

**ΥΒΡΙΔΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ–ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ
ΜΕ ΔΟΜΕΣ ΠΑΡΟΜΟΙΕΣ ΤΩΝ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ**

**Α. Ιωάννου^{1,2*}, Γ. Μούσδης^{2*}, Κ. Κόλλια¹, Κ. Μυλωνάκου-Κουφουδάκη¹, Β. Ψυχάρης³,
Κ. Ραπτοπούλου³, Γ. Δανέζης⁴**

¹Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Πολυτ/πολη Ζωγράφου, Ελλάδα

²Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Αθήνα, Ελλάδα

³Ε.ΚΕ.Φ.Ε Δημόκριτος, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, Αγ. Παρασκευή, Ελλάδα

⁴Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Εργαστήριο Γενικής Χημείας, Αθήνα, Ελλάδα

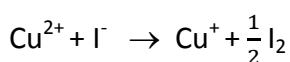
(*aiouannou@eie.gr, gmousdis@eie.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η σύνθεση και μελέτη υβριδικών ενώσεων του χαλκού με δομή παρόμοια με αυτή των υβριδικών περοβσκιτών του μολύβδου. Ο γενικός τύπος των παρασκευασθέντων υλικών είναι A_xCuX_y (όπου Α: αμίνη και Χ: Br ή Cl). Μελετήθηκαν οι οπτικές ιδιότητες των υλικών αυτών και κυρίως η επίδραση των αμινών και των αλογόνων τόσο στο φάσμα απορρόφησης όσο και στο ενεργειακό χάσμα. Η έρευνα είναι πρωτότυπη και στόχος της παρασκευής και της μελέτης αυτών των υλικών είναι η δυνατότητά τους να αντικαταστήσουν τους υβριδικούς περοβσκίτες του μολύβδου που παρουσιάζουν μειονεκτήματα ως προς την σταθερότητα και την τοξικότητα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι οργανικοί–ανόργανοι υβριδικοί περοβσκίτες αποτελούν μια σημαντική κατηγορία υλικών που συνδυάζουν χρήσιμες ιδιότητες τόσο των οργανικών όσο και των ανόργανων υλικών, εντός ενός κρυσταλλικού πλέγματος. Την τελευταία δεκαετία το ερευνητικό ενδιαφέρον για τους οργανικούς–ανόργανους περοβσκίτες και ιδιαίτερα αυτών του Pb, αυξήθηκε κατακόρυφα, καθώς αποτελούν υλικά με εξαιρετικές ιδιότητες, όπως υψηλή κινητικότητα φορέων, εξαιρετική απορρόφηση φωτός και δημιουργία σταθερών εξιτονίων, ενώ έχουν χαμηλό κόστος και απλή διαδικασία παραγωγής. Αυτές οι ιδιότητες των υλικών αξιοποιήθηκαν σε φωτοβολταϊκές διατάξεις, αυξάνοντας τις αποδόσεις μέχρι 22.1% ^[1], καθώς και σε μικρότερο βαθμό σε άλλες εφαρμογές, όπως φωτοδιατάξεις, τρανζίστορ κ.λ.π ^[2]. Τελευταία, λόγω της τοξικότητας και της αστάθειας στην υγρασία και στην ακτινοβολία των μολυβδικών περοβσκιτών, γίνονται έρευνες για την αντικατάστασή του με παρόμοιες υβριδικές ενώσεις. Το δισθενές κατιόν του χαλκού (Cu^{2+}) θεωρείται πιθανός αντικαταστάτης του Pb^{2+} λόγω της σταθερότητάς του και του υψηλού συντελεστή απορρόφησης στην περιοχή του ορατού. Υπάρχουν όμως και σημαντικά μειονεκτήματα. Σύμφωνα με τον παράγοντα ανοχής Goldschmidt ^[3], ο περοβσκίτης με βάση Cu μπορεί να σχηματίσει μόνο 2D δομές λόγω της μικρότερης ακτίνας του κατιόντος Cu^{2+} . Επιπλέον, λόγω της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης μεταξύ Cu^{2+} και I^- , δεν μπορεί να σχηματιστεί περοβσκίτης ιωδιούχου δισθενούς χαλκού καθώς πραγματοποιείται η αντίδραση:



Η ένωση $(CH_3NH_3)_2CuCl_2Br_2$ με 2D δομή έχει χρησιμοποιηθεί σε φωτοβολταϊκές διατάξεις αντί του $CH_3NH_3PbI_3$ με επιτυχία αλλά με μικρή μέχρι στιγμής απόδοση ^[4]. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα πρώτα αποτελέσματα της σύνθεσης και των οπτικών ιδιοτήτων υβριδικών ενώσεων του χαλκού με δομή που μοιάζει με αυτή των υβριδικών περοβσκιτών, με στόχο την αντικατάστασή του μολύβδου σε φωτοβολταϊκές και άλλες εφαρμογές.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**Σύνθεση ενώσεων χαλκού**

(C₆H₅CH₂NH₃)_xCuBr_{2+x}: 79.5 mg CuO (1 mmol) και 0.376 g C₆H₅CH₂NH₃Br (2 mmol) διαλύθηκαν σε 5 mL διαλύματος HBr (48 wt %). Το διάλυμα θερμάνθηκε υπό αναρροή για 1 h. Στη συνέχεια, αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και τοποθετήθηκε στο ψυγείο όπου σχηματίστηκαν μαύροι κρύσταλλοι. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και αφήνονται σε κενό για 8 h για να στεγνώσουν και να απομακρυνθούν οποιαδήποτε ίχνη HBr (σημείο τήξεως: 195 °C).

(C₆H₅CH₂NH₃)_xCuCl_{2+x}: 79.5 mg CuO (1 mmol) και 0.287 g C₆H₅CH₂NH₃Cl (2 mmol) διαλύθηκαν σε 8 mL διαλύματος HCl (37 wt %). Το διάλυμα θερμάνθηκε υπό αναρροή για 1 h. Στη συνέχεια, αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και τοποθετήθηκε στο ψυγείο όπου σχηματίστηκαν κίτρινοι κρύσταλλοι. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και αφήνονται σε κενό για 8 h για να στεγνώσουν και να απομακρυνθούν οποιαδήποτε ίχνη HCl (σημείο τήξεως: 240 °C).

[CH₃SC(=NH₂)NH₂]_xCuBr_{2+x}: 79.5 mg CuO (1 mmol) και 0.376 g C₆H₅CH₂NH₃Br (2 mmol) διαλύθηκαν σε 5 mL διαλύματος HBr (48 wt %). Το διάλυμα θερμάνθηκε υπό αναρροή για 1 h. Ακολούθως, αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και τοποθετήθηκε στο ψυγείο όπου σχηματίστηκαν μαύροι κρύσταλλοι. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και αφήνονται σε κενό για 8 h για να στεγνώσουν και να απομακρυνθούν οποιαδήποτε ίχνη HBr. (σημείο τήξεως: 195 °C).

[CH₃SC(=NH₂)NH₂]_xCuCl_{2+x}: 79.5 mg CuO (1 mmol) και 0.342 g [CH₃SC(=NH₂)NH₂]Cl (2 mmol) διαλύθηκαν σε 10 ml διαλύματος HCl (37 wt %). Το διάλυμα θερμάνθηκε υπό αναρροή για 1 h. Στη συνέχεια, αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 48 h έτσι ώστε να εξατμιστεί. Λήφθηκαν στερεά και διαλύθηκαν σε ακετονιτρίλιο (CH₃CN), θερμάνθηκαν υπό ανάδευση μέχρι αλλαγή χρώματος και τέλος σφραγίστηκαν και αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και αφήνονται σε κενό για 8 h για να στεγνώσουν και να απομακρυνθούν οποιαδήποτε ίχνη HCl (σημείο τήξεως: 105 °C).

