. Liu, G. Li, Y. Yang. Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor assisted solution process. *Journal of American Chemical Society* 136 (2014) 622-625]. Проте, такий спосіб також потребує використання підвищених температур, високого вакууму, що позначається на його високій вартості.

Відомі також способи одержання гібридних перовськітів шляхом твердотільної реакції між органічними амінами та галогенідами свинцю в вакуумі або в атмосфері азоту [C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorganic Chemistry* 52 (2013) 9019-9038]. Проте, вказані твердотільні способи потребують використання високих температур та тривалого часу реакції.

Передумовою створення винаходу стала необхідність розробки більш ефективного та екологічно сприйнятливого способу одержання гібридних перовськітів, який не потребував б використання високих температур, шкідливих хімічних реагентів та розчинників.

Задача вирішується способом одержання гібридних перовськітів, який складається з механохімічної обробки сухої еквімолярної суміші галогеніду органічного аміну, зокрема метиламіну, гексиламіну тощо, з галогенідом металу, зокрема свинцю, германію, олова, у кульовому млині при кімнатній температурі при швидкості обертання 200-400 об./хв протягом 1-5 годин.

Внаслідок шаруватої структури галогеніду металу, зокрема галогеніду свинцю, зв'язок між шарами якого забезпечують лише сили Ван дер Ваальса, проведення розмелу вказаної суміші призводить до інтеркаляції органічних катіонів в неорганічну матрицю під дією механічних напруг зсуву.

Нижче представлено опис конкретних прикладів технічної реалізації заявленого нами способу. Механохімічну обробку здійснювали за допомогою кульового планетарного млина Pulverizette 6 (Fritsch, Німеччина) з нітридкремнієвим стаканом для розмелу об'ємом 0,08 л, що містив 30 кульок діаметром 10 мм. Співвідношення між масою кульок та завантаженням складало 20:1. Дифрактограми одержаних гібридних перовськітів реєстрували за допомогою дифрактометру D8 ADVANCE (Bruker) з використанням фільтрованого випромінювання CuK_{α} . Спектри фотолюмінесценції гібридних перовськітів у видимій області спектру були отримані за допомогою спектрометру LS55 (Perkin Elmer) при кімнатній температурі. Спектри фотолюмінесценції гібридних перовськітів в близькій 14 області реєстрували, використовуючи комп'ютеризовану установку на основі монохроматора МДР-2 (ЛОМО), решітки з 600 штрих/мм, яка перекриває спектр 400-1250 нм, охолоджуваного фотоелектронного підсилювача ФЭУ-79 та синього (405 нм) лазера (DANGLER).

Приклад 1

Гібридний перовськіт $CH_3NH_3PbI_3$ одержували шляхом механохімічної обробки сухої еквімолярної суміші йодиду свинцю та йодиду метиламіну при швидкості обертання млина 300 об./хв протягом 3 годин. Продукт, гібридний перовськіт $CH_3NH_3PbI_3$, відокремлювали шляхом сухого просіювання.

Приклад 2

Гібридний перовскіт $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ одержували шляхом механохімічної обробки сухої еквімолярної суміші йодиду свинцю та броміду метиламіну при швидкості обертання млина 300 об./хв протягом 3 годин. Продукт, гібридний перовскіт $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$, відокремлювали шляхом сухого просіювання.

Приклад 3

Гібридний перовскіт $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ одержували шляхом механохімічної обробки сухої еквімолярної суміші йодиду свинцю та хлориду метиламіну при швидкості обертання млина 300 об./хв протягом 3 годин. Продукт, гібридний перовскіт $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, відокремлювали шляхом сухого просіювання.

Приклад 4

Гібридний перовскіт $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3\text{PbI}_3$ одержували шляхом механохімічної обробки сухої еквімолярної суміші йодиду свинцю та йодиду гексиламіну при швидкості обертання млина 300 об./хв протягом 3 годин. Продукт, гібридний перовскіт $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3\text{PbI}_3$, відокремлювали шляхом сухого просіювання.

Приклад 5

Гібридний перовскіт $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ одержували шляхом механохімічної обробки сухої еквімолярної суміші йодиду свинцю та броміду гексиламіну при швидкості обертання млина 300 об./хв протягом 3 годин. Продукт, гібридний перовскіт $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$, відокремлювали шляхом сухого просіювання.

Приклад 6

Гібридний перовскіт $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ одержували шляхом механохімічної обробки сухої еквімолярної суміші йодиду свинцю та хлориду гексиламіну при швидкості обертання млина 300 об./хв протягом 3 годин. Продукт, гібридний перовскіт $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ відокремлювали шляхом сухого просіювання.

Утворення структури гібридних перовскітів було підтверджено даними рентгенівської дифракції. Зокрема, наявністю рефлексів в області 14.00° , 19.90° , 28.45° , 31.80° і 40.45° для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 14.50° , 20.50° , 29.10° , 32.60° і 41.55° для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$, 14.75° , 21.15° , 30.30° , 33.00° і 40.60° для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, 5.40° , 10.70° , 16.30° , 21.70° і 27.20° для $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 5.00° , 10.00° , 15.10° , 20.50° і 25.50° для $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$, 4.80° , 9.50° , 14.20° , 18.90° , 23.60° для $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$.

