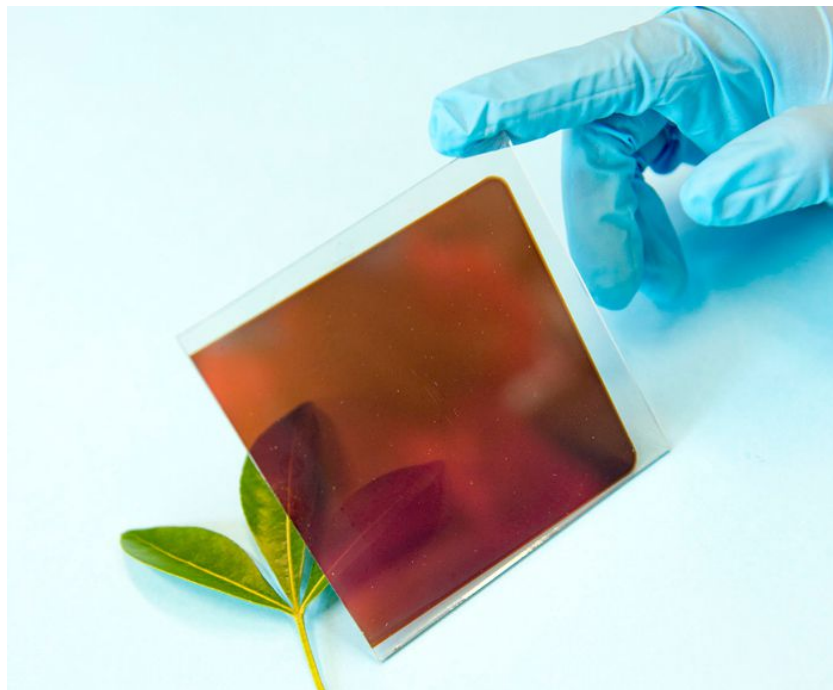




ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Διπλωματική Εργασία

Σύνθεση και χαρακτηρισμός A_2B_2 πορφυρινών για εφαρμογή σε ηλιακές κυψελίδες περοβσκιτών



Γεωργία Μακρή (Α.Μ. 1855)

Υπεύθυνος καθηγητής: Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος

**Ηράκλειο
Μάιος 2017**

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Αρχικά ευχαριστώ θερμά τον υπεύθυνο καθηγητή Αθανάσιο Γ. Κουτσολέλο για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την διπλωματική μου εργασία στο εργαστήριό του. Είμαι βαθύτατα ευγνώμων για την αμέριστη εμπιστοσύνη και συμπαράσταση που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Επίσης, ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Δρ. Γιώργο Χαραλαμπίδη και τους υποψήφιους διδάκτορες Χαρισιάδη Αστέριο και Νικολάου Βασίλη για την πολύτιμη βοήθειά τους κατά την εκπόνηση της εργασίας. Η εποπτεία, η καθοδήγηση και η υποστήριξη τους ήταν αναμφίβολα ανεκτίμητης αξίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι κύριες πηγές ενέργειας του πλανήτη συνεχίζουν να μειώνονται με εκθετικό ρυθμό και η εκμετάλλευσή τους αποδεικνύεται επιζήμια για το περιβάλλον. Για το λόγο αυτό, την τελευταία δεκαετία η επιστήμη έχει απασχοληθεί με την αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η ηλιακή και η αιολική, οι οποίες είναι φιλικές προς το περιβάλλον.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής είναι η σύνθεση δύο νέων πορφυρινικών συμπλόκων, τύπου A_2B_2 , η απομόνωσή τους μέσω χρωματογραφίας στήλης και η ταυτοποίησή τους με φασματομετρία UV-Vis, φασματομετρία μάζας MALDI-TOF και φασματοσκοπία NMR. Τα πορφυρινικά αυτά παράγωγα φέρουν δύο ομάδες δότες ηλεκτρονίων στην περιφέρειά τους, και πιο συγκεκριμένα δύο φαινυλικές-NMe₂ ομάδες, καθώς και δύο φαινύλια που το καθένα φέρει δύο αλκόξυ- ομάδες, διαφορετικού μήκους σε κάθε μόριο. Τόσο οι αμετάλλωτες όσο και οι μεταλλωμένες με ψευδάργυρο ενώσεις πρόκειται να επιστρωθούν πάνω από ένα στρώμα περοβσκίτη σε ηλιακές κυψελίδες PSCs και να λειτουργήσουν ως μεταφορείς οπών.

ABSTRACT

The planet's main sources of energy continue to decline at an exponential rate and their exploitation is proven to have a harmful effect to the environment. For this reason, over the last decade, science has been working with the use of renewable energy sources, such as solar and wind, which are environmentally friendly.

The purpose of this diploma thesis is to synthesize two new porphyrin complexes of A_2B_2 type, to isolate them by column chromatography and to identify them by using UV-Vis spectroscopy, MALDI-TOF mass spectrometry and NMR spectroscopy. These porphyrin derivatives carry two groups of electron donors at their periphery, more specifically two phenyl-NMe₂ groups, as well as two phenyl groups each carrying two alkoxy- chains of different lengths in each molecule. Both free-base and zinc-metallated compounds are to be coated over a layer of perovskite in PSCs solar cells and to act as hole transporting materials (HTM).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή.....	6
<u>1.1 Γενικά για τις πορφυρίνες:</u>	
1.1.1 Χαρακτηριστικά πορφυρινών.....	6
1.1.2 Οι πορφυρίνες στη φύση.....	8
1.1.3 Ονοματολογία πορφυρινών.....	11
1.1.4 Μεταλλοπορφυρίνες.....	12
<u>1.2 Η τεχνολογία των ηλιακών κελιών:</u>	
1.2.1 Ηλιακή ενέργεια.....	13
1.2.2 Φωτοβολταϊκά συστήματα (DSSCs).....	15
1.2.3 Αρχές λειτουργίας DSSCs.....	16
1.2.4 Χρωστικές ως ευαισθητοποιητές.....	21
1.2.5 Ηλιακά κελιά περοβσκίτη: μία ανερχόμενη φωτοβολταϊκή τεχνολογία.....	23
<u>1.3 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός:</u>	
1.3.1 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού UV-Vis.....	28
1.3.2 Φασματοσκοπία μάζας χρόνου πτήσης MALDI-TOF.....	30
1.3.3 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR.....	31
1.3.4 Φασματοσκοπία φθορισμού.....	33
2. Σκοπός.....	36
3. Πειραματικό μέρος.....	38
<u>3.1 Σύνθεση της Zn-bis-DoH-bis-dimethylamino-porphyrin.....</u>	38
3.1.1 Σύνθεση του 1,3-bis(hexyloxy)benzene	
3.1.2 Σύνθεση της 2,6-bis(hexyloxy)benzaldehyde	
3.1.3 Σύνθεση του DoH-dipyrromethane	
3.1.4 Σύνθεση trans-bis-DoH-bis-dimethylamino-phenyl-porphyrin	

3.1.5 Σύνθεση της Zn-bis-DoH-bis-dimethylamino-porphyrin

3.2 Σύνθεση της Zn-bis-DoE-bis-dimethylamino-porphyrin.....40

3.2.1 Σύνθεση του DoE-dipyrrromethane

3.2.2 Σύνθεση trans-bis-DoE-bis-dimethylamino-phenyl-porphyrin

3.2.3 Σύνθεση της Zn-bis-DoE-bis-dimethylamino-porphyrin

4. Αποτελέσματα.....42

4.1 Φασματοσκοπία μάζας χρόνου πτήσης MALDI-TOF.....42

4.2 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού UV-Vis.....44

4.3 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR.....45

5. Βιβλιογραφία.....47

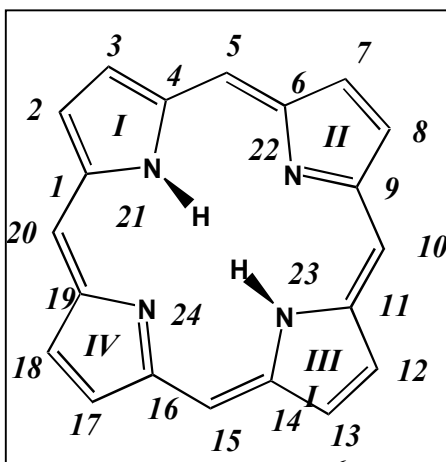
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά για τις πορφυρίνες

1.1.1 Γενικά χαρακτηριστικά των πορφυρινών

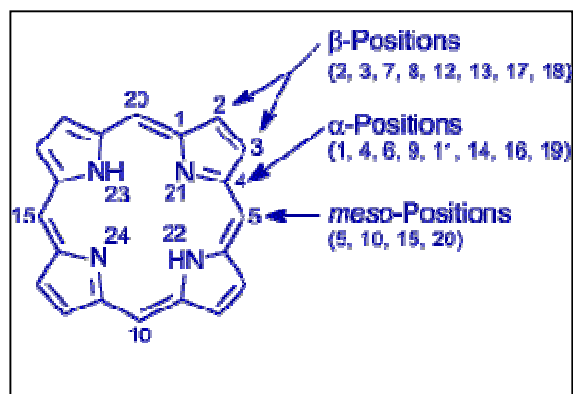
Το μόριο της πορφυρίνης είναι ένα τετραπυρρολικό κυκλικό συζυγιακό σύστημα, στο οποίο το κάθε πυρρόλιο συνδέεται με το γειτονικό του με μία μεθινική γέφυρα. Η δομή του βασικού, μη υποκατεστημένου μακροκυκλικού δακτυλίου ονομάζεται πορφίνη, σύμφωνα με την κατά Fisher ονοματολογία που αναπτύχθηκε στις δεκαετίες του 20 και του 30.

Το 1453, υιοθετήθηκε από τον Corwin η ονομασία πορφυρίνη για το σύστημα της πορφίνης, ένας όρος που είχε διατυπωθεί πρώτη φορά ανάμεσα στα 1877 και 1878, και ο οποίος επικρατεί μέχρι σήμερα.



Εικόνα 1.1: Η αρίθμηση των ατόμων του μορίου της πορφυρίνης καθώς και η διάκριση των πυρρολικών δακτυλίων κατά τον Corwin

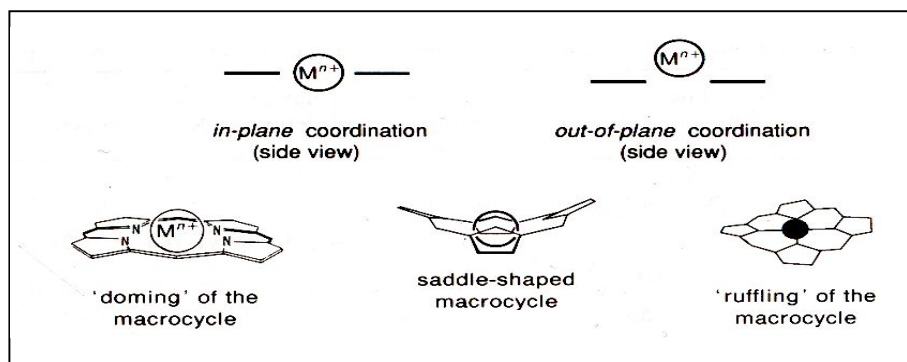
Οι πορφυρίνες τυπικά θεωρούνται παράγωγα της πορφίνης, με υποκατάσταση μερικών ή όλων των περιφερειακών θέσεων με διάφορες πλευρικές ομάδες. Παράγωγα πορφυρίνης θεωρούνται τα μόρια με αντικατάσταση των ε α -υδρογόνων στις θέσεις 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18, ή των μεθινικών υδρογόνων στις θέσεις 5, 10, 15, 20. Οι πρώτες είναι γνωστές ως β -υποκατεστημένες πορφυρίνες και οι δεύτερες ως *meso*-υποκατεστημένες.



Εικόνα 1.2: α -θέσεις, *meso*-θέσεις και β -θέσεις των υδρογόνων στον πορφυρινικό δακτύλιο.

Οι πορφυρίνες είναι αρωματικές ενώσεις οι οποίες ακολουθούν τον κανόνα του Hückel σχετικά με την αρωματικότητα ($4n+2$). Συνολικά διαθέτουν 18 π ηλεκτρόνια τα οποία είναι απεντοπισμένα σε όλη την περιφέρεια του μακροκυκλικού συστήματος. Επομένως οι πορφυρίνες αποτελούν μόρια με εκτεταμένη συζυγία, γεγονός στο οποίο αποδίδεται το έντονο πορφυρό χρώμα που διαθέτουν. Μάλιστα, αυτό το χαρακτηριστικό πορφυρό χρώμα είναι και υπεύθυνο για το όνομά τους.

Οι πορφυρίνες όπως και όλα τα τετραπυρρολικά συστήματα, είναι ακόρεστα τετραδραστικά μακροκυκλικά ligands τα οποία στην αποπρωτονιωμένη μορφή τους μπορούν να δράσουν σαν υποκαταστάτες σε μεταλλικά ιόντα. Η παραπάνω διαδικασία ονομάζεται μετάλλωση και γίνεται εύκολα με την αποχώρηση των δύο όξινων πρωτονίων που είναι συνδεδεμένα στα δύο από τα τέσσερα άζωτα του πορφυρινικού δακτυλίου.



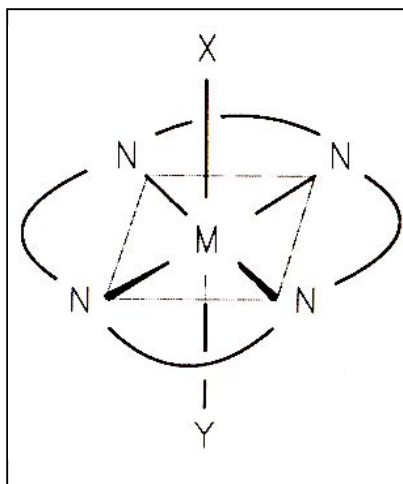
Εικόνα 1.3: Τυπικές γεωμετρικές διαμορφώσεις τετραπυρρολικών συμπλόκων.

Τα μοναδικά χαρακτηριστικά που καθιστούν τα τετραπυρρολικά μόρια απαραίτητα για τους οργανισμούς είναι:

- Η κεκλιμένη δομή ή σχεδόν κεκλιμένη επιπεδότητα. Παρόλο που το μόριο της πορφυρίνης θεωρείται επίπεδο, δύο από τους πυρρολικούς δακτυλίους είναι ελαφρώς στραμμένοι προς τα πάνω και δύο ελαφρώς στραμμένοι προς τα κάτω, ούτως ώστε τα τέσσερα άτομα αζώτου να βρίσκονται ελαφρώς εκτός επιπέδου. Τόσο τα άτομα των ανθράκων όσο και των αζώτων που «συμμετέχουν» στον σκελετό της πορφυρίνης έχουν sp^2 υβριδισμό με αποτέλεσμα όλα τα μήκη δεσμών να κυμαίνονται από 134–145 pm και οι γωνίες από 107–126°. Άρα το μήκος δεσμού μετάλλου-αζώτου στις μεταλλοπρωτεΐνες μπορεί να διαφέρει ελαφρώς, αλλά η απόσταση του πυρρολικού αζώτου από το κέντρο του δακτυλίου είναι πάντα 2,04 Å. Γενικά, ο δακτύλιος έχει διαστάσεις 9 Å και διάμετρο 4,2 Å. Εντοπίζεται δηλαδή μία ανικανότητα αυτοπροσαρμογής του συστήματος, αλλά σαν τετραδραστικοί χηλικοί υποκαταστάτες, οι τετραπυρρολικοί δακτύλιοι, μπορούν να συναρμολογούνται έτσι ώστε να σταθεροποιούν διάφορα «ασταθή» μεταλλικά ιόντα ή μεταλλικά ιόντα με μη σύνηθες οξειδωτικές καταστάσεις.
- Η επιλεκτικότητα των μακροκυκλικών ligands σε σχέση με το μέγεθος του συναρμολοζόμενου ιόντος. Επομένως, λόγω αυτής της επιλεκτικότητας σε συνδυασμό με τη συζυγία διπλών δεσμών, οι πορφυρινικοί δακτύλιοι είναι ιδιαίτερα σταθεροί. Δομικές μελέτες και υπολογιστικά μοντέλα έδειξαν ότι σφαιρικά ιόντα με ακτίνα από 60–70 pm βρίσκονται ακριβώς στην κεντρική κοιλότητα των τετραπυρρολικών δακτυλίων. Όταν το μέγεθος του ιόντος είναι μεγαλύτερο από 70 pm, όπως τα ιόντα των λανθανιδών (85–106 pm), βρίσκεται έξω από το επίπεδο που ορίζουν τα τέσσερα άζωτα του

πορφυρινικού δακτυλίου.

- Η προτίμηση μίας σχεδόν επίπεδης διαμόρφωσης από το σύστημα, κατά τη συναρμογή της πορφυρίνης με μεταλλικά ιόντα. Εάν το μεταλλικό ιόν έχει αριθμό συναρμογής έξι, το σύστημα λαμβάνει στο χώρο μία παραμορφωμένη οκταεδρική δομή, αφού η πορφυρίνη δρα σαν ένας τετραδραστικός ligand, με αποτέλεσμα να μένουν δύο κενές θέσεις συναρμογής (X, Y) σε αξονικές θέσεις. Αυτή η διαμόρφωση είναι επιθυμητή για στοιχειομετρικές ή καταλυτικές αντιδράσεις, όπως συμβαίνει σε διάφορα υποστρώματα. Ο λόγος είναι ότι με τη συγκεκριμένη διαμόρφωση «εκμεταλλεύονται» το *trans*-φαινόμενο των υποκαταστατών στις αντιδράσεις σαν και αυτές.



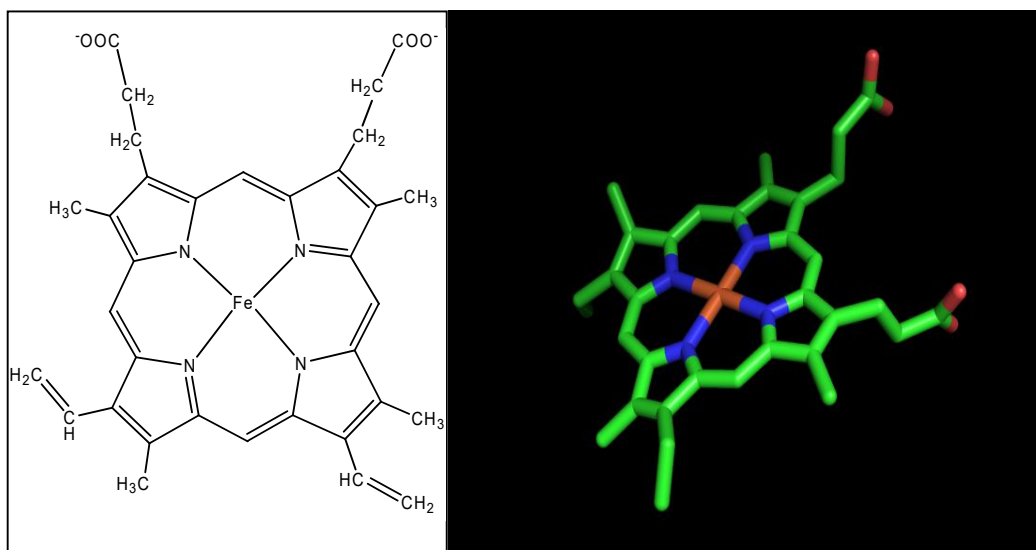
Εικόνα 1.4: Αξονικές θέσεις X και Y σε ένα εξαενταγμένο μεταλλικό κέντρο.

- Είναι χρωμοφόρες ενώσεις με χαρακτηριστικό χρώμα το έντονο μωβ. Όπως όλα τα τετραπυρρολικά συστήματα, οι πορφυρίνες περιέχουν ένα εκτεταμένο π συζυγιακό σύστημα χάρη στο οποίο απορροφούν ισχυρά στην ορατή περιοχή και χαρακτηρίζονται ως «χρωστικές της ζωής». Παράλληλα, ικανοποιούν τον κανόνα του Hückel ($18 = 4n+2$) από τον 16μελή εσωτερικό δακτύλιο. Διαθέτουν δηλαδή, 18 π ηλεκτρόνια τα οποία είναι απεντοπισμένα σε όλη την περιφέρεια του πορφυρινικού συστήματος με αποτέλεσμα το σύστημα να σταθεροποιείται. Επίσης, λόγω της «ετεροατομικότητας» των δακτυλίων υπάρχει μια επιπλέον συνεισφορά στη θερμική τους σταθερότητα.
- Η ικανότητα δράσης ως δότες και δέκτες ηλεκτρονίων. Έτσι, κατά τη φωτο-επαγόμενη μετακίνηση ηλεκτρονίων, οι διεργασίες της πρώτης οξειδωσης και της πρώτης αναγωγής γίνονται με μεγάλη ευκολία, με τα σχηματιζόμενα ανιόντα ή κατιόντα αντίστοιχα, είναι αρκετά σταθερά. Η ιδιότητα των τετραπυρρολικών μορίων να απορροφούν φως και η εύκολη οξειδοαναγωγή τους, τα καθιστά ιδανικά για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική σε βιολογικά συστήματα.

1.1.2 Οι πορφυρίνες στη φύση

Οι πορφυρίνες παίζουν σημαντικό ρόλο σε πολλές περιοχές της βιολογίας, αφού συμμετέχουν σε σημαντικές για τους οργανισμούς αντιδράσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα που απαντάται ευρέως στη φύση είναι η πρωτεΐνη της αίμης, η οποία είναι ένα σύμπλοκο του Fe(II) με την πρωτοπορφυρίνη IX. Έτσι, η μυσφαιρίνη συγκρατεί και πιθανώς μεταφέρει το

οξυγόνο στις μεμβράνες στους μύες, ενώ η αιμοσφαιρίνη αποθηκεύει το οξυγόνο σε συνάρτηση με τον κορεσμό αυτού στο αίμα.

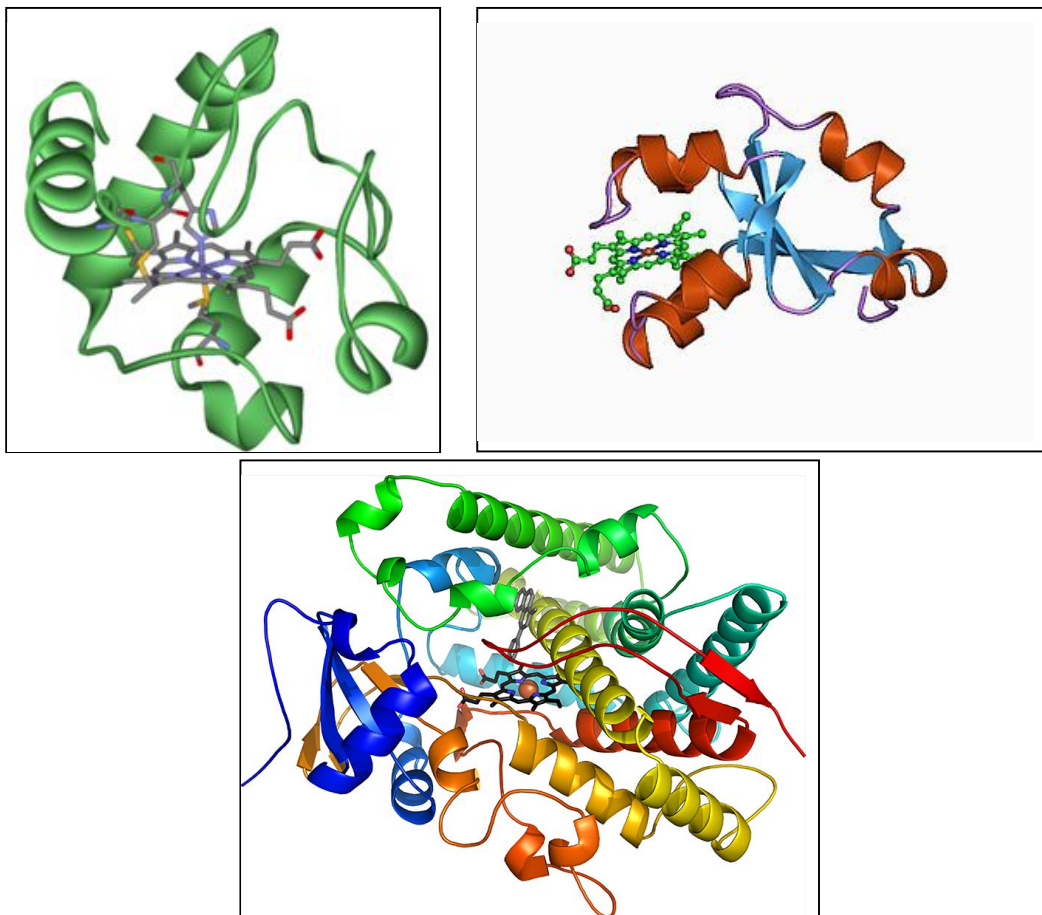


Εικόνα 1.5: Η δομή της αίμης.

