

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΧΡΩΜΟΦΟΡΩΝ ΜΕ
ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΚΕΛΙΑ
ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΗ.**

Φωλιάς Φώτιος

Υπεύθυνος Καθηγητής: Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2019

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**GENERAL POSTGRADUATE PROGRAMME
LABORATORY OF BIOINORGANIC CHEMISTRY**



MASTER THESIS

**Synthesis and characterization of chromophores towards
their application in hybrid Perovskite solar cells.**

Folias Fotios

**Master Thesis Supervisor: Athanassios G.
Coutsolelos**

HERAKLION 2019

Στην οικογένειά μου

Εξεταστική Επιτροπή

Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος (Επιβλέπων)

Καθηγητής του Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Εμμανουήλ Κυμάκης

***Καθηγητής του Τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών & Μηχανικών
Υπολογιστών, Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο.***

Κωνσταντίνος Πετρίδης

***Αναπλ. Καθηγητής του Τμήματος Ηλεκτρονικών Μηχανικών, Ελληνικό
Μεσογειακό Πανεπιστήμιο.***

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο κέντρο τεχνολογίας και φωτονικής του τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών & Μηχανικών Υπολογιστών του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου σε συνδυασμό με το εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας στο Πανεπιστήμιο της Κρήτης από τον Μάρτιο του 2017 έως και τον Ιούνιο του 2019.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κουτσολέλο Αθανάσιο για την ευκαιρία που μου έδωσε να γίνω μέλος της ερευνητικής του ομάδας. Εκτιμώ ιδιαίτερα την συνεχή υποστήριξή του και την καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου μου στο εργαστήριό του. Ακόμη θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τη συμβολή του στις βέλτιστες συνθήκες εργασίας που παρέχονται στο Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας (LBIC). Παράλληλα θα ήθελα να εκφράσω την εκτίμησή μου στον κ. Εμμανουήλ Κυμάκη, Καθηγητή του Τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών, του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου που μου έδωσε την ευκαιρία να ενταχθώ στην ομάδα του εργαστηρίου του, να υλοποιήσω ένα μεγάλο μέρος της μεταπτυχιακής μου εργασίας σε αυτό, καθώς επίσης και για την αποδοχή του στο να βρίσκεται στην εξεταστική μου επιτροπή. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κωνσταντίνο Πετριδη Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Ηλεκτρονικών Μηχανικών, του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου που δέχτηκε να είναι μέλος της εξεταστικής μου επιτροπής και να αξιολογήσει την μεταπτυχιακή μου διατριβή.

Είμαι υπόχρεος σε όλα τα μέλη και των δύο εργαστηρίων για τη φιλικότητα που έδειξαν καθώς και για την ηθική υποστήριξή τους. Η ολοκλήρωση του μεταπτυχιακού διπλώματος που παρουσιάζεται παρακάτω δεν θα ήταν εφικτή χωρίς τις πολύτιμες προσπάθειες των συναδέλφων και των δύο εργαστηρίων.

Συνεχίζοντας θα ήθελα να εκφράσω την ιδιαίτερη εκτίμησή μου στον Δρ. Στυλιανάκη Μηνά για την υπομονή του, την καθοδήγηση και το ειλικρινές ενδιαφέρον που επέδειξε για την έρευνά μας. Είμαι ιδιαίτερα ευγνώμων στον Δρ. Νικολάου Βασίλη για την συνεχή και έμπρακτη στήριξη που μου προσέφερε καθώς και για την ατέρμονη διάθεση που διέθετε στο να επιλύει κάθε πρόβλημα που προέκυπτε. Παράλληλα θέλω να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Αστέριο Χαρισιάδη για την άψογη συνεργασία που είχαμε καθώς και για τις καίριες συμβουλές που μου έδινε σε καθημερινή βάση.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου που πάντα με ενθάρρυνε και υποστήριζε (συναισθηματικά και οικονομικά) να συνεχίσω τα όνειρά μου. Η άνευ όρων αγάπη τους με έκανε να είμαι δυνατός για να αντιμετωπίσω οποιαδήποτε δυσάρεστη κατάσταση. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω όλους τους φίλους μου που είναι πολλοί για να αναφερθούν ξεχωριστά που στάθηκαν δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια στο Ηράκλειο και που προσέφεραν αναμνήσεις που θα κρατάω για πάντα στη μνήμη μου.

Βιογραφικό σημείωμα

Προσωπικές πληροφορίες

Όνοματεπώνυμο: Φωλιάς Φώτιος
Διεύθυνση: Παύλου Μελά 2, Δειλινά, Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα
Ημερομηνία Γέννησης: 21/02/1994
Στοιχεία επικοινωνίας: +30 6945844769
email: foliasfotios@gmail.com

Εκπαίδευση

- 3/2017-Σήμερα** Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης στην ανόργανη χημεία.
Μεταπτυχιακή εργασία: «Σύνθεση και χαρακτηρισμός χρωμοφόρων με εφαρμογή σε υβριδικά ηλιακά κελιά περοβσκιτών»
Επιβλέπων καθηγητής: Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης)
- 9/2016-2/2017** **Πτυχιακή εργασία:** «Σύνθεση και μελέτη αυτοοργάνωσης βιοσυζευγμένων χρωμοφόρων» **Επιβλέπων καθηγητής:** Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης)
- 9/2012-3/2017** Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Ηράκλειο Πτυχίο χημείας (6.94/10)
- 6/2012** Απολυτήριο Γενικού Ενιαίου Λυκείου (18.4/20)

Εκπαιδευτική εμπειρία

- 02/2018-05/2018** Βοηθός στα προπτυχιακά εργαστήρια Ανόργανης Χημείας II, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, υπεύθυνος εργαστηρίου Βαρδαλαχάκη Ελευθερία.
- 09/2017-12/2017** Βοηθός στα προπτυχιακά εργαστήρια Ανόργανης Χημείας I, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, υπεύθυνος εργαστηρίου Βαρδαλαχάκη Ελευθερία.
- 07/2016-09/2016** Πρακτική άσκηση στο εργαστήριο ανάλυσης υδάτων της Δ.Ε.Υ.Α.Κω (9.5/10)

Πρόσθετες Πληροφορίες

Γλωσσικές δεξιότητες Αγγλικά: Certificate of Lower in English (University of Michigan)

Γερμανικά: Goethe-Zertifikat B2

Δεξιότητες Η/Υ Microsoft Office, Origin, ChemOffice, EndNote

Επιστημονικές Δημοσιεύσεις

1. Kostas Karikis, Aleksandra Butkiewicz, Fotios Folias, Georgios Charalambidis, Chrysoula Kokotidou, Asterios Charisiadis, Vasilis Nikolaou, Emmanouil Nikoloudakis, Jadwiga Frelek, Anna Mitraki and Athanassios G. Coutsolelos. Self-assembly of (boron-dipyrromethane)-diphenylalanine conjugates forming chiral supramolecular materials. *Nanoscale*, 2018, **10**, 1735-1741.
2. Emmanouil Nikoloudakis, Kostas Karikis, Jingjing Han, Chrysoula Kokotidou, Asterios Charisiadis, Fotios Folias, Antonios M. Douvas, Anna Mitraki, Georgios Charalambidis, Xuehai Yan and Athanassios G. Coutsolelos. A self-assembly study of PNA-porphyrin and PNA-BODIPY hybrids in mixed solvent systems. *Nanoscale*, 2019, **11**, 3557-3566.

Επιστημονικά Συνέδρια

1. 19th Postgraduates' Conference on Chemistry, Campus of the University of Crete, May 2-4, 2017, Heraklion, Greece.
2. 20th Postgraduates' Conference on Chemistry, Campus of the University of Crete, June 25-27, 2018, Heraklion, Greece.
3. 21th Postgraduates' Conference on Chemistry, Campus of the University of Crete, May 15-17, 2019, Heraklion, Greece.

Curriculum Vitae

Personal Information

Full Name: Folias Fotios
Address: Paulou Mela 2, Deilina, Heraklion Crete, Greece
Date of Birth: 21/02/1994
Contact Information: +30 6945844769
email: foliasfotios@gmail.com

Education

- 3/2017-Today** University of Crete, Heraklion, Department of Chemistry, Master of Science in Inorganic Chemistry.
Master Thesis: «Synthesis and characterization of chromophores towards their application in hybrid Perovskite solar cells» **Supervisor:** Prof. Athanassios G. Coutsolelos (Department of Chemistry, University of Crete).
- 9/2016-2/2017** **Graduate Thesis:** «Synthesis and study of self-organization of bioconjugated chromophores» **Supervisor:** Prof. Athanassios G. Coutsolelos (Department of Chemistry, University of Crete).
- 9/2012-3/2017** University of Crete, Department of Chemistry, Heraklion Bachelor in Chemistry (6.94/10)
- 6/2012** High School Graduate (18.4/20)

Experience

- 02/2018-05/2018** Laboratory Assistant in Student practice Laboratory of Inorganic Chemistry II, University of Crete, Department of Chemistry, Heraklion, Greece, supervisor: Vardalachaki Eleutheria.
- 07/2016-09/2016** Laboratory Assistant in Student practice Laboratory of Inorganic Chemistry I, University of Crete, Department of Chemistry, Heraklion, Greece, supervisor: Vardalachaki Eleutheria.

09/2017-12/2017 Practice in water analysis laboratories Δ.E.Y.A.Kω (9.5/10).

Additional Information

Language skills Greek: Native Speaker, English: Certificate of Lower in English (University of Cambridge), German: Goethe-Zertifikat B2

Computer Skills Microsoft Office, Origin, ChemOffice, EndNote

Scientific Publications

1. Kostas Karikis, Aleksandra Butkiewicz, Fotios Folias, Georgios Charalambidis, Chrysoula Kokotidou, Asterios Charisiadis, Vasilis Nikolaou, Emmanouil Nikoloudakis, Jadwiga Frelek, Anna Mitraki and Athanassios G. Coutsolelos. Self-assembly of (boron-dipyrromethane)-diphenylalanine conjugates forming chiral supramolecular materials. *Nanoscale*, 2018, **10**, 735-1741.
2. Emmanouil Nikoloudakis, Kostas Karikis, Jingjing Han, Chrysoula Kokotidou, Asterios Charisiadis, Fotios Folias, Antonios M. Douvas, Anna Mitraki, Georgios Charalambidis, Xuehai Yan and Athanassios G. Coutsolelos. A self-assembly study of PNA-porphyrin and PNA-BODIPY hybrids in mixed solvent systems. *Nanoscale*, 2019, **11**, 3557-3566.

Scientific Conferences

1. 19th Postgraduates' Conference on Chemistry, Campus of the University of Crete, May 2-4, 2017, Heraklion, Greece.
2. 20th Postgraduates' Conference on Chemistry, Campus of the University of Crete, June 25-27, 2018, Heraklion, Greece.
3. 21th Postgraduates' Conference on Chemistry, Campus of the University of Crete, May 15-17, 2019, Heraklion, Greece.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συνεχής και αλόγιστη χρήση των ορυκτών καυσίμων δεν οδηγεί μόνο στη σταδιακή εξάντλησή τους αλλά συμβάλλει και στην επιβάρυνση του περιβάλλοντος μέσω των παραγώγων καύσης τους. Επομένως, η ανάπτυξη καινοτόμων τεχνολογιών για παραγωγή ενέργειας αποτελεί μείζον ζήτημα της σύγχρονης κοινωνίας. Μια εναλλακτική και κυρίως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας είναι η ηλιακή, καθώς είναι άφθονη και δεν παράγει ρύπους κατά τη μετατροπή της σε άλλες μορφές ενέργειας. Ο βασικότερος τρόπος εκμετάλλευσης και μετατροπής αυτής της ενέργειας γίνεται μέσω ηλιακών κελιών, που όμως το κόστος κατασκευής τους είναι αρκετά υψηλό. Τα ηλιακά κελιά τρίτης γενιάς, ωστόσο, παρασκευάζονται με ήπιες χημικές διεργασίες μειώνοντας όχι μόνο το κόστος αλλά και το χρόνο κατασκευής τους. Η πιο υποσχόμενη κατηγορία κελιών αυτής της γενιάς είναι οι ηλιακές κυψελίδες περοβσκίτη και κυρίως αυτές της ανεστραμμένης δομής λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους, όπως μειωμένα φαινόμενα υστέρησης και ηπιότερες συνθήκες παρασκευής. Ωστόσο, απαιτούν τη χρήση κάποιου φουλερενικού παραγωγού, που είναι ενώσεις υψηλού κόστους, ως στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων (ETL).

Στην παρούσα εργασία περιγράφεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός χρωμοφόρων με δυνατότητα εφαρμογής σε υβριδικά κελιά περοβσκίτη επίπεδης ανεστραμμένης δομής προς αντικατάσταση του PC₇₁BM. Πιο συγκεκριμένα σε μια δυάδα πορφυρίνης-πυρενίου με ιδιότητες Donor-Acceptor-Donor πραγματοποιήθηκαν μελέτες TAS (Transient Absorption Spectroscopy) όπου παρατηρήθηκε γρηγορότερη μεταφορά ηλεκτρονίων από το στρώμα περοβσκίτη προς τη δυάδα συγκριτικά με διατάξεις όπου χρησιμοποιήθηκε το PC₇₁BM ως ETL. Η ένωση πρόκειται να επιστρωθεί ως ETL για περαιτέρω μελέτες. Παράλληλα σε μια δυάδα χρωμοφόρων περυλενίου-πυρενίου, n-type, η οποία συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε, πραγματοποιήθηκαν μελέτες TAS από όπου εξίσου παρατηρήθηκε γρηγορότερη μεταφορά ηλεκτρονίων περοβσκίτη-ETL σε σχέση με το φουλερενικό παράγωγο PC₇₁BM. Τέλος η ένωση αυτή αναμένεται να επιστρωθεί ως στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων για τις ανάλογες φωτοβολταϊκές μελέτες.

Λέξεις κλειδιά: χρωμοφόρο, πορφυρίνη, περυλένιο, ημιαγωγός n-τύπου, περοβσκίτες, ανεστραμμένη δομή, ρυθμιστική στοιβάδα

ABSTRACT

The continuous and undesirable use of fossil fuels not only leads to their inevitable depletion but also contributes to the environmental degradation due to the increased emissions of harmful gases produced through their combustion. Therefore, the development of innovative technologies for energy production is an important issue of modern society. An alternative and the most advantageous renewable energy source is solar energy, as it is abundant and does not produce any pollutants when converted in other forms of energy. The basic way of exploiting and converting this energy is through solar cells, but the manufacturing costs are quite high. However, 3rd Generation Solar Cells are manufactured in mild chemical conditions, thus reducing their cost as well as their manufacturing time. The most promising class of these kind of cells are the perovskite solar cells, especially those with inverted structure due to some beneficial characteristics, namely reduced hysteresis effect and milder manufacturing conditions. Nevertheless, the use of fullerene derivatives, which are particularly expensive, as electron transport layer (ETL) is required.

The present thesis deals with the synthesis and characterization of chromophores for their incorporation in planar inverted structured perovskite solar cells (PSCs), in order to replace the frequently used PC₇₁BM. Particularly, a porphyrin-pyrene dyad with Donor-Acceptor-Donor properties was prepared and TAS (Transient Absorption Spectroscopy) studies were performed indicating a faster electron transfer from the perovskite layer to the dyad ETL compared to those containing PC₇₁BM. The fabrication of p-SCs based on the application of this new dyad as ETL and the measurement of their photovoltaic parameters are in progress. Furthermore, an n-type dyad consisting of perylene-pyrene chromophores was synthesized and characterized. The TAS measurements that were conducted showed once again that a shorter time is required for the electrons to get transferred from

the perovskite layer towards the ETL compared to the systems where PC₇₁BM (fullerene derivative) is used. Finally, the study of this compound as the electron transport material within a planar inverted perovskite solar cell device is also in progress.