[NH₃-(CH₂)₆-NH₃]_xCuBr_{2+2x}: 79.5 mg CuO (1 mmol) και 0.284 g NH₃-(CH₂)₆-NH₃Br₂ (1 mmol) διαλύθηκαν σε 5 mL διαλύματος HBr (48 wt %). Το διάλυμα θερμάνθηκε υπό αναρροή για 1 h. Στη συνέχεια, αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και τοποθετήθηκε στο ψυγείο όπου σχηματίστηκαν μαύροι κρύσταλλοι. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και αφήνονται σε κενό για 8 h για να στεγνώσουν και να απομακρυνθούν οποιαδήποτε ίχνη HBr (σημείο τήξεως: 205 °C).

[NH₃-(CH₂)₆-NH₃]_xCuCl_{2+2x}: 79.5 mg CuO (1 mmol) και 0.195 g NH₃-(CH₂)₆-NH₃Cl₂ (1 mmol) διαλύθηκαν σε 5 mL διαλύματος HCl (37 wt %). Το διάλυμα θερμάνθηκε υπό αναρροή για 1 h. Ακολούθως, αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και τοποθετήθηκε στο ψυγείο όπου σχηματίστηκαν κίτρινοι κρύσταλλοι. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και αφήνονται σε κενό για 8 h για να στεγνώσουν και να απομακρυνθούν οποιαδήποτε ίχνη HCl (σημείο τήξεως: 247 °C).

Η παρουσία της αμίνης στο τελικό προϊόν επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), φασματοσκοπία υπεράυθρου με σχηματισμό Fourier (FTIR) και φασματοσκοπία μάζας, ενώ η παρουσία Cu και αλογόνου με φασματοσκοπία μάζας. Αναμένονται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) με σκοπό τον ακριβή προσδιορισμό του μοριακού τύπου καθώς και αυτά της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης για την εξακρίβωση της δομής.

Κατασκευή λεπτών υμενίων

Για να χαρακτηριστούν τα δείγματα με ορισμένες τεχνικές φασματοσκοπίας, απαραίτητη είναι η εναπόθεση λεπτών υμενίων των κρυστάλλων επάνω σε γυαλί. Τα λεπτά υμένια παρασκευάστηκαν επάνω σε γυάλινες πλάκες διαστάσεων 2.5cm×2.5cm. Οι πλάκες καθαρίστηκαν ως ακολούθως: Τοποθετήθηκαν σε χρωμοθειικό οξύ για 24 h και στην συνέχεια, αφού ξεπλύθηκαν με αποσταγμένο νερό, φυλάχτηκαν σε δοχείο με προπανόλη.

Χρησιμοποιήθηκε ως τεχνική εναπόθεσης η spin coating. Τα λεπτά υμένια που παρασκευάστηκαν δεν ήταν ομοιόμορφα λόγω της υδροφοβίας του γυαλιού. Για αυτό το λόγο, με τη βοήθεια της τεχνικής sol-gel επικαλύφθηκαν με ένα λεπτό στρώμα TiO₂ χρησιμοποιώντας το ακόλουθο διάλυμα:

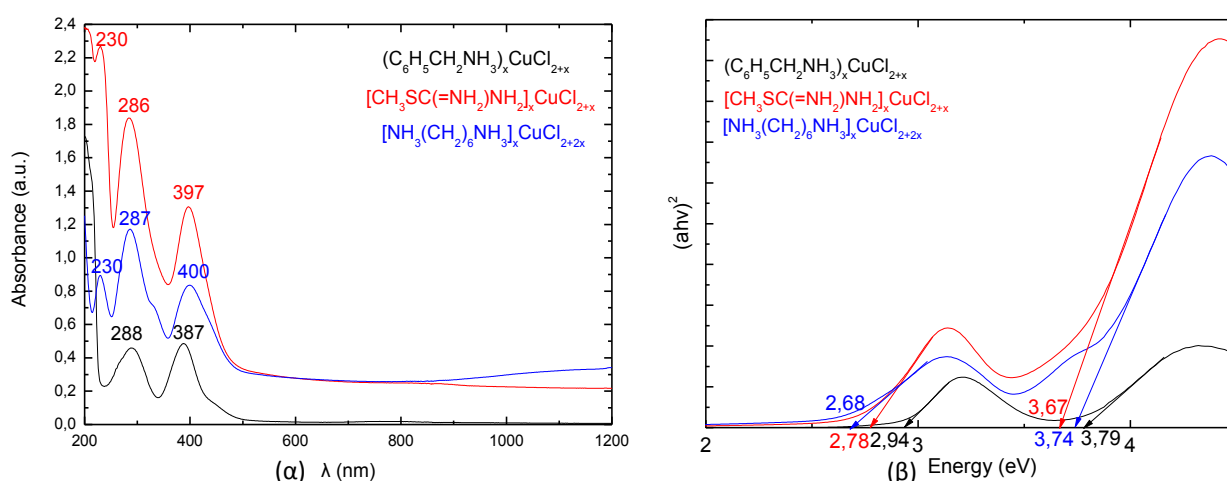
Σε 30 mL ισοπροπανόλης προσθέτουμε 0.14 mL πυκνό νιτρικό οξύ και 0.18 mL H₂O. Το διάλυμα αναδεύεται καλά και στη συνέχεια προστίθενται αργά, υπό ανάδευση, 3 mL τετραϊσοπροποξυτιτάνιο.

Το διάλυμα σφραγίζεται και αναδεύεται για 1 h. Έπειτα, τοποθετούνται στη συσκευή «spin coater» και υπό ατμόσφαιρα αζώτου φυγοκεντρώνται στις 3000 c/min για 30 s και στις 500 c/min για 10 s. Κατόπιν, τοποθετούνται σε θερμαινόμενη πλάκα στους 300 °C για 30 min και τέλος σε φούρνο στους 500 °C για 1 h.

Για την παρασκευή διαλυμάτων των ουσιών, διαλύονται ~80 mg σε 1 mL ακετονιτρίλιο ή αιθανόλη. Τα λεπτά υμένια των ενώσεων χαλκού δημιουργούνται με τη μέθοδο της επικάλυψης. Καλύπτεται η επιφάνεια του γυαλιού με το διάλυμα και το δείγμα υπόκειται σε φυγοκέντρηση στις 1000 c/min με επιτάχυνση 540 c/min και υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Τέλος, τα δείγματα τοποθετούνται σε θερμαινόμενη πλάκα στους 80 °C για 5 min. Για ορισμένα δείγματα χρειάζεται με μία δεύτερη επικάλυψη με τις ίδιες συνθήκες.

ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

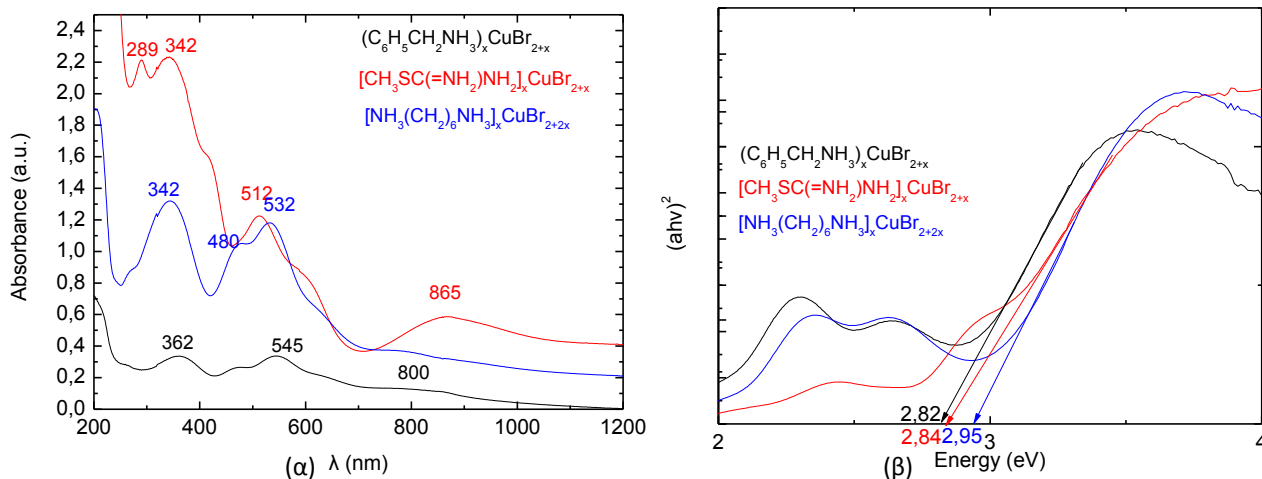
Φάσματα απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους και ορατού (UV-Vis) καταγράφηκαν για όλες τις ουσίες με μορφή λεπτών υμενίων σε γυαλί με υπόστρωμα τιτανίας.