Επίσης τα κυτοχρώματα, είναι ενώσεις της αιματίνης που συμμετέχουν σε αλυσίδες μεταφοράς ηλεκτρονίων στα μιτοχόνδρια και παίζουν σημαντικό ρόλο σε διαδικασίες όπως ο κύκλος του αζώτου ή οι ενζυμικές φωτοσυνθετικές αντιδράσεις. Η μεταφορά των ηλεκτρονίων έχει σχέση με την παρουσία του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fe(II)- Fe(III), ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι τα ακραία μέλη του κυτοχρώματος πρέπει να έχουν την ικανότητα να αντιδρούν απευθείας με οξυγόνο.

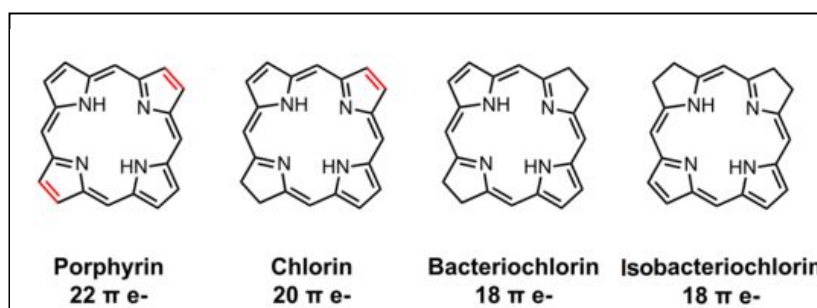
- Το κυτόχρωμα τύπου c, περιέχει μία ομάδα αίμης συναρμολογημένη ομοιοπολικά με την πρωτεΐνη μέσω θειοαιθερικής γέφυρας, ενώ ως αξονικά ligands ιστιδίνη και μεθειονίνη ή δύο ιστιδίνες. Συνήθως πρόκειται για σύμπλοκα χαμηλού spin, γεγονός που τα κάνει σταθερά ως προς τις αλλαγές θερμοκρασίας και pH. Αποτελούν μέλος της αναπνευστικής αλυσίδας των μιτοχονδρίων και χρησιμεύουν κυρίως στη μεταφορά ηλεκτρονίων στο σύμπλοκο της κυτοχρωμικής οξειδάσης.
- Το κυτόχρωμα τύπου b, απαντώνται στους χλωροπλάστες και υφίστανται φωτολυτικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής κατά τη φωτοσύνθεση. Περιέχουν πρωτοαίμη, η οποία δεν είναι ομοιοπολικά συναρμολογημένη με την πρωτεΐνη μέσω των υποκαταστατών της αίμης, καθώς και αντίστοιχους ligands με το κυτόχρωμα τύπου c. Έχει παρατηρηθεί ισορροπία μεταξύ δομών υψηλού και χαμηλού spin ανάλογα με το pH, ένα γεγονός που προσδίδει στο μόριο την ιδιότητα να αλλάζει το μήκος δεσμού μετάλλου-ligand εύκολα, και έτσι να διευκολύνεται η μεταφορά ηλεκτρονίων.
- Το κυτόχρωμα τύπου P-450 είναι μέλος της ομάδας των ενζύμων που καταλύουν την προσθήκη μοριακού οξυγόνου σε υποστρώματα με την ενεργοποίηση του μοριακού οξυγόνου. Είναι μονοξυγενάσες, δηλαδή μόρια που καταλύουν την υδροξυλίωση του υποστρώματος RH με μοριακό οξυγόνο με αναγωγική διάσπαση του δεσμού O-O. Το κυτόχρωμα P-450 έχει βρεθεί σε φυτά, ζώα και βακτηρίδια και συμμετέχει σε αρκετές μεταβολικές διεργασίες. Παραδείγματος χάριν, στους ανθρώπους καταλύει την υδροξυλίωση των φαρμάκων, των ζιζανιοκτόνων και άλλων υδρογονανθράκων που εισάγονται στον οργανισμό, κυρίως με την τροφή. Αποτελεί μέρος του συστήματος

αποτοξίνωσης του οργανισμού, κάνοντας επικίνδυνες ενώσεις πιο διαλυτές στο νερό, ώστε να αποβάλλονται από του ουροποιητικό σύστημα και να μην αποθηκεύονται στα λίπη.



Εικόνα 1.6: Κυτόχρωμα τύπου c (πάνω αριστερά), τύπου b (πάνω δεξιά) και P-450 (κάτω).

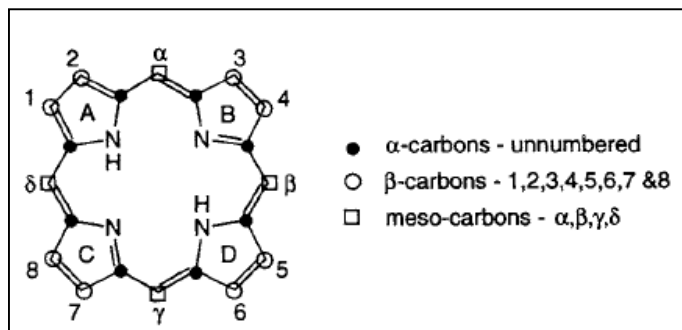
Τα παράγωγα των πορφυρινών στα οποία μια από τις ομάδες του πυρρολίου έχει υποστεί αναγωγή ονομάζονται χλωρίνες και αποτελούν μια κατηγορία στην οποία ανήκουν οι χλωροφύλλες, που βρίσκονται σε αφθονία στα πράσινα φυτά και όπως είναι γνωστό παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην φωτοσύνθεση. Η αναγωγή μιας επιπλέον ομάδας πυρρολίου (διαγώνια ως προς την πρώτη) δημιουργεί ένα νέο τύπο παραγώγων που ονομάζονται βακτηριοχλωρίνες. Οι βακτηριοχλωροφύλλες αποτελούν βακτηριοχλωρίνες που απαντώνται στη φύση, στα φωτοσυνθετικά βακτήρια.



Εικόνα 1.7: Απεικόνιση π ηλεκτρονίων σε παρεμφερή πορφυρινικά συστήματα.

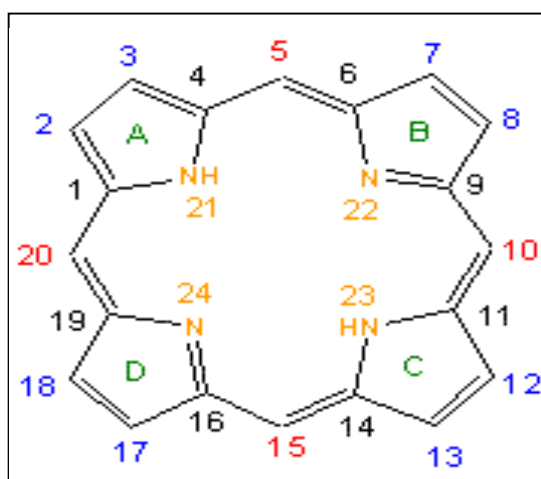
1.1.3 Ονοματολογία πορφυρινών

Ο Hans Fischer ήταν ο πρώτος επιστήμονας που ασχολήθηκε με την ονοματολογία των πορφυρινών και κατέληξε σε ένα οργανωμένο σύστημα ονοματολογίας. Ανάλογα με την ονομασία της κάθε ένωσης, λαμβάνονται πληροφορίες για τις οργανικές πλευρικές ομάδες που είναι συνδεδεμένες στα διάφορα άτομα άνθρακα του πορφυρινικού δακτυλίου. Σύμφωνα με τον Fischer, οι β-υποκατεστημένες θέσεις του δακτυλίου αριθμούνται από το 1 έως 8, οι meso-υποκατεστημένες θέσεις από το α έως δ, ενώ οι α-υποκατεστημένες θέσεις παραμένουν αναρίθμητες.



Εικόνα 1.8: Επισήμανση των α – ανθράκων, των β – ανθράκων και των meso – ανθράκων του πορφυρινικού δακτυλίου

Αντίθετα, σύμφωνα με το σύστημα ονοματολογίας IUPAC, αριθμούνται όλα τα άτομα άνθρακα του δακτυλίου καθώς και τα άτομα του αζώτου. Ο αριθμός των όμοιων υποκαταστατών υποδηλώνεται με τα αριθμητικά προθέματα δι-, τρι-, τέτρα- κτλ. Επίσης, πριν από την ονομασία του κάθε συμπλόκου μπορούν να τοποθετηθούν τα προθέματα cis, trans, fac, mer προκειμένου να υποδηλωθεί πιο συγκεκριμένα η μορφή της πορφυρίνης στο χώρο. Όταν είναι γνωστή η διάταξη των αξονικών υποκαταστατών, υποδηλώνεται χρησιμοποιώντας τα α και β πριν από το όνομα κάθε αξονικού υποκαταστάτη. Το α δείχνει ότι ο υποκαταστάτης, βρίσκεται κάτω απ' το επίπεδο, ενώ το β ότι βρίσκεται πάνω απ' αυτό. Όταν το μόριο απαντάται ως ανιονικός υποκαταστάτης, παίρνει την κατάληξη -άτο, οπότε η πορφυρίνη ονομάζεται πορφυρινάτο.



Εικόνα 1.9: Αρίθμηση ατόμων άνθρακα

Βέβαια, υπάρχουν πορφυρίνες οι οποίες έχουν κοινή ονομασία και αναφέρονται στον

παρακάτω πίνακα.

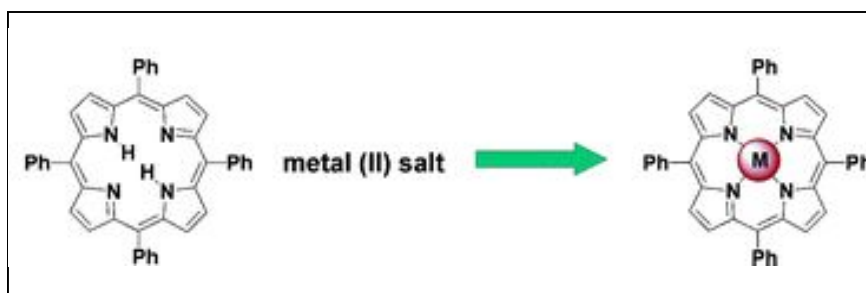
Πίνακας 1.1: Κοινή ονομασία πορφυρινών και αναλυτική παρουσίαση των υποκαταστατών του πορφυρινικού δακτυλίου.

Trivial Name	Rank	Substituents and locants								
		2	3	7	8	12	13	15	17	18
Coproporphyrin I	9	Me	Cet*	Me	Cet	Me	Cet	H	Me	Cet
Cytoporphyrin	11	Me	-CH(OH)CH ₂ R'	Me	Vn	Me	Cet	H	Cet	-CHO
Deuteroporphyrin	1	Me	H	Me	H	Me	Cet	H	Cet	Me
Etioporphyrin I	3	Me	Et	Me	Et	Me	Et	H	Me	Et
Hematoporphyrin	8	Me	-CH(OH)CH ₃	Me	-CH(OH)CH ₃	Me	Cet	H	Cet	Me
Mesoporphyrin	7	Me	Et	Me	Et	Me	Cet	H	Cet	Me
Phylloporphyrin	4	Me	Et	Me	Et	Me	H	Me	Cet	Me
Protoporphyrin	6	Me	Vn	Me	Vn	Me	Cet	H	Cet	Me
Pyrroporphyrin	2	Me	Et	Me	Et	Me	H	H	Cet	Me
Rhodoporphyrin	5	Me	Et	Me	Et	Me	-CO ₂ H	H	Cet	Me
Tropoporphyrin I	10	Cm	Cet	Cm	Cet	Cm	Cet	H	Cm	Cet
Phytoporphyrin	12	Me	Et	Me	Et	Me	-C(O)-CH ₂ -	Cet	Me	

* Cet = -CH₂CH₂CO₂H.

1.1.4 Μεταλλοπορφυρίνες

Οι πορφυρίνες μπορούν να δράσουν ως τετραδοντικοί μακροκυκλικοί υποκαταστάτες, περικλείοντας δισθενή μεταλλικά ιόντα (οξέα κατά Lewis). Έτσι, η μετάλλωση καθίσταται εύκολη διαδικασία, με την αποχώρηση των δύο ευκόλως αποχωρούντων πρωτονίων (όξινων) που είναι συνδεδεμένα στα δύο από τα τέσσερα άζωτα. Επίσης, ως υποκαταστάτες, οι πορφυρίνες παρουσιάζουν μεγάλη θερμοδυναμική σταθερότητα καθώς και μία σειρά από ευνοϊκές φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες. Για το λόγο αυτό, παίζουν σημαντικό ρόλο σε διαδικασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων σε ενζυμικά συστήματα και μάλιστα μπορούν να δεχτούν δύο ιόντα υδρογόνου και να σχηματίσουν διπρωτικά οξέα με φορτίο +2, ή να δώσουν δυο πρωτόνια και να γίνουν ανιόντα με φορτίο -2.

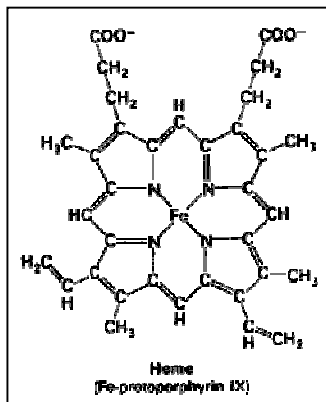


Εικόνα 1.10: Αντίδραση μετάλλωσης.

Οι μεταλλοπορφυρίνες είναι ενώσεις μεταξύ μέταλλο-ιόντων και πορφυρινικών δακτυλίων και αποτελούν πιθανώς την πιο σπουδαία κατηγορία ενώσεων που περιέχουν μέταλλα σε βιολογικά συστήματα. Αυτή η προσθήκη μπορεί να γίνει άμεσα από τους ζωντανούς οργανισμούς (βιοσύνθεση) ή από χημικούς (σύνθεση από την αντίδραση των πορφυρίνης με μεταλλικά άλατα).

Οι περισσότερες μεταλλοπορφυρίνες περιλαμβάνουν μεταλλικά ιόντα με αριθμό συναρμογής

τέσσερα. Μερικές έχουν μεταλλικά ιόντα με αριθμό συναρμογής πέντε και δομή τετραγωνικής πυραμίδας ή αριθμό συναρμογής έξι και παραμορφωμένη οκταεδρική δομή. Τα σύμπλοκα αυτά δημιουργούνται με την προσθήκη ενός ή δύο αξονικών υποκαταστατών στο μεταλλικό ιόν. Μερικές πορφυρίνες με αριθμό συναρμογής πέντε, έχουν δομή τετραγωνικής πυραμίδας, με το μεταλλικό ιόν πάνω από το επίπεδο της πορφυρινικής ομάδας. Παράδειγμα αποτελεί το σύμπλοκο υψηλού spin Fe(III)- πορφυρίνη. Αντιθέτως, το σύμπλοκο χαμηλού spin Fe(III)- πρωτοπορφυρίνη, δις(ιμιδαζόλιο) Fe(III) (τετραφαινυλοπορφυρίνη), ο σίδηρος βρίσκεται στο επίπεδο της πορφυρίνης.



Εικόνα 1.11: Αίμη.

1.2 Η τεχνολογία των ηλιακών κελιών

1.2.1 Ηλιακή ενέργεια

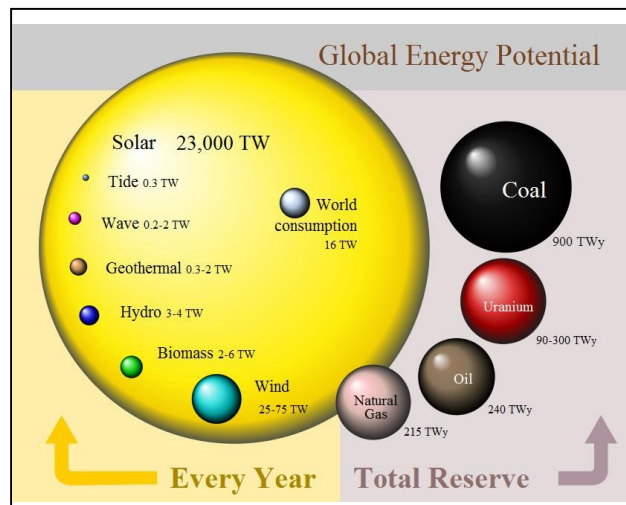
Πλέον, με την αλόγιστη χρήση των ορυκτών καυσίμων του πλανήτη, είναι γνωστό ότι αυτά αποτελούν πεπερασμένες πηγές ενέργειας. Επομένως, γίνεται εκτεταμένη έρευνα πάνω στο πεδίο της εκμετάλλευσης νέων ανανεώσιμων ενεργειακών πόρων, όπως η πυρηνική, η αιολική ή η υδροηλεκτρική ενέργεια.

Ο ήλιος εκπέμπει τεράστια ποσότητα ενέργειας και αυτή η ηλιακή ακτινοβολία δύναται να αξιοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρισμού με δύο τρόπους: με θερμικές και φωτοβολταϊκές εφαρμογές. Η πρώτη είναι η συλλογή της ηλιακής ενέργειας με στόχο την παραγωγή θερμότητας (χρησιμοποιείται κυρίως για τη θέρμανση του νερού και τη μετατροπή του σε ατμό για την κίνηση τουρμπίνων), ενώ στη δεύτερη εφαρμογή, τα φωτοβολταϊκά συστήματα μετατρέπουν το φως του ήλιου σε ηλεκτρισμό με τη χρήση φωτοβολταϊκών κυψελών ή συστοιχιών. Αυτή η τεχνολογία που εμφανίστηκε στις αρχές του 1970 στα διαστημικά προγράμματα των ΗΠΑ έχει μειώσει το κόστος παραγωγής ηλεκτρισμού με αυτόν τον τρόπο από \$300 σε \$4 το Watt.

- Αρχικά, η ηλιακή ενέργεια είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας με την κυριολεκτική έννοια του όρου. Όσο ο ήλιος εξακολουθεί να υφίσταται, θα υπάρχει και διαθέσιμη ηλιακή ενέργεια, δηλαδή μία ουσιαστικά ανεξάντλητη πηγή. Η συνολική ηλιακή ενέργεια που απορροφάται από την ατμόσφαιρα της Γης, τους ωκεανούς και τις εδαφικές μάζες της Γης είναι περίπου 3.850.000 exajoules (EJ) ετησίως. Είναι γνωστό πως μόνο το 0,01% της ηλιακής ενέργειας, αν χρησιμοποιηθεί, θα μπορούσε να παρέχει αρκετή ενέργεια για χρήση πρωτογενούς ενέργειας σε ένα χρόνο.
- Επίσης, η ηλιακή ενέργεια είναι εύκολα διαθέσιμη σε όλο τον κόσμο. Σε αντίθεση με την αιολική ενέργεια και την υδροηλεκτρική ενέργεια, η ηλιακή ενέργεια απλώνεται πιο ομοιόμορφα στον κόσμο. Έτσι, η γεωγραφική θέση μιας χώρας δεν είναι πιθανό να αποτρέψει τις γείτονες χώρες από την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας. Το δυναμικό της

ηλιακής ενέργειας ανά τον κόσμο, δείχνει σαφώς ότι το μεγαλύτερο μέρος του κόσμου θα μπορούσε δυνητικά να αξιοποιήσει την ηλιακή ενέργεια ως τον πρωταρχικό ενεργειακό του πόρο, ιδιαίτερα οι χώρες κοντά στον ισημερινό. Αν και όλη η γη λοιπόν, δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία, η ποσότητά της εξαρτάται κυρίως από τη γεωγραφική θέση, την ημέρα, την εποχή και τη νεφοκάλυψη. Για παράδειγμα, η έρημος δέχεται περίπου το διπλάσιο ποσό ηλιακής ενέργειας από άλλες περιοχές.

- Ακόμη, η καύση των ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση επιβλαβών αερίων του θερμοκηπίου και άλλων υποπροϊόντων, που οδηγούν στην καταστροφή της σπιράδας του όζοντος. Ταυτόχρονα, προκαλούν πρόσθετη ζημία στο περιβάλλον, αφού μπορούν να απορροφήσουν την ακτινοβολία στο υπέρυθρο φάσμα, το οποίο είναι ο κύριος λόγος που οδηγεί στην υπερθέρμανση του πλανήτη αυτή τη στιγμή. Αντίθετα, στην περίπτωση της ηλιακής ενέργειας δεν τίθεται θέμα οποιωνδήποτε επιβλαβών παραπροϊόντων. Επομένως προκαλεί μηδενική ρύπανση και είναι εκατό τοις εκατό μια καθαρή και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας.
- Σε ό,τι αφορά τα αντλιοστάσια και δίκτυα γεωτρήσεων που απαιτούνται για να συσταθεί η εξόρυξη των ορυκτών καυσίμων κάτω από την επιφάνεια της γης, έχουν κόστος εγκατάστασης και μια εξίσου υψηλό κόστος λειτουργίας. Αντίθετα, για την δέσμευση της ηλιακής ενέργειας απαιτείται λιγότερος χώρος ώστε να τοποθετηθεί ένας συλλέκτης με σχετικά χαμηλό κόστος (σχετικά υψηλό κόστος κατασκευής αλλά μηδενικό κόστος συντήρησης), υψηλή απόδοση και μεγάλη διάρκεια ζωής. Αξίζει να σημειωθεί επίσης, πως αναμφίβολα οι τιμές των ορυκτών καυσίμων παρουσιάζουν διακυμάνσεις, δεδομένου ότι εξαρτώνται από ορισμένους παράγοντες παγκόσμιας προσφοράς και ζήτησης, κάτι που δεν υφίσταται με την ηλιακή ενέργεια λόγω της ευρείας της διαθεσιμότητας.