Key words: chromophore, porphyrin, perylene, n-type semiconductor, perovskites, inverted structure, buffer layer

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 ^ο : Εισαγωγή.....	1
1.1 Το ενεργειακό πρόβλημα/ενεργειακές απαιτήσεις.....	1
1.2 Γενιές φωτοβολταϊκών κυψελίδων.....	5
1.2.1 Πρώτη γενιά.....	5
1.2.2 Δεύτερη γενιά.....	6
1.2.3. Τρίτη γενιά.....	7
1.3 Φωτοβολταϊκές κυψελίδες περοβσκήτη.....	9
1.3.1 Είδη φωτοβολταϊκών κυψελίδων περοβσκήτη.....	11
1.3.2 Τρόπος λειτουργίας φωτοβολταϊκών κυψελίδων περοβσκήτη.....	13
1.3.3 Στρώμα μεταφοράς οπών HTL.....	14
1.3.4 Στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων ETL.....	15
1.3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία των ETL.....	16
1.4 Χρωμοφόρα σε φωτοβολταϊκά κελιά.....	18
1.4.1 Περυλένια και περοβσκήτες.....	18
1.4.2 Πορφυρίνες.....	26
1.4.3 BODIPY.....	28
1.4.4 Ανθρακένιο.....	30
1.4.5 Πυρένιο.....	31
1.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού.....	34
1.5.1 Φασματομετρία μάζας (MALDI TOF).....	34
1.5.2 Φασματοσκοπία NMR.....	35
1.5.3 Κυκλική βολταμετρία.....	36
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου.....	38
Κεφάλαιο 2 ^ο Σκοπός.....	41
Κεφάλαιο 3 ^ο :Συνθετικές προσεγγίσεις.....	44
3.1 Γενική συνθετική πορεία περυλενικών και πορφυρινικών ενώσεων.....	44
3.2 Συνθετική πορεία PDI-(NH ₂) ₂ Pyrene ₂ (TBP) ₂	44
3.3 Συνθετική πορεία PDI-(NH ₂) ₂ Pyrene ₂ (TFP) ₂	46
3.4 Συνθετική πορεία DMP-(pyrene) ₂	47
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου.....	49
Κεφαλαίο 4 ^ο Πειραματικό μέρος.....	50
4.1 Σύνθεση του 2,4-nitropyrene.....	50
4.2 Σύνθεση του 2,4-aminopyrene (1 ^η μέθοδος).....	51

Σύνθεση του 2,4-aminopyrene (2 ^η μέθοδος).....	52
4.3 Σύνθεση του 1,7-Dibromo-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (ένωση 1).....	53
4.4 Σύνθεση του 1,7 Dibromo-6,11 dipyrene 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (ένωση 2) .	54
4.5 Σύνθεση του 1,7-(4-tert-Butylphenoxy)-6,11 dipyrene 3,4,9,10- perylene tetracarboxylic dianhydride (ένωση 3).....	55
4.6 Σύνθεση του 1,7-(4-(Trifluoromethyl)phenoxy)-6,11 dipyrene 3,4,9,10- perylene tetracarboxylic dianhydride.	56
4.7 Σύνθεση του 9-nitroanthracene.....	57
4.8 Σύνθεση του 9-aminoanthracene (1 ^η μέθοδος).....	58
Σύνθεση του 9-aminoanthracene (2 ^η μέθοδος).....	59
Σύνθεση του 9-aminoanthracene (3 ^η μέθοδος).....	60
4.9 Προσπάθεια σύνθεσης του 1,7 Dibromo-6,11 dianthracene 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride (ένωση 4) (1 ^η μέθοδος).....	61
Προσπάθεια σύνθεσης του 1,7 Dibromo-6,11 dianthracene 3,4,9,10 perylenetetracarboxylic dianhydride (ένωση 4) 2 ^η μέθοδος.	62
4.10 Σύνθεση του 5-Mesityldipyrromethane.....	63
4.11 Σύνθεση της Diacetamino-DMP.	64
4.12 Σύνθεση της Diamino-DMP.....	65
4.13 Αμιδικός δεσμός της DMP(NH ₂) ₂ με pyrene-1-carboxylic acid.	66
Κεφάλαιο 5 ^ο : Συζήτηση-Αποτελέσματα.....	67
• Φασματοσκοπικές μελέτες της DMP-(pyrene) ₂	69
• Φασματοσκοπικές μελέτες της PDI-(NH ₂) ₂ Pyrene(TBP) ₂	78
• Φασματοσκοπική μελέτη της PDI-(NH ₂) ₂ Pyrene(TFP) ₂	84
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου.....	86
Κεφάλαιο 6ο: Συμπεράσματα.....	87
Παράρτημα.....	89
Φάσματα Maldi-TOF.....	89
Φάσματα NMR.....	95

Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγή

1.1 Το ενεργειακό πρόβλημα/ενεργειακές απαιτήσεις.

Οι αυξημένες ενεργειακές απαιτήσεις από την παγκόσμια κοινότητα που ανέρχονται σε 1 GW/ημέρα ασκούν σημαντικές πιέσεις στην τρέχουσα ενεργειακή υποδομή. Αυτή η απειλητική πρόκληση σε συνδυασμό με την εξάντληση των παραδοσιακών πηγών ενέργειας που βασίζονται σε ορυκτά καύσιμα αλλά και την απειλή της κλιματικής αλλαγής απαιτούν την ανάπτυξη τεχνολογιών που να αξιοποιούν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

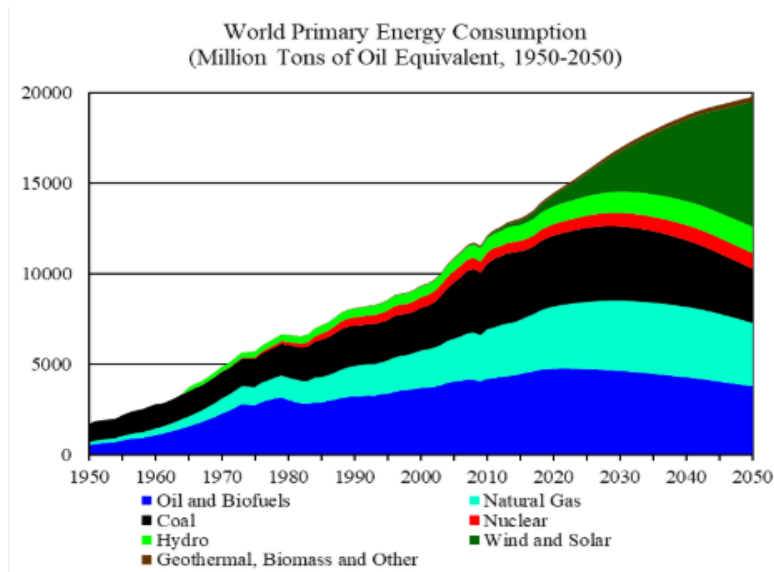
Το μεγαλύτερο ποσοστό ενέργειας που χρησιμοποιούμε σήμερα προέρχεται από ορυκτά καύσιμα. Ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο είναι ορυκτά καύσιμα και αντιπροσωπεύουν το 90% της συνολικής παραγωγής πρωτογενούς ενέργειας. Δημιουργήθηκαν αρκετά εκατομμύρια χρόνια πριν, από την αποσύνθεση φυτών και ζώων. Παράγονται ακόμη και σήμερα μέσω υπόγειας θερμότητας και πίεσης ωστόσο καταναλώνονται πολύ πιο γρήγορα από ότι αυτά δημιουργούνται. Για αυτό το λόγο, τα ορυκτά καύσιμα θεωρούνται ως μη ανανεώσιμα, κάτι που σημαίνει πως δεν αντικαθίστανται με τον ίδιο ρυθμό με τον οποίο χρησιμοποιούνται.

Ταυτόχρονα η καύση των ορυκτών καυσίμων οδηγεί σε ρύπανση μέσω παραγωγής διαφόρων τοξικών αερίων (οξειδία του άνθρακα, αζώτου κ.α.), καθώς επίσης και στην υπερθέρμανση του πλανήτη (φαινόμενο του θερμοκηπίου). Από την αρχή της βιομηχανικής επανάστασης, οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του διοξειδίου του άνθρακα έχουν αυξηθεί σχεδόν κατά 30%, οι συγκεντρώσεις του μεθανίου έχουν υπερδιπλασιαστεί και οι συγκεντρώσεις των υποξειδίων του αζώτου έχουν αυξηθεί κατά περίπου 15%.¹ Παρόλο της ύπαρξης μηχανισμών για την απορρόφηση και τη ρύθμιση της ποσότητας των αερίων αυτών στην ατμόσφαιρα, η φύση δεν είναι ικανή να αντιμετωπίσει την τεράστια αυτή ποσότητα.

Όλα τα παραπάνω οδηγούν στο να γίνει κατανοητή η μείζονος σημασίας ανάγκη εύρεσης ανεξάντλητων πηγών ενέργειας οι οποίες θα είναι ικανές να καλύψουν τις ενεργειακές ανάγκες της παγκόσμιας αγοράς, οικονομικά

προσβάσιμες στον καταναλωτή αλλά και με συμβολή στην προστασία του περιβάλλοντος.

Κάποιες από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και να μειώσουν την αλόγιστη χρήση των ορυκτών καυσίμων ή ακόμα και να την αντικαταστήσουν πλήρως είναι η ηλιακή, η αιολική, η πυρηνική, η γεωθερμική και η υδροηλεκτρική (Σχήμα 1.1).



Σχήμα 1.1 Ετήσια παγκόσμια κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας.²

Όλες αποτελούν γνωστά παραδείγματα αντικατάστασης των συμβατικών μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας με την πιο προσιτή και ελπιδοφόρα να είναι η ηλιακή. Με την ηλιακή ενέργεια αναφερόμαστε στο σύνολο των διαφόρων μορφών ενέργειας που προέρχονται από τον ήλιο. Κατάλληλες συσκευές απορροφούν το φως και τη θερμότητα που ακτινοβολούνται και τα μετατρέπουν σε άλλες μορφές ενέργειας.

Η παρούσα τεχνολογία αξιοποιεί ένα ελάχιστο ποσοστό της προσπίπτουσας στην επιφάνεια του πλανήτη μας ηλιακής ενέργειας με τρία είδη συστημάτων: τα θερμικά ηλιακά, τα παθητικά ηλιακά καθώς και τα φωτοβολταϊκά (Φ/Β) συστήματα που αποτελούν τη βασικότερη και περισσότερο υποσχόμενη τεχνολογία μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Η ηλεκτροπαραγωγή από φωτοβολταϊκά έχει το πλεονέκτημα να αποδίδει τη μέγιστη ισχύ της κατά τη διάρκεια της ημέρας που παρουσιάζεται η μέγιστη

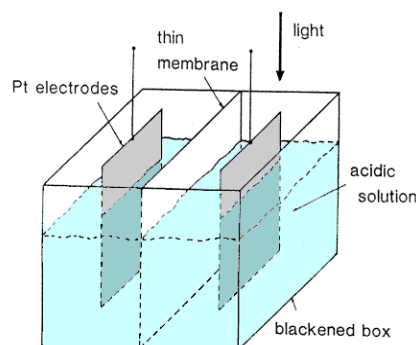
ζήτηση. Ανάλογα με τη χρήση του παραγόμενου ρεύματος, τα Φ/Β κατατάσσονται σε:

- αυτόνομα συστήματα, η παραγόμενη ενέργεια των οποίων καταναλώνεται επιτόπου και εξολοκλήρου από την παραγωγή στην κατανάλωση.
- διασυνδεδεμένα συστήματα, η παραγόμενη ενέργεια των οποίων διοχετεύεται στο ηλεκτρικό δίκτυο για να μεταφερθεί και να καταναλωθεί αλλού.

Τα φωτοβολταϊκά κελιά (κυψελίδες) ορίζονται ως συσκευές των οποίων τα χαρακτηριστικά όπως το ρεύμα, η τάση ή η αντίσταση ποικίλλουν όταν εκτίθενται στο φως. Οι κυψελίδες αυτές αποτελούν τα δομικά στοιχεία των φωτοβολταϊκών μονάδων ή αλλιώς γνωστών ως ηλιακών πάνελ. Η λειτουργία τους διακρίνεται από 3 βασικά χαρακτηριστικά:

- Την απορρόφηση φωτός και τη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών
- Την ικανότητα διαχωρισμού των διαφορετικά φορτισμένων οντοτήτων ($e^- - h^+$)
- Την ξεχωριστή συλλογή αυτών των φορέων σε ένα εξωτερικό κύκλωμα.

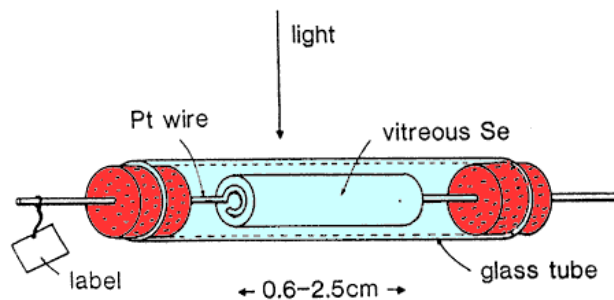
Η αρχή λειτουργίας των διατάξεων αυτών βασίζεται στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο το οποίο ανακαλύφθηκε το 1839 από τον Alexander Edmond Becquerel.³ Ο Becquerel παρατήρησε την παραγωγή ρεύματος φωτοβολώντας ηλεκτρόδια πλατίνας (Pt) καλυμμένα με μια λεπτή στρώση χλωριούχου αργίλου (AgCl) μέσα σε ένα όξινο διάλυμα ηλεκτρολύτη (Σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.2 Αναπαράσταση της συσκευής του Alexandre Edmond Becquerel.

Τα καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν με τη χρήση μπλε ή υπεριώδους φωτός και όταν τα ηλεκτρόδια είχαν επικαλυφθεί με ευαίσθητες στο φως ενώσεις όπως ο AgCl ή AgBr.

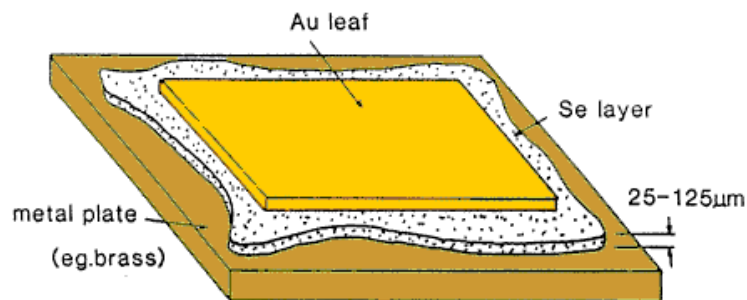
Η πρώτη εφαρμογή του φωτοβολταϊκού φαινομένου σε σύστημα στερεάς κατάστασης ήρθε από τους Adams και Day το 1876 όταν τοποθέτησαν θερμαινόμενες επαφές πλατίνας στις άκρες ενός κυλίνδρου στον οποίο περιέχονταν υαλώδες σελήνιο (Se) (Σχήμα 1.3). Σκοπός του πειράματος ήταν να διευκρινιστεί εάν ήταν δυνατόν να παραχθεί ρεύμα στο σελήνιο μόνο με τη δράση του φωτός. Τα αποτελέσματα ήταν θετικά οδηγώντας στο συμπέρασμα πως το δυναμικό που αναπτυσσόταν στον κύλινδρο προκαλούσε κρυστάλλωση των εξωτερικών στρωμάτων της ράβδου σεληνίου. Αρκετές δεκαετίες επρόκειτο να περάσουν προτού η ανάπτυξη της φυσικής έδινε τη δυνατότητα περαιτέρω μελέτης του φαινομένου.



Σχήμα 1.3 Αναπαράσταση της συσκευής των Adams και Day.

Εν συνεχεία, 7 χρόνια αργότερα το 1883 κατασκευάστηκε η πρώτη φωτοβολταϊκή κυψελίδα από τον Charles Fritts, που αποτελούταν από σελήνιο (Se) και χρυσό (Au), αλλά η απόδοσή της ήταν μικρότερη από 1% (Σχήμα 1.4). Το πρώτο ολοκληρωμένο και με αρκετά καλύτερη απόδοση φωτοβολταϊκό στοιχείο ήταν το πυρίτιο (Si). Η συγκεκριμένη φωτοβολταϊκή κυψελίδα κατασκευάστηκε το 1954 στα εργαστήρια της εταιρίας Bell και η απόδοσή της έφτανε κοντά στο 6%.

Ένα χρόνο αργότερα οι πρώτες εμπορικά διαθέσιμες φωτοβολταϊκές κυψελίδες πωλούνται από την Hoffman Electronics.



Σχήμα 1.4 Αναπαράσταση της συσκευής του Charles Fritts.

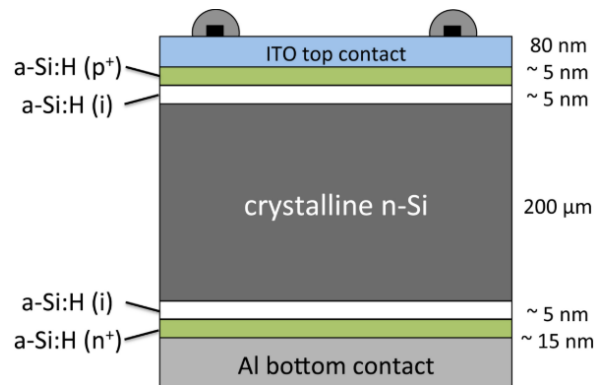
1.2 Γενιές φωτοβολταϊκών κυψελίδων

1.2.1 Πρώτη γενιά

Η πρώτη γενιά φωτοβολταϊκών κυψελίδων στερεάς κατάστασης αποτελείται από μονοκρυσταλλικό, πολυκρυσταλλικό ή άμορφο Si.⁴ Τα κελιά αυτά είναι πολυστρωματικά με κάθε στρώμα να απαιτεί συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή για την ορθή λειτουργία του.

Βασισμένα στο πυρίτιο, στοιχείο με τη μεγαλύτερη αφθονία στον πλανήτη, τα κελιά αυτά κυριαρχούν από τη δεκαετία του εξήντα μέχρι και σήμερα με αποδόσεις που πλέον αγγίζουν το 24%. Παρόλα αυτά, οι συγκεκριμένες φωτοβολταϊκές κυψελίδες εμφανίζουν ορισμένα μειονεκτήματα, τα οποία αφορούν το χρόνο και το κόστος κατασκευής τους. Ένα ζήτημα υψίστης σημασίας είναι το υλικό που χρησιμοποιείται να είναι υψηλής καθαρότητας όπως και απαλλαγμένο από πιθανές δομικές κρυσταλλικές ατέλειες στα στρώματα της κυψελίδας.