Σχήμα 1. Διαγράμματα (α) UV-Vis και (β) Tauc Plots, των ενώσεων χαλκού – χλωρίου.

Για τις ενώσεις με Cl παρατηρεί κανείς ομοιόμορφα φάσματα απορρόφησης (Σχ.1α) για όλες τις χρησιμοποιηθείσες αμίνες, με ισχυρή απορρόφηση σε μήκη κύματος μικρότερα των 500nm. Στο φάσμα τους φαίνονται δύο (2) χαρακτηριστικές κορυφές περί τα 400 και περί τα 287 nm. Το φάσμα είναι παρόμοιο με άλλες υβριδικές ενώσεις του Cu που περιέχουν CuCl₄⁻² ανιόντα (π.χ. (C₅H₇N₂)₂CuCl₄ · H₂O)^[5] και (C₁₀H₂₁NH₃)₂CuCl₄)^[6]. Στα 800nm περίπου υπάρχει μία ελαφριά κορυφή η οποία αποδίδεται στις d-d μεταβάσεις του χαλκού^[4].

Σύμφωνα και με προηγούμενες μελέτες ^[5], οι κορυφές κοντά στα 400nm είναι χαρακτηριστικές κορυφές εξιτονίων τα οποία σχηματίζονται στο ανόργανο μέρος των ενώσεων (τετράεδρα CuCl_4^{2-}) ενώ οι κορυφές κοντά στα 287nm οφείλονται στο ενεργειακό χάσμα. Με βάση τα Tauc Plots ^[7] (Σχ.1β), το ενεργειακό διάκενο των ενώσεων χαλκού-χλωρίου υπολογίζεται περίπου στα 3.70 eV (335 nm). Μία βασική πληροφορία που εξάγεται είναι πως η αμίνη δεν επηρεάζει σημαντικά το ενεργειακό διάκενο των παραγόμενων ενώσεων.



Σχήμα 2. Διαγράμματα (α) UV-Vis και (β) Tauc Plots, των ενώσεων χαλκού – βρωμίου.

Ομοίως, για τις ενώσεις με Br παρατηρούνται ομοιόμορφα φάσματα απορρόφησης (Σχ.2α) για όλες τις χρησιμοποιηθείσες αμίνες με ισχυρή απορρόφηση σε μήκη κύματος μικρότερα των 600nm. Στο φάσμα τους, διακρίνονται δύο χαρακτηριστικές κορυφές περί τα 480 και περί τα 300 nm, οι οποίες οφείλονται ενδεχομένως στις μεταβάσεις ηλεκτρονίων από το βρώμιο στον χαλκό (Ligand to metal charge transfer) ^[8]. Οι κορυφές κοντά στα 800nm είναι σαφώς πιο έντονες έναντι αυτών του χλωρίου και αποδίδονται στις d-d μεταβάσεις του χαλκού ^[7-9]. Μία εξήγηση αυτού είναι πως ευνοείται η παραμόρφωση Jahn-Teller ^[9-11] και ενδεχομένως να ευνοείται ο σχηματισμός οκταέδρων έναντι των υποτιθέμενων τετραέδρων των ενώσεων χαλκού-χλωρίου και συνεπώς να σχηματίζονται διαφορετικές γωνίες θ. Αύξηση της γωνίας θ υπόκειται και σε αύξηση του διαχωρισμού κρυσταλλικού πεδίου (crystal field) και συνεπώς υψηλότερη ενέργεια μετάβασης ^[10,11].