Εικόνα 1.12: Σχηματική απεικόνιση των ενεργειακών αποθεμάτων του πλανήτη σε σύγκριση με την ενεργειακή κατανάλωση κάθε χρονιάς

Λόγω των πολυάριθμων πλεονεκτημάτων της ηλιακής ενέργειας, πολλές τεχνολογίες στον κόσμο μας σήμερα την χρησιμοποιούν. Τις τελευταίες δεκαετίες σε μια προσπάθεια να μειωθεί η εξάρτηση του πλανήτη από τα ορυκτά καύσιμα, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί σε εναλλακτικές ευεργετικές πηγές ενέργειας όπως η ηλιακή. Αυτή, όχι μόνο είναι λιγότερο επιβλαβής για το περιβάλλον σε σχέση με άλλες μεθόδους παραγωγής ενέργειας, αλλά και δεν δημιουργεί τα απόβλητα που προκαλούνται από την καύση ορυκτών καυσίμων. Δεδομένου λοιπόν

ότι η ηλιακή ενέργεια κάνει χρήση μιας ανεξάντλητης και δωρεάν πηγής ενέργειας, τον ήλιο, αυτή η τεχνολογία θα εντείνει την προστασία των φυσικών πόρων.

Επί του παρόντος, η ηλιακή ενέργεια είναι πιο οικονομικά αποδοτική από ότι άλλες μορφές εναλλακτικής ενέργειας. Τα Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) είναι καινοτόμα ηλιακά κελιά που μιμούνται τη φωτοσύνθεση στα φυτά. Αυτές οι κυψελίδες έχουν πολλές δυνατότητες, διότι μπορούν να γίνουν και κατασκευάζονται με υλικά χαμηλού κόστους. Σε αντίθεση με τα παραδοσιακά ηλιακά κελιά, τα DSSCs μπορεί να λειτουργήσουν αποτελεσματικά σε συνθήκες χαμηλού φωτισμού και είναι λιγότερο επιρρεπείς σε απώλεια ενέργειας ως θερμότητα.

Συμπερασματικά, τα φωτοβολταϊκά συστήματα παρουσιάζουν τα εξής πλεονεκτήματα:

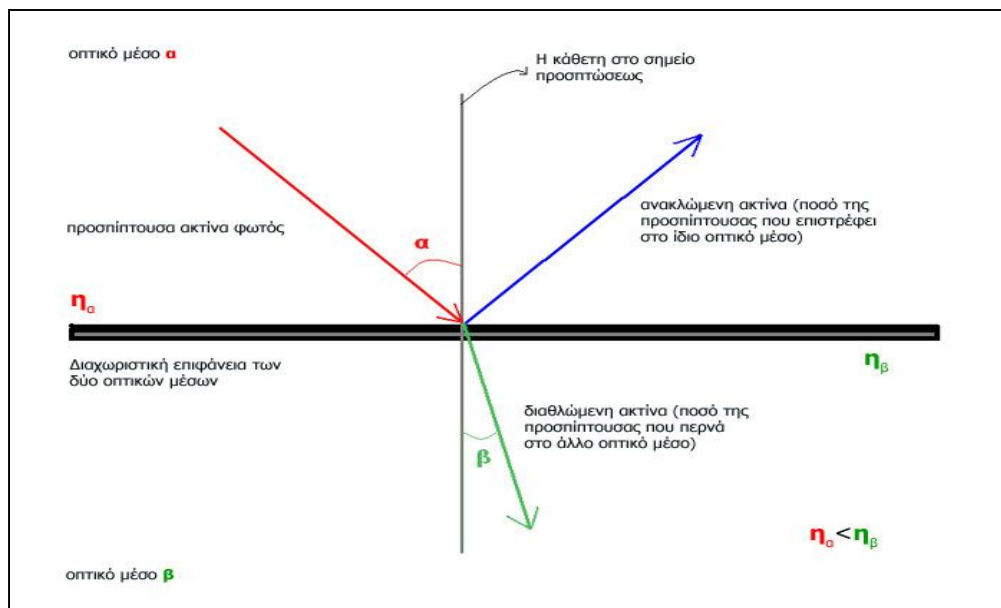
- Αποτελούν μία τεχνολογία φιλική στο περιβάλλον, αφού δεν προκαλούνται ρύποι ή άλλες επιζήμιες ουσίες για τον πλανήτη.
- Η ηλιακή ενέργεια είναι ανεξάντλητη πηγή ενέργειας, διατίθεται χωρίς περιορισμούς και δεν στοιχίζει απολύτως τίποτα.
- Η λειτουργία του συστήματος είναι ολοσχερώς αθόρυβη.
- Έχουν σχεδόν μηδενικές απαιτήσεις συντήρησης.
- Έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής γύρω στα 20-30 χρόνια λειτουργίας.
- Υπάρχει πάντα η δυνατότητα μελλοντικής επέκτασης, ώστε να ανταποκρίνονται στις αυξανόμενες ανάγκες των χρηστών.
- Μπορούν να εγκατασταθούν πάνω σε ήδη υπάρχουσες κατασκευές, όπως είναι π.χ. η στέγη ενός σπιτιού ή η πρόσοψη ενός κτιρίου.
- Διαθέτουν ευελιξία στις εφαρμογές, δηλαδή λειτουργούν άριστα τόσο ως αυτόνομα συστήματα, όσο και ως αυτόνομα υβριδικά συστήματα όταν συνδυάζονται με άλλες πηγές ενέργειας (συμβατικές ή ανανεώσιμες) και συσσωρευτές για την αποθήκευση της παραγόμενης ενέργειας.

Ωστόσο, στα μειονεκτήματα των φωτοβολταϊκών συστημάτων μπορεί να καταλογιστεί το κόστος τους, το οποίο, παρά τις τεχνολογικές εξελίξεις παραμένει ακόμη αρκετά υψηλό για το ευρύ κοινό. Το ποσό αυτό, ωστόσο, μπορεί να αποσβεστεί σε περίπου 5-6 χρόνια και το φωτοβολταϊκό σύστημα θα συνεχίσει να παράγει δωρεάν ενέργεια για τουλάχιστον άλλα 25 χρόνια. Λογικό είναι λοιπόν να γίνεται μία στροφή προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, για την κάλυψη ή την συμπλήρωση των ενεργειακών αναγκών, γεγονός ελπιδοφόρο για την μελλοντική οικιακή χρήση των φωτοβολταϊκών από την πλειονότητα των νοικοκυριών.

1.2.2 Φωτοβολταϊκά συστήματα

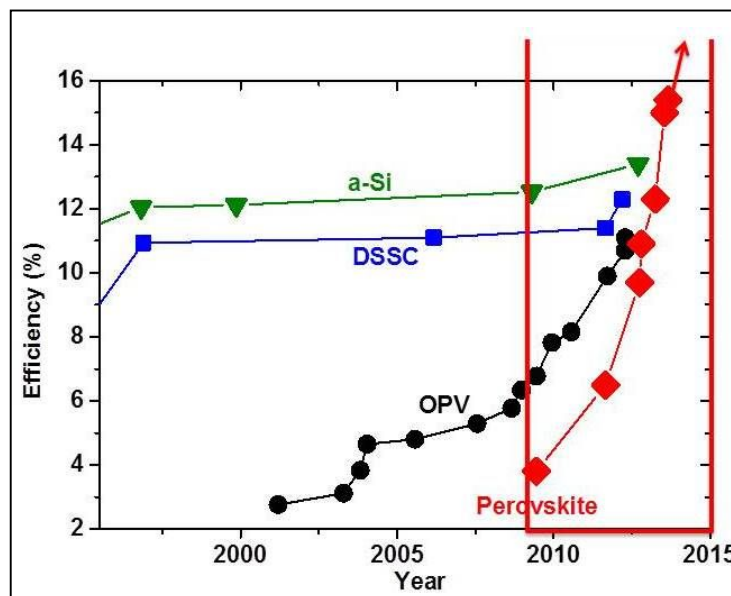
Αφού επήλθε η σε βάθος κατανόηση των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη φωτοσύνθεση, οι ερευνητές επεδίωξαν να κατασκευάσουν βιομημητικά φωτοβολταϊκά συστήματα που είναι σε θέση να συγκεντρώνουν και να αποθηκεύουν ενέργεια από το φως του ήλιου και να μετατρέπουν τα φωτόνια σε ηλεκτρισμό. Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1839 από τον Γάλλο φυσικό Henri Becquerel, ενώ το πρώτο φωτοβολταϊκό κελί κατασκευάστηκε αρκετά αργότερα, το 1883 από τον Charles Fritts και είχε απόδοση 1%.

Τα φωτόνια καθώς προσπίπτουν σε έναν ημιαγωγό (π.χ. πυρίτιο), δηλαδή σε ένα υλικό που έχει την ιδιότητα να μετατρέπει την ενέργεια των προσπίπτοντων φωτονίων σε ηλεκτρική, δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Στην περίπτωση που υπάρχει εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, αυτό το φαινόμενο οδηγεί στην εμφάνιση ηλεκτρικού δυναμικού εγκάρσια στη διεπιφάνειά τους.



Εικόνα 1.13: Όταν το φως προσπίπτει σε μια επιφάνεια είτε ανακλάται, είτε τη διαπερνά είτε απορροφάται από το υλικό της επιφάνειας. Η απορρόφηση του φωτός σημαίνει μετατροπή σε μια άλλη μορφή ενέργειας.

Το 1988 οι Brian O'Regan και Michael Grätzel κατασκεύασαν την πρώτη ηλιακή κυψελίδα που περιλάμβανε ως ευαισθητοποιητή κάποια χρωστική (DSSC). Ύστερα από χρόνια αδιάκοπης έρευνας για την εξέλιξη και βελτιστοποίηση των φωτοβολταϊκών κελιών, στις μέρες μας οι αποδόσεις τους μπορεί να φτάνουν μέχρι και το 16%. Οι κυψελίδες αυτές παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον μιας και η κατασκευή τους είναι σχετικά εύκολη και με μικρότερο κόστος σε σχέση με τις κυψελίδες βασισμένες σε πυρίτιο, αν και οι τελευταίες έχουν τις μεγαλύτερες αποδόσεις.



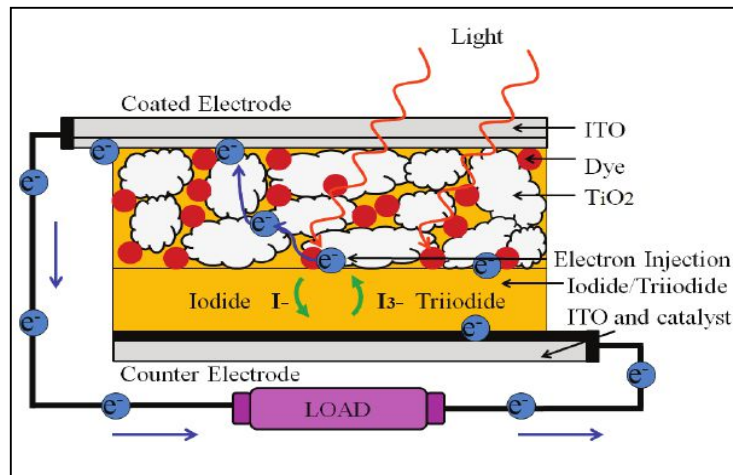
Εικόνα 1.14: Η εξελικτική πορεία της απόδοσης των υλικών στα φωτοβολταϊκά συστήματα.

1.2.3 Αρχές λειτουργίας DSSC

Μια τυπική διάταξη ενός DSSC, συμπεριλαμβάνει μία διαπερατή άνοδο και μία μεταλλική κάθοδο. Ανάμεσα στις δύο επιφάνειες υπάρχει ένας ηλεκτρολύτης, ο οποίος βρίσκεται σε επαφή

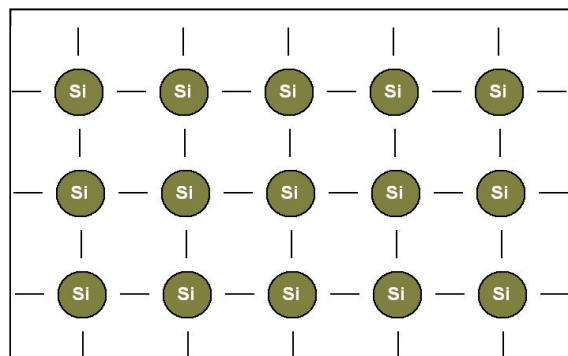
και με τις δύο, ώστε να τις συνδέει. Η πρώτη, είναι μία επιφάνεια επιστρωμένη με οξείδιο κάποιου ημιαγωγού, ενώ η δεύτερη με πλατίνα. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι οργανικός και φέρει ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος, όπως το ζεύγος I^-/I_3^- ή το Co^{2+}/Co^{3+} .

Τα υλικά που επιλέγονται ως ημιαγωγοί, παρουσιάζουν ευρύ ενεργειακό χάσμα και είναι συνήθως το TiO_2 , το SiO_2 , το ZnO ή το Nb_2O_5 . Η επιστρωση γίνεται πάνω σε γυαλί ή εύκαμπτο πλαστικό, επικαλυμένο με διαυγές αγώγιμο στρώμα, έτσι ώστε να είναι οπτικά διαπερατό. Συνήθως, πάνω στο στρώμα του ημιαγωγού επικάθεται ένα λεπτό φιλμ χρωστικής η οποία λειτουργεί ως ευαισθητοποιητής.



Εικόνα 1.15: Σχηματική αναπαράσταση μίας τυπικής διάταξης ενός DSSC.

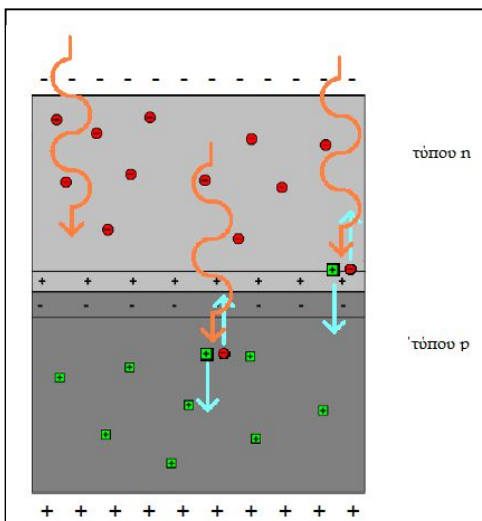
Βασικό ρόλο για την επιλογή ενός στοιχείου για χρήση ως ημιαγωγό, παίζει ο αριθμός των ηλεκτρονίων ενός ατόμου που βρίσκεται στη στοιβάδα σθένους. Παραδείγματος χάριν, το πυρίτιο έχει ατομικό αριθμό 14 και έχει στην εξωτερική του στοιβάδα 4 ηλεκτρόνια. Όταν λοιπόν συνυπάρχουν πολλά άτομα πυριτίου στο ίδιο περιβάλλον, τείνουν να διατάσσονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να συνεισφέρουν ηλεκτρόνια με τα γειτονικά τους άτομα. Έτσι αποκτούν συμπληρωμένη εξωτερική στοιβάδα, επομένως χαμηλότερη ενέργεια, καθώς και συμπαγή κρυσταλλική δομή.



Εικόνα 1.16: Διάταξη συνδεδεμένων ατόμων πυριτίου.

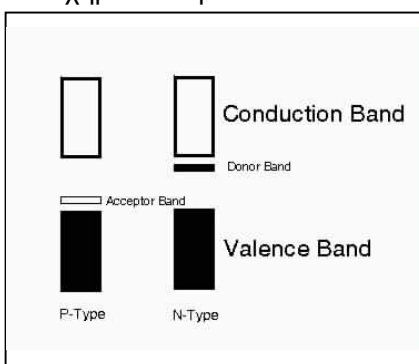
Προκειμένου το πυρίτιο να αποκτήσει επιθυμητές ημιαγωγικές ιδιότητες, πρέπει να επέλθει η πρόσμιξη του με κάποιο άλλο στοιχείο. Το στοιχείο αυτό πρέπει να έχει είτε ένα ηλεκτρόνιο περισσότερο είτε ένα λιγότερο στην στοιβάδα σθένους του. Άρα με αυτήν την τεχνητή πρόσμιξη, ο κρύσταλλος γίνεται επιλεκτικός σχετικά με τα φορτία. Δηλαδή, είτε θα είναι δεκτικός σε θετικά φορτία (υλικό τύπου p) είτε σε αρνητικά (υλικό τύπου n).

Πιο συγκεκριμένα, για να κατασκευαστεί ένας ημιαγωγός τύπου n , ή αλλιώς ένας αρνητικά φορτισμένος κρύσταλλος πυριτίου, θα πρέπει να γίνει πρόσμειξη του πυριτίου με ένα υλικό με $5e^-$ στην εξωτερική του στοιβάδα, όπως για παράδειγμα το Αρσενικό (As). Αντίστοιχα, για να δημιουργηθεί ένας ημιαγωγός τύπου p , ή αλλιώς ένας θετικά φορτισμένος κρύσταλλος πυριτίου, χρειάζεται να γίνει πρόσμειξη του κρυστάλλου πυριτίου με κάποιο υλικό όπως το βόριο (B) που έχει $3e^-$ στην εξωτερική του στοιβάδα.



Εικόνα 1.17: Αναπαράσταση της κατεύθυνσης των ηλεκτρονίων ανάμεσα σε δυο υλικά.

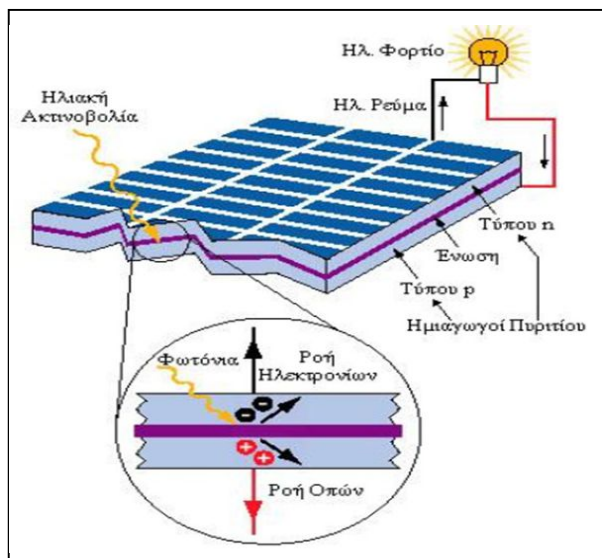
Εάν έρθουν σε επαφή (απέναντι) ένα κομμάτι πυριτίου τύπου n με ένα κομμάτι τύπου p , δημιουργείται μια δίοδος ή αλλιώς ένα ηλεκτρικό πεδίο στην επαφή των δύο υλικών το οποίο επιτρέπει την κίνηση των ηλεκτρονίων προς μία κατεύθυνση μόνο. Η ηλιακή ακτινοβολία εισέρχεται από την άνοδο με τη μορφή πακέτων ενέργειας (κβάντων) ή φωτονίων, κάθε ένα από τα οποία έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί από ένα χημικό δεσμό και να απελευθερώσει ένα ηλεκτρόνιο.



Εικόνα 1.18: Ζώνες τύπου n και τύπου p .

Όσο διαρκεί η ακτινοβολία, δημιουργείται περίσσεια ηλεκτρονίων και οπών, που καθώς κυκλοφορούν στο στερεό, δέχονται και την επίδραση του ενσωματωμένου ηλεκτροστατικού πεδίου της ετεροσύζευξης $p-n$. Εξαιτίας αυτού, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου n και οι οπές εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου p , με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των δύο τμημάτων της διόδου. Αν στους ακροδέκτες αυτούς συνδεθεί κατάλληλο ηλεκτρικό φορτίο, παρατηρείται ροή ηλεκτρικού ρεύματος και ισχύος από τη φωτοβολταϊκή διάταξη προς το φορτίο.

Συμπερασματικά, η όλη διάταξη αποτελεί μια πηγή ηλεκτρικού ρεύματος που διατηρείται για όσο χρονικό διάστημα διαρκεί η πρόσπτωση της ηλιακής ακτινοβολίας στην επιφάνεια το φωτοβολταϊκού κυττάρου.

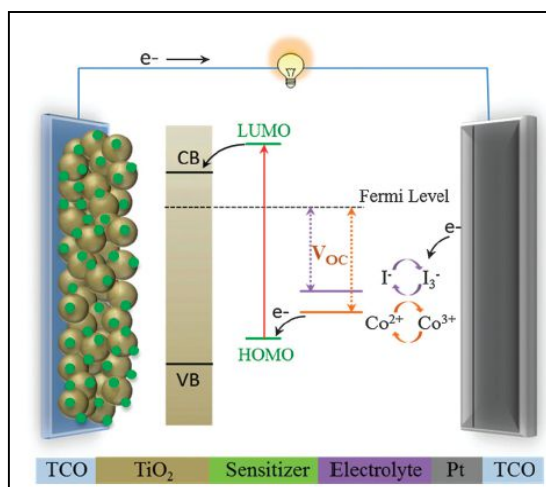


Εικόνα 1.19: Πρόσπτωση ηλιακής ακτινοβολίας στην επιφάνεια ενός φωτοβολταϊκού κυττάρου με επισήμανση στη ροή των ηλεκτρονίων και των οπών.

Επίσης, κατά την πρόσπτωση φωτός, η χρωστική ακτινοβολείται και τα ηλεκτρόνια της διεγείρονται. Μεταβαίνουν από την βασική κατάσταση (HOMO), στην διεγερμένη (LUMO) και από εκεί εισέρχονται στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Αμέσως μετά, μεταφέρονται ακαριαία στην κάθοδο, μέσω εξωτερικών ηλεκτρικών κυκλωμάτων. Στην κάθοδο, πραγματοποιείται η οξειδoαναγωγή του ηλεκτρολύτη και το ιόν τριιωδιδίου (I^3^-) ανάγεται σε ιόν ιωδιδίου (I^-), το οποίο οξειδώνεται πάλι σε ιόν τριιωδιδίου (I^3^-). Κατά την οξείδωση απελευθερώνεται ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο προσλαμβάνεται από την οξειδωμένη χρωστική, προκειμένου αυτή να αναγεννηθεί.

Η απόδοση της μετατροπής των φωτονίων που προσπίπτουν προς ρεύμα (incident photo current conversion efficiency, IPCE) εκφράζει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που μετατρέπονται σε ηλεκτρικό ρεύμα προς τον αριθμό των φωτονίων που προσπίπτουν στην κυψελίδα. Εξαρτάται από το HOMO και το LUMO της χρωστικής, το επίπεδο Fermi του ηλεκτροδίου της ανόδου, καθώς και το δυναμικό αναγωγής του ηλεκτρολύτη.

Μάλιστα, αξίζει να σημειωθεί ότι το κάθε υλικό ημιαγωγού αντιδρά σε διαφορετικά μήκη κύματος της ακτινοβολίας. Κάποια υλικά αντιδρούν σε ευρύτερα φάσματα ακτινοβολίας από κάποια άλλα. Η IPCE μετριέται σε καθορισμένο μήκος κύματος κάθε φορά, δίνοντας μια καμπύλη στην οποία λαμβάνεται υπ' όψιν τελικά το μέγιστο. Βέβαια πιο πρακτική σημασία έχει η συνολική απόδοση της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ρεύμα, ο παράγοντας η ή αλλιώς συντελεστής απόδοσης. Αυτός ο παράγοντας μετριέται ακτινοβολώντας την κυψελίδα με λευκό φως, δηλαδή πολυχρωματική ακτινοβολία. Πρόκειται δηλαδή για το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται σε σχέση με την προσπίπτουσα ηλιακή ενέργεια. Οι δύο βασικοί παράγοντες για την απόδοση ενός φωτοβολταϊκού υλικού, είναι το ενεργειακό χάσμα του υλικού και ο συντελεστής μετατροπής.



Εικόνα 1.20: Απεικόνιση μιας κυψελίδας DSSC και της διέγερσης της χρωστικής.