Για το λόγο αυτό η κατασκευή μιας τέτοιας κυψελίδας (Σχήμα 1.5) αποτελεί μια δύσκολη και χρονοβόρα διαδικασία, κάνοντας έτσι την κατασκευή της αρκετά ακριβή.



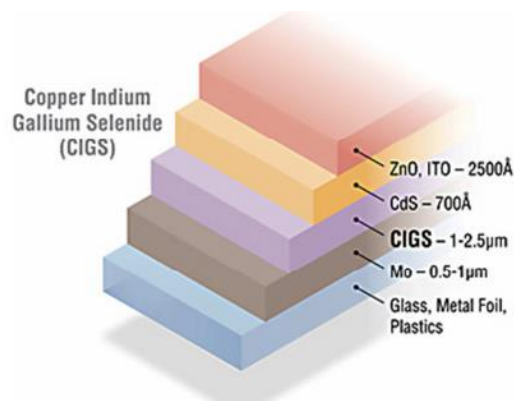
Σχήμα 1.5 Δομή κυψελίδας πυριτίου.⁵

1.2.2 Δεύτερη γενιά

Τα δεύτερης γενιάς φωτοβολταϊκά κελιά βασίζονται στην τεχνολογία επίστρωσης λεπτών υμενίων (thin films) χρησιμοποιώντας ανόργανα ημιαγώγιμα υλικά όπως το CdTe και το CGIS (Copper Indium Gallium Selenide).⁶ Τέτοιου είδους κυψελίδες είναι ευκολότερο να κατασκευαστούν με αποτέλεσμα το κόστος παραγωγής τους να είναι μικρότερο από της πρώτης γενιάς.

Κατασκευάζονται με την εναπόθεση ενός λεπτού στρώματος χαλκού, ινδίου, γαλλίου και σεληνίου (CGIS) πάνω σε μια πλαστική ή γυάλινη επιφάνεια με ηλεκτρόδια στην πίσω και μπροστινή πλευρά για τη συλλογή του ρεύματος (Σχήμα 1.6). Ωστόσο, επειδή το υλικό έχει υψηλό συντελεστή απορροφητικότητας και απορροφά έντονα το ηλιακό φως, απαιτείται μια πολύ λεπτότερη επιφάνεια (film) σε σχέση με τα άλλα ημιαγώγιμα υλικά. Παράλληλα, οι φωτοβολταϊκές κυψελίδες δεύτερης γενιάς έχουν χαρακτηριστικό γνώρισμα τις χαμηλές αποδόσεις και εμφανίζουν μικρό χρόνο ζωής.

Ταυτόχρονα, αποτελούνται κυρίως από σπάνια και τοξικά στοιχεία και ως εκ τούτου η εμπορευματοποίησή τους δεν είναι εφικτή. Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτή η ανάγκη για περαιτέρω βελτίωση και έρευνα στον τομέα αυτό.



Σχήμα 1.6 Γράφημα των 5 στρωμάτων που απαρτίζουν τα CGIS κελιά.⁷

1.2.3. Τρίτη γενιά

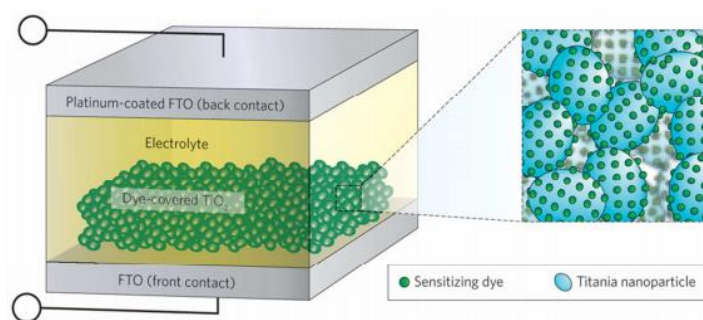
Η Τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών κελιών περιλαμβάνει έναν αριθμό διαφορετικών τεχνολογιών λεπτών υμενίων συχνά περιγραφόμενη ως νεοεμφανιζόμενα φωτοβολταϊκά (emerging photovoltaics), τα περισσότερα από τα οποία βρίσκονται ακόμη σε στάδιο έρευνας και ανάπτυξης και δεν είναι εμπορικά διαθέσιμα. Κάποιες από τις κατηγορίες αυτής της γενιάς είναι οι ηλιακές κυψελίδες φωτοευαίσθητοποιούμενης χρωστικής (DSSCs), τα οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά (OPVs), οι κυψελίδες κβαντικών τελειών και οι ηλιακές κυψελίδες περοβσκιτών.

- Ηλιακές κυψελίδες φωτοευαίσθητοποιούμενης χρωστικής DSSCs

Τα DSSCs βασίζονται σε έναν τρόπο λειτουργίας που μπορεί να παρομοιαστεί με μια τεχνητή φωτοσύνθεση λόγω της χρήσης μιας χρωστικής που μπορεί να απορροφήσει τη φωτεινή ενέργεια μετατρέποντάς την σε ένα άλλο είδος ενέργειας (Σχήμα 1.7). Όταν ηλιακή ακτινοβολία προσπίπτει στην κυψελίδα, η χρωστική την απορροφάει και ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται από το υψηλότερο ενεργειακά κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) στο χαμηλότερο ενεργειακά μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO). Το διεγερμένο ηλεκτρόνιο στη συνέχεια μεταπίπτει στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού, η οποία είναι ενεργειακά χαμηλότερη από το LUMO στο οποίο βρίσκεται. Ο ηλεκτρολύτης δίνει ένα ηλεκτρόνιο στη χρωστική για να αναπληρώσει το ηλεκτρόνιο που χάθηκε μετά τη διέγερση και ο ηλεκτρολύτης αποσπά με τη σειρά του ένα ηλεκτρόνιο από το ηλεκτρόδιο της καθόδου.

Τα δύο ηλεκτρόδια είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους για να κλείνει το κύκλωμα και να μπορεί να επιτευχθεί η ροή ηλεκτρονίων.

Εντούτοις, οι διατάξεις αυτές εμφανίζουν ένα βασικό μειονέκτημα. Η διάβρωση του φωτοευαισθητοποιητή από τον υγρό ηλεκτρολύτη και ο κίνδυνος διαρροής του οδήγησαν στην ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών κυψελίδων με στερεό ηλεκτρολύτη. Σε αυτές τις διατάξεις ο υγρός ηλεκτρολύτης αντικαθίσταται από ένα στρώμα, συνήθως ενός πολυμερούς.



Σχήμα 1.7 Γράφημα κελιού DSSCs.

- Οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά.

Το ενεργό στρώμα ενός τέτοιου φωτοβολταϊκού κελιού είναι κατασκευασμένο από ένα μόριο δότη και ένα μόριο δέκτη. Ως δότες χρησιμοποιούνται συνήθως συζυγιακά πολυμερή, ενώ ως δέκτες χρησιμοποιούνται συχνά παράγωγα φουλερενίου. Η παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος ξεκινά με την απορρόφηση ενός μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας από το δότη ηλεκτρονίων. Κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου, το ηλεκτρόνιο μεταβαίνει από το HOMO τροχιακό στο LUMO δημιουργώντας ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής, γνωστό ως εξιτόνιο. Εν συνεχεία το εξιτόνιο διαχέεται στην διεπιφάνεια δότη-δέκτη έως ότου μπορέσει να διασπαστεί. Με τη διάσπαση λοιπόν το ηλεκτρόνιο μπορεί να κινηθεί ανεξάρτητα προς το μέρος του υλικού με τη μεγαλύτερη ηλεκτροσυγγένεια που δεν είναι άλλος παρά ο δέκτης. Η συγκεκριμένη διαδικασία είναι επιτρεπτή μόνο στην περίπτωση που το LUMO του δότη ηλεκτρονίων βρίσκεται ενεργειακά υψηλότερα από το αντίστοιχο του δέκτη, κάτι που θα κάνει θερμοδυναμικά επιτρεπτή αυτή τη μεταφορά.

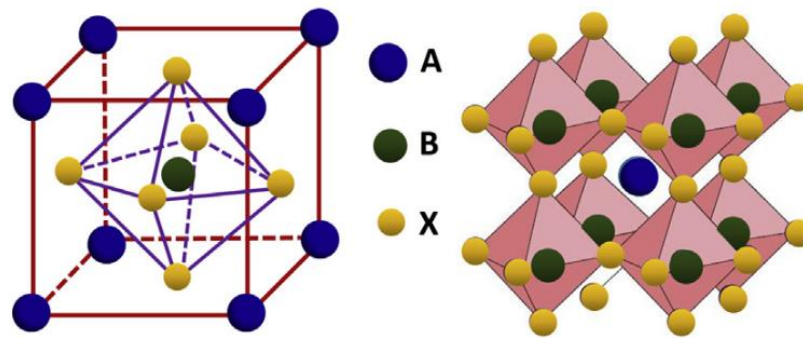
- Κυψελίδες κβαντικών τελειών

Τα φωτοβολταϊκά κελιά κβαντικών τελειών όπως αναφέρει και το όνομά τους χρησιμοποιούν τις κβαντικές τελείες (quantum dots) σαν απορροφητικό υλικό με σκοπό την αντικατάσταση των ογκωδών υλικών (bulk materials) όπως αυτά του πυριτίου και του σεληνίου, γαλλίου, ινδίου. Οι κβαντικές τελείες δίνουν τη δυνατότητα τροποποίησης της ενεργειακής διαφοράς της ζώνης σθένους τους με τη ζώνη αγωγιμότητάς τους (bandgap) ανάλογα με το μέγεθός τους. Αυτή η ιδιότητα τα κάνει ελκυστικά στη χρήση τους στα ηλιακά κελιά.⁸ Οι κβαντικές τελείες αποτελούν ημιαγώγιμα σωματίδια τα οποία έχουν διάμετρο μικρότερη από την εξιτονική ακτίνα του Bohr, η οποία αποτελεί την απόσταση του ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου με αποτέλεσμα η ενέργειά τους να γίνεται πεπερασμένη όπως και στα άτομα δίνοντάς τους τον χαρακτηρισμό τεχνητά άτομα.

Παράλληλα οι κβαντικές τελείες παρέχουν εύκολη σύνθεση και προετοιμασία καθώς μπορούν να παρασκευαστούν σε μεγάλη κλίμακα. Ο τρόπος τοποθέτησής τους σε ένα υπόστρωμα μπορεί να γίνει με απλή περιστροφική εναπόθεση (spin coating). Έτσι στη μεγάλη παραγωγή θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν συστήματα ψεκασμού μειώνοντας δραματικά το κόστος κατασκευής του φωτοβολταϊκού. Ωστόσο η απόδοση αυτών των κυψελίδων είναι αρκετά χαμηλότερη από τις τυπικές τιμές της βιομηχανίας με μόνο το 9% περίπου του προσπίπτοντος ηλιακού φωτός να μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια.

1.3 Φωτοβολταϊκές κυψελίδες περοβσκίτη

Οι περοβσκίτες είναι μία οικογένεια κρυσταλλικών ενώσεων με το γενικό χημικό τύπο ABX_3 , όπου το X είναι κάποιο ιόν αλογόνου όπως τα (I⁻, Cl⁻, Br⁻) και τα A και B κατιόντα διαφορετικού μεγέθους. Η δομή της μοναδιαίας κυψελίδας του περοβσκίτη επαναλαμβάνεται στις τρεις διαστάσεις σχηματίζοντας έτσι το τρισδιάστατο κρυσταλλικό στερεό. Ο πρώτος ορυκτός περοβσκίτης (CaTiO₃) ανακαλύφθηκε το 1839 στα Ουράλια Όρη της Ρωσίας από τον Gustav Rose και οφείλουν το όνομα τους στο Ρώσο ορυκτολόγο Lev Perovski.⁹



Σχήμα 1.8 Δομή μοναδιαίας κυψελίδας περοβσκίτη.

Το 2009 ο Miyasaka και η ομάδα του δημοσίευσαν για πρώτη φορά τη χρήση περοβσκιτών (των $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ και $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) ως ενεργό στρώμα συλλογής φωτός σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες με απόδοση μόλις 3,8%.¹⁰ Η μικρή απόδοση της συσκευής οφειλόταν στη διάβρωση του στρώματος του περοβσκίτη από τον υγρό ηλεκτρολύτη. Ωστόσο το πρόβλημα αυτό ελαττώθηκε με την εισαγωγή υλικών μεταφοράς οπών στερεάς φάσης αντί υγρών ηλεκτρολυτών. Το 2011 ο Park και οι συνεργάτες του βελτίωσαν την απόδοση ανεβάζοντάς την στο 6,5% με τη χρήση κβαντικών τελειών $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ στην επιφάνεια διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2).¹¹ Όμως την ίδια χρονιά ο Park σε συνεργασία με τον Grätzel και τους συνεργάτες τους αντικατέστησαν τον υγρό ηλεκτρολύτη με ένα στερεό N,N,N',N',N'',N''',N''',N'''-Octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[fluorene]-2,2',7,7'-tetramine (εν συντομία spiro-OMeTAD), ως υλικό μεταφοράς οπών (HTM) αυξάνοντας την απόδοση στο 9,7% και σημαντικά το χρόνο ζωής της συσκευής, δημιουργώντας έτσι μια νέα κατηγορία ηλιακών κελιών με βάση τον περοβσκίτη.

Η συνεργασία του Seok με τον Grätzel το 2013 οδήγησε στην κατασκευή αποδοτικών κυψελίδων με μέγιστη απόδοση 12%, με τη χρήση του πολυμερούς PTAA σαν HTM.¹² Λίγο αργότερα η ομάδα του Seok κατασκεύασε κυψελίδες με παρόμοια διάταξη αλλά χρησιμοποίησε έναν περοβσκίτη με δύο αλογόνα ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$) μειώνοντας έτσι το ενεργειακό χάσμα της απορρόφησής του και αυξάνοντας τη σταθερότητα του στην ατμοσφαιρική υγρασία, σημειώνοντας απόδοση 12,3%.¹³

Το επόμενο βήμα εξέλιξης των ηλιακών κυψελίδων ήταν η βελτίωση της μορφολογίας του υποστρώματος του περοβσκίτη. Η τελική σύνθεση του

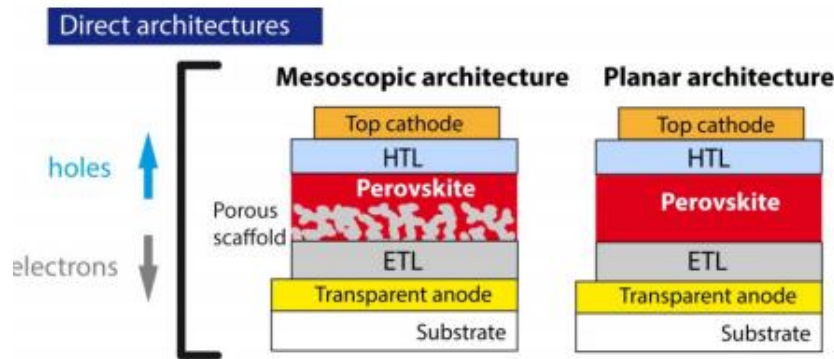
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ επιτεύχθηκε μέσω της ξεχωριστής εναπόθεσης των ιωδιούχων ενώσεων του μολύβδου (PbI_2) και του μεθυλαμμωνίου ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) στην επιφάνεια του πορώδους υποστρώματος του TiO_2 , επιτυγχάνοντας έτσι τον ποιοτικό έλεγχο της μορφολογίας του τελικού φιλμ. Παράλληλα, η βελτίωση της μορφολογίας του ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) επετεύχθη μέσω της διπλής θερμικής εξάτμισης των συστατικών του στοιχείου. Οι αποδόσεις των κυψελίδων που περιεγράφηκαν παραπάνω ανήλθαν στο 15% και 15.4%, αντίστοιχα. Για ακόμα μια φορά ο Seok και η ομάδα του το 2014 κατάφεραν να αυξήσουν την απόδοση στο 16.2% κάνοντας χρήση ενός μικτού περοβσκίτη με τύπο $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$.