Το ενεργειακό διάκενο των ενώσεων χαλκού-βρωμίου υπολογίζεται στα 2.8 eV (442 nm) (Σχ.2β) όπου για ακόμη μία φορά διαπιστώνεται πως η αμίνη δεν διαδραματίζει καταλυτικό παράγοντα στην τιμή του ^[10].

Κατά τη δημιουργία των ενώσεων Cu-Br, τα τροχιακά του βρωμίου διαχωρίζονται σε τρεις καταστάσεις. Ο τριπλός αυτός διαχωρισμός των τροχιακών αποτυπώνεται και στην ύπαρξη τριών κορυφών στα 600-400 nm και 400-200 nm, αντίστοιχα. Εν αντιθέσει, το χλώριο παρουσιάζει χαμηλότερη σύζευξη σπιν-τροχιακών και για αυτό το λόγο δεν παρατηρούνται πάνω από μία κορυφές ^[10,11].

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα πρώτα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι παρασκευασθείσες ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις αντί των υβριδικών περοβσκιτών του Pb. Ιδιαίτερα οι ενώσεις με Br που παρουσιάζουν ισχυρή απορρόφηση σε μεγάλο μέρος του οπτικού φάσματος έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε φωτοβολταϊκές διατάξεις.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η έρευνα χρηματοδοτήθηκε από το πρόγραμμα του ERANET-MED-ENERG-11-132 “HYDROSOL”, μέσω της Ελληνικής Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας (MIST3EPA-00029), της Πράξης Επιχορήγησης Ελληνικών φορέων που συμμετείχαν επιτυχώς σε Κοινές Προκηρύξεις Υποβολής Προτάσεων των Ευρωπαϊκών Δικτύων ERA NETS» και κωδικό Τ3EPA-00029 χρηματοδοτούμενο από το εκτελεστικό πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» (NSRF 2014-2020) και συγχρηματοδοτούμενο από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Κεφάλαιο Ανάπτυξης Ευρωπαϊκής Περιφέρειας).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] W. S. Yang, B-W Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. S. Shin, J. Seo, E. K. Kim, J. H. Noh, S. Seok. *Science* 356 (2017) 1376-1379.
- [2] W. Zhang, G. E. Eperon, H. J. Snaith. *Nat. En.* 1 (2016).
- [3] V. M. Goldschmidt. *Naturwissenschaften* 21 (1926) 477-485.
- [4] D. Cortecchia, H. A. Dewi, J. Yin, A. Bruno, S. Chen, T. Baikie, P. P. Boix, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, C. Soci, N. Mathews. *In. Chem.* 55 (2016) 1044-1052.
- [5] A. Kessentini, M. Belhouchet, J. J. Suñol, Y. Abid, T. Mhiri. *J. Lumin.* 149 (2014) 341-347.
- [6] W. Wang, X. Chen, S. Efrima. *Chem. Mater.* 11 (1999) 1883.
- [7] J. Tauc. *Mater. Res. Bull.* 3(1) (1968) 37-46.
- [8] Ł. Czekanski, S. K. Hoffmann, P. Barczynski, A. Gałsowska, A. Zalewska, J. Goslar, M. Ratajczak-Sitarz, A. Katrusiak. *In. Chem.* 2 (2017) 11120-11130.
- [9] D. Gui, L. Ji, A. Muhammad, W. Li, W. Cai, Y. Li, X. Li, X. Wu, P. Lu. *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (4) (2018) 751-755.
- [10] R. J. D. Tilley. “Perovskites Structure property-Relationships” Wiley (2016).
- [11] R. Valiente, F. Rodriguez. *J. Phys. Condens. Matter* 10 (1998) 9525-9354.