Τα φωτοβολταϊκά κελιά μπορούν να κατασκευαστούν από διάφορα υλικά και τελικά να έχουν διαφορετικές αποδόσεις. Παραδείγματος χάριν, το GaAs έχει αρκετά υψηλή απόδοση, επειδή έχει ενεργειακό διάκενο 1,43 eV, που είναι ιδανικό για την απορρόφηση της ακτινοβολίας. Μάλιστα, παρουσία In ή Ge, αυξάνεται παραπάνω η απόδοσή του και γίνεται πολύ ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτή η υψηλή απόδοση αντικατοπτρίζεται και στο κόστος του υλικού, γεγονός απαγορευτικό πολλές φορές για τη συστηματική χρήση του. Αντίστοιχα, το Cd/Te έχει ενεργειακό διάκενο στο 1 eV, το οποίο βρίσκεται πολύ κοντά στο ηλιακό φάσμα. Για το λόγο αυτό απορροφά το 99% της ηλιακής ακτινοβολίας, αλλά αξίζει να σημειωθεί ότι το κάδμιο είναι καρκινογόνο ενώ το τελλούριο είναι δυσεύρετο στοιχείο.

Πίνακας 1.2: Φωτοβολταϊκές κυψελίδες και η απόδοσή τους.

Τύπος Κελιού	Απόδοση
•Μονοκρυσταλλικό πυρίτιο (c-Si)	22,7%
•Πολυκρυσταλλικό πυρίτιο (Multi c-Si)	15,3%
•Άμορφο πυρίτιο (αSi:H)	10,4%
•GaAs	25,1%
•InP	21,9%
•GaInP/GaAs/Ge	32%
•Cd/Te	16,5%

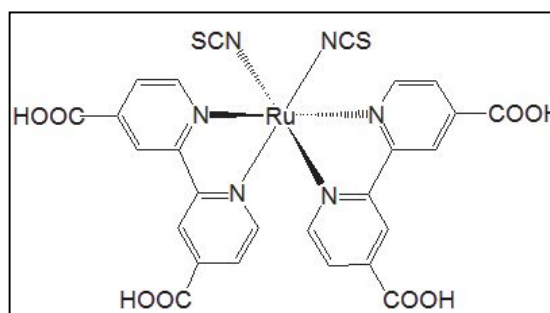
Αντίθετα, το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο έχει ικανοποιητική απόδοση, ενώ παράλληλα παρουσιάζει μία πληθώρα πλεονεκτημάτων:

- Το πυρίτιο είναι το δεύτερο σε αφθονία υλικό μετά το οξυγόνο. Απαντάται στη φύση με τη μορφή διοξειδίου του πυριτίου (άμμος) ή χαλαζίτη, δύο υλικά που αποτελούν το 28% του φλοιού της γης.
- Είναι ιδιαίτερα φιλικό προς το περιβάλλον.
- Έχει την ιδιότητα να λιώνει εύκολα, επομένως είναι εφικτή η μορφοποίησή του.
- Διαθέτει ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες διατηρούνται μέχρι τους 125°C. Επομένως, το πυρίτιο είναι ανθεκτικό σε ακραίες καιρικές συνθήκες, γεγονός που του επιτρέπει να είναι δραστικό σε ένα αρκετά ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Αναμένεται δηλαδή να παρουσιάζει υψηλή απόδοση ακόμα και σε περιόδους συννεφιάς.

1.2.4 Χρωστικές ως Ευαισθητοποιητές

Τα σύμπλοκα ρουθηνίου, αποτελούν χρωμοφόρα με υψηλή απόδοση αλλά και σταθερότητα. Ωστόσο, το ρουθίνιο είναι ένα σπάνιο και ακριβό μέταλλο, οπότε οι χρωστικές ρουθηνίου δεν είναι πάντα κατάλληλες για οικονομικώς αποδοτικά και φιλικά προς το περιβάλλον φωτοβολταϊκά συστήματα. Αυτό λοιπόν, περιορίζει το εύρος των εφαρμογών για τα σύμπλοκα ρουθηνίου, και καθιστά απαραίτητη την ανάπτυξη των DSSCs που βασίζονται στη χρήση οργανικών χρωστικών, χωρίς μέταλλα. Τα τελευταία χρόνια, χρησιμοποιούνται ορισμένα οργανικά χρωμοφόρα όπως παράγωγα ινδολίου ή κουμαρίνης. Άλλα σημαντικά χρωμοφόρα είναι οι πορφυρίνες και τα παράγωγά τους, που εμφανίζονται ως πολλά υποσχόμενοι ευαισθητοποιητές, χάρη στην αυξημένη σταθερότητά τους και το χαμηλό κόστος παραγωγής. Με την πάροδο του χρόνου, αυξάνονται συνεχώς οι προοπτικές βελτίωσης της απόδοσής τους μέσω του συνδυασμού πρόδρομων οργανικών ενώσεων με διαφορετικούς τρόπους δίνοντας νέες ενώσεις.

Οι χρωστικές ρουθηνίου αναφέρθηκαν για πρώτη φορά το 1991 από τον O'Regan και Grätzel. Αυτές οι πρώτες χρωστικές ρουθηνίου που μελετήθηκαν σε DSSCs είχαν επιτύχει απόδοση μετατροπής 7,1%. Ωστόσο, η δομή της χρωστικής αυτής ήταν περίπλοκη και περιείχε τρία μεταλλικά κέντρα ρουθηνίου. Το 1993, δημοσιεύονται από τον Nazeeruzzin¹ DSSCs με μετατροπή 10,3%, με τη χρήση ως ευαισθητοποιητή μιας χρωστικής ρουθηνίου (N3, [cis-δι-(θειοκυανατο)-δισ-(2,2-διπυριδίνη-4,4-δικαρβοξυλικό)ρουθίνιο]), η οποία περιείχε ένα κέντρο ρουθηνίου και είχε επομένως απλούστερη δομή από την χρωστική ρουθηνίου που αναφέρθηκε το 1991.



Εικόνα 1.21: Η δομή της χρωστικής N3.

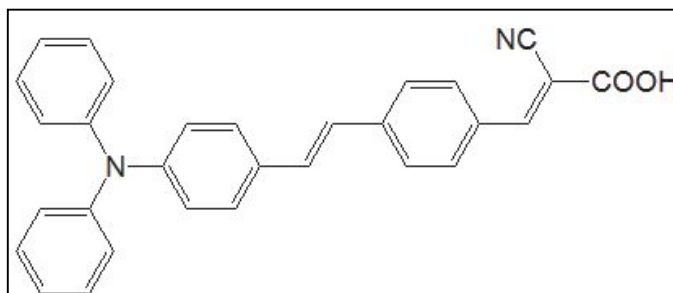
Μέχρι σήμερα σε ηλιακές κυψελίδες έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές οργανικές χρωστικές προσροφημένες σε ηλεκτρόδια ημιαγωγών. Οι σημαντικότερες προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούν οι οργανικές χρωστικές ώστε να χρησιμοποιηθούν σε ηλιακές κυψελίδες είναι οι εξής:

- Να φέρουν τουλάχιστον μια ομάδα πρόσδεσης (π.χ. $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{OH}$) για απορρόφηση στην επιφάνεια του ημιαγωγού (συνήθως TiO_2). Γενικά, οι καρβοξυλομάδες σχηματίζουν ισχυρό δεσμό με το TiO_2 παρέχοντας έτσι πολύ καλή ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ τους.
- Το χαμηλότερο, μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) της χρωστικής πρέπει να βρίσκεται υψηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, ώστε να γίνεται επαρκώς η εισαγωγή του ηλεκτρονίου από την οξειδωμένη χρωστική στη ζώνη αγωγιμότητας. Επίσης, το HOMO της χρωστικής πρέπει να βρίσκεται χαμηλότερα από το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ηλεκτρολύτη.
- Να έχουν ευρύ φάσμα απορρόφησης, κατά προτίμηση κοντά στο εγγύς υπέρυθρο ώστε να υπάρχει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ροή φωτονίων.
- Να χαρακτηρίζονται από αυξημένη χημική σταθερότητα στη διεγερμένη κατάσταση και στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.
- Να επιτυγχάνουν επαρκή διαχωρισμό φορτίου, ώστε να αποφεύγεται ο ανασυνδιασμός

εισαχθέντος ηλεκτρονίου και χρωστικής.

- Να αποφεύγεται ο σχηματισμός συσσωματωμάτων, τα οποία θα μείωναν την απόδοση.
- Εύκολη σύνθεση και χαμηλή τοξικότητα.

Πρόσφατα, έχουν αναφερθεί πολλές οργανικές χρωστικές με υψηλή απόδοση σε DSSCs. Νέες οργανικές χρωστικές με απόδοση πάνω από 5% περιλαμβάνουν χρωστικές που φέρουν τη μονάδα ολίγο-φαινυλοβινυλίου (OPV) (με απόδοση: $\eta = 9,1\%$)¹⁶.



Εικόνα 1.22: Χρωστική με μονάδα ολίγο-φαινυλοβινυλίου (OPV).

Σημαντικές χρωστικές αποτελούν τα παράγωγα πορφυρινών. Όπως η χλωροφύλλη απορροφά το φως και μεταφέρει την ενέργεια του σε γειτονικές πρωτεΐνες που βρίσκονται μέσα στα πράσινα φύλλα των φυτών, ανάλογα λειτουργούν και οι πορφυρίνες ως χρωμοφόρα στα ηλιακά κελιά. Λόγω αυτής της αναλογίας, η μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια στα DSSCs καλείται μερικές φορές τεχνητή φωτοσύνθεση αφού είναι μία βιομιμική διαδικασία.

Προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση στα DSSCs πρέπει να αυξηθεί και η ποσότητα του προσπίπτοντος φωτός που απορροφάται. Επομένως κατασκευάστηκαν μεσοσκοπικοί ημιαγωγοί με μια τεράστια εσωτερική επιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται ένα νανοπορώδες στρώμα TiO_2 με υψηλό εμβαδόν επιφάνειας. Ένα ενιαίο μονό στρώμα της χρωστικής στην επιφάνεια του ημιαγωγού είναι αρκετό για να απορροφήσει ουσιαστικά όλο το προσπίπτον φως σε ένα λογικό πάχος (αρκετά μm) του φιλμ του ημιαγωγού. Το TiO_2 έγινε ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος ημιαγωγός, με πλεονεκτήματα τις ιδιότητές του, όπως το ότι είναι φθηνό, άφθονο, και μη-τοξικό.

Η δομή των πορφυρινών έχει ήδη εξεταστεί λεπτομερώς, αλλά ας υπογραμμιστεί ότι είναι αρωματικές ενώσεις με αυξημένη συζυγία, χάρη στα 18π ηλεκτρόνια που διαθέτουν, και επομένως παρουσιάζουν ισχυρή απορρόφηση φωτός στην ορατή περιοχή. Αυτή τους η ιδιότητα, σε συνδυασμό με την εύκολη οξειδοαναγωγή τους, τις καθιστούν τους πιο σπουδαίους ενεργειακούς μετατροπείς στη φύση καθώς και πολύ καλούς υποψήφιους φωτοευαίσθητοποιητές σε φωτονικά συστήματα. Μάλιστα, οι διάφοροι υποκαταστάτες που προσδένονται στις πορφυρίνες, τους προσδίνουν την ικανότητα πρόσληψης και απόδοσης ηλεκτρονιακού φορτίου και με αυτό τον τρόπο μπορούν να μεταβληθούν οι ιδιότητες των συμπλόκων.

Πέρα από τα συνήθη μονομερή πορφυρινικά σύμπλοκα, τελευταία το ενδιαφέρον έχει στραφεί στα διμερή σύμπλοκα πορφυρινών συνδεδεμένα με ομάδες πλούσιες σε ηλεκτρονιακό νέφος. Τέτοια σύμπλοκα μπορούν να είναι πολύ καλοί ευαίσθητοποιητές σε DSSCs λόγω των μοναδικών οπτικών, φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Επίσης αξιοσημείωτη είναι η μικρή ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στα HOMO και LUMO τροχιακά τέτοιων συμπλόκων, το χαμηλό τους δυναμικό οξειδωσης και η πολύ σταθερή δομή τους. Τέλος, η ομάδα που συνδέει τις δύο πορφυρίνες λειτουργεί ως γέφυρα επικοινωνίας διευκολύνοντας τον ρυθμό και την απόδοση μεταφοράς φορτίου.

1.2.5 Ηλιακά κελιά περοβσκίτη: μία ανερχόμενη φωτοβολταϊκή τεχνολογία

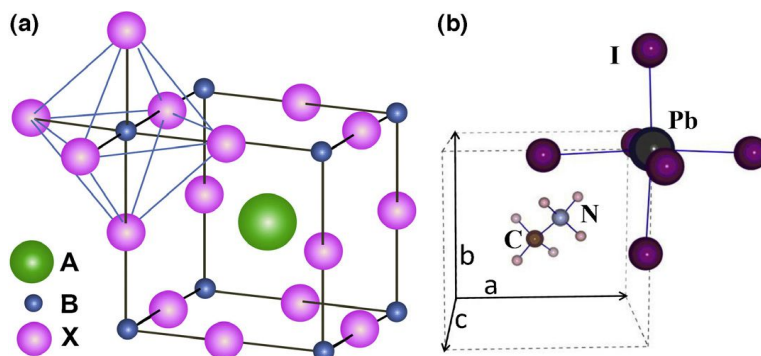
Ο περοβσκίτης (perovskite) είναι ορυκτό οξείδιο του ασβεστίου και του τιτανίου. Έλαβε το όνομά του από τον Ρώσο ορυκτολόγο Lev Aleksevich Perovskii, ενώ ανακαλύφθηκε και περιγράφηκε για πρώτη φορά από τον Gustav Rose το 1839 σε δείγματα από τα Ουράλια όρη. Ανεύρεται επίσης στη χερσόνησο Κόλα (Ρωσία), ενώ υπάρχει στη Σουηδία, την Ελβετία, το κρατίδιο της Σαξωνίας στη Γερμανία, την Ιταλία (επαρχίες Πιεμόντε, Λάτιο και Καμπανία), τη Βραζιλία (περιοχή Γιακουπιράνγκα), τη Γροιλανδία, τον Καναδά (περιοχή Κεμπέκ), τις ΗΠΑ (Καλιφόρνια, Κολοράντο, Αρκάνσας), την Κίνα και το Καμερούν. Στην Ελλάδα συναντάται σε μικρές ποσότητες στα μεταλλεία της Αετοράχης, στην περιοχή Μότσαλι του Βούρινου όρους Κοζάνης και στην Μαρώνεια της Κομοτηνής.



Εικόνα 1.23: Κρύσταλλος Περοβσκίτη

Οι περοβσκίτες περιγράφονται με το γενικό μοριακό τύπο ABX_3 (όπου X = οξυγόνο, άνθρακας, άζωτο ή αλογόνο). Το μεγαλύτερο κατιόν A , καταλαμβάνει κύβικο-οκταεδρικό επίπεδο, το οποίο μοιράζεται με 12 X ανιόντα, ενώ το μικρότερο κατιόν B σταθεροποιείται σε οκταεδρικό επίπεδο με 6 X ανιόντα. Μελετώνται κυρίως τα οξειδιά τους, αφού παρουσιάζουν αξιοσημείωτες ηλεκτρικές ιδιότητες σιδηροηλεκτρικότητας και υπεραγωγιμότητας, ενώ οι περοβσκίτες ηλιδίων παρουσιάζουν ιδιότητες μετάβασης ημιαγωγού στο μέταλλο.

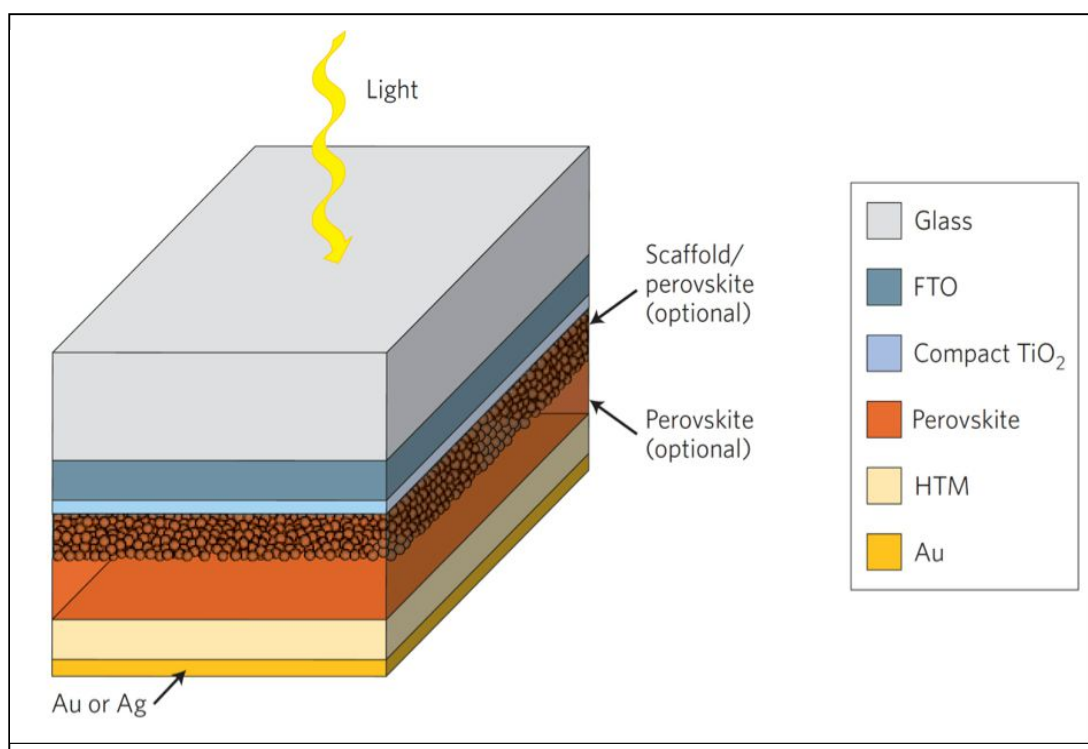
Όταν χρησιμοποιείται το ανιόν O^{2-} , τα A και B είναι συνήθως δισθενή και τετρασθενή αντίστοιχα. Εντούτοις, οι περοβσκίτες που περιέχουν ανιόντα αλογόνων, επιτρέπουν μονοσθενή και δισθενή κατιόντα στις θέσεις A και B , αντίστοιχα, για να ικανοποιήσουν την ουδετερότητα του φορτίου. Παραδείγματος χάριν στο $CH_3NH_3PbI_3$, το κατιόν της A θέσης είναι το $CH_3NH_3^+$ και το κατιόν της θέσης B είναι Pb^{2+} . Αυτό το μόριο παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 2009 με αντίδραση του CH_3NH_3I και του PbI_2 και χρησιμοποιήθηκε ως ανόργανος ευαίσθητοποιητής σε DSSCs.



Εικόνα 1.24: a) Δομή περοβσκίτη ABX_3 b) Δομή $CH_3NH_3PbI_3$

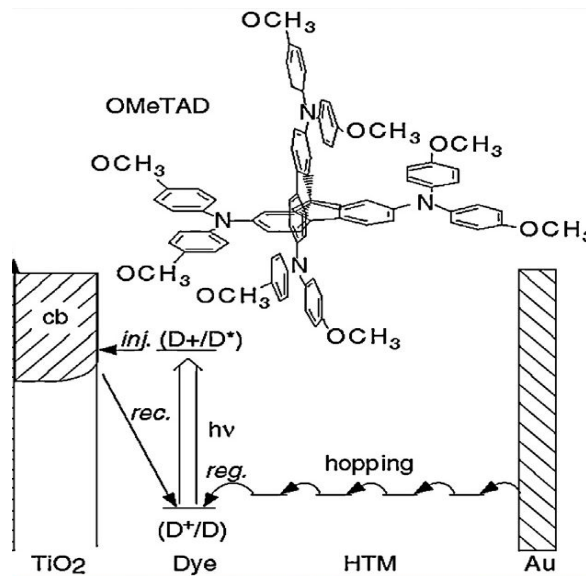
Οι περοβσκίτες ηλιδίων, ως ιονικοί κρύσταλλοι, διαλύονται εύκολα σε πολικούς διαλύτες, επομένως τίθεται το ζήτημα της αστάθειάς τους σε DSSCs με υγρούς ηλεκτρολύτες. Έτσι, αντικαταστάθηκαν οι τελευταίοι με έναν μεταφορέα (αγωγό) οπών, ενώ η υπόλοιπη δομή των συμβατικών DSSCs διατηρήθηκε η ίδια. Το σύστημα εξακολουθεί να λειτουργεί με άνοδο και κάθοδο (πχ. ITO: ηλεκτρόδιο χρυσού, αργύρου ή αλουμίνας). Επίσης, απαιτείται η ύπαρξη ενός λεπτού φιλμ TiO_2 ώστε να αποτρέπεται η άμεση επαφή μεταξύ του διαπερατού αγωγίμου οξειδίου (transparent conductive oxide-TCO) (ή του FTO: F-doped SnO_2 , ZnO ή PCBM coated glass) και του υλικού μεταφοράς οπών (hole transporting material-HTM). Οι πόροι του μεσοπορώδους φιλμ TiO_2 γεμίζονται με HTM ώστε να δημιουργηθεί ετεροσύζευξη. Παράδειγμα HTM αποτελεί το 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-p-dimethoxy-phenylamino)-9,9'-spirobifluorene (spiro-MeOTAD).

Το μήκος διάχυσης των οπών και η αγωγιμότητα του HTM πρέπει να λαμβάνονται ταυτόχρονα υπόψιν επειδή περιορίζουν το πάχος της μεσοπορώδους TiO_2 . Το πάχος του φιλμ TiO_2 είναι αντιστρόφως ανάλογο του συντελεστή απορρόφησης και επομένως όσο υψηλότερος είναι ο συντελεστής απορρόφησης, τόσο λεπτότερο το πάχος του φιλμ TiO_2 .

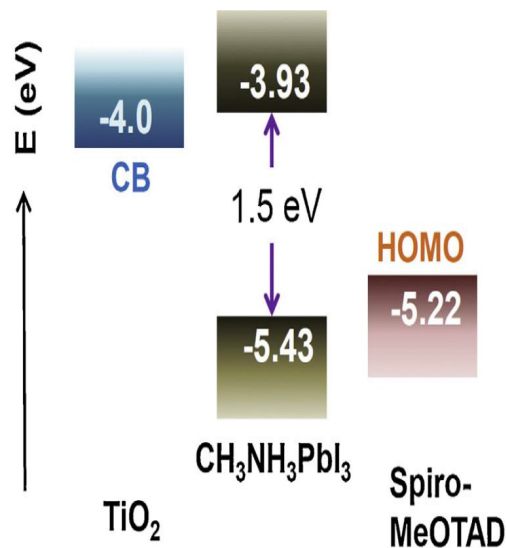


Εικόνα 1.25: Σχηματική απεικόνιση των εσωτερικών των εσωτερικών στιβάδων ενός περοβσκίτη

Ο περοβσκίτης έχει την ιδιότητα να απορροφά φως και να ισορροπεί ταυτόχρονα τη μεταφορά ηλεκτρονίων και οπών, μέσω της γένεσης ασθενώς προσδεμένων διεγερτών με ασθενή φωτισμό. Επίσης έχει την ικανότητα να συσσωρεύει φορτίο και να καταλήγει σε μία κατάσταση υψηλής πυκνότητας σε $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, γεγονός που υποβοηθά την ύπαρξη ασθενώς δεσμευμένων διεγερτών που μπορούν να οδηγήσουν σε υψηλή τάση ανοικτού κυκλώματος. Ευρήματα όπως η ισορροπημένη διάχυση φορτίου μεγάλης εμβέλειας και η συσσώρευση φόρτισης, υποδηλώνουν ότι τα ηλιακά κελιά περοβσκιτών σχεδιάζονται διαφορετικά από τα συμβατικά DSSCs καθώς και τα ανόργανα ηλιακά κύτταρα σύνδεσης pn.