Αργότερα, το 2016, η ομάδα του Grätzel προχώρησε στη σύνθεση ενός περοβσκίτη τριπλού κατιόντος με τη χρήση ενός μείγματος φορμαμιδίου, μεθυλαμμωνίου και την προσθήκη καισίου (Cs). Η συσκευή με αυτόν τον περοβσκίτη ήταν ιδιαίτερα αποδοτική, αυξάνοντας παράλληλα τη χημική σταθερότητα του στη διάρκεια του χρόνου. Τα πειράματα κατέγραψαν μέγιστη απόδοση 21.1%. Σήμερα, σε λιγότερο από μια δεκαετία έρευνας πάνω σε περοβσκίτες οι αποδόσεις τέτοιου είδους συσκευών, σύμφωνα με το Εθνικό Εργαστήριο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (National Renewable Energy Laboratory ή NREL) έχουν φτάσει στο 23.7%.¹⁴

1.3.1 Είδη φωτοβολταϊκών κυψελίδων περοβσκίτη

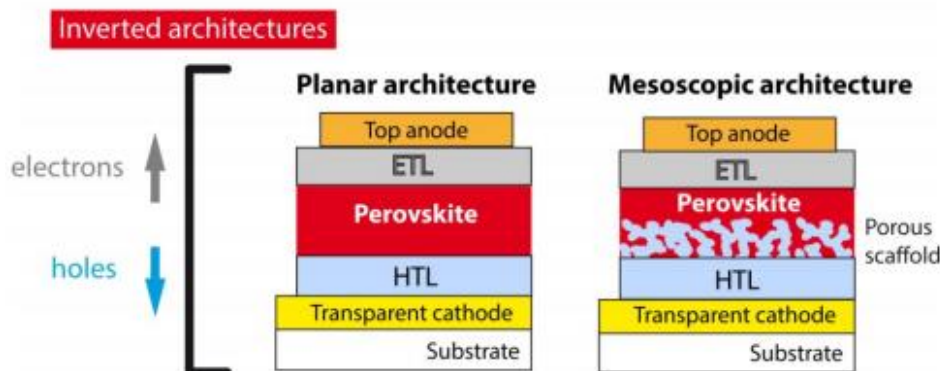
Οι κυψελίδες περοβσκίτη μπορούν να κατασκευαστούν με διάφορες δομές με την καθεμία να έχει διαφορετική σειρά στα στρώματα που την απαρτίζουν. Οι πιο γνωστές και διαδεδομένες είναι οι κυψελίδες με την κανονική επίπεδη δομή (n-i-p planar) (Σχήμα 1.9). Η δομή τους αποτελείται από ένα ημιδιαπερατό ηλεκτρόδιο, ένα στρώμα ημιαγωγού, τον περοβσκίτη, το HTL (hole transport layer) και το ηλεκτρόδιο της καθόδου.

Η μεσοσκοπική κυψελίδα κανονικής δομής (n-i-p mesoscopic) έχει ένα ακόμα στρώμα ημιαγωγού μεσοπορώδους μορφής πριν τον περοβσκίτη για τη βελτιστοποίηση της διεπιφάνειας των δύο αυτών στρωμάτων.



Σχήμα 1.9 Σχηματική αναπαράσταση ηλιακών κυψελίδων περοβσκίτη *planar* δομής.¹⁵

Τέλος, υπάρχουν και τα κελιά επίπεδης ανεστραμμένης δομής (*p-i-n planar inverted*) καθώς και τα μεσοσκοπικής ανεστραμμένης δομής (*p-i-n mesoscopic* ή *inverted mesoscopic*), όπου το ημιδιαπερατό ηλεκτρόδιο έχει το ρόλο της καθόδου (Σχήμα 1.10). Στη συνέχεια, βρίσκεται το HTL που συνήθως είναι το μονοξειδίο του νικελίου (NiO) (στις μεσοσκοπικές υπάρχει ένα επιπλέον στρώμα μεσοπορώδους NiO), το φιλμ του περοβσκίτη, το ETL και το μεταλλικό ηλεκτρόδιο που σε αυτή την περίπτωση παίζει το ρόλο της ανόδου.



Σχήμα 1.10 Σχηματική αναπαράσταση ηλιακών κυψελίδων περοβσκίτη *inverted* δομής.

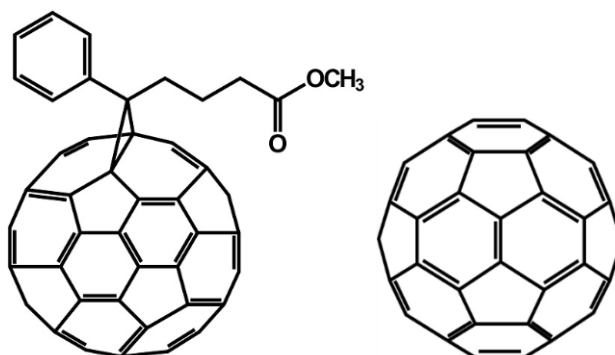
Οι κυψελίδες αυτές απαρτίζονται από ένα ημιδιαπερατό ηλεκτρόδιο FTO ή ITO, επιστρωμένο πάνω σε απλό γυαλί. Στο επόμενο στρώμα, το οποίο είναι γνωστό ως ETM ή ETL (electron transport material ή layer αντίστοιχα), βρίσκεται ο ημιαγωγός με τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα να είναι τα TiO_2 ή

ZnO. Η επίστρωση αυτή γίνεται μέσω spin-coating (περιστροφική εναπόθεση) από διάλυμα που περιέχει είτε τη μονομερική μορφή του στερεού, είτε κάποια πρόδρομη ένωση. Στη συνέχεια, μέσω της θερμικής ανόπτησης (thermal annealing) δημιουργείται το συμπαγές στρώμα.

Στις κυψελίδες ανεστραμμένης διάταξης σαν ETL μπορεί να λειτουργήσει και κάποιο στρώμα από οργανικές ενώσεις όπως το Phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) και το C₆₀ (Σχήμα 1.11), τα οποία εναποτίθενται κυρίως με θερμική ανόπτηση. Αμέσως μετά, μέσω spin-coating ακολουθεί η επίστρωση του φωτοευαίσθητοποιούμενου στρώματος περοβσκίτη. Έπειτα, τοποθετείται το στρώμα του HTM ή HTL (hole transport material ή layer). Το film αυτό αποτελείται από μικρά μόρια όπως το spiro-OMeTAD ή από κάποια πολυμερή όπως το P3HT και το PTAA.¹⁶

Επομένως, στην ανεστραμμένη δομή αλλάζει η θέση του στρώματος του HTM με το ETM στην τελική διάταξη της συσκευής συγκριτικά με τη μορφολογία των κυψελίδων κανονικής δομής. Επιπλέον, στις ανεστραμμένες κυψελίδες ως ημιαγωγός χρησιμοποιείται συνήθως το NiO, το οποίο εναποτίθεται με την ίδια διαδικασία όπως και τα υπόλοιπα οξειδία.

Τέλος, η κάθε κυψελίδα διαθέτει ένα δεύτερο μεταλλικό ηλεκτρόδιο συχνά αποτελούμενο από χρυσό (Au), άργυρο (Ag) ή αλουμίνιο (Al) παίζοντας το ρόλο της ανόδου ή της καθόδου ανάλογα με τη δομή.¹⁷

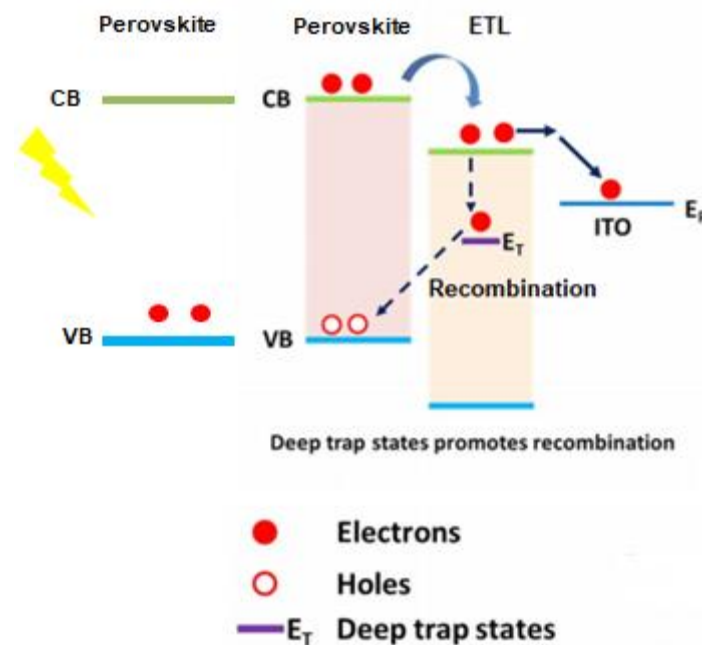


Σχήμα 1.11 Δομή των μορίων PCBM και C₆₀ αντίστοιχα.

1.3.2 Τρόπος λειτουργίας φωτοβολταϊκών κυψελίδων περοβσκίτη.

Όλα τα στρώματα που αποτελούν μια ηλιακή κυψελίδα περοβσκίτη συνεργάζονται για την μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική

ενέργεια. Η ηλιακή ακτινοβολία που προσπίπτει στην κυψελίδα, απορροφάται από τον περοβσκίτη και ένα ηλεκτρόνιο μεταβαίνει από τη ζώνη αγωγιμότητας (Valance Band ή VB) στη ζώνη σθένους (Conduction Band ή CB). Έτσι δημιουργείται ένα ζεύγος μεταξύ ενός ηλεκτρονίου και μιας σημειακά φορτισμένης θετικά οντότητας (hole ή οπή) που ονομάζεται εξιτόνιο (exciton). Το διεγερμένο ηλεκτρόνιο στη συνέχεια, μεταπίπτει στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού η οποία είναι ενεργειακά χαμηλότερη από το CB του περοβσκίτη στο οποίο βρίσκεται. Η οπή μεταφέρεται στο HOMO του HTM και τελικά το ηλεκτρόνιο μεταπηδά στην άνοδο και η οπή στην κάθοδο της συσκευής (Σχήμα 1.12).



Σχήμα 1.12 Σχηματική αναπαράσταση δημιουργίας εξιτονίου.

1.3.3 Στρώμα μεταφοράς οπών HTL.

Η σταθερότητα και η απόδοση της συσκευής εξαρτάται επίσης έντονα από το στρώμα μεταφοράς οπών που χρησιμοποιείται στη διάταξη της κυψελίδας καθώς εξυπηρετεί διάφορες πτυχές αυτής. Μια από αυτές είναι η δυνατότητα να λειτουργεί ως φυσικό και ενεργειακό φράγμα μεταξύ του ETL και του στρώματος περοβσκίτη εμποδίζοντας τη μεταφορά ηλεκτρονίων προς αυτό. Κρίνεται αναγκαίο λοιπόν τα HOMO τροχιακά του HTL να βρίσκονται ενεργειακά ελαφρώς υψηλότερα από τα αντίστοιχα του περοβσκίτη όπως και τα LUMO του ETL να είναι σημαντικά χαμηλότερα, παρέχοντας έτσι την

κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά του φορτίου.¹⁸ Παράλληλα, καλύτερη απόδοση συσκευής επιτυγχάνεται με την υψηλή κινητικότητα οπών που μπορεί να διαθέσει το υλικό (ιδανικά $>10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) οδηγώντας σε μειωμένα φαινόμενα επανασύνδεσης φορτίου (charge recombination).¹⁹ Τέλος, το στρώμα HTL θα πρέπει να συμβάλλει στη μείωση φαινομένων διάβρωσης που προκύπτουν όταν έρθουν σε επαφή ο περοβσκίτης και το ηλεκτρόδιο ανόδου καθώς επίσης να διαθέτει και υψηλή θερμική σταθερότητα.

1.3.4 Στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων ETL.

Τα υλικά μεταφοράς ηλεκτρονίων ETM (electron transport materials) αποτελούν ένα από τα πιο ζωτικής σημασίας συστατικά των κελιών περοβσκιτών καθώς διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην εξαγωγή και μεταφορά ηλεκτρονίων και ταυτόχρονα στον αποκλεισμό της μεταφοράς οπών. Αυτή η ιδιότητα των υλικών αυτών οδηγεί στην καταστολή του φαινομένου της επανένωσης των φορτισμένων οντοτήτων οπών-ηλεκτρονίων (charge recombination).

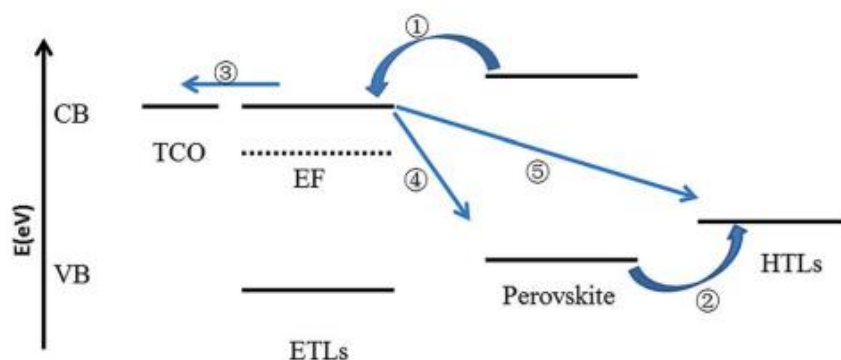
Στην ανεστραμμένη δομή, καθώς το στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων εκτίθεται στον ατμοσφαιρικό αέρα μαζί με το μεταλλικό ηλεκτρόδιο και αποτελείται από φουλερένιο, απορροφά οξυγόνο ή νερό στην επιφάνειά του με αποτέλεσμα να μειώνεται η δυνατότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω της αποσύνθεσης που υφίσταται. Παράλληλα το στρώμα του φουλερενίου δεν μπορεί να γίνει πολύ παχύ λόγω της χαμηλής του αγωγιμότητας οδηγώντας έτσι σε συσκευές χαμηλής σταθερότητας.

Με στόχο τη βελτίωση αυτών των συσκευών έχουν χρησιμοποιηθεί οξειδία μετάλλων με τον Snaitl και την ερευνητική του ομάδα να δημιουργούν ένα στρώμα διπλής στιβάδας PCBM/TiO_x, για πρώτη φορά, βελτιώνοντας την κάλυψη του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων. Ωστόσο αν και σήμερα στα φωτοβολταϊκά κελιά περοβσκίτη αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται κατά κόρον παρατηρείται υψηλός ρυθμός επανένωσης οπών-ηλεκτρονίων λόγω της χαμηλής ηλεκτρονιακής κινητικότητας.

Ταυτόχρονα η χρήση διπλοστιβάδων PCBM/ZnO οδήγησαν σε περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης των συσκευών. Είναι γνωστό πως με τη χρήση του ZnO υπάρχει μεγαλύτερη κινητικότητα ηλεκτρονίων σε σχέση με το TiO₂ καθιστώντας το ιδανικό υποψήφιο. Νανοσωματίδια και νανοϊνίδια του ZnO έχουν εισαχθεί σε στρώματα μεταφοράς ηλεκτρονίων δίνοντας αποδόσεις 15.7% και 11.1%, αντίστοιχα, με βασικό μειονέκτημα όμως αυτή τη φορά τη χημική αστάθεια της συσκευής.²⁰ Έτσι λοιπόν οι ερευνητές έχουν μπει στη διαδικασία εύρεσης νέων υλικών μεταφοράς ηλεκτρονίων που θα διαθέτουν τις κατάλληλες προϋποθέσεις για τη βελτιστοποίηση των συσκευών.

1.3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία των ETL.

Από όλα τα παραπάνω γίνεται αντιληπτή η ζωτικότητα ύπαρξης του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων στην εξαγωγή ηλεκτρονίων από τον περοβσκίτη, στο μπλοκάρισμα των οπών αλλά και στην αύξηση του χρόνου ζωής του εξιτονίου. Τα χαρακτηριστικά του στρώματος αυτού, ιδιαίτερα της κινητικότητας των φορτίων, της προσαρμογής των ενεργειακών επιπέδων με τα υπόλοιπα στρώματα καθώς και η μορφολογία του υλικού από το οποίο αποτελείται, καθορίζουν τη φωτοβολταϊκή επίδοση της συσκευής σε μεγάλο βαθμό. Έτσι λοιπόν μια υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων είναι επιθυμητή επειδή τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν και να συλλεχθούν αποτελεσματικά στο ηλεκτρόδιο. Παράλληλα η συμβατότητα στο ενεργειακό επίπεδο της ένωσης με τον περοβσκίτη μπορεί να διευκολύνει την εξόρυξη και μεταφορά των ηλεκτρονίων (Σχήμα 1.13) συμβάλλοντας στην αύξηση του J_{sc} και του FF (fill factor). Τέλος σημαντικό ρόλο στην απόδοση της συσκευής αλλά και στην ικανότητα παγίδευσης των οπών παίζει η μορφολογία του επιστρωμένου υλικού στη διεπιφάνεια με τον περοβσκίτη.



Σχήμα 1.13 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού μεταφοράς φορτίων στα PSCs.

Διαδρομή 1: Εισαγωγή ηλεκτρονίου

Διαδρομή 2: Εισαγωγή οπής

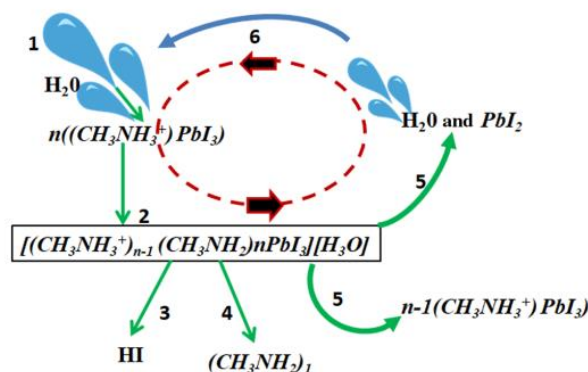
Διαδρομή 3: Μεταφορά και συλλογή ηλεκτρονίου

Διαδρομή 4: Επανάκρωση φορτίων στην επιφάνεια περοβσκίτη ETL

Διαδρομή 5: Επανάκρωση φορτίων μεταξύ ηλεκτρονίων του ETL και οπών του HTL

Παρά τα πλεονεκτήματά τους, οι κυψελίδες περοβσκίτη δεν έχουν καταφέρει να κυριαρχήσουν στη διεθνή αγορά των φωτοβολταϊκών για διάφορους λόγους. Η πολυστρωματική φύση της κυψελίδας απαιτεί την προσεκτική κατασκευή του εκάστοτε φιλμ για να επιτευχθούν η σωστή λειτουργία και υψηλή απόδοση της συσκευής. Τέλος, η κατασκευή τους πραγματοποιείται σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου όπως αζώτου (N_2) ή αργού (Ar) κάτι που κάνει τη διαδικασία πιο δαπανηρή και χρονικά απαιτητική.