Формування гібридних перовскітів, які здатні до фотолюмінесценції, було підтверджено даними фотолюмінесцентної спектроскопії, які наведено на графіках.

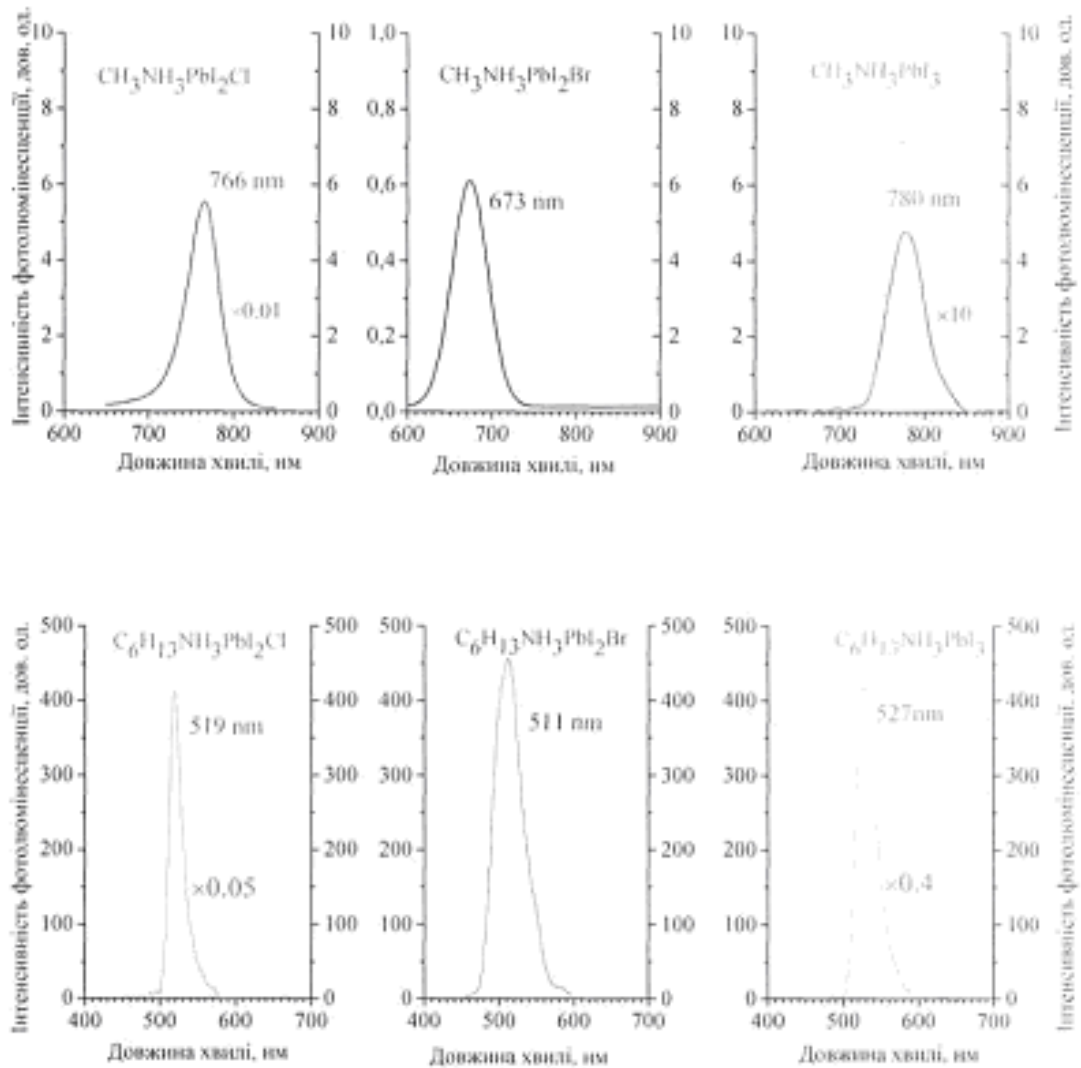
Представлені дані показують, що спосіб, який заявляється, дає змогу одержувати фотолюмінесцентні гібридні перовскіти за короткий проміжок часу, без застосування високих температур, вакуумної техніки, розчинників, зокрема агресивних кислот та органічних розчинників.

Слід зазначити, що наведені приклади лише ілюструють створення винаходу, проте не обмежують його. Можливе одержання гібридних перовскітів з іншими галогенідами металів, зокрема олова та германію, а також з іншими органічними катіонами та різним співвідношенням між органічною та неорганічною компонентами.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання гібридних перовскітів, який включає механохімічну обробку сухої еквімолярної суміші галогеніду органічного аміну, зокрема метиламіну, гексиламіну, з галогенідом металу, зокрема свинцю, олова, германію, у кульовому млині при кімнатній температурі при швидкості обертання 200-400 об./хв протягом 1-5 годин.

2. Гібридні перовскіти, одержані за п. 1.



Комп'ютерна верстка О. Рябо

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601