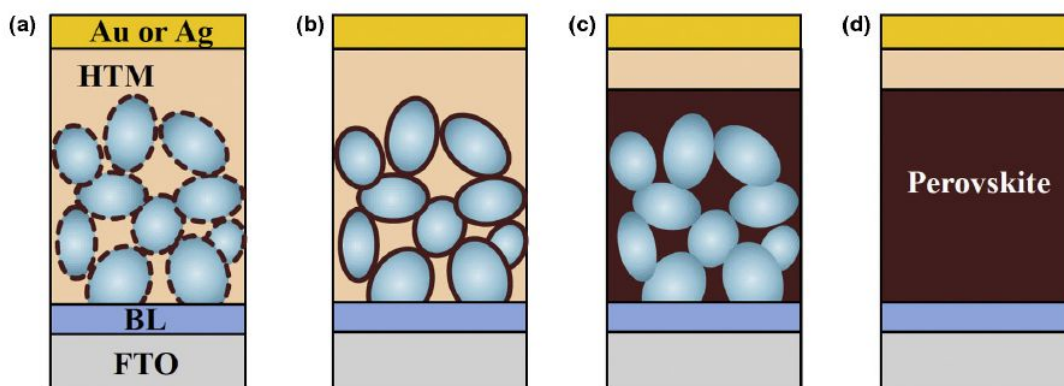
Εικόνα 1.26: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας μεταφοράς ηλεκτρονίων σε dye-sensitized ετεροσύζευξη με spiro-MeOTAD ως HTM, όπου: inj=έγχυση, reg=αναγέννηση, rec=επαναπλόσληψη



Εικόνα 1.27: Σχηματική απεικόνιση των ενεργειακών επιπέδων των τριών ενώσεων

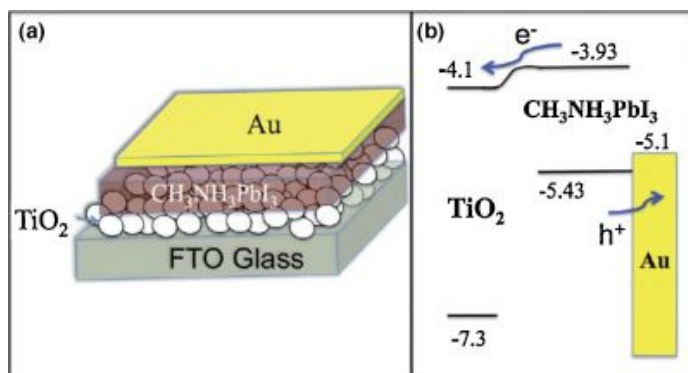
Αρχικά, ο περοβσκίτης είχε χρησιμοποιηθεί ως ευαισθητοποιητής σε DSSCs, όπου αντικαθιστούσε την μοριακή χρωστική. Στο σχήμα α) το HTM πρέπει να έχει προσροφηθεί πλήρως στο μεσοπορώδες στρώμα οξειδίου ώστε να διαμορφωθεί η ετεροσύζευξη. Καθώς το αγώγιμο οξύδριο δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων καλείται να διαχωρίσει τα φωτο-διεγειρόμενα ηλεκτρόνια στον περοβσκίτη. Οποιοδήποτε οξύδριο είναι δραστικό (όπως και το Al_2O_3 ή το ZrO_2), γεγονός που υποδεικνύει πως δεν είναι απαραίτητη η ύπαρξη του στρώματος έγχυσης ηλεκτρονίων για την λειτουργία του ηλιακού κελιού. Στο σχήμα β) εντοπίζεται η απουσία του στρώματος μεσοπορώδους οξειδίου TiO_2 . Τα σφαιρίδια Al_2O_3 λειτουργούν σαν σκαλωσιά (ικρίωμα) αφού η έγχυση ηλεκτρονίων από τον περοβσκίτη στο Al_2O_3 δεν είναι επιτρεπτή. Επομένως γίνεται αντιληπτό το γεγονός ότι η παρουσία κάποιου ευαισθητοποιητή δεν είναι κατ' ανάγκη απαραίτητη για τη λειτουργία του κελιού και επιπρόσθετα, η μεταφορά των ηλεκτρονίων γίνεται εντός του στρώματος περοβσκίτη. Αντίθετα, στο σχήμα γ) οι πόροι του μεσοπορώδους TiO_2 (pillars- κολώνες) στρώματος γεμίζονται με περοβσκίτη αντί για το επιφανειακό στρώμα. Αυτή είναι η δομή pillared,

όπου το άνω κάλυμμα έχει δημιουργηθεί με διείσδυση του περοβσκίτη. Στο σχήμα δ) φαίνεται η pillared δομή με επικάλυψη σε δύο βήματα. Στη μέθοδο αυτή, το στρώμα $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ προετοιμάζεται με έγχυση του στρώματος PbI_2 (της μεσοπορώδους περιοχής TiO_2) σε αραιωμένο διάλυμα $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, ενώ το στρώμα περοβσκίτη βρίσκεται σε επαφή με το spiro-MeOTAD. Εφόσον δεν απαιτείται στρώμα οξειδίου που δέχεται ηλεκτρόνια, τα ηλιακά κελιά περοβσκίτη μπορούν να κατασκευαστούν από συζεύξεις ανάμεσα σε φιλμ περοβσκίτη, λεπτό φιλμ TiO_2 τύπου-n και φιλμ HTM τύπου-p.



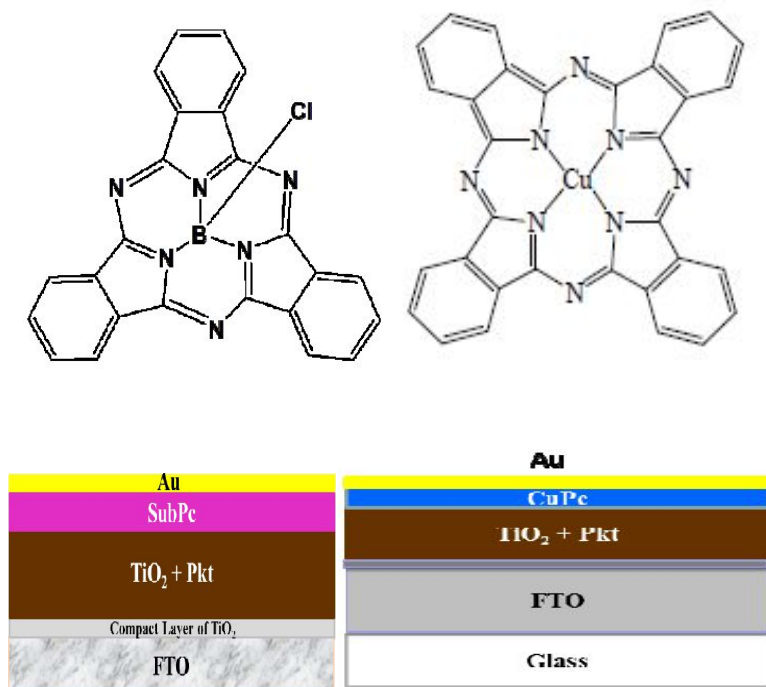
Εικόνα 1.28: a) Επιφανειακή προσρρόφηση νανοτελειών περοβσκίτη (PCE: 9.7%), b) Pillared δομή (κολώνες) με στρώμα νανο-οξειδίου (PCE: 10.9%), c) Meso δομή χωρίς εγχυμένο ικρίωμα (PCE: 12%), d) Planar pin ετεροσύζευξη (PCE: 15%)

Αξίζει να σημειωθεί ότι εκτός από την planar pin σύζευξη d), υπάρχει και η δομή σύζευξης pn όπου το $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ λειτουργεί σαν ημιαγωγός τύπου-p. Τα στρώματα αυτής της δομής είναι: $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Au}$ και μάλιστα εάν αντικατασταθεί το φιλμ TiO_2 με λεπτότερο φιλμ νανოსωματιδίων TiO_2 , η απόδοση μετατροπής ισχύος (PCE: power conversion efficiency) του συστήματος αυξάνεται από 5.5% σε 8%. Επίσης, με συσχέτιση του πλάτους της περιοχής απόσβεσης στη σύζευξη TiO_2 - $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ με την PCE, μπορεί να οδηγήσει σε υψηλή αποδοτικότητα του συστήματος που αγγίζει το 11%.

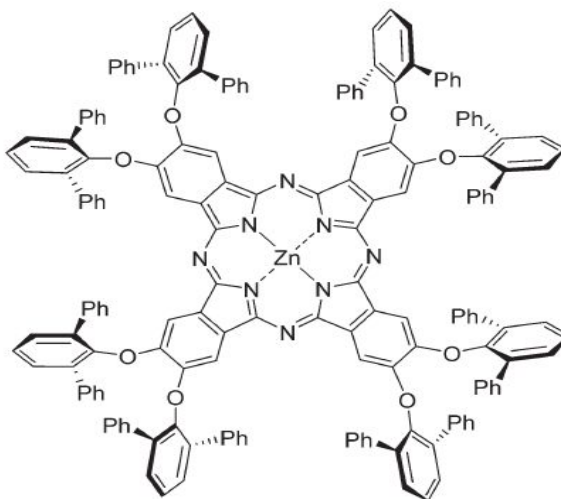


Εικόνα 1.29: a) Σχηματική απεικόνιση της pn δομής με $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ τύπου-p και TiO_2 τύπου-n b) Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων της ζώνης απόσβεσης μεταξύ TiO_2 και $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Ως HTM συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται οργανικά μόρια φθαλοκυανινών όπως είναι τα παρακάτω υποκατεστημένα πυρρολικά συστήματα:



Εικόνα 1.30: Τα μόρια Sub-PC (αριστερά) και Cu-phthalocyanine (Cu-PC) (δεξιά).



Εικόνα 1.31: Zn-octa(2,6-diphenylphenoxy) phthalocyanine (TT80)

Το 2012 αντικαταστάθηκαν για πρώτη φορά τα υγρά HTM με στερεά. Έκτοτε, γίνεται προσπάθεια να αντικατασταθούν τα οργανικά ή πολυμερικά HTMs με ανόργανα όπως το νανοκρυσταλλικό NiO. Έχει χρησιμοποιηθεί στη διάταξη ετεροσύζευξης TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ με το PCBM ως μεταφορέα ηλεκτρονίων και την Al ως στρώμα συλλογής, παρουσιάζοντας τελική PCE 9.5%. Άλλες ανόργανες ενώσεις που παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα οπών και ιδανική θέση ζωνών σθένους είναι ο CuI και το CuSCN, παρουσιάζοντας PCE 6% και 6.4% αντίστοιχα.

Στα πάνελ ισχύος άνω των 52 MW που τέθηκαν παγκοσμίως σε λειτουργία το 2014, το βασικό υλικό ήταν το πυρίτιο. Το ποσοστό μετατροπής ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική φτάνει μέχρι και 24,2%. Αντίστοιχα, σύμφωνα με το Ερευνητικό Ινστιτούτο Χημικής Τεχνολογίας της Κορέας, τα πάνελ που κατασκευάζονται από περοβσκίτη ήδη πλησιάζουν αυτό το ποσοστό (σ.σ. έχουν αγγίξει το 20%). Αν δε αυτό το υλικό χρησιμοποιηθεί σε υβριδικά πάνελ, το ποσοστό μετατροπής του ηλιακού φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να αγγίξει ακόμα και το 40%.

Υπάρχει επομένως άμεση ανάγκη για τη βελτιστοποίηση των ηλιακών κελιών περοβσκίτη, μέσω της κατασκευαστικής τους τροποποίησης και της ρύθμισης των κενών ζωνών. Προκειμένου να ρυθμιστεί η ενέργεια των ζωνών αυτών, πρέπει να τροποποιηθεί η απόσταση δεσμών και/ή η γωνία του X-Pb-X στο $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$. Μάλιστα, για να φτάσουν το εμπόριο, χρειάζεται απαραίτητα να αντικατασταθεί ο μόλυβδος (Pb) με κάποιο άλλο στοιχείο πιο φιλικό προς το περιβάλλον και λιγότερο τοξικό για τους ανθρώπους, καθώς και να εγλυθηθεί η φωτο-σταθερότητά τους. Αυτά θα επιτευχθούν με την πρόοδο των τεχνολογιών ενθυλάκωσης και τη χρήση υλικών ανθεκτικών ως προς την υγρασία (πιθανόν η συμπερίληψη βρωμιδίου στο $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$).

1.3 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

1.3.1 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού UV-vis

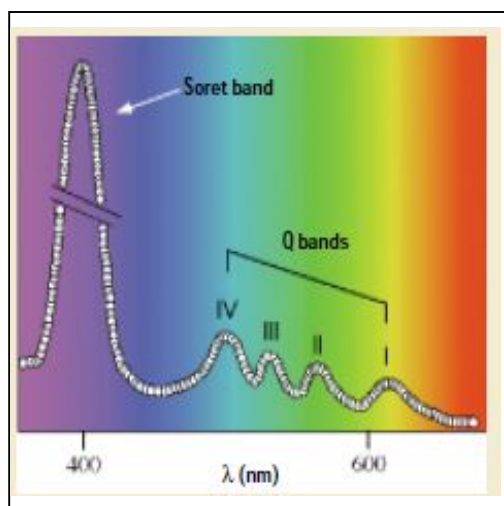
Η μέθοδος αυτή, βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας (A) διαλυμάτων συγκέντρωσης c (M) που τοποθετούνται σε κυψελίδες οπτικής διαδρομής b. Η απορρόφηση παρουσιάζεται σε φάσματα σε σχέση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και είναι ουσιαστικά η ακτινοβολία που απορροφάται κατά την διέγερση ενός ατόμου ή μορίου από την θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση στη διεγερμένη. Συνήθως, η απορρόφηση ενός διαλύματος συνδέεται γραμμικά με την συγκέντρωσή του σύμφωνα με την παρακάτω σχέση (νόμος Beer-Lambert):

$$A = \epsilon cd$$

όπου ϵ είναι η μοριακή απορροφητικότητα ($\text{lt} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) που είναι συγκεκριμένη για κάθε ουσία.

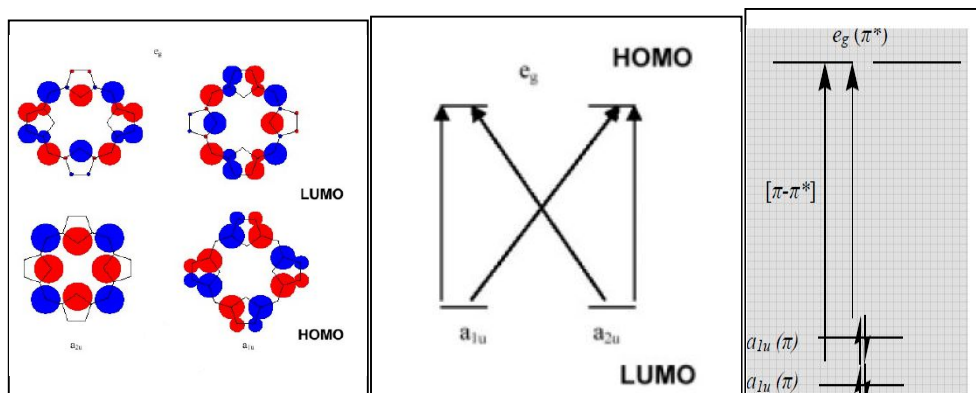
Οι πορφυρίνες εμφανίζουν μεγάλο αριθμό ταινιών στην περιοχή του ορατού οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε διαφορετική πορφυρίνη. Τα φάσματα των πορφυρινών εξαρτώνται από τη φύση των υποκαταστατών του πυρρολικού δακτυλίου, από τη φύση του μετάλλου και από τους γύρω υποκαταστάτες. Αποτελούνται από δύο βασικές ομάδες ταινιών απορρόφησης:

1. Τις Q ταινίες οι οποίες είναι τέσσερις, εμφανίζονται στα 450-700 nm και αντιστοιχούν σε ημιεπιτρεπτές διεγερμένες καταστάσεις.
2. Τις Soret ταινίες οι οποίες είναι ισχυρότερης έντασης, εμφανίζονται στα 320-450 nm και αντιστοιχούν σε ισχυρώς επιτρεπτές μεταβάσεις. Στην περίπτωση των μεταλλοπορφυρινών η Soret ταινία είναι ελαφρώς μετατοπισμένη και οι Q ταινίες μειώνονται σε αριθμό.



Εικόνα 1.32: Ταινίες Soret και Q.

Πιο συγκεκριμένα, το χρώμα των πορφυρινών οφείλεται σε απορροφήσεις μέσα στον πορφυρινικό δακτύλιο που περιλαμβάνει τη διέγερση των ηλεκτρονίων από το π τροχιακό στο π^* τροχιακό του δακτυλίου. Για την περιγραφή των ηλεκτρονιακών καταστάσεων των πορφυρινών αναπτύχθηκε το μοντέλο των «τεσσάρων τροχιακών» από τον Martin Gouterman. Με βάση αυτό το μοντέλο, οι ταινίες απορρόφησης των πορφυρινών προέρχονται από μεταπτώσεις μεταξύ δύο HOMO τροχιακών και δύο LUMO που ταυτοποιεί το μεταλλικό κέντρο και τους υποκαταστάτες του δακτυλίου που επηρεάζουν τις σχετικές ενέργειες αυτών των μεταπτώσεων. Τα δύο HOMO μοριακά τροχιακά ενός πορφυρινικού δακτυλίου είναι σχεδόν εκφυλισμένα με συμμετρίες a_{1u} και a_{2u} , όπως και τα δύο LUMO έχουν συμμετρία e_g . Συγκεκριμένα η ταινία Soret προέρχεται από τη μετάπτωση $a_{1u}(\pi) - e_g^*(\pi)$, ενώ οι υπόλοιπες Q ταινίες συμβαίνουν λόγω μετάπτωσης $a_{2u}(\pi) - e_g^*(\pi)$.



Εικόνα 1.33: Αναπαράσταση των τροχιακών HOMO και LUMO (αριστερά), οι 4 επιτρεπτές διαμορφώσεις των μεταπτώσεων (κέντρο) και η μετάπτωση $a_{1u}(\pi) e_g^*(\pi)$ και $a_{2u}(\pi) - e_g^*(\pi)$ (δεξιά).

Η μία διαμόρφωση είναι ($a_{1u} e_{gx}$) και η άλλη είναι ($a_{2u} e_{gy}$). Στην πραγματικότητα, αυτές οι διεγερμένες απλές καταστάσεις αν είναι ίσης ενέργειας μπορούν να αναμειχθούν με μια διαδικασία γνωστή ως *configurational interaction* και να σχηματίσουν δύο νέες απλές καταστάσεις οι οποίες είναι σε αναλογία 50:50 των προηγούμενων απλών καταστάσεων. Έτσι θα σχηματίσουν μια χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση, την S_1 κατάσταση που η μετάπτωση $S_0 \rightarrow S_1$ είναι ασθενώς επιτρεπτή, και την υψηλότερη ενεργειακά S_2 κατάσταση στην οποία η μετάπτωση $S_0 \rightarrow S_2$ είναι ισχυρά επιτρεπτή και αντιπροσωπεύει τη Soret ταινία.

Η ταινία στο UV-vis φάσμα απορρόφησης λόγω μιας μετάβασης στην S_2 κατάσταση είναι η ζώνη Soret, και η ταινία λόγω μιας μετάβασης στην μη δονητική S_1 κατάσταση, είναι η α ζώνη. Όσο μεγαλύτερος ο βαθμός μίξης-δισταύρωσης, τόσο λιγότερο έντονη είναι η α ζώνη σε σχέση με την ζώνη Soret. Στο UV-ορατό φάσμα της πορφυρίνης, υπάρχει επίσης μια ζώνη αλληλεπίδρασης μεταξύ των δονήσεων των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων (vibronic band), η ζώνη β , η οποία εμφανίζεται στα ελαφρώς χαμηλότερα μήκη κύματος από τη ζώνη α . Η ζώνη β οφείλεται στις μεταβάσεις στα πιο υψηλά δονητικά επίπεδα στην S_1 κατάσταση και χρησιμεύει ως μια ζώνη "κανονικοποίησης" στο φάσμα απορρόφησης της πορφυρίνης. Κατά συνέπεια, η ένταση της ζώνης α σε σχέση με της β μπορεί να χρησιμεύσει ως ένα μέτρο για το πόσο κοντά στην ενέργεια είναι μεταξύ τους τα τροχιακά a_{2u} και a_{1u} .

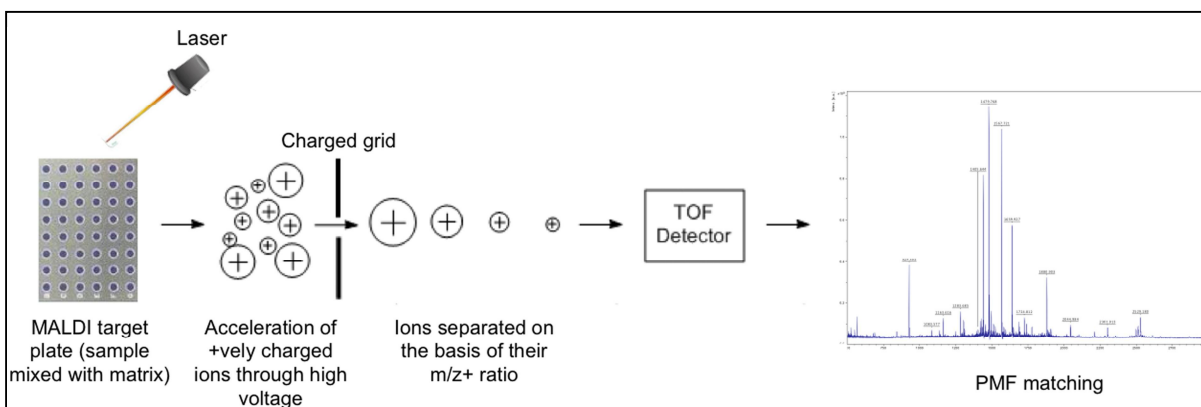
1.3.2 Φασματομετρία μάζας χρόνου πτήσης MALDI-TOF ((Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time Of Flight)

Με τη μέθοδο αυτή, έχουμε τη δυνατότητα να προσδιορίσουμε τις μοριακές μάζες συνθετικών πολυμερών με $MB > 200.000$ Da, μέσω ιονισμού και ατομοποίησης, αποφεύγοντας την αποικοδόμηση τους. Η φασματομετρία μάζας διακρίνεται για τη μεγάλη ταχύτητα και ακρίβεια που παρουσιάζει.