Το μεγαλύτερο όμως πρόβλημα των κυψελίδων είναι η σταθερότητα τους. Ο περοβσκίτης είναι ευαίσθητος στο νερό και το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Κατά την εναπόθεση του φιλμ του ημιαγωγού και κυρίως του TiO_2 δημιουργούνται κοιλότητες που μπορούν να εγκλωβίσουν υγρασία και οξυγόνο. Έτσι, καταλύεται η υδρόλυση του περοβσκίτη, επέρχεται η αλλαγή στη διάταξη των ατόμων στο πλέγμα της μοναδιαίας κυψελίδας του με τελικό αποτέλεσμα την καταστροφή του.



Σχήμα 1.14 Σχηματική αναπαράσταση υδρόλυσης του περοβσκίτη.

1.4 Χρωμοφόρα σε φωτοβολταϊκά κελιά.

Μέχρι σήμερα, στη βιβλιογραφία συναντάμε παραδείγματα όπου αρκετά χρωμοφόρα έχουν εξετασθεί σε εφαρμογές οπτοηλεκτρονικής, λόγω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων που διαθέτουν. Μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες αυτών των χρωστικών αποτελούν τα περυλενικά διϊμίδια, πολλά παράγωγα των οποίων έχουν μελετηθεί σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες περοβσκίτων.²¹ Ακόμη, πληθώρα συνδυασμών πορφυρινών και BODIPY καθώς και δυάδων τους έχουν συντεθεί και μελετηθεί σε κελιά φωτοευαισθητοποιούμενης χρωστικής (DSSCs) καθώς επίσης και σε οργανικά φωτοβολταϊκά. Ενώσεις όπως το πυρένιο, το ανθρακένιο και το ναφθαλένιο είναι γνωστά για την ικανότητα να δίνουν ηλεκτρόνια με μεγάλη ευκολία σε αντίστοιχους δέκτες ηλεκτρονίων.

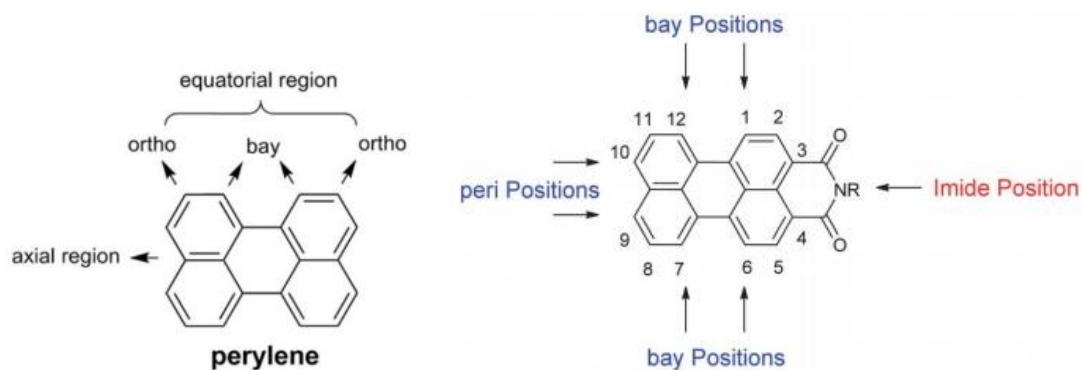
1.4.1 Περυλένια και περοβσκίτες

Στον κλάδο των φωτοβολταϊκών κελιών περοβσκίτη τα τελευταία χρόνια γίνεται μια εκτεταμένη χρήση της ανεστραμμένης δομής σε σύγκριση με την κανονική λόγω ορισμένων πλεονεκτημάτων που αυτή προσφέρει. Βασικότερο εξ αυτών αποτελεί το χαμηλό κόστος κατασκευής του κελιού λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών που απαιτούνται στην κατεργασία των διαλυμάτων σε αντίθεση με την κανονική δομή στην οποία για να προετοιμαστεί το στρώμα του TiO_2 χρειάζεται $T_a > 450 \text{ }^\circ\text{C}$, καθώς επίσης και μειωμένα φαινόμενα υστέρησης που παρουσιάζονται. Παρόλο που η έρευνα για εύρεση υλικών προς χρήση τους σε δομές κελιών περοβσκίτη ως HTM και αντικατάστασης του spiro-OMeTAD είναι ευρέως διαδεδομένη κάτι τέτοιο δεν ισχύει με την ανεστραμμένη μορφή.²²

Πιο συγκεκριμένα η αναφορά σε εναλλακτικές λύσεις στη χρήση των PC_{61}BM , PC_{71}BM και ICBA ως στρώματα μεταφοράς ηλεκτρονίων ETL στην ανεστραμμένη δομή περοβσκίτη είναι σχετικά σπάνια. Στα οργανικά φωτοβολταϊκά ενώσεις που δρουν ως δέκτες ηλεκτρονίων όπως πολυμερή και μικρά μόρια (small molecules) έχουν χρησιμοποιηθεί εξαιτίας των ιδιαίτερων πλεονεκτημάτων τους σε σχέση με τα παράγωγα φουλερενίων. Ορισμένα από αυτά είναι η μεγάλη απορρόφηση στο φάσμα του ορατού, η δυνατότητα τροποποίησης των ενεργειακών τους επιπέδων και το χαμηλό

κόστος σύνθεσης. Ωστόσο λόγω του μεγάλου πάχους του στρώματος ETL που απαιτείται ανάμεσα στον περοβσκήτη και της μεταλλικής καθόδου της κυψελίδας ανεστραμμένης δομής χρειάζονται ενώσεις με υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και ηλεκτρονιακή κινητικότητα.

Τέτοιες οργανικές ενώσεις μπορούν να είναι τα περυλένια. Ανακαλύφθηκαν το 1913 από τον Kardos και αποτελούν χρωμοφόρα με χαρακτηριστική ιδιότητα να παρουσιάζουν υψηλή αντοχή στη διατήρηση του χρώματός τους όταν εκτεθούν στο φως (lightfastness). Είναι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες και χρησιμοποιούνται ως τεχνητές χρωστικές ουσίες στις βαφές. Αποτελούν οργανικούς ημιαγωγούς p τύπου, όμως λόγω της χαμηλής τους διαλυτότητας δεν είχε παρατηρηθεί η ιδιαίτερη ικανότητα φθορισμού που διαθέτουν μέχρι και το 1959. Αυτό άλλαξε όταν άρχισε να μελετάται η τροποποίηση των περυλενίων με υποκατάσταση οργανικών ομάδων στις όρθο (ortho) και πλευρικές (bay) θέσεις του κεντρικού κορμού (Σχήμα 1.14).²³ Η κομβική αυτή αλλαγή οδήγησε στην έναρξη για έρευνα ενός τεράστιου κλάδου χρωμοφόρων με μοναδικές φυσικοχημικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες όπως η απορρόφηση στο φάσμα του ορατού, κατάλληλα ενεργειακά επίπεδα και άριστη δυνατότητα μεταφοράς των φορτισμένων φορέων τους.

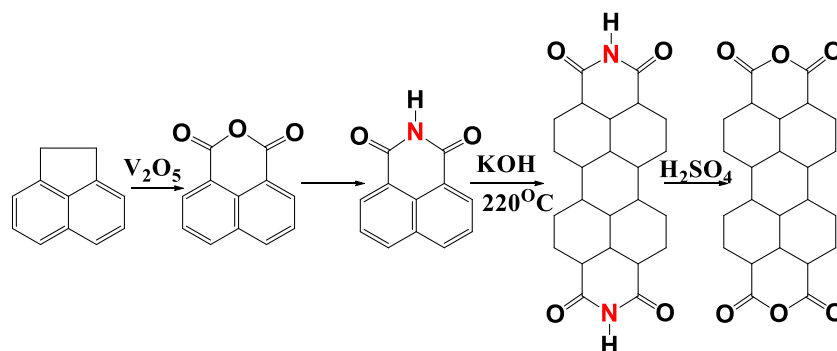


Σχήμα 1.15 Όρθο και πλευρικές θέσεις περυλενίου.

- Σύνθεση περυλενικών παραγώγων

Η σύνθεσή τους ξεκινά από την οξείδωση του ακεναφθενίου σε ναφθαλινό-1,8-δικαρβοξαλανυδρίτη. Αυτός ο ανυδρίτης δε μπορεί να διμεριστεί απευθείας σε παράγωγο περυλενίου, έτσι μετατρέπεται σε ιμίδιο με τη χρήση αμμωνίας και στη συνέχεια διμερίζεται υπό αλκαλικές συνθήκες. Τέλος με τη

χρήση πυκνού διαλύματος θειικού οξέος επιτυγχάνεται η σαπωνοποίηση του τετρακαρβοξυλικού διανυδρίτη περυλενίου (Σχήμα 1.15).²³



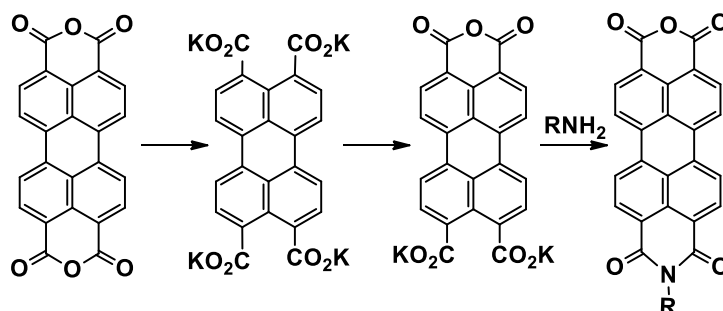
Σχήμα 1.16 Συνθετική πορεία παραγωγής 3,4,9,10 τετρακαρβοξυλικού διανυδρίτη.

Αυτός ο διανυδρίτης αποτελεί μια πολύ καλή πρόδρομη ένωση για τη σύνθεση άλλων περυλενικών παραγώγων καθώς μπορεί να παραχθεί αρκετά καθαρός και απαλλαγμένος από παραπροϊόντα.

Η συμπύκνωση του ανυδρίτη με πρωτοταγείς αλειφατικές αμίνες μπορεί να πραγματοποιηθεί εύκολα σε διάλυμα νερού ή οργανικών διαλυτών. Για λιγότερο δραστικές αμίνες γίνεται χρήση κινολίνης ή ιμιδαζολίου σε συνδυασμό με κάποιο άλας ψευδαργύρου που σκοπό έχει την αφυδάτωση του διανυδρίτη.

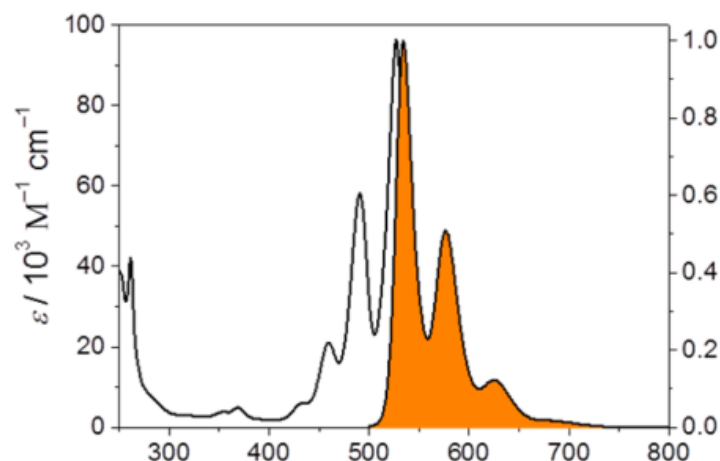
Η σύνθεση ενός μονοϋποκατεστημένου και μη συμμετρικού διαμιδίου περυλενίου ωστόσο δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί με τη χρήση αμίνης σε έλλειμμα όπως αυτό θα ήταν αναμενόμενο. Αντιθέτως, σε αυτήν την περίπτωση θα παραχθεί μικρή ποσότητα διυποκατεστημένου περυλενίου και θα παραμείνει αρκετό μέρος που δεν θα έχει αντιδράσει καθόλου. Σε αυτό το πρόβλημα έδωσαν εν μέρει λύση οι Nagao και Misono με μερική όξινη σαπωνοποίηση και χρήση συμπυκνωμένου θειικού οξέος σε θερμοκρασία $200^\circ C$, με τον περιορισμό της χρήσης αμινών που μπορούν να υποστούν σουλφονίωση. Τελικά με μια διαφορετική μέθοδο προσέγγισης ο Tröster κατάφερε να συνθέσει το μονοϋποκατεστημένο περυλενίο. Αρχικά ο αδιάλυτος σε οργανικούς διαλύτες διανυδρίτης μετατρέπεται σε άλας του καλίου το οποίο είναι μερικώς διαλυτό στο νερό. Στη συνέχεια με μερική

προσθήκη ορθοφωσφορικού οξέος και οξύνιση του διαλύματος κατακρημνίζεται ο μονοανυδρίτης του φωσφορικού άλατος και εύκολα συλλέγεται. Η κινητήρια δύναμη για το σχηματισμό αυτής της ένωσης είναι η εξαιρετικά υψηλή ενέργεια πλέγματος κάτι που την κάνει απόλυτα αδιάλυτη σε οποιοδήποτε διαλύτη ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Κλείνοντας η τελική ένωση μπορεί να παραχθεί με προσθήκη της αμίνης σε κάποιο διάλυμα οργανικού διαλύτη (Σχήμα 1.16).



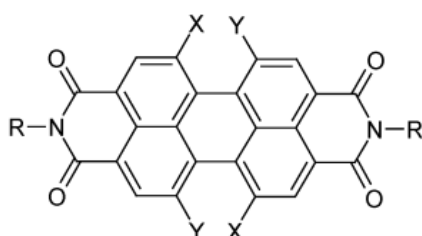
Σχήμα 1.17 Πορεία σύνθεσης ενός ασύμμετρου περυλενικού ιμιδίου με τη μέθοδο του Tröster.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως ο βασικός παράγοντας που κάνει τα διϊμίδια περυλενίων να χρησιμοποιούνται ευρέως σε ηλεκτρονικές εφαρμογές είναι η ένταση φθορισμού τους (Σχήμα 1.17), η οποία ξεπερνά κάθε άλλης ένωσης μέχρι και σήμερα. Οι ετεροκυκλικοί δακτύλιοι αποτελούν το βασικό συντελεστή σταθερότητας των περυλενίων. Το μοναδικό “αδύναμο” σημείο των ενώσεων αυτών είναι ο απλός δεσμός αζώτου-άνθρακα στις ιμιδικές θέσεις κάτι βέβαια που δεν επηρεάζει το φθορισμό τους, καθώς τα χρωμοφόρα διαθέτουν κόμβους στα τροχιακά HOMO και LUMO (HOMO-1, LUMO+1) στα άτομα αζώτου. Παράλληλα τα χρωμοφόρα αυτά παρουσιάζουν πολύ μεγάλη αντοχή στη θερμοκρασία με κάποια να αντέχουν και κατεργασία έως και 550 °C.²⁴



Σχήμα 1.18 Φάσμα απορρόφησης και φθορισμού περυλενικού διϊμιδίου σε χλωροφόρμιο.

Αυτά τα χρωμοφόρα σχηματίζουν κόκκινα προς μωβ διαλύματα σε οργανικούς διαλύτες δίνοντας έντονο φθορισμό στην περιοχή του κίτρινου (Σχήμα 1.17). Το μέγιστο της απορρόφησης, φθορισμού και κβαντικής απόδοσης εξαρτάται άμεσα από τους υποκαταστάτες στις πλευρικές θέσεις του κορμού του περυλενίου (Σχήμα 1.18) και λιγότερο από τους υποκαταστάτες στις ιμιδικές θέσεις λόγω των κόμβων των τροχιακών που αναφέρθηκε νωρίτερα. Παράλληλα βασικό χαρακτηριστικό γνώρισμα αυτών των ενώσεων είναι η τάση τους να σχηματίζουν συσσωματώματα (H-aggregates) λόγω π - π stacking μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων σε διαλύματα υψηλών συγκεντρώσεων με αποτέλεσμα τη μερική μετατόπιση της απορρόφησης όπως επίσης και της απόσβεσης στο φθορισμό τους.

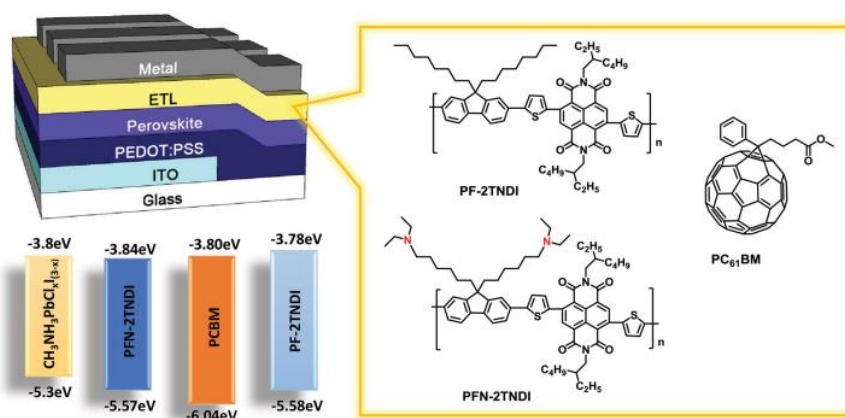


1a: X = Y = H:	λ_{fl} = 531 nm, Φ = 1.00
1b: X = Y = F:	λ_{fl} = 512 nm, Φ = 0.93
1c: X = Y = Cl:	λ_{fl} = 548 nm, Φ = 0.93
1d: X = H, Y = Br:	λ_{fl} = 547 nm, Φ = 0.76
1e: X = H, Y = OPh:	λ_{fl} = 575 nm
1f: X = Y = OPh:	λ_{fl} = 608 nm, Φ = 0.96

Σχήμα 1.19 Χρωμοφόρα περυλενικών διϊμιδίων με τα μέγιστα φθορισμού και κβαντικών αποδόσεών τους.

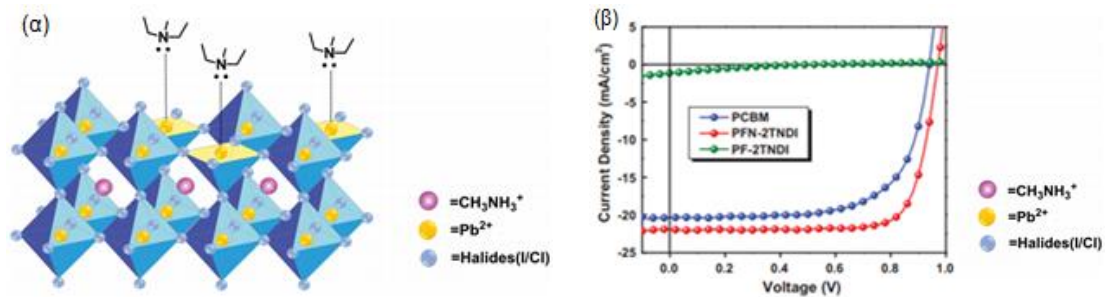
Έχοντας λοιπόν κατανοήσει την ανάγκη αντικατάστασης των φουλερενικών παραγώγων στα κελιά περοβσκιτών ανεστραμμένης δομής η επιστημονική

κοινότητα άρχισε να στρέφεται στη χρήση πολυμερών και περυλενίων ως στρώματα μεταφοράς ηλεκτρονίων. Αρχικά η ομάδα του Υip συνέθεσαν δύο πολυμερή αποτελούμενα από μια ομάδα φλουορενίου και μια ομάδα ναφθαλενίου ενωμένα μέσω ενός μορίου θειοφαινίου (PF-2TNDI) καθώς επίσης και του μερικώς τροποποιημένου με ομάδες αμίνης στις πλευρικές αλυσίδες (PFN-2TNDI) όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα (Σχήμα 1.19). Το ιμίδιο του ναφθαλενίου χρησιμοποιήθηκε καθώς είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα δομικά μόρια n-τύπου (negative type) στα πολυμερή με πολύ καλές ιδιότητες μεταφοράς ηλεκτρονίων. Η χρήση της μονάδας φλουορενίου έγινε με σκοπό το μπλοκάρισμα των οπών και του ιδανικού HOMO ενεργειακού επιπέδου που διέθεται.²⁵ Τέλος η χρήση του θειοφαινίου συνέβαλε στην καλή μεταφορά των ηλεκτρονίων κατά μήκος του πολυμερούς.



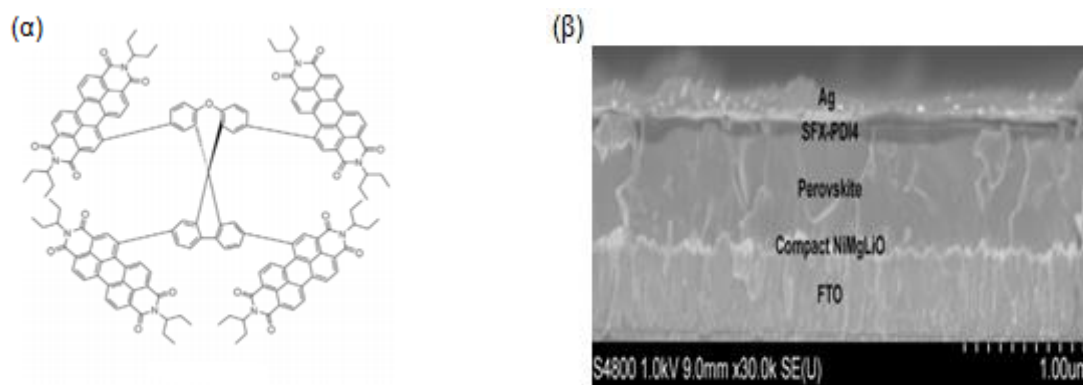
Σχήμα 1.20 Η διαμόρφωση της κυψελίδας περοβσκίτη και οι ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως ETL.

Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν η ιδιότητα των αμινομάδων στο PFN-2TNDI να δημιουργούν στιγμιαία δίπολα με το μεταλλικό ηλεκτρόδιο οδηγώντας σε μείωση του work function του και σε αποτελεσματικότερη συλλογή φορτίου στην κάθοδο, δίνοντας απόδοση συσκευής 16.7% σε σχέση με το 12.9% του PC₆₁BM. Αντίθετα το PF-2TNDI έδωσε πολύ χαμηλές μετρήσεις τονίζοντας τη διαφορά που μπορεί να υπάρξει με μόλις μια μικρή τροποποίηση στην ένωση (Σχήμα 1.20(β)). Η διαφορά αυτή αποδόθηκε στην ικανότητα του αζώτου να δίνει ηλεκτρόνια στον μόλυβδο του περοβσκίτη δημιουργώντας δεσμό συναρμογής μαζί του (Σχήμα 1.20(α)).



Σχήμα 1.21 Αλληλεπίδραση ομάδων αζώτου με το μόλυβδο στο πλέγμα περοβσκίτη (α), γράφημα ρεύματος-τάσης κελιών με τα 3 διαφορετικά ETL που χρησιμοποιήθηκαν (β).

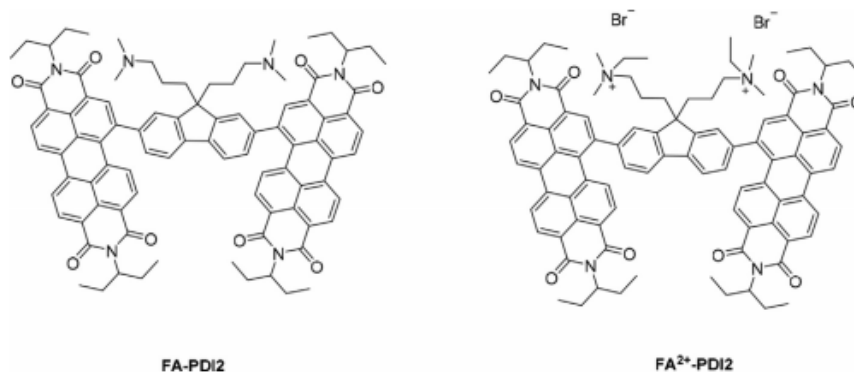
Με παρόμοια φιλοσοφία η ομάδα του Licheng Sun συνέθεσε ένα τετραμερές διϊμιδίου περυλενίου SFX-PDI4 με απόδοση 15.3% (Σχήμα 1.21). Βασικός στόχος της ερευνητικής ομάδας ήταν η δημιουργία παραγώγου περυλενίου το οποίο δε θα σχημάτιζε συσσωματώματα. Παράλληλα μέσω κυκλικής βολταμετρίας βρέθηκε πως το LUMO ήταν -3.94 eV και το HOMO -5.96 eV, σχετικά κοντά με αυτά του PC₆₁BM καθιστώντας το μια καλή εναλλακτική για στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων.²⁶



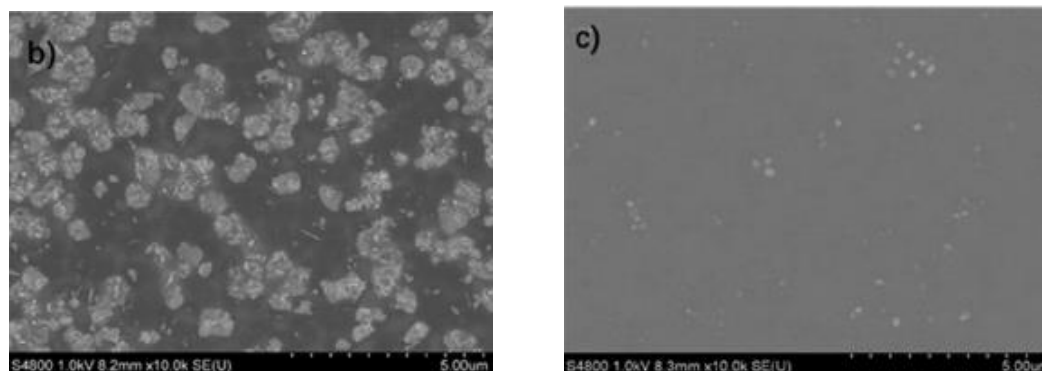
Σχήμα 1.22 Δομή του SFX-PDI4 (α), εικόνα SEM των στρωμάτων στην κυψελίδα περοβσκίτη (β).

Συνεχίζοντας, η ίδια ερευνητική ομάδα προχώρησε στη σύνθεση 2 διϊμιδικών περυλενίων τρισδιάστατης δομής με μόνη διαφορά το φορτίο τους ώστε να μελετήσει τη διαφορετική τους αλληλεπίδραση με τον περοβσκίτη όπως επίσης και τα αίτια που την προκαλούν. Πιο συγκεκριμένα συντέθηκαν τα 3,3'-(9H-fluorene-9,9-diyl)bis(N-ethyl-N,N-dimethylpropan-1-aminium) bromide

(FA²⁺) καθώς και το ουδέτερο 3,3'-(9H-fluorene-9,9-diyl)bis(N,N-dimethylpropan-1-amine) (FA) (Σχήμα 1.22). Οι αποδόσεις των συσκευών ήταν 17.1% και 13.5%, αντίστοιχα, με αυτή του PC₆₁BM να φτάνει στο 17.5%. Η μελέτη του φάσματος απορρόφησης και φθορισμού των διμερών αυτών ήταν παρόμοια τόσο σε διάλυμα όσο και στη στερεά τους φάση.²⁷ Το ίδιο ίσχυε και για τα ενεργειακά τους επίπεδα με τα HOMO να βρίσκονται στα -3.95eV σε σχέση με τα -3.92eV του PC₆₁BM και το bandgap να είναι 2.00eV και στις δύο ενώσεις. Όπως φάνηκε λοιπόν οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις δεν έδειξαν σημαντικές διαφορές που να δικαιολογούν τη διαφορά απόδοσης των συσκευών. Ωστόσο με τη λήψη εικόνων SEM (scanning electron microscope) φάνηκε μια έντονη διαφορά (Σχήμα 1.23). Στην ένωση με τα ιόντα βρωμίου FA²⁺-PDI δεν είχαν δημιουργηθεί καθόλου συσσωματώματα σε αντίθεση με το FA-PDI. Αυτό και μόνο ήταν αρκετό στο να οδηγήσει σε μειωμένη κινητικότητα των ηλεκτρονίων από τον περοβσκίτη στο στρώμα μεταφοράς ETL, στην παγίδευση των εξιτονίων με αποτέλεσμα τη χαμηλή απόδοση της συσκευής.

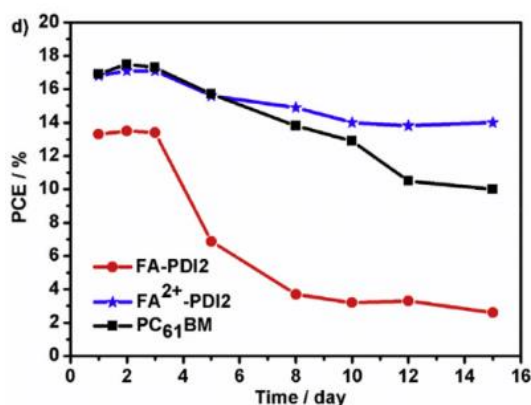


Σχήμα 1.23 Η δομή των 2 διμερών



Σχήμα 1.24 Εικόνες SEM των FA-PDI και FA²⁺-PDI αντίστοιχα.

Γίνεται λοιπόν κατανοητό πως η χρήση φορτισμένων τρισδιάστατων δομών διμερών περυλενίου οδήγησε σε μειωμένα φαινόμενα εμφάνισης συσσωματωμάτων, με τελικό επακόλουθο την καλύτερη αλληλεπίδραση του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων με τον περοβσκίτη. Τέλος, εκτός της καλύτερης απόδοσης παρατηρήθηκε και μεγαλύτερη αντοχή της κυψελίδας στο πέρασμα του χρόνου σε σχέση με την κυψελίδα του PC₆₁BM ως ETL (Σχήμα 1.24).

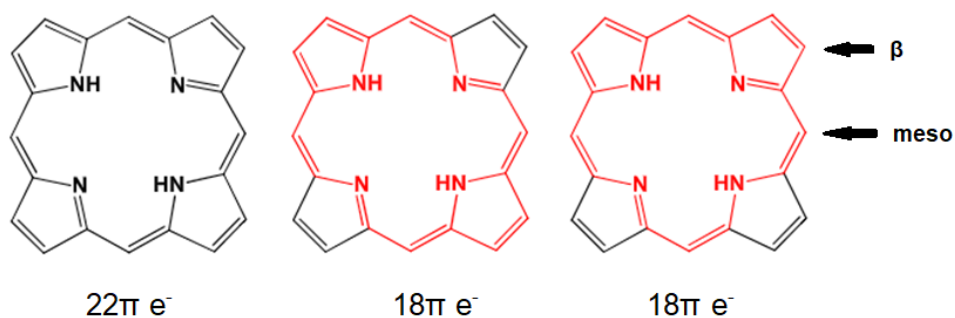


Σχήμα 1.25 Απόδοση συσκευών σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας τους.

Είναι αρκετά τα παραδείγματα περυλενικών παραγώγων που έχουν χρησιμοποιηθεί σε οργανικά φωτοβολταϊκά ως δέκτες ηλεκτρονίων, κάτι που δεν ισχύει τόσο στην περίπτωση των φωτοβολταϊκών κελιών περοβσκίτη ανεστραμμένης δομής δημιουργώντας έντονο ενδιαφέρον για μια εκτενή μελέτη τους σε τέτοιου τύπου συσκευές.

1.4.2 Πορφυρίνες

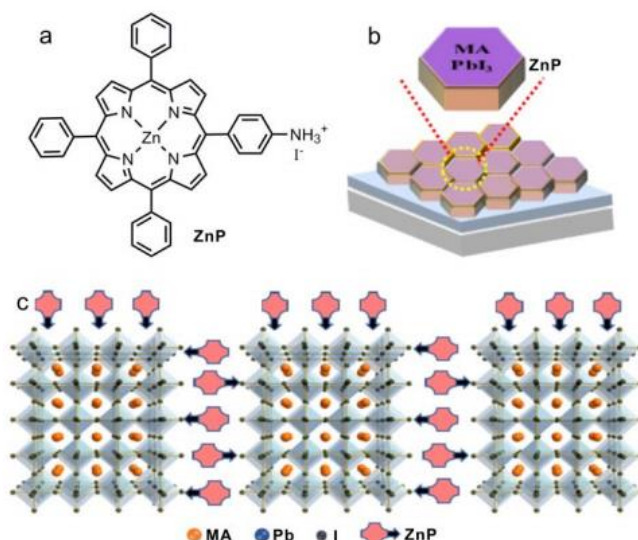
Οι πορφυρίνες είναι μακροκυκλικές ενώσεις με εκτεταμένο π-συζυγιακό σύστημα και υπακούν στον κανόνα του Hückel περί αρωματικότητας. Διαθέτουν 22π ηλεκτρόνια εκ των οποίων τα 18 συμμετέχουν στο αρωματικό σύστημα (Σχήμα 1.25). Ο πορφυρινικός δακτύλιος αποτελείται από τέσσερες πυρρολικούς δακτυλίους συνδεδεμένους μεταξύ τους μέσω τεσσάρων μεθενικών γεφυρών. Οι πορφυρίνες μέσω των τεσσάρων ατόμων αζώτου που διαθέτουν δρουν ως τετραδοντικοί χηλικοί υποκαταστάτες συναρμόζοντας διάφορα μεταλλικά ιόντα όπως Zn (II), Cu (II), Co (II/III), Fe (III) κ.α.²⁸



Σχήμα 1.26 Τα 22π και 18π ηλεκτρόνια του πορφυρινικού δακτυλίου.