Σκοπός της χρήσης της μήτρας είναι:

- η αποφυγή της αποικοδόμησης του πολυμερούς, απορροφώντας την ενέργεια της ακτίνας του λέιζερ
- η απορρόφηση στο μήκος κύματος λειτουργίας του laser, στο οποίο ο αναλύτης δεν απορροφά σημαντικά
- η ελαχιστοποίηση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων πέρα από αυτές μήτρας-αναλύτη
- η συμμετοχή στη δημιουργία των ιόντων είτε σαν μέσο πρωτονίωσης (ανίχνευση κατιόντων) ή μέσο αποπρωτονίωσης (ανίχνευση ανιόντων)
- η ανίχνευση συγκεντρώσεων της τάξης των picomoles ή και μικρότερων

Στα όργανα αυτού του τύπου τα θετικά ιόντα παράγονται περιοδικά μετά από βομβαρδισμό του δείγματος με σύντομους παλμούς ηλεκτρονίων, δευτερογενών ιόντων ή φωτονίων ακτινοβολίας λέιζερ. Τα ιόντα που παράγονται επιταχύνονται και κατόπιν διέρχονται μέσω ενός σωλήνα πορείας. Τα ελαφρότερα σωματίδια φθάνουν στον ανιχνευτή νωρίτερα σε σχέση με τα βαρύτερα.



Εικόνα 1.34: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου MALDI-TOF.

1.3.3 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR (Nuclear magnetic resonance spectroscopy)

Η φασματοσκοπία NMR βασίζεται στις μαγνητικές ιδιότητες των πυρήνων των στοιχείων και χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη φυσικών, χημικών και βιολογικών ιδιοτήτων της ύλης. Όταν ένα μόριο βρίσκεται υπό την επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου οι πυρήνες τους συμπεριφέρονται ως μαγνήτες. Τα ηλεκτρόνια που κινούνται γύρω από κάθε πυρήνα, επάγουν μικρά τοπικά μαγνητικά πεδία με αποτέλεσμα ο κάθε πυρήνας να αντιλαμβάνεται διαφορετικό μαγνητικό πεδίο και έτσι να δίνει διαφορετικό σήμα NMR. Όταν το πεδίο των ηλεκτρονίων είναι αντίθετο από το εξωτερικό πεδίο, το φαινόμενο αυτό ονομάζεται προστασία των πυρήνων, ενώ όταν τα πεδία είναι ομόρροπα ονομάζεται αποπροστασία.

Ένας ατομικός πυρήνας μπορεί να θεωρηθεί ως ένα περιστρεφόμενο ηλεκτρικό φορτίο διότι υπάρχει περίπτωση να εμφανίζει πυρηνικό spin και έτσι περιέχει στροφορμή. Οι πυρήνες που ενδιαφέρουν την φασματοσκοπία NMR έχουν γωνιακή στροφορμή spin διάφορο του μηδενός και είναι αυτοί του ^1H και ^{13}C . Αυτά τα άτομα θεωρούνται σαν ηλεκτρικά φορτία που περιστρέφονται και κατέχουν πυρηνική μαγνητική ροπή. Η περιστροφή αυτών των θετικά φορτισμένων σωματιδίων δημιουργεί μικρά μαγνητικά πεδία τα οποία ευθυγραμμίζονται παράλληλα ή αντιπαράλληλα με ένα εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Για να ανιχνεύσουμε το σήμα στα πειράματα NMR ισχύει:

$$\nu = (\gamma/2\pi)B_0$$

όπου γ είναι ο γυρομαγνητικός λόγος του πυρήνα που τοποθετείται μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο B_0 .

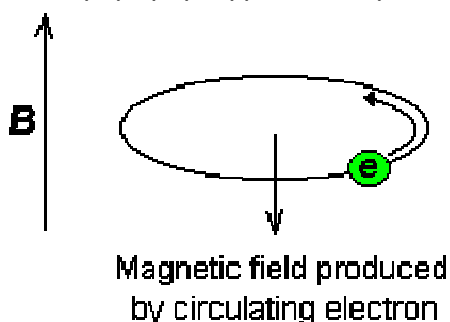
Βέβαια, το πεδίο που αισθάνεται κάθε πυρήνας τροποποιείται από το χημικό του περιβάλλον. Τα τοπικά μαγνητικά πεδία που δημιουργούνται από τους γειτονικούς πυρήνες είναι ανάλογα του B_0 και ισχύει η σχέση:

$$\nu = (\gamma/2\pi)(1-\sigma)B_0$$

όπου σ είναι η σταθερά προστασίας (μετατροπή του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου B_0 από το χημικό περιβάλλον).

Το μαγνητικό πεδίο στον πυρήνα δεν είναι ίσο με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου. Η διαφορά μεταξύ του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου και του πεδίου του πυρήνα ονομάζεται πυρηνική θωράκιση.

Εξετάζοντας τα s-ηλεκτρόνια σε ένα μόριο, βλέπουμε ότι έχουν σφαιρική συμμετρία και κυκλοφορούν στο πεδίο εφαρμογής, όπου παράγουν ένα μαγνητικό πεδίο που διαφέρει από το εφαρμοζόμενο πεδίο. Αυτό σημαίνει ότι η ένταση του εφαρμοζόμενου πεδίου πρέπει να αυξηθεί έτσι ώστε ο πυρήνας να το απορροφήσει στη συχνότητα μετάβασής του. Αυτή είναι η μετατόπιση ονομάζεται διαμαγνητική μετατόπιση. Τα ηλεκτρόνια των p-τροχιακών δεν έχουν σφαιρική συμμετρία. Παράγουν συγκριτικά μεγάλα μαγνητικά πεδία στο πυρήνα, τα οποία δίνουν μια μικρή μετατόπιση πεδίου. Αυτή ονομάζεται παραμαγνητική μετατόπιση.



Εικόνα 1.35: Απεικόνιση της φοράς του μαγνητικού πεδίου ενός ηλεκτρονίου.

Σε NMR πρωτονίων (^1H), τα p-τροχιακά δεν παίζουν κανένα ρόλο γιατί τα H δεν έχουν και γι' αυτό παρατηρείται μικρή χημική μετατόπιση (10 ppm). Μπορούμε να δούμε εύκολα την επίδραση των s-ηλεκτρονίων στη μετατόπιση, βλέποντας τα υποκατεστημένα μεθάνια CH_3X . Το X γίνεται όλο και περισσότερο ηλεκτραρνητικό, και έτσι αυξάνεται η πυκνότητα των ηλεκτρονίων γύρω από τα πρωτόνια, με αποτέλεσμα να έχουν βρίσκονται σε χαμηλότερες εντάσεις πεδίου (αύξηση d_H).

Χημική μετατόπιση ορίζεται ως η πυρηνική θωράκιση προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο και είναι μια λειτουργία του πυρήνα και του περιβάλλοντός του. Μετράται σε σχέση με ένα σύνθετο αναφοράς. Για ^1H NMR, η αναφορά είναι συνήθως τετραμεθυλοσιλάνιο, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

Η συνολική προστασία οφείλεται σε διαφορετικού είδους συνεισφορές:

α) στην επίδραση των τοπικών μαγνητικών πεδίων που δημιουργούνται από αλλαγές (σε σχέση με το ελεύθερο άτομο) στο σχήμα και στη πυκνότητα του ηλεκτρονικού νέφους που περιβάλλει ένα συγκεκριμένο πρωτόνιο,

β) στην επίδραση από μαγνητικά πεδία που δημιουργούνται σε μακρινή απόσταση (long-range) από μαγνητικά ανισότροπες ομάδες στη γειτονική περιοχή ενός συγκεκριμένου πρωτονίου ή ομάδα πρωτονίων.

Σε αρωματικά συστήματα η κίνηση των απεντοπισμένων π ηλεκτρονίων δημιουργεί ένα ρεύμα δακτυλίου, όταν το πεδίο είναι κάθετο στο επίπεδο του μορίου. Το ρεύμα αυτό οδηγεί σε ένα δεύτερο μαγνητικό πεδίο. Το αποτέλεσμα είναι ισχυρά ανισότροπο, δεν δίνει μέσο όρο μηδέν από τη τυχαία κίνηση του μορίου και έτσι οδηγεί σε ανισότροπη προστασία των πρωτονίων. Μάλιστα, έχει βρεθεί ότι τα αρωματικά συστήματα όπως οι πορφυρίνες παρουσιάζουν ένα φαινόμενο που καλείται ρεύμα δακτυλίου, το οποίο οφείλεται στην κίνηση των π -ηλεκτρονίων που προκαλούν ένα τοπικό ανισοτροπικό μαγνητικό πεδίο. Το πεδίο αυτό είναι αντίθετο στο εξωτερικό πεδίο και ομόροπο με το πεδίο των πρωτονίων του δακτυλίου και στην ουσία προστατεύει τα πρωτόνια που βρίσκονται εκατέρωθεν του δακτυλίου μετατοπίζοντας έτσι το σήμα τους σε μεγαλύτερες τιμές πεδίου. Αντίθετα τα πρωτόνια που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο με αυτό του δακτυλίου αποπροστατεύονται και το σήμα τους μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές πεδίου.

Οι ακόλουθοι γενικοί κανόνες συνοψίζουν σημαντικά χαρακτηριστικά για το spin των πυρήνων:

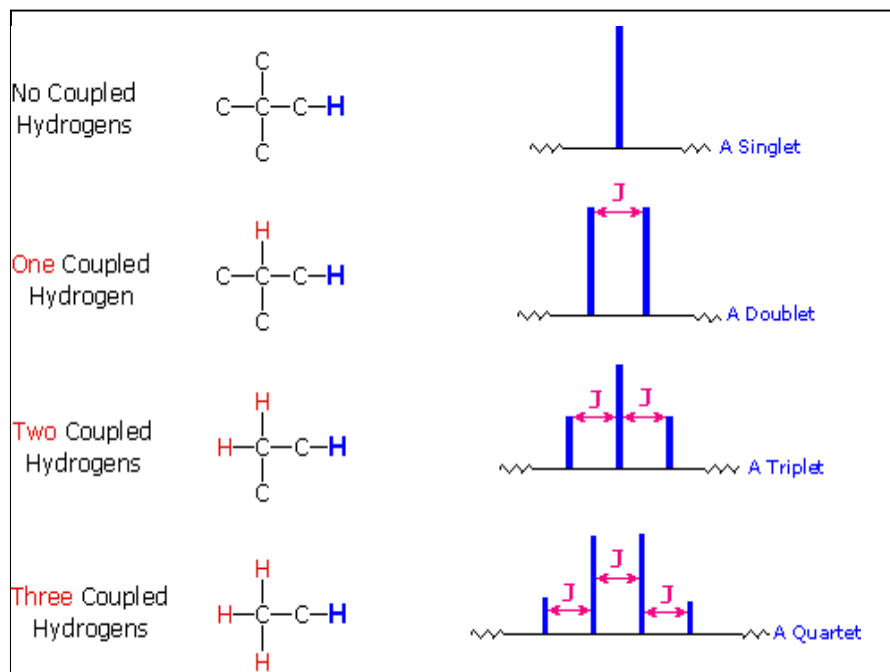
1) Πυρήνες που έχουν την ίδια χημική μετατόπιση (ονομάζεται ισοχρονισμένες) δεν εμφανίζουν spin-splitting (διαχωρισμό κορυφών). Είναι σε σύζευξη spin, αλλά η κατανομή αυτή δεν μπορεί να παρατηρηθεί.

2) Πυρήνες που διαχωρίζονται με τρεις ή λιγότερους δεσμούς θα είναι συνήθως σε σύζευξη των spin και βλέπουμε τον αμοιβαίο διαχωρισμό των κορυφών των σημάτων συντονισμού (J), υπό την προϋπόθεση ότι έχουν διαφορετικές χημικές μετατοπίσεις.

3) Το μέγεθος της παρατηρούμενης διάσπασης spin εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και δίνεται από τη σταθερά σύζευξης J (μονάδες Hz). Η J είναι η ίδια και για τις άλλες κορυφές σε ένα spin-splitting αλληλεπίδρασης και είναι ανεξάρτητη από την εξωτερική ένταση του μαγνητικού πεδίου.

4) Η διάσπαση ενός συγκεκριμένου πυρήνα (ή ισοδύναμο σύνολο των πυρήνων), μπορεί να προβλεφθεί από τον κανόνα $n + 1$, όπου n είναι ο αριθμός των γειτονικών spin-πυρήνων σε συνδυασμό με το ίδιο (ή παρόμοιο) Js. Εάν υπάρχουν 2 γειτονικά, συζευγμένα spin, το σήμα των πυρήνων που παρατηρείται είναι μια τριπλή κορυφή ($2 + 1 = 3$). Εάν υπάρχουν τρία γειτονικά, το σήμα είναι τετραπλή κορυφή ($3 + 1 = 4$). Σε όλες τις περιπτώσεις, η κεντρική γραμμή του προτύπου της διάσπασης είναι ισχυρότερη από εκείνες που αφορούν την περιφέρεια. Έτσι, ένα ζεύγος έχει

1:1 ή ίση ένταση, οι τρεις έχουν μια αναλογία έντασης 1:2:1, οι τέσσερις 1:3:3:1 κλπ.



Εικόνα 1.36: Η διάσπαση ενός συγκεκριμένου πυρήνα (ή ισοδύναμο σύνολο των πυρήνων), μπορεί να προβλεφθεί από τον κανόνα $n + 1$, όπου n είναι ο αριθμός των γειτονικών spin-πυρήνων.

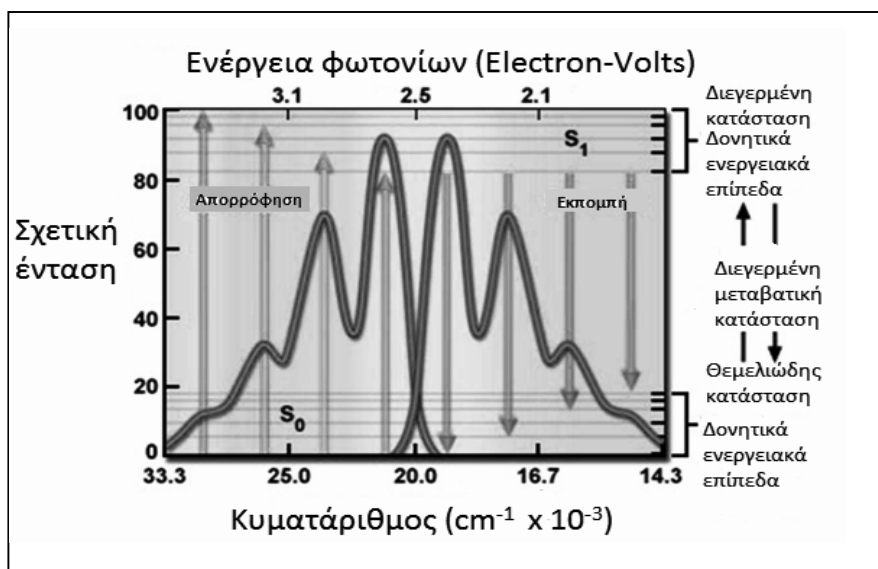
1.3.4 Φασματοσκοπία φθορισμού

Ο φθορισμός είναι μια φασματομετρική μέθοδος ανάλυσης, όπου τα μόρια του αναλύτη διεγείρονται με ακτινοβολία σε ένα ορισμένο μήκος κύματος και εκπέμπουν ακτινοβολία ενός διαφορετικού μήκους κύματος.

Η ενέργεια που προσλαμβάνεται κατά τη φωτοδιέγερση ενός μορίου, με απορρόφηση φωτονίου δε διατηρείται στο διεγερμένο μόριο αλλά αποβάλλεται με διάφορους τρόπους, συνήθως με τη μορφή θερμότητας αλλά και με εκπομπή δευτερεύουσας ακτινοβολίας η οποία χαρακτηρίζεται με τον γενικό όρο φωταύγεια (luminescence). Είναι δηλαδή, η εκπομπή φωτός από ένα σώμα η οποία δεν οφείλεται στην υψηλή του θερμοκρασία.

Ένα σύστημα που εκπέμπει φωταύγεια χάνει ενέργεια. Συνεπώς, κάποιο είδος ενέργειας πρέπει να εφαρμόζεται στο σώμα και γι αυτό τα είδη της φωταύγειας διαχωρίζονται ανάλογα με την πηγή αυτής της ενέργειας. Έχουμε έτσι την ηλεκτροφωταύγεια (electroluminescence), τη ραδιοφωταύγεια (radioluminescence), τη χημιοφωταύγεια (chemiluminescence) και τη φωτοφωταύγεια (photoluminescence). Στην τελευταία μορφή φωταύγειας, η ενέργεια προέρχεται από την απορρόφηση υπεριώδους, ορατού ή υπέρυθρου φωτός.

Η φωταύγεια χαρακτηρίζεται ως φθορισμός όταν η εκπομπή γίνεται σε χρόνο 10^{-9} - 10^{-6} sec μετά τη διέγερση. Το στάδιο φωτοδιέγερσης του μορίου με απορρόφηση ενός φωτονίου ακολουθεί η αποβολή ενέργειας και επαναφορά των διεγερμένων ηλεκτρονίων στη βασική κατάσταση.



Εικόνα 1.37: Φάσμα διέγερσης και εκπομπής.

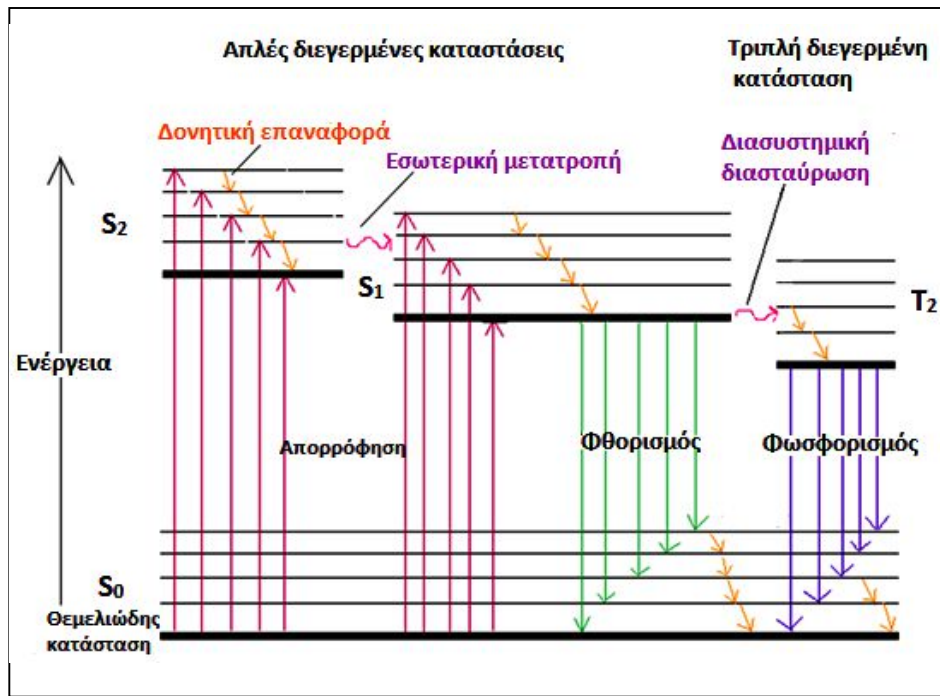
Υπάρχουν δύο τύποι φασμάτων. Το φάσμα διέγερσης απεικονίζει το σύνολο των φωτονίων που μπορούν να διεγείρουν το μόριο από τη θεμελιώδη στη διεγερμένη κατάσταση. Το φάσμα εκπομπής απεικονίζει το σύνολο των μηκών κύματος των φωτονίων όταν αυτά εκπέμπουν, δηλαδή αποδιεγείρονται. Οι κορυφές του φάσματος εκπομπής βρίσκονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος από αυτές του φάσματος διέγερσης (τα ηλεκτρόνια για τη διέγερσή τους απαιτούν μεγαλύτερη ενέργεια από όση ελευθερώνεται με τη μορφή ακτινοβολίας). Κάθε φθορίζουσα ουσία έχει χαρακτηριστικά φάσματα απορρόφησης/εκπομπής.

Κατά την απορρόφηση ενέργειας, το μόριο μεταβαίνει από τη θεμελιώδη απλή κατάσταση (S_0) σε διεγερμένες απλές δονητικές στάθμες (S_1, S_2), που είναι επιτρεπόμενες. Αντίθετα, κατά την εκπομπή ακτινοβολίας υπάρχει μετάπτωση μεταξύ των $S_{1,2}$ και της S_0 (φθορισμός).

Το εκπεμπόμενο φως είναι χαμηλότερης ενέργειας και μεγαλύτερου μήκους κύματος από το απορροφημένο φως. Αυτό σημαίνει ότι το χρώμα του φωτός που εκπέμπεται είναι διαφορετικό από το χρώμα του φωτός που απορροφήθηκε. Μετά την εκπομπή του φωτός το φθορίζον μόριο επανέρχεται στην χαμηλή αρχική ενεργειακή του κατάσταση (ground state). Το μόριο μπορεί να απορροφήσει φωτόνιο ξανά και να περάσει από την διαδικασία του φθορισμού πολλαπλές φορές. Το γεγονός αυτό καθιστά τον φθορισμό μια πολύ ευαίσθητη τεχνική ανίχνευσης ακόμη και μικροσκοπικών ποσοτήτων.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την εμφάνιση φθορισμού είναι η ύπαρξη τέτοιας δομής στο μόριο, ώστε να απορροφάται ακτινοβολία στο υπεριώδες ή το ορατό. Κατά κανόνα φθορίζουν οι ενώσεις που περιέχουν αρωματικούς πυρήνες ή πολλαπλούς συζυγιακούς διπλούς δεσμούς.

Ομάδες δότες ηλεκτρονίων, όπως οι $-NH_2$, $-OH$, αυξάνουν το φθορισμό (γιατί διευκολύνουν τη μετάπτωση S_1-S_0) ενώ οι ηλεκτρονιόφιλες ομάδες, όπως $-COOH$, $-NO_2$, μειώνουν ή και εξαλείφουν το φθορισμό.

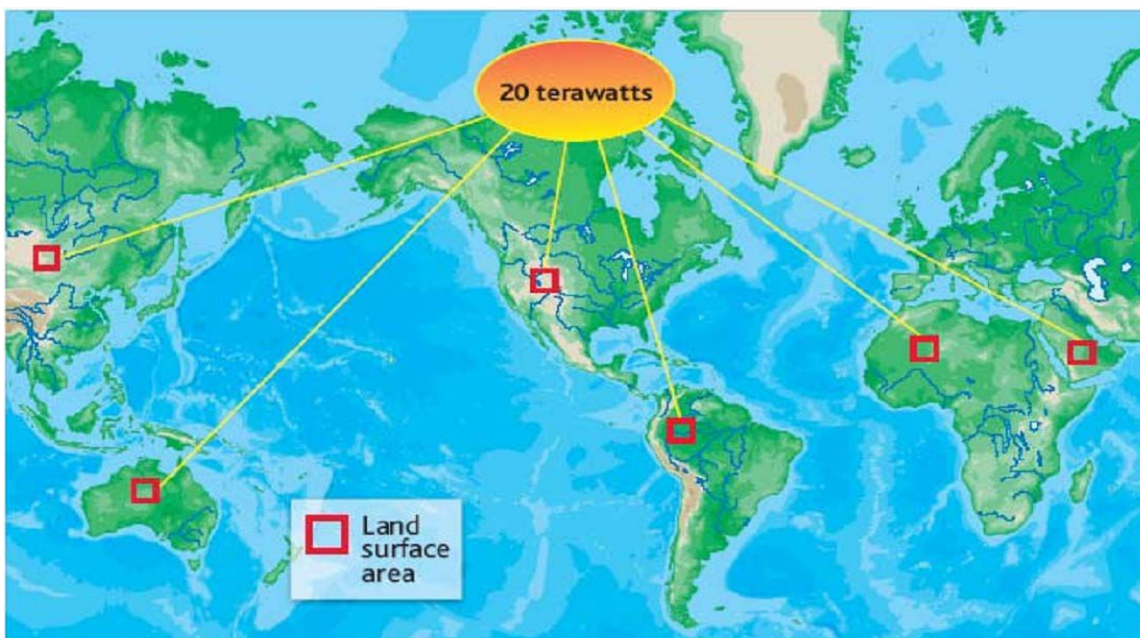


Εικόνα 1.38: Ενεργειακά επίπεδα του μορίου.