Ο πορφυρινικός δακτύλιος μπορεί να τροποποιηθεί εύκολα τόσο στις meso όσο στις β θέσεις του μέσω μιας πληθώρας αντιδράσεων (Σχήμα 1.25). Ανάλογα τη φύση και τη θέση των υποκαταστατών του καθώς επίσης και των μετάλλων που συναρμόζονται στο εσωτερικό του, αποκτά ενδιαφέρουσες οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές, αξιοποιούνται σε αρκετές εφαρμογές με κυριότερες από αυτές να είναι η φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 , η φωτοδυναμική θεραπεία και τα φωτοβολταϊκά κελιά. Στην περίπτωση των περοβσκίτων οι πορφυρίνες έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετές φορές ως στρώματα μεταφοράς οπών καθώς επίσης και στη βελτίωση της κρυσταλλικότητας του περοβσκίτη. Πρόσφατα μάλιστα, η ερευνητική ομάδα του Congring Li προχώρησε στη χρήση μιας πορφυρίνης Zn σαν παράγοντα πρόσμιξης (dopant) στον περοβσκίτη $MAPbI_3$ που θα οδηγούσε στη μείωση των ατελειών (defects) στο πλέγμα του (Σχήμα 1.26).²⁹

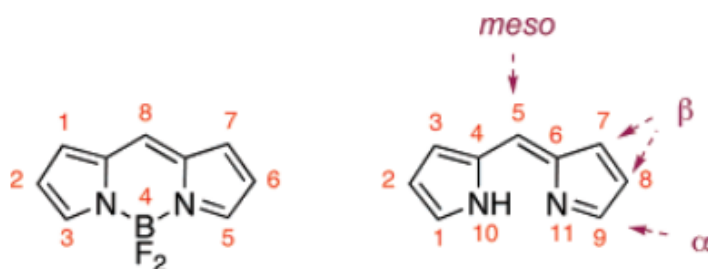
Απώτερος σκοπός ήταν η παραγωγή μεγαλύτερης κλίμακας κυψελίδων περοβσκίτη χωρίς μεγάλη μείωση της απόδοσης συσκευής. Το αποτέλεσμα ήταν η σύνθεση ενός στρώματος έκτασης 16 cm^2 με πολύ υψηλή απόδοση 18.3%, εξαιρετική θερμική σταθερότητα καθώς και αντοχή σε περιβάλλον υγρασίας. Τέλος αυτό που παρατηρήθηκε ήταν η συναρμογή των κατιόντων της πορφυρίνης μέσω ετεροπολικού δεσμού με τα ανιόντα ιωδίου της κρυσταλλικής επιφάνειας του περοβσκίτη.



Σχήμα 1.27 a) δομή πορφυρίνης ZnP c) Σχηματική απεικόνιση αλληλεπίδρασης μορίων πορφυρίνης με το κρυσταλλικό πλέγμα του περοβσκήτη.

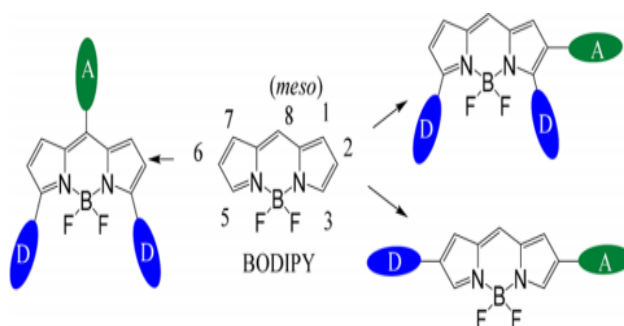
1.4.3 BODIPY

Εν συνεχεία το βορικό διπυρομεθένιο (ή 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene) είναι ένα χρωμοφόρο με τη γενική ονομασία BODIPY. Η πρώτη χρωστική BODIPY συντέθηκε το 1968 και στη συνέχεια μεγάλος αριθμός αυτών χρησιμοποιήθηκαν ως χρωστικές laser, ως φθορίζουσες ενώσεις στη βιοϊατρική (fluorescent labeling) αλλά και ως δείκτες σε εφαρμογές αισθητήρων.³⁰ Τελευταία οι BODIPY έχουν χρησιμοποιηθεί στην τεχνητή φωτοσύνθεση, στη φωτοδυναμική θεραπεία καθώς και στα OLEDs (light emitting diodes). Η πληθώρα των εφαρμογών τους βασίζεται στα μοναδικά φωτοφυσικά χαρακτηριστικά τους, μερικά από τα οποία είναι οι υψηλές κβαντικές αποδόσεις φθορισμού και ο υψηλός συντελεστής απορροφητικότητας στην περιοχή του ορατού. Αποτελούνται από ένα μόριο διπυρομεθενίου μαζί με μια ομάδα βορίου διυποκατεστημένου με φθόρια (Σχήμα 1.27).



Σχήμα 1.28 Δομή BODIPY και δομή διπυρρομεθενίου με τις α, β και *meso* θέσεις του αντίστοιχα.

Παράλληλα η μικρότερη χρωστική BODIPY που έχει συντεθεί (Σχήμα 1.27) παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση στα 497 nm και εκπομπή στα 504 nm. Η κβαντική απόδοση φθορισμού της φτάνει στο 97%. Αυτές οι φωτοφυσικές ιδιότητες μπορούν να τροποποιηθούν με την κατάλληλη προσθήκη πλευρικών ομάδων δημιουργώντας ένα σύστημα με ιδιότητες δότη-δέκτη ηλεκτρονίων (Σχήμα 1.28).³¹

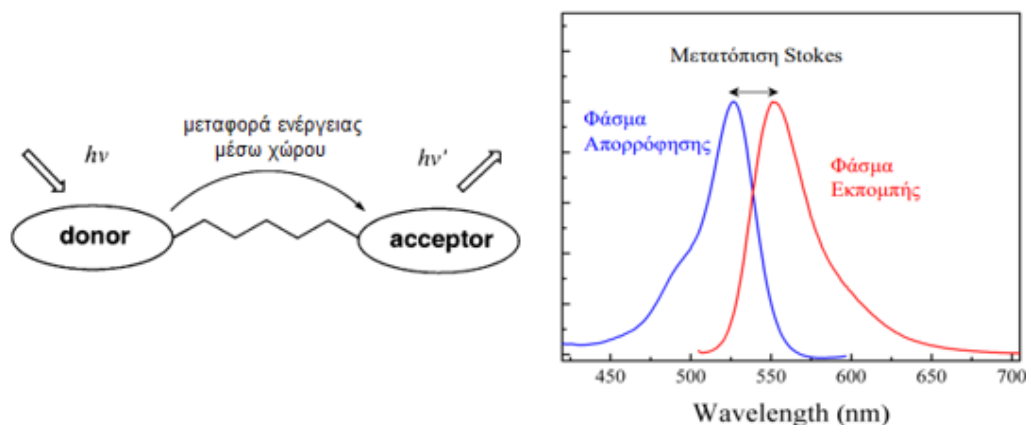


Σχήμα 1.29 Δομή BODIPY με τις θέσεις στις οποίες μπορεί να τροποποιηθεί από δότες-δέκτες ηλεκτρονίων.

Πιο συγκεκριμένα τα τελευταία χρόνια έχει γίνει χρήση των χρωμοφόρων αυτών τόσο σε οργανικά φωτοβολταϊκά όσο και σε ηλιακά κελιά περοβσκίτη ως στρώματα μεταφοράς οπών HTL λόγω της δυνατότητας που διαθέτουν να υπόκεινται σε εύκολη τροποποίηση των LUMO ενεργειακών επιπέδων χωρίς να επηρεάζονται τα HOMO τροχιακά.³² Ωστόσο, παρά τις μοναδικές ιδιότητες που αναφέραμε διακρίνεται μια διστακτική χρήση τους στα φωτοβολταϊκά αφήνοντας πρακτικά μεγάλα κενά στην έρευνα αυτής της ιδιαίτερης ομάδας χρωμοφόρων.

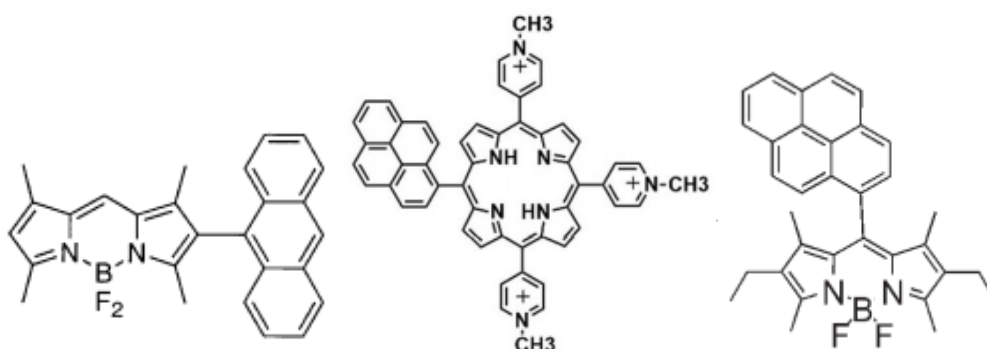
Ακόμα, είναι γνωστή η χρήση δυάδων πυρενίου-BODIPY και ανθρακενίου-BODIPY στη βιοτεχνολογία καθώς εκπέμπουν σε μήκος κύματος μακριά από το μήκος κύματος της πηγής που χρησιμοποιείται για να τις διεγείρει. Σε συστήματα μονής χρωστικής και όχι δυάδας η διαφορά μεταξύ του μήκους κύματος απορρόφησης S_0 και των μηκών εκπομπής S_1 είναι η μετατόπιση Stokes. Όταν η μετατόπιση αυτή είναι ανεπαρκής για μια εφαρμογή

χρησιμοποιούνται στρατηγικές που εκμεταλλεύονται τη μεταφορά ενέργειας μέσω χώρου. Πιο συγκεκριμένα ένα μόριο που απορροφά ενέργεια (δότης) βρίσκεται κοντά σε ένα μόριο το οποίο εκπέμπει ενέργεια (δέκτης) και στη συνέχεια ο δότης διεγείρεται σε μήκος κύματος κοντά στο μέγιστό του με αποτέλεσμα να παρατηρείται ο φθορισμός του δέκτη (Σχήμα 1.29).



Σχήμα 1.30 Φάσμα απορρόφησης-εκπομπής BODIPY.

Το πυρένιο και το ανθρακένιο μπορούν να δράσουν ως δέκτες ηλεκτρονίων όταν βρίσκονται ενωμένα με μόρια BODIPY^{33,34} ενώ οι ίδιες ενώσεις λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων ενωμένα με πορφυρίνες³⁵ ή περυλενικά παράγωγα (Σχήμα 1.30).

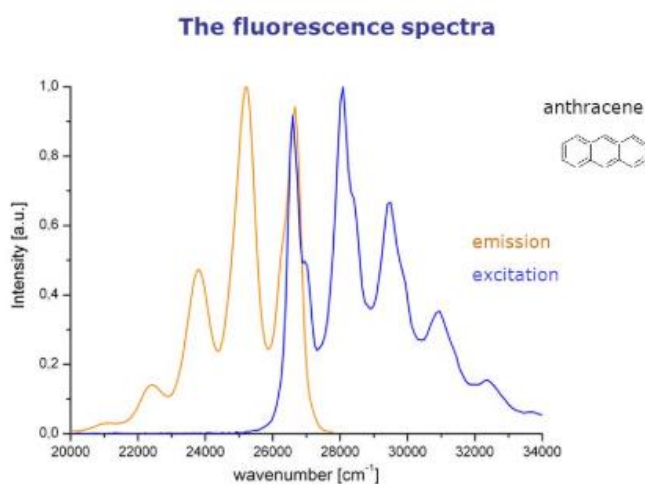


Σχήμα 1.31 Δομές χρωμοφόρων BODIPY, πορφυρίνης ενωμένων με ανθρακένιο και πυρένιο.

1.4.4 Ανθρακένιο

Το ανθρακένιο είναι άχρωμος στερεός αρωματικός υδρογονάνθρακας που περιέχει τρεις συμπυκνωμένους βενζολικούς δακτυλίους. Αν και άχρωμο στο ορατό φως, φθορίζει στην περιοχή του μπλε κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία

(Σχήμα 1.31). Είναι ισομερές θέσης με το φαινανθρένιο και διαθέτει τέσσερις δομές συντονισμού εκ των οποίων μόνο οι δύο περιέχουν δύο πλήρως αρωματικούς βενζολικούς δακτυλίους.³⁶ Το ανθρακένιο παρουσιάζει μεγάλο ενεργειακό χάσμα με το HOMO του να βρίσκεται στα -5.7eV και το LUMO στα -1.1eV . Έχει τη δυνατότητα φωτοδιμερισμού με ακτινοβολία από υπεριώδες φως. Αυτό οδηγεί σε σημαντικές αλλαγές στις φυσικοχημικές ιδιότητές του. Το διμερές συνδέεται με δυο ομοιοπολικούς δεσμούς που προκύπτουν από την [4+4] κυκλοπροσθήκη. Το διμερές μπορεί να επανέλθει στο ανθρακένιο με θερμική κατεργασία ή με υπεριώδη ακτινοβολία κάτω από τα 300nm . Η αντίδραση είναι ευαίσθητη στο οξυγόνο και στις περισσότερες αντιδράσεις ο κεντρικός του δακτύλιος είναι ο πιο ευάλωτος στις ηλεκτρονιόφιλες υποκαταστάσεις που λαμβάνουν χώρα στις θέσεις 9 και 10. Τέλος η οξείδωση του ανθρακενίου συμβαίνει πολύ εύκολα δίνοντας ανθρακινόνη $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$, ένωση της οποίας τα παράγωγα χρησιμοποιούνται συχνά στη βιομηχανία χρωστικών.

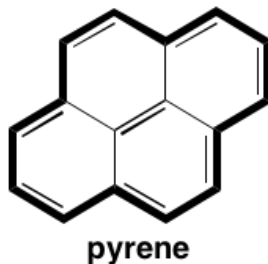


Σχήμα 1.32 Φάσμα εκπομπής ανθρακενίου.

1.4.5 Πυρένιο

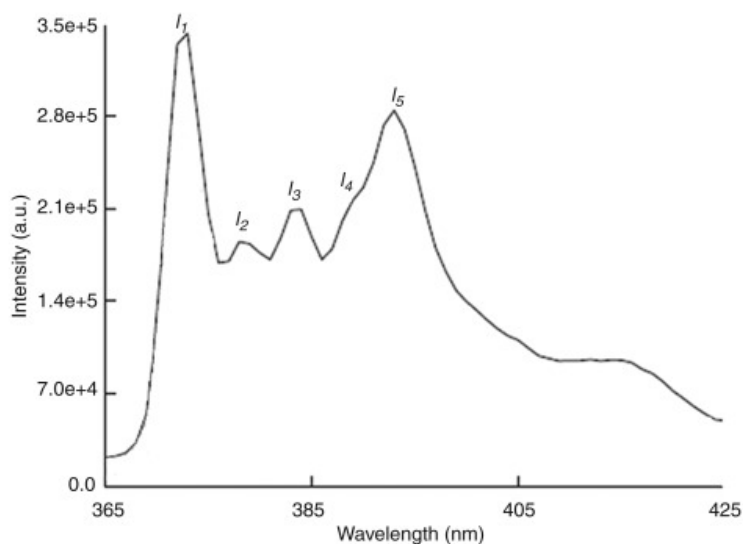
Το πυρένιο είναι ένας μη πολικός αρωματικός υδρογονάνθρακας αποτελούμενος από τέσσερις συμπυκνωμένους βενζολικούς δακτυλίους σχηματίζοντας ένα επίπεδο αρωματικό σύστημα. Είναι άχρωμο στερεό που δημιουργείται από την ατελή καύση οργανικών ενώσεων. Παρόλο που είναι συμμετρικό με 16π ηλεκτρόνια και δεν υπακούει στον κανόνα του Hückel

$(4n+2)$ περί αρωματικότητα είναι αρωματικό, καθώς τα περιμετρικά 14π ηλεκτρόνια είναι αυτά που συμμετέχουν.³⁷



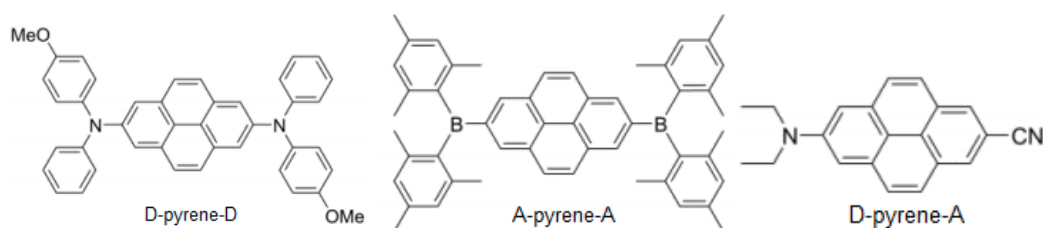
Σχήμα 1.33 Δομή πυρενίου με τα 14π e⁻ που συμμετέχουν στην αρωματικότητα.

Το φάσμα εκπομπής του είναι πολύ ευαίσθητο στην πολικότητα διαφόρων διαλυτών με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται σαν δείκτης στον εντοπισμό τους σε βιολογικά συστήματα. Αυτό οφείλεται στο ότι η δομή του στη διεγερμένη κατάσταση δεν είναι επίπεδη όπως στη θεμελιώδη. Χωρίς αλληλεπιδράσεις με άλλα μόρια και σε αραιά διαλύματα για την αποφυγή δημιουργίας εξιμερών (διεγερμένα διμερή) το πυρένιο παρουσιάζει έντονο και ανισότροπο φθορισμό καθώς και υψηλή κβαντική απόδοση φθορισμού.³⁸ Από το φάσμα εκπομπής παρέχεται η απόδειξη των αλληλεπιδράσεων της θεμελιώδους του κατάστασης με πιθανά μόρια ξενιστών. Η δομή του φάσματος εκπομπής του πυρενίου αποτελείται από 5 κορυφές, ονομαζόμενες I₁, I₂, I₃, I₄ και I₅ όπως στο Σχήμα 1.33. Αύξηση της έντασης της κορυφής I₁ παρατηρείται σε πολικούς διαλύτες ενώ η I₃ δεν μεταβάλλεται. Έτσι η αναλογία I₁/I₃ δίνει πληροφορίες για την εξέλιξη της πολικότητας στο περιβάλλον κοντά στο πυρένιο και συνεπώς για την ενθυλάκωσή του σε ένα υπερμοριακό σύστημα. Αυτή η ευαισθησία του πυρενίου είναι μια φωτοφυσική ιδιότητα που χρησιμοποιείται εκτεταμένα στη μελέτη φορέων-ξενιστών (host-guest) σε ένα βιολογικό σύστημα.