2. ΣΚΟΠΟΣ

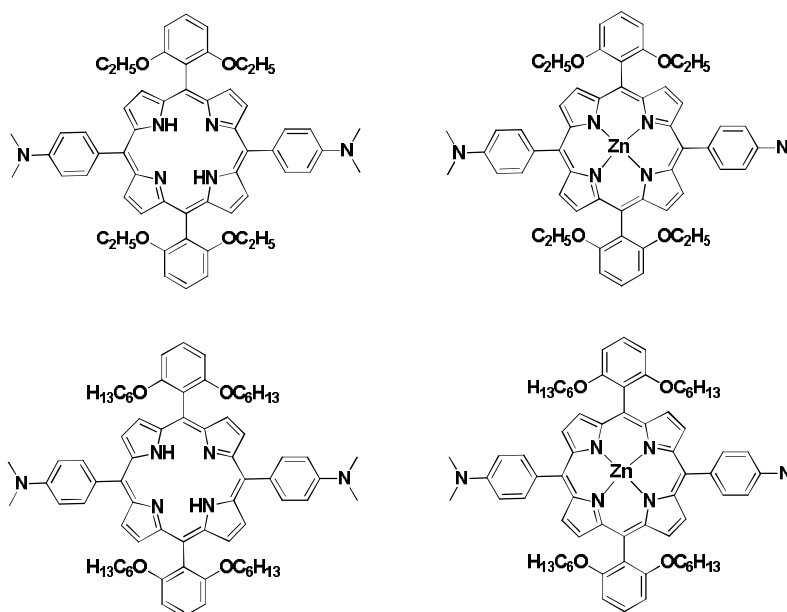
Τη δεκαετία του 1950 έγινε αντιληπτή η εξάντληση των ενεργειακών πόρων του πλανήτη, διότι έγινε πλέον έκδηλη η πεπερασμένη φύση των ορυκτών πόρων. Έκτοτε, η φθίνουσα πορεία τους δεν έχει αναχαιτιστεί, επηρεάζοντας την παγκόσμια οικονομία. Η δεκαετία του 2000, με την παγκοσμιοποίηση, τον υπερπληθυσμό, την άνοδο του βιοτικού επιπέδου, τις αυξημένες ανάγκες των αναπτυσσόμενων χωρών και τις υψηλές τιμές έφερε την οικονομική κρίση. Κρίνεται αναγκαία, λοιπόν η στροφή προς πιο φθηνά ενεργειακά νομίσματα, όπως η ηλιακή ενέργεια.

Η ενέργεια που φτάνει στη γη από τον ήλιο είναι 89,000 TW περίπου, ενώ η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας είναι 15 TW. Για τη λήψη 20 TW μόνο το 0,16% της γης απαιτείται να καλυφθεί από φωτοβολταϊκά κελιά με απόδοση 10%. Καθίσταται άρα κρίσιμη η κατασκευή νέων υλικών ή η βελτιστοποίηση ήδη υπάρχοντων προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η απόδοση.



Εικόνα 2.1: Για τη λήψη 20 TW μόνο το 0,16% της γης απαιτείται να καλυφθεί από φωτοβολταϊκά κελιά με απόδοση 10%.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση δύο νέων πορφυρινικών παραγώγων, τύπου A2B2, η απομόνωσή τους με χρωματογραφία στήλης και η ταυτοποίησή τους με τρεις διαφορετικές φυσικοχημικές μεθόδους (φασματομετρία UV-Vis, φασματομετρία μάζας MALDI-TOF και φασματοσκοπία NMR). Οι διαφορετικού μήκους αλκόξυ αλυσίδες που διαθέτουν τα δύο πορφυρινικά παράγωγα στην περιφέρειά τους (σε θέσεις -όρθο), χρησιμεύουν στην αποφυγή σχηματισμού συσσωματωμάτων, κάτι που θα περιορίζε σημαντικά την απόδοσή τους στο σύστημα. Οι ενώσεις αυτές πρόκειται να επιστρωθούν πάνω από ένα στρώμα περοβσκίτη σε κυψελίδες PSCs και να λειτουργήσουν ως μεταφορείς οπών. Δραστικές σε φωτοβολταϊκά συστήματα περοβσκιτών (PSCs) αποδεικνύονται τόσο οι αμετάλλωτες όσο και οι μεταλλωμένες με ψευδάργυρο ενώσεις. Τα πορφυρινικά αυτά παράγωγα φέρουν δύο ομάδες δότες ηλεκτρονίων, και πιο συγκεκριμένα δύο φαινυλικές -NMe₂ ομάδες, καθώς και δύο φαινύλια που το καθένα φέρει δύο κοινές αλκόξυ ομάδες, διαφορετικού μήκους σε κάθε έναν από τους δύο τύπους μορίων.

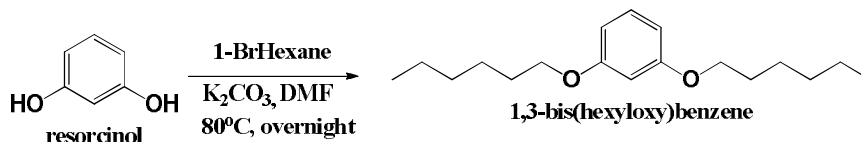


Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση των δομών των τεσσάρων πορφυρινικών παραγώγων που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

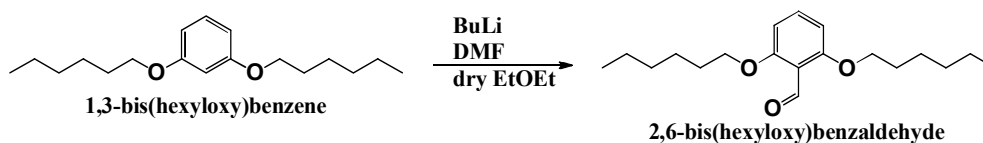
3.1 Σύνθεση της Zn-bis-DoH-bis-dimethylamino-porphyrin

3.1.1 Σύνθεση του 1,3-bis(hexyloxy)benzene



Σε δίλαιμη σφαιρική των 50 ml προστίθενται η resorcinol (2 g, 18.16 mmol), dry K_2CO_3 (10.03 g, 72.64 mmol) και dry DMF (8 mL), υπό άνυδρες συνθήκες. Το σύστημα αφήνεται για μία ώρα σε ατμόσφαιρα αζώτου και υπό θέρμανση ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Μετά το πέρας της μίας ώρας, προστίθεται το 1-bromohexane (3.37 mL, 45.42 mmol) και η αντίδραση αφήνεται overnight στους $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Την επόμενη μέρα, αποστάζεται ο διαλύτης και ακολουθούν τρεις εκχυλίσεις με ethyl acetate και απιονισμένο H_2O , όπου συλλέγεται η οργανική φάση. Τέλος, αποστάζεται ο διαλύτης και η επιθυμητή ένωση απομονώνεται ως κίτρινο λάδι (5 g, a = 100%)

3.1.2 Σύνθεση της 2,6-bis(hexyloxy)benzaldehyde

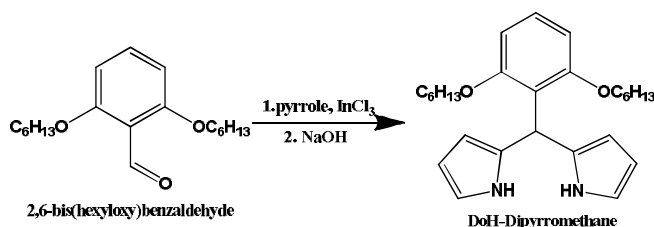


Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml τοποθετείται threeway στρόφιγγα στα αριστερά και pressure-equalizing addition funnel στα δεξιά. Στη συνέχεια, προστίθενται το 1,3-bis(hexyloxy)benzene (3 g, 10.78 mmol) και η N,N,N',N'-tetramethylethylene-diamine (1.9 mL, 12.93 mmol) υπό ροή αζώτου. Έπειτα, προστίθεται ο άνυδρος διαλύτης EtOEt (45 mL) υπό ροή αζώτου. Κατόπιν, με τη βοήθεια υπερήχων πραγματοποιείται απαέρωση (degass) στο διάλυμα για 15 λεπτά. Μετά, προστίθεται στάγδην το n-BuLi (6.9 mL, 14.73 mmol), από την πλάγια προσθετική φιάλη, με ροή τέτοια ώστε η προσθήκη να διαρκέσει 30 λεπτά. Το σύστημα αφήνεται κλειστό σε ατμόσφαιρα αζώτου, στους $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ και υπό ανάδευση για τρεις ώρες.

Μετά το πέρας των τριών ωρών και αφού το σύστημα έχει έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστίθεται το DMF (1.3 mL, 22.97 mmol) στάγδην και η αντίδραση αφήνεται υπό ροή αζώτου με συνεχή ανάδευση για δύο ώρες. Ύστερα, με προσθήκη 90 mL απιονισμένου νερού, γίνεται εξουδετέρωση του διαλύματος υπό συνεχή ανάδευση για 15 λεπτά. Έπειτα, γίνεται εκχύλιση του διαλύματος διαδοχικά με EtOEt/ H_2O , όπου η κίτρινη οργανική φάση συλλέγεται και αποστάζεται.

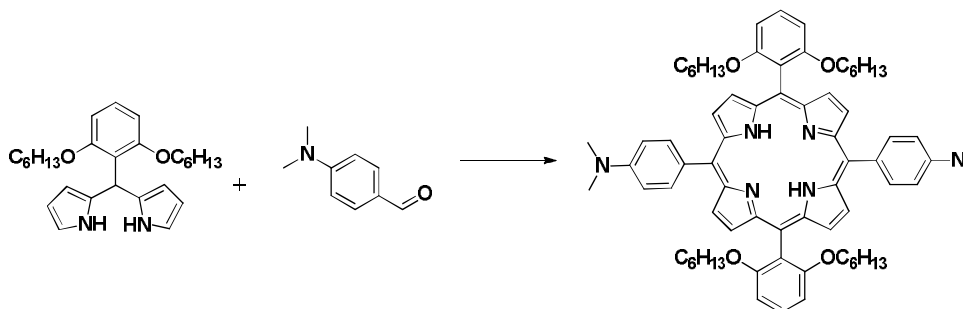
Για τον πλήρη καθαρισμό, πραγματοποιείται ανακρυστάλλωση με n-Hexane (20 mL), και το επιθυμητό προϊόν συλλέγεται ως λευκό κρυσταλλικό ίζημα (2 g, a = 60.5%).

3.1.3 Σύνθεση του DoH-dipyrrromethane



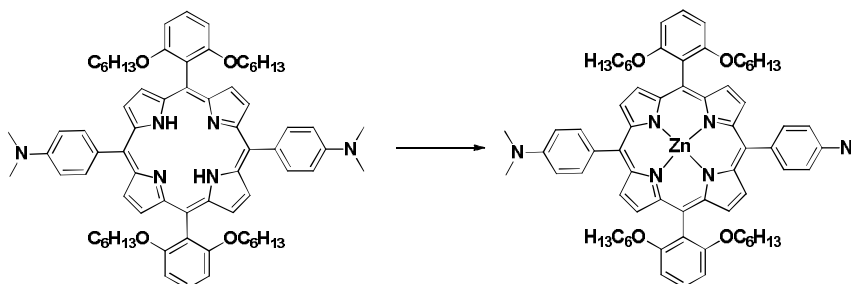
Σε δίκλιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml προστίθεται πυρρόλιο (45 mL, 652.66 mmol) και η 2,6-bis(hexyloxy)benzaldehyde (2 g, 6.53 mmol). Ακολουθεί απέρωση του διαλύματος υπό ροή αζώτου για 15 λεπτά και στη συνέχεια προστίθεται το οξύ κατά Lewis (InCl_3) (0.14 g, 0.65 mmol) και το σύστημα παραμένει κλειστό για τέσσερις ώρες υπό ανάδευση, σε ατμόσφαιρα αζώτου. Κατόπιν, προστίθεται η βάση (NaOH) (0.78 g, 19.58 mmol) ώστε να εξουδετερωθεί το διάλυμα. Στη συνέχεια, γίνεται διήθηση υπό κενό με χωνί Buchner, με εφαρμοσμένο διηθητικό χαρτί ώστε να συγκρατούνται τα εναπομείναντα pellets NaOH και το InCl_3 . Το διάλυμα ξεπλένεται με πυρρόλιο, συλλέγεται και τοποθετείται στην κατάψυξη, Ακολουθεί απόσταξη υπό κενό, για να απομακρυνθεί το πυρρόλιο. Το στερεό που προκύπτει καθαρίζεται με χρωματογραφία στήλης με υλικό πλήρωσης SiO_2 και διαλύτη έκλουσης $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$ (7:3) λαμβάνοντας το τελικό προϊόν ως κίτρινο λάδι (1.8 g, $\alpha = 65.2\%$).

3.1.4 Σύνθεση trans-bis-DoH-bis-dimethylamino-phenyl-porphyrin



Σε δίκλιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml, προστίθενται το DoH-dipyrromethane (0.8 g, 1.89 mmol), η 2,6-bis(hexyloxy)benzaldehyde (0.28 g, 1.89 mmol) και ο διαλύτης CHCl_3 (250 mL). Το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση και γίνεται bubbling για 10 λεπτά. Στη συνέχεια, προστίθεται το BF_3OEt_2 (95 μL) και η αντίδραση αφήνεται σε ατμόσφαιρα αζώτου για 24 ώρες υπό ανάδευση. Έπειτα, προστίθεται το DDQ (0.4 g) και το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση για 20 ώρες. Το μίγμα που προκύπτει φιλτράρεται σε κολώνα (SiO_2) με διαλύτη CHCl_3 και έπειτα για τον πλήρη καθαρισμό πραγματοποιείται χρωματογραφία στήλης με υλικό πλήρωσης SiO_2 και διαλύτη έκλουσης $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$ (4:6) (0.15 g, $\alpha = 15.1\%$). Το μοριακό βάρος της ένωσης υπολογίστηκε από φάσμα MALDI (1101.51).

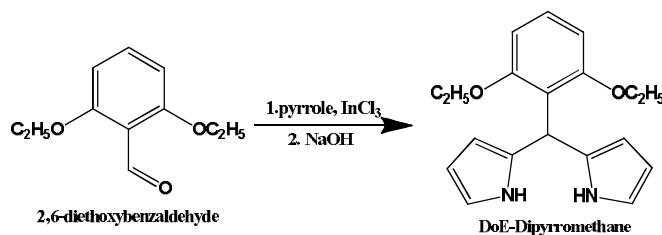
3.1.5 Σύνθεση της Zn-bis-DoH-bis-dimethylamino-porphyrin



Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml, προστίθεται η *trans*-bis-DoH-bis-dimethylamino-phenylporphyrin (0.15 g, 0.14 mmol) και ο διαλύτης CH_2Cl_2 (40 mL). Κατόπιν, προστίθεται στη σφαιρική διάλυμα MeOH με $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.299 g, 1.36 mmol). Η σφαιρική καλύπτεται με αλουμινόχαρτο, τοποθετείται σε θερμαντική πλάκα και παραμένει overnight υπό ανάδευση. Στη συνέχεια, ο διαλύτης απομακρύνεται υπό χαμηλή πίεση και το προϊόν που λαμβάνεται καθαρίζεται με κολώνα χρωματογραφίας σε SiO_2 με διαλύτη έκλουσης CH_2Cl_2 /ίχνη hexane. Τελικά λαμβάνονται 0.148 g μωβ στερεού ($\alpha = 94\%$) και το μοριακό βάρος της ένωσης υπολογίζεται από φάσμα MALDI (1162.6).

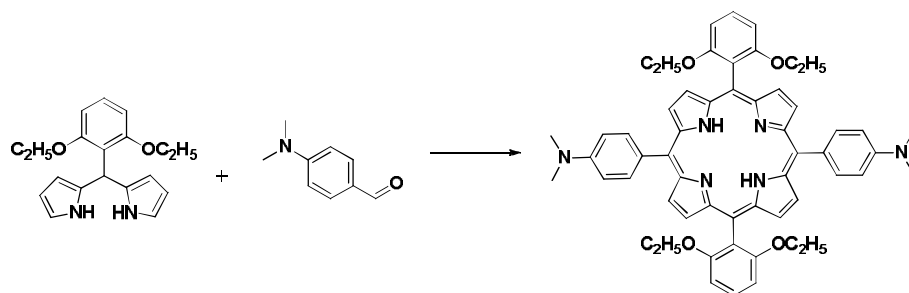
3.2 Σύνθεση της Zn-bis-DoE-bis-dimethylamino-porphyrin

3.2.1 Σύνθεση του DoE-dipyrrromethane



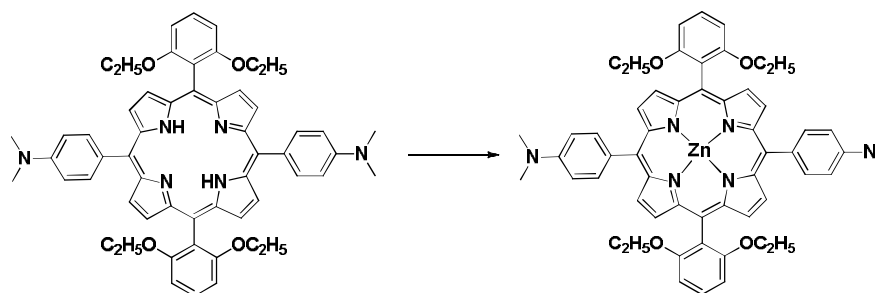
Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml προστίθεται το πυρρόλιο (36 mL, 514.93 mmol) και η 2,6-bis(ethoxy)benzaldehyde (1 g, 5.15 mmol). Ακολουθεί απέρωση του διαλύματος υπό ροή αζώτου για 15 λεπτά και στη συνέχεια προστίθεται το οξύ κατά Lewis (InCl_3) (0.11 g, 0.515 mmol) και το σύστημα παραμένει κλειστό για τέσσερις ώρες υπό ανάδευση, σε ατμόσφαιρα αζώτου. Κατόπιν, προστίθεται η βάση (NaOH) (0.62 g, 15.45 mmol) ώστε να εξουδετερωθεί το διάλυμα. Στη συνέχεια, γίνεται διήθηση υπό κενό με χωνί Buchner, με εφαρμοσμένο διηθητικό χαρτί ώστε να συγκρατούνται τα εναπομείναντα pellets NaOH και το InCl_3 . Το διάλυμα ξεπλένεται με πυρρόλιο, συλλέγεται και τοποθετείται στην κατάψυξη, Ακολουθεί απόσταξη υπό κενό, για να απομακρυνθεί το πυρρόλιο. Το στερεό που προκύπτει καθαρίζεται με χρωματογραφία στήλης με υλικό πλήρωσης SiO_2 και διαλύτη έκλουσης CH_2Cl_2 / Hexane (7:3) λαμβάνοντας το τελικό προϊόν ως κίτρινο λάδι (1.05 g, $\alpha = 65.7\%$).

3.2.2 Σύνθεση *trans*-bis-DoE-bis-dimethylamino-phenyl-porphyrin



Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml, προστίθενται το DoE-dipyromethane (1 g, 3.22 mmol), η 4-dimethylamino-benzaldehyde (0.48 g, 3.22 mmol) και ο διαλύτης CHCl_3 (250 ml). Το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση και γίνεται bubbling για 10 λεπτά. Στη συνέχεια, προστίθεται το BF_3OEt_2 (95 μl) και η αντίδραση αφήνεται σε ατμόσφαιρα αζώτου για 24 ώρες υπό ανάδευση. Έπειτα, προστίθεται το DDQ (0.4 g) και το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση για 20 ώρες. Το προϊόν που προκύπτει φιλτράρεται σε SiO_2 και με διαλύτη CHCl_3 και μετά καθαρίζεται πλήρως μέσω κολώνας διαχωρισμού με υλικό πλήρωσης SiO_2 και διαλύτη έκλουσης CH_2Cl_2 (0.2 g, $\alpha = 14.4\%$). Το μοριακό βάρος της ένωσης υπολογίστηκε από φάσμα MALDI (876.44).

3.2.3 Σύνθεση της Zn-bis-DoE-bis-dimethylamino-porphyrin



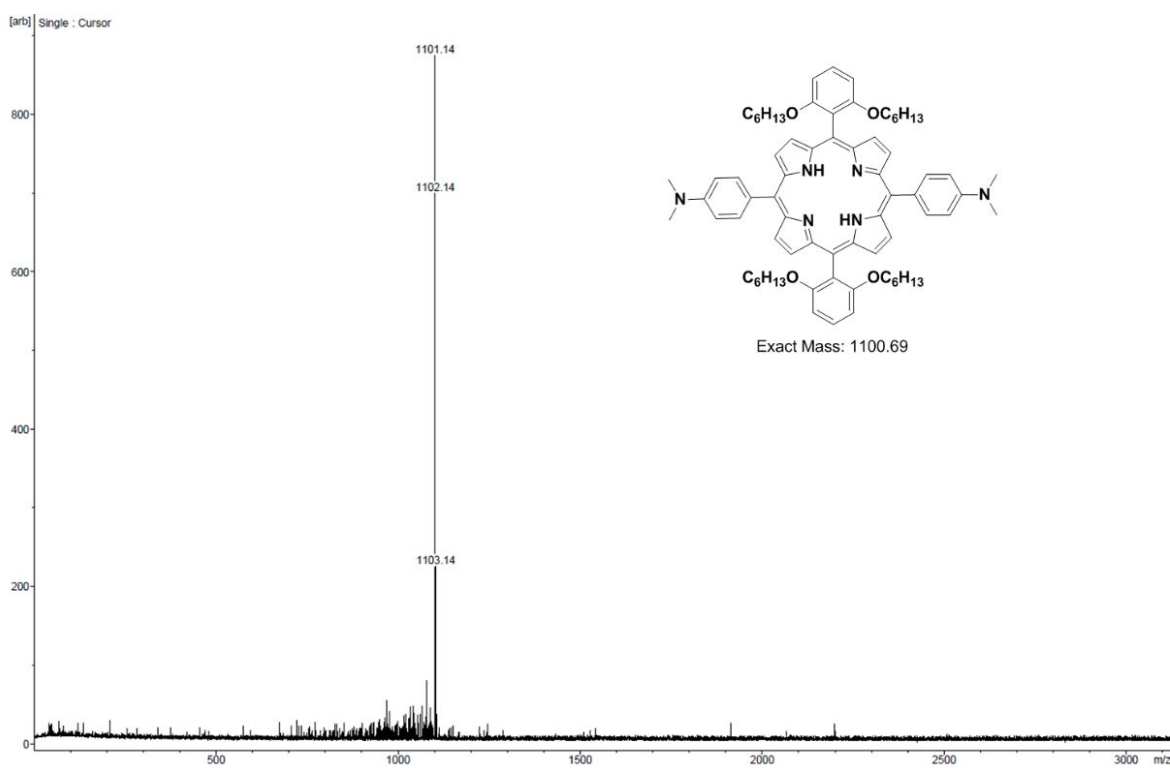
Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml, προστίθεται η *trans*-bis-DoE-bis-dimethylamino-phenyl-porphyrin (0.035 g, 0.04 mmol) και ο διαλύτης CH_2Cl_2 (20 mL). Κατόπιν, προστίθεται στη σφαιρική διάλυμα MeOH με $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.088 g, 0.40 mmol). Η σφαιρική καλύπτεται με αλουμινόχαρτο, τοποθετείται σε θερμαντική πλάκα και παραμένει overnight υπό ανάδευση. Στη συνέχεια, ο διαλύτης απομακρύνεται υπό χαμηλή πίεση και το προϊόν που λαμβάνεται καθαρίζεται με κολώνα χρωματογραφίας σε SiO_2 με διαλύτη έκλουσης CH_2Cl_2 . Τελικά λαμβάνονται 0.036 g μωβ στερεού ($\alpha = 95\%$) και το μοριακό βάρος της ένωσης υπολογίζεται από φάσμα MALDI (940.45).

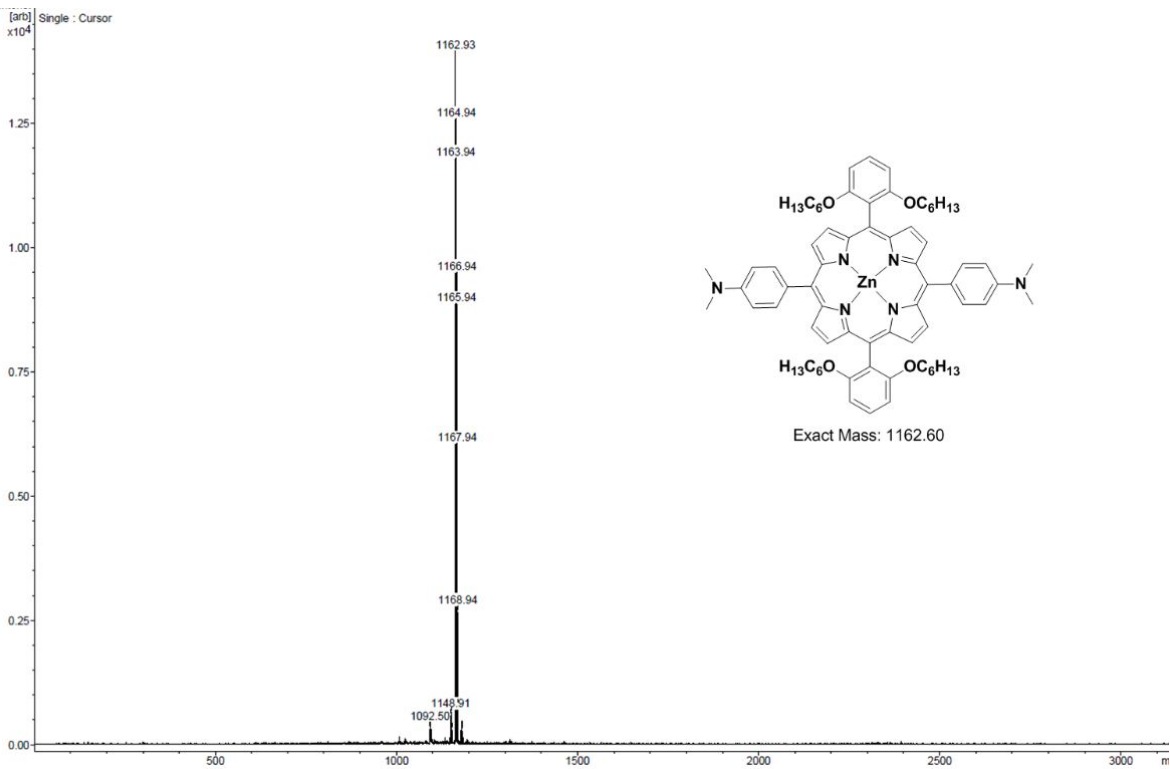
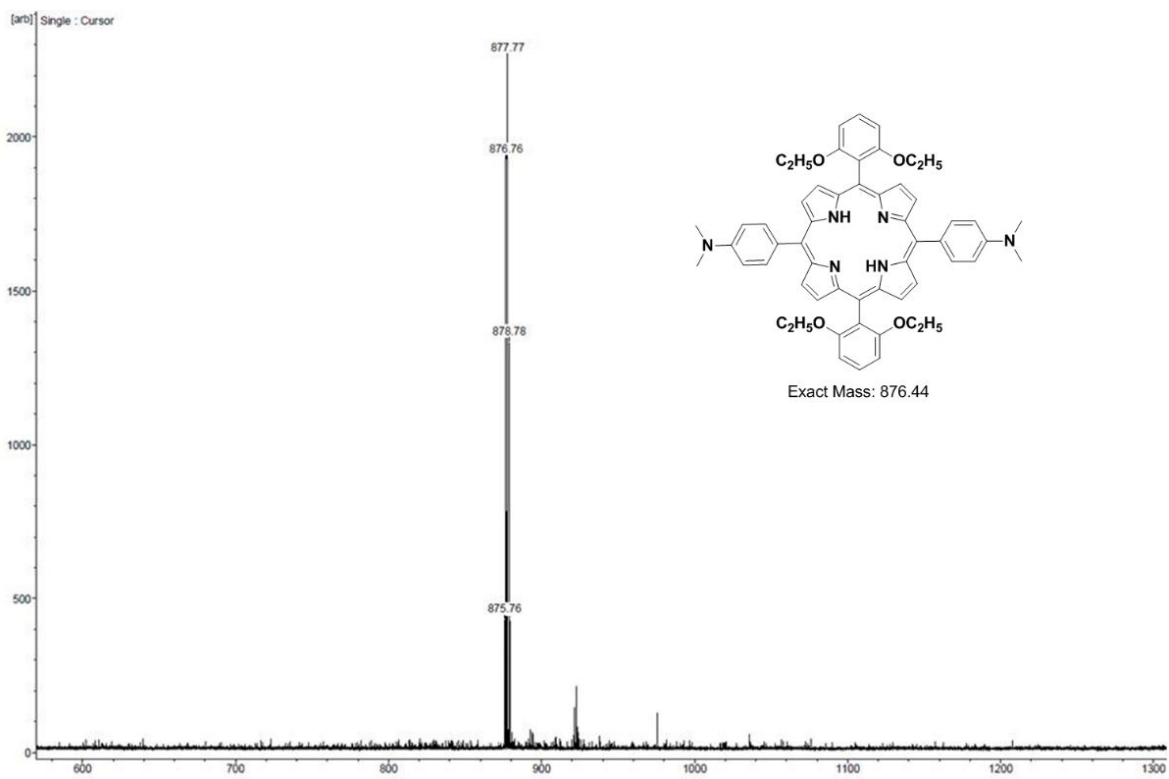
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

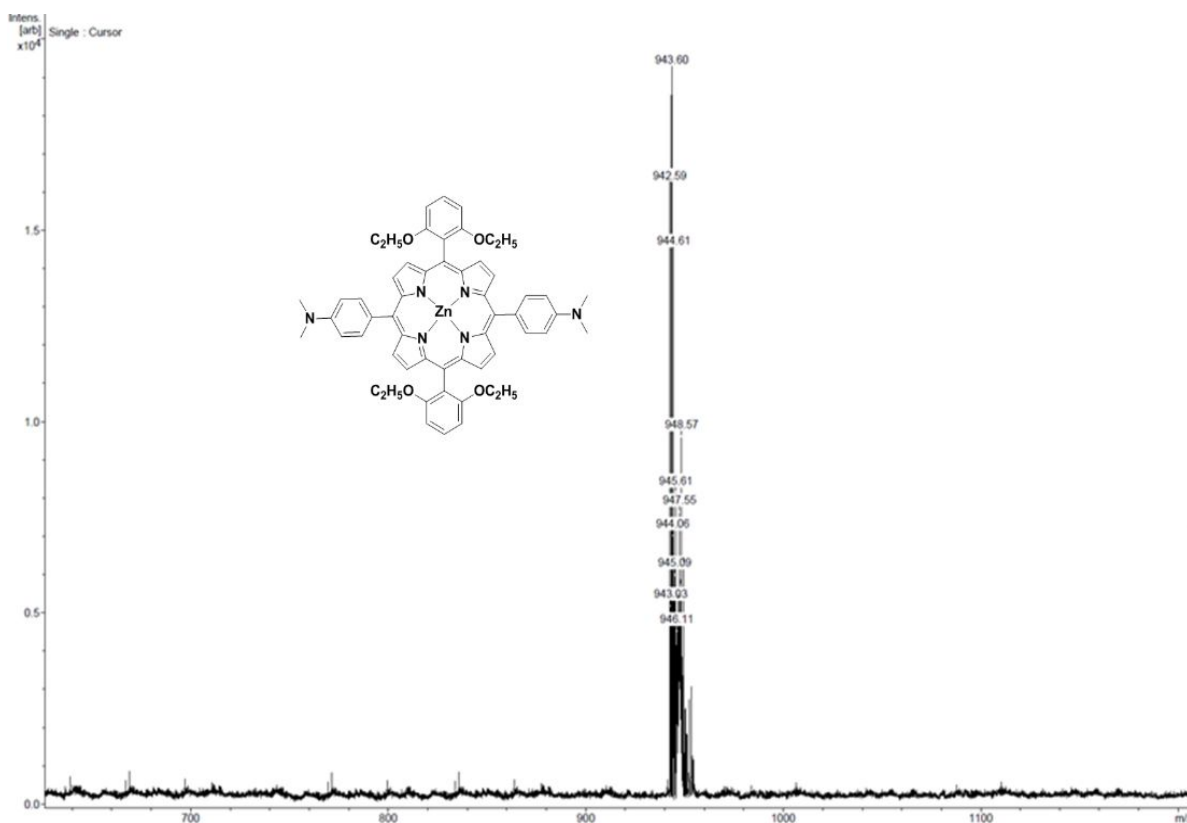
Για τον χαρακτηρισμό των ενώσεων που παρασκευάστηκαν, καθώς και για ταυτοποίηση ορισμένων προϊόντων σε διάφορα ενδιάμεσα βήματα, χρησιμοποιήθηκε φασματομετρία μάζας MALDI-TOF, φασματοσκοπία UV-Vis καθώς και NMR.

4.1 Φασματοσκοπία μάζας χρόνου πτήσης MALDI-TOF

Για την φασματομετρία μάζας MALDI-TOF, οι ουσίες προς χαρακτηρισμό διαλύθηκαν σε CH_2Cl_2 και με μία πιπέτα Gilson έγιναν δύο spots για την κάθε ένωση στην πλακέτα του MALDI-TOF. Ένα spot με την ένωση και ένα spot για την ένωση μαζί με μήτρα.

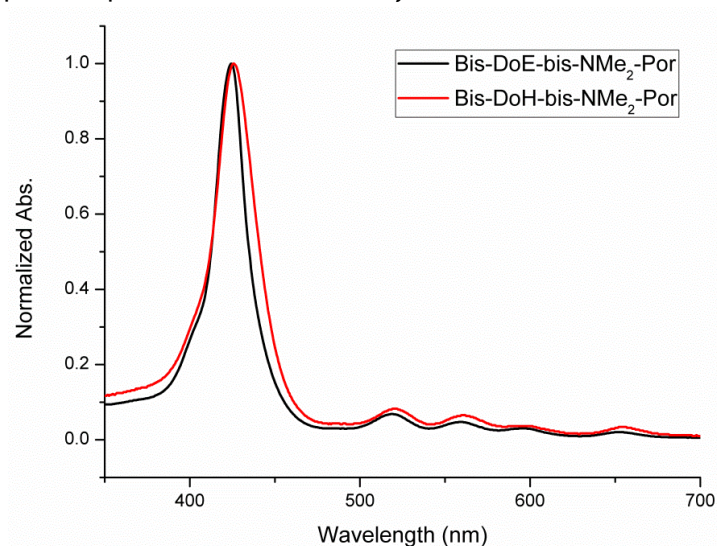


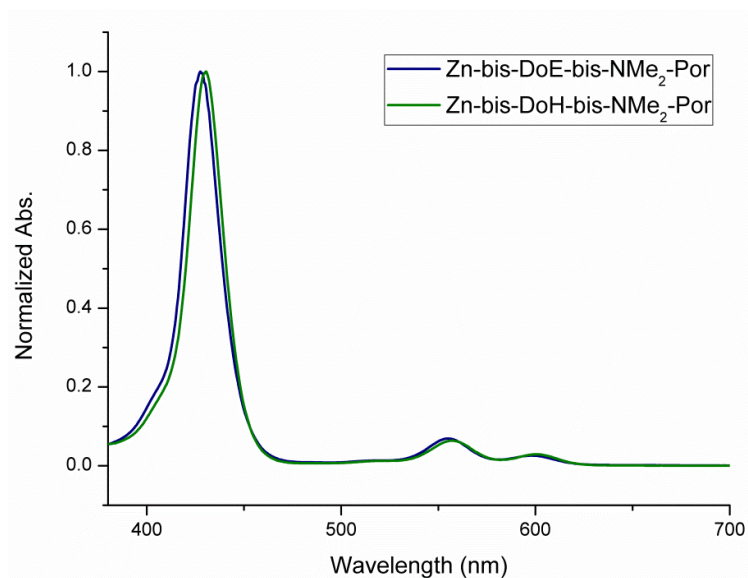




4.2 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού UV-Vis

Το φάσμα της bis-DoE-bis-NMe₂-porphyrin είναι ένα χαρακτηριστικό φάσμα αμετάλλωτης πορφυρίνης. Όπως διαπιστώνεται από τα παρακάτω φάσματα, το πρώτο σχεδόν ταυτίζεται με το φάσμα της bis-DoH-bis-NMe₂-porphyrin. Η έντονη ταινία Soret, τόσο στα φάσματα των αμετάλλωτων όσο και των μεταλλωμένων μορίων, φαίνεται στα 420 nm περίπου και οι ασθενέστερες ταινίες Q φαίνονται στην περιοχή των 520 nm έως 660 nm περίπου. Στην περίπτωση των αμετάλλωτων πορφυρινών παρατηρούνται τέσσερις Q ταινίες ενώ στα φάσματα απορρόφησης των μεταλλωμένων ενώσεων εντοπίζονται δύο.

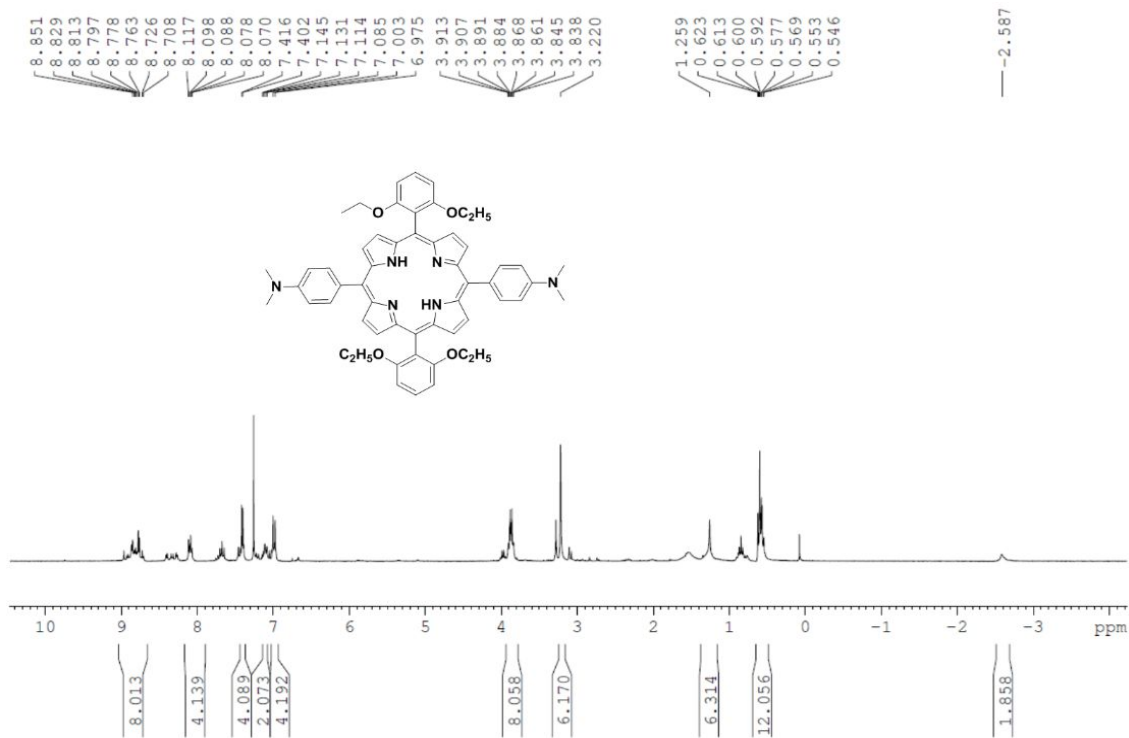




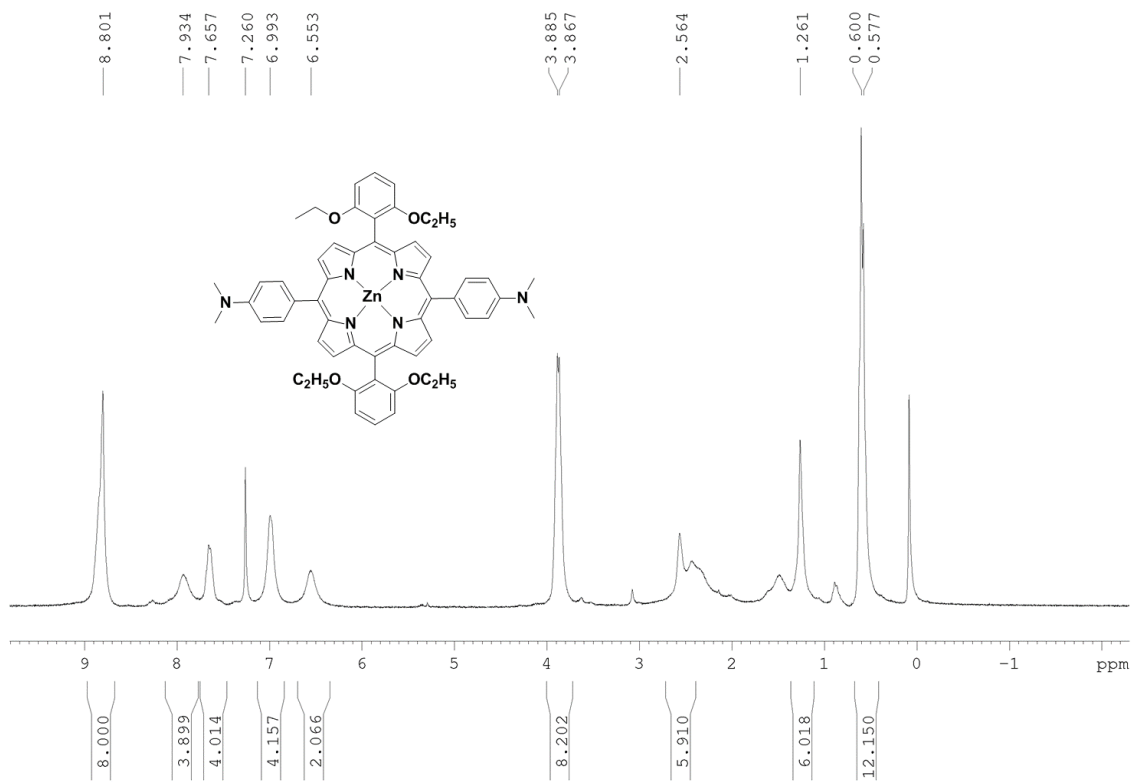
4.3 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR

Για την φασματοσκοπία NMR, μικρή ποσότητα της κάθε ουσίας διαλύθηκε σε CDCl_3 . Το κάθε διάλυμα μεταφέρθηκε σε ένα NMR-tube και λήφθηκε το φάσμα της κάθε ένωσης. Όλα τα φάσματα λήφθηκαν σε NMR 500MHz.

Ενδεικτικά παρατίθεται το φάσμα που λήφθηκε για την *trans*-bis-DoE-bis-dimethylamino-phenyl-porphyrin.



Το φάσμα για την Zn-bis-DoE-bis-dimethylamino-porphyrin είναι το εξής:



5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. F. Hoppe-Seyler, *Z. Physikal Chem.*, 1987-1988, 1, 121
2. A. H. Corwin, *Organic Chemistry*, Vol. II, 1272, *Willey, New York*, 1943
3. G. P. Moss, *Nomenclature of tetrapyrroles*, *Pure Appl. Chem.*, 1987, 59, 779
4. Jan Krieger, Katalin Tóth, Jörg Langowski, *Absorption and Fluorescence Spectroscopy-Fluorescence Correlation Spectroscopy*
5. Φώτης Νταής, *Βασικές αρχές της φασματοσκοπίας NMR*, Πανεπιστήμιο Κρήτης-Τμήμα Χημείας
6. Skoog, Holler, Nieman, *Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*, Πέμπτη Έκδοση, Εκδόσεις Κωσταράκης, 2005
7. Daniel C. Harris, *Ποσοτική Χημική Ανάλυση*, Τόμος A & B, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2009
8. P. W. Atkins, *Φυσικοχημεία*, Τόμος I, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις, Ηράκλειο, 2009
9. John McMurry, *Οργανική Χημεία (Τόμος I)*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις, Ηράκλειο, 2009
10. Weng Zheng & Ning Shan, Lianxiang Yu and Xingqiao Wang, *UV – Visible, fluorescence and EPR properties of porphyrins and metalloporphyrins*, *Dyes and Pigments*, (2008, 77, 153 – 157
11. Laue T. & Plagens A., *Named Organic Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, (2005), ISBN 0-470-01040-1, Wolfsburg, Germany
12. Smith, B. & March, J., *March's Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, (2001) ISBN 0-471-58589-0, New York, USA
13. O'Regan B. & Gratzel M., *A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*, *Nature* 1991, 353, 737–740
14. J. H. Fuhrhop, *Reactivity of the porphyrin ligands*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1974, 15, 321
15. Nam-Guy Park, *Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology*, Elsevier, *Materials Today*, Volume 18, Num. 2, March 2015
16. F. Javier Ramos, M. Ince, M. Urbani, Antonio Abate, M. Grätzel, Shahzada Ahmad, T. Torres, Mohammad Khaja Nazeeruddin, *Non-aggregated Zn(II)octa(2,6-diphenylphenoxy)phthalocyanine as a hole transporting material for efficient perovskite solar cells*, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 10847, The Royal Society of Chemistry 2015
17. Challuri Vijay Kumar, Georgia Sfyri, Dimitrios Raptis, Elias Stathatos, Panagiotis Lianos, *Perovskite Solar Cell with Low Cost Cu-Phthalocyanine as Hole Transporting Material*, RSC Publishing, 2013
18. Meidan Ye, Xiaodan Hong, Xiangyang Liu, Research Institute for Biomimetics and Soft Matter, University, Xiamen 361005, China, Department of Physics, Faculty of Science, National University of Singapore, *Recent Advancements in Perovskite Solar Cells: Flexibility, Stability and Large Scale*, (2016)
19. Georgia Sfyri, Challuri Vijay Kumar, Gokulnath Sabapathi, Lingamallu Giribabu, Konstantinos S. Andrikopoulos, Elias Stathatos and Panagiotis Lianos *Subphthalocyanine as Hole Transporting Material for Perovskite Solar Cells*, (2015) Physics Department, University of Patras, Inorganic and Physical Chemistry Division, Indian Institute of Chemical Technology, Hyderabad, 500 007, India.
20. Zhaoning Song, Suneth C. Waththage, Adam B. Phillips, Michael J. Heben, *Pathways toward highperformance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications*, *J. Photon. Energy* 6(2), 022001 (2016), doi: 10.1117/1.JPE.6.022001.