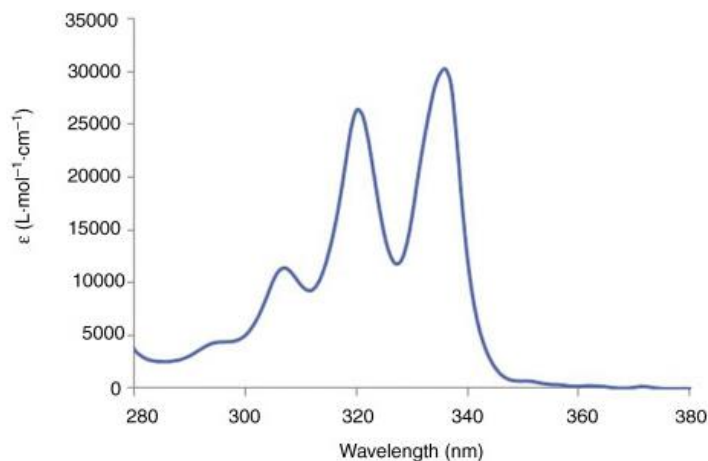
Σχήμα 1.34 Φάσμα εκπομπής πυρενίου σε διάλυμα NaOH 1M

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως μαζί με το ανθρακένιο μπορεί να δράσει είτε σαν δότης είτε σαν δέκτης ηλεκτρονίων ανάλογα με τις ενώσεις όπου είναι συναρμοσμένο (Σχήμα 1.34).



Σχήμα 1.35 Διάδες δότη-δέκτη πυρενίου με διαφορετικούς υποκαταστάτες.

Με την προσθήκη κατάλληλων ομάδων μπορεί να επέλθει επέκταση του π συστήματος ηλεκτρονίων οδηγώντας σε βαθοχρωμική μετατόπιση των κορυφών απορρόφησης στην περιοχή του ορατού (Σχήμα 1.35).

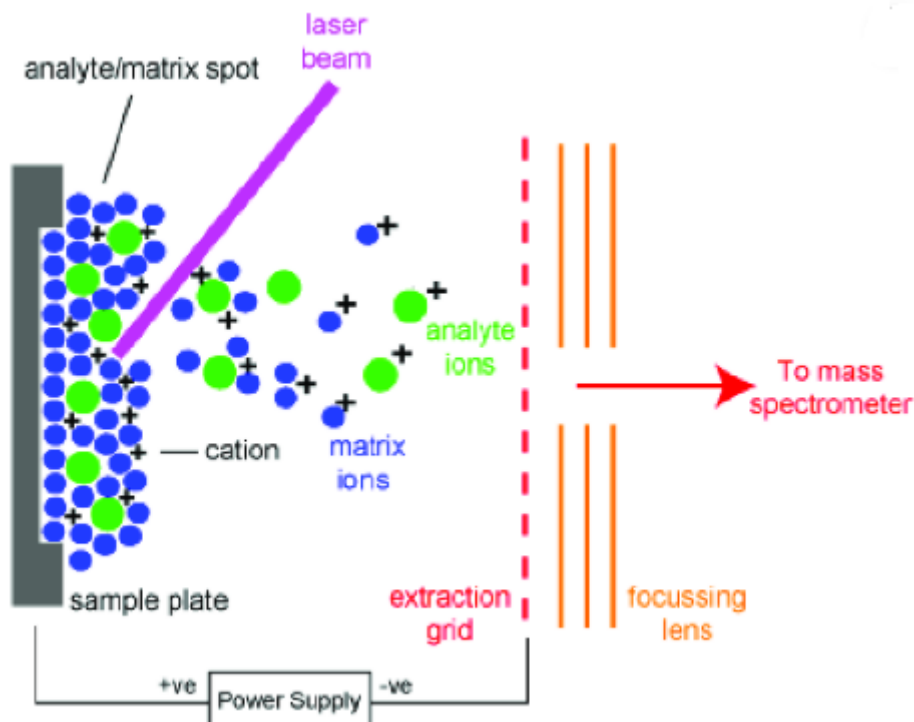


Σχήμα 1.36 Φάσμα απορρόφησης πυρενίου σε διάλυμα διχλωρομεθανίου.

1.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

1.5.1 Φασματομετρία μάζας (MALDI TOF).

Η φασματομετρία μάζας χαρακτηρίζεται ως μία ευαίσθητη τεχνική για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό χημικών ενώσεων. Στηρίζεται στον διαχωρισμό των μαζών φορτισμένων σωματιδίων (κυρίως κατιόντων) με την βοήθεια κατάλληλης διάταξης και την εύρεση της αντιστοιχίας των μαζών των λαμβανομένων ιόντων με την δομή της πρόδρομης ένωσης. Ειδικότερα, η μέθοδος αυτή στηρίζει την λειτουργία της στη σχέση μεταξύ λόγου μάζας προς φορτίο ενός φορτισμένου σωματιδίου και του χρόνου που απαιτείται για να διανύσει μια συγκεκριμένη απόσταση όταν επιταχυνθεί δια μέσου σταθερού ομογενούς πεδίου. Κάποια από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι η λήψη ολοκληρωμένου φάσματος μαζών για κάθε περίπτωση ιονισμού, η παροχή υψηλής ακρίβειας λόγω μεγάλης ταχύτητας μετάβασης ιόντων προς τον ανιχνευτή καθώς και οι εξαιρετικά μικρές ποσότητες δείγματος που απαιτούνται.

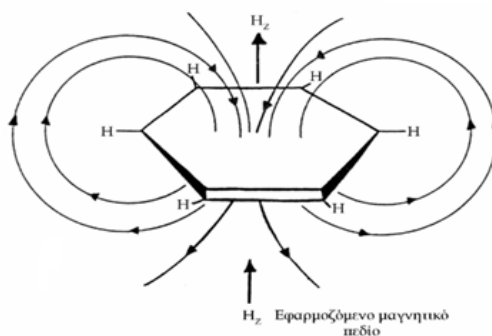


Σχήμα 1.37 Απεικόνιση της λειτουργίας του MALDI-ToF.

1.5.2 Φασματοσκοπία NMR

Η μελέτη των πυρήνων NMR είναι δυνατή από μια χαρακτηριστική παράμετρο των χημικών ουσιών που εκφράζει απόλυτα τη δομή του μορίου του δείγματος και καλείται χημική μετατόπιση (chemical shift). Όταν ένα μόριο που περιέχει τον παρατηρούμενο πυρήνα τοποθετηθεί μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο, τα ηλεκτρόνια του μορίου “θωρακίζουν” τους πυρήνες από το εξωτερικό πεδίο. Έτσι, το προκαλούμενο μαγνητικό πεδίο στον πυρήνα, είναι η διαφορά του εφαρμοζόμενου πεδίου και του πεδίου του δείγματος, που καλείται πυρηνική θωράκιση (nuclear shielding). Συγκεκριμένα στις πορφυρίνες η μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία είναι το βασικότερο χαρακτηριστικό τους. Η ανισοτροπία αυτή προκαλείται από το π-ηλεκτρονικό νέφος του πορφυρινικού δακτυλίου το οποίο καλείται ηλεκτρονικό ρεύμα και προκύπτει από το εκτεταμένο π -συζυγιστικό κυκλικό σύστημα. Στο βενζόλιο το οποίο είναι ένα αρωματικό μόριο παρατηρούμε πως τα π -ηλεκτρόνια περιστρέφονται πάνω και κάτω από το επίπεδο του μορίου. Αυτό δημιουργεί ένα μαγνητικό πεδίο το οποίο είναι τοπικό και αντίρροπο με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.³⁹ Το πεδίο αυτό προστατεύει και αποπροστατεύει πρωτόνια με τον εξής τρόπο: τα πρωτόνια που βρίσκονται

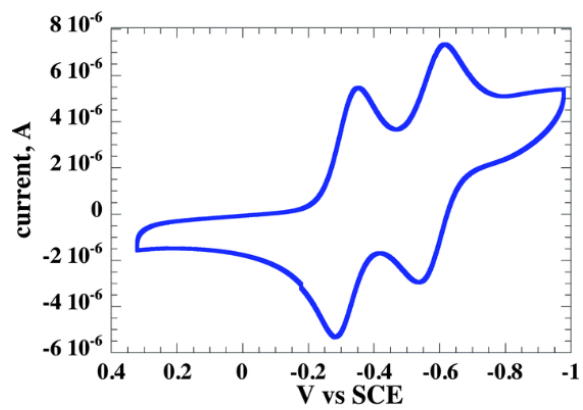
στο ίδιο επίπεδο με τον αρωματικό δακτύλιο αποπροστατεύονται και το σήμα τους μετατοπίζεται σε χαμηλές τιμές πεδίου ενώ αντίστοιχα τα πρωτόνια τα οποία βρίσκονται έξω από τον βενζολικό δακτύλιο προστατεύονται και το σήμα τους μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες τιμές πεδίου (Σχήμα 1.38).



Σχήμα 1.38 Προστασία-αποπροστασία πρωτονίων βενζολικού δακτυλίου σε εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο.

1.5.3 Κυκλική βολταμμετρία

Η κυκλική βολταμμετρία (CV) είναι ένας τύπος ηλεκτροχημικής μέτρησης. Στην κυκλική βολταμμετρία χρησιμοποιείται μία κυψέλη με ένα σύστημα δύο ή τριών ηλεκτροδίων.⁴⁰ Ένα ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode), ένα ηλεκτρόδιο υπολογισμού (counter electrode) και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode), τα οποία χρησιμοποιούνται για την κινητική μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Η βασική αρχή της κυκλικής βολταμμετρίας στηρίζεται στη μέτρηση ηλεκτρικού ρεύματος συνάρτηση ενός εφαρμοζόμενου δυναμικού σε συνθήκες που ευνοούν την πόλωση ενός ηλεκτροδίου εργασίας. Η κυκλική βολταμμετρία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ενεργειακών επιπέδων HOMO και LUMO καθώς και για το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών (Σχήμα 1.39). Η διαδικασία της οξείδωσης αντιστοιχεί στην μετάβαση των ηλεκτρονίων από το επίπεδο HOMO ενώ η διαδικασία της αναγωγής δείχνει το επίπεδο LUMO. Επίσης η οξείδωση σχετίζεται και με το δυναμικό ιονισμού ενώ η διαδικασία της αναγωγής σχετίζεται με την ηλεκτροσυγγένεια.



Σχήμα 1.39 Διάγραμμα (CV) διϊμιδίου περυλενίου σε ακετονιτρίλιο στα 100 mV
S^{1,41}.

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

1. Ιωάννης Τρυπαναγνωστόπουλος, «Συμβατικές και Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας και περιβάλλον», 2013
2. <https://seekingalpha.com/article/4083393-world-energy-2017-minus-2050-annual-report>
3. A.E. Becquerel, C. R. Acad. Sci.9,145, (1839).
4. Renewable and Sustainable Energy Reviews 61,451–465, (2016).
5. M. A. Green, “Photovoltaics: Coming of Age”, 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Orlando, USA, pp. 1-8, 1990.
6. P. Benjamin, “Voltaic Cell, Chapter XIV”, New York: Wiley, 1983.
7. Askari Mohammad Bagher, Mirzaei Mahmoud Abadi Vahid, Mirhabibi Mohsen, Types of Solar Cells and Application, American Journal of Optics and Photonics Volume 3, Issue 5, October 2015, Pages: 94-113
8. Chia-Hao M. Chuang , Patrick R. Brown , Vladimir Bulović and Mounji G. Bawendi.(2014). Improved performance and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering. Nature Materials, 13(8), 796-801.
9. <http://webmineral.com/data/Perovskite.shtml#.XG3Ng-gzbDd>.
10. Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai and Tsutomu Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, J. Am. Chem. Soc.131, 6050–6051 (2009).
11. Xichuan Yang, Haoxin Wang, Bin Cai, Ze Yu, Licheng Sun, Progress in hole-transporting materials for perovskite solar cells, Journal of Energy Chemistry27, 650–672 (2018)
12. Jin Hyuck Heo et. al., Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors, Nature Photon. 7, 486–491 (2013)
13. Jun Hong Noh, Sang Hyuk Im, Jin Hyuck Heo, Tarak N. Mandal and Sang Il Seok, Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells, Nano Lett.13 1764–1769 (2013).
14. Xiaojuan Zhao, Mingkui Wang (2018). Organic hole-transporting materials for efficient perovskite solar cells. Materials Today Energy, 7, 208–220.
15. K. Petridis, § G. Kakavelakis, M.M. Stylianakis and E. Kymakis. A Focused Review in Graphene Based Inverted Planar Perovskite Solar Cells.
16. Lei Meng, Jingbi You, Tzung-Fang Guo, and Yang Yang (2015). Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells. Accounts of Chemical Research, 49(1), 155–165.
17. Jie Min, Zhi-guo Zhang, Yi Hou, César Omar Ramírez Quiroz, Thomas Przybilla, Carina Bronnbauer, Fei Guo, Karen Forberich, Hamed Azimi, Tayebbeh Ameri, Erdmann Spiecker, Yongfang Li, and Christoph J Brabec. (2014). Interface Engineering of Perovskite Hybrid Solar Cells

- with Solution-Processed Perylene-Diimide Heterojunctions toward High Performance. *Chemistry of Materials*, 27 (1), 227–234.
18. Cenqi Yan, Stephen Barlow, Zhaohui Wang, He Yan, Alex K.-Y. Jen, Seth R. Marder & Xiaowei Zhan. (2018). Non-fullerene acceptors for organic solar cells *Nature Reviews Materials* volume 3, Article number: 18003.
 19. Tang, C. W. (1986). Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48(2), 183–185.
 20. Pitchaiya, S., Natarajan, M., Santhanam, A., Asokan, V., Yuvapragasam, A., Madurai Ramakrishnan, V. Velauthapillai, D. (2018). A review on the classification of organic/inorganic/carbonaceous hole transporting materials for perovskite solar cell application. *Arabian Journal of Chemistry*.
 21. Frank Würthner (2006). Bay-substituted perylene bisimides: Twisted fluorophores for supramolecular chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 78(12), 2341–2349.
 22. Ming Cheng, Yuanyuan Li, Peng Liu, Fuguo Zhang, Alireza Hajian, Haoxin Wang, Jiajia Li, Linqin Wang, Lars Kloo, Xichuan Yang, and Licheng Sun. (2017). A Perylenediimide Tetramer-Based 3D Electron Transport Material for Efficient Planar Perovskite Solar Cell. *Solar RRL*, 1(5), 1700046.
 23. Heinz Langhals, CYCLIC CARBOXYLIC IMIDE STRUCTURES AS STRUCTURE ELEMENTS OF HIGH STABILITY. NOVEL DEVELOPMENTS IN PERYLENE DYE CHEMISTRY, HETEROCYCLES, Vol. 40, No. 1, 1995.
 24. H. Berke, H. G. Wiedemann, *East Asian Science, Technology, and Medicine* 2000, 17, 94; S. Bouherour, H. Berke, H. G. Wiedemann, *Chimia* 2001, 55, 942; H. Berke, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002, 41, 2493.
 25. Cheng Chen a, Ming Cheng, Hongping Li, Fen Qiao, Peng Liu, Huaming Li, Lars Kloo, Licheng Sun. Molecular engineering of ionic type perylenediimide dimer-based electron transport materials for efficient planar perovskite solar cells. *Materials Today Energy*, 9, 264–270.
 26. Ming Cheng, Yuanyuan Li, Peng Liu, Fuguo Zhang, Alireza Hajian, Haoxin Wang, Jiajia Li, Linqin Wang, Lars Kloo, Xichuan Yang, and Licheng Sun. A Perylenediimide Tetramer-Based 3D Electron Transport Material for Efficient Planar Perovskite Solar Cell. *Solar RRL*, 1(5), 1700046.
 27. Ahmed Ali Said, Jian Xie, and Qichun Zhang. Recent Progress in Organic Electron Transport Materials in Inverted Perovskite Solar Cells. *Small*, 1900854.
 28. Satoru Hiroto, Yoshihiro Miyake and Hiroshi Shinokubo, Synthesis and Functionalization of Porphyrins through Organometallic Methodologies, *Chem. Rev.* 117, 2910–3043 (2017).

29. Congping Li, Jun Yin, Ruihao Chen, Xudong Lv, Xiaoxia Feng, Yiying Wu, and Jing Cao. Monoammonium Porphyrin for Blade-Coating Stable Large-Area Perovskite Solar Cells with >18% Efficiency. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141 (15), 6345–6351.
30. Anyanee Kamkaew, Siang Hui Lim, Hong Boon Lee, Lik Voon Kiew, Lip Yong Chung and Kevin Burgess. (2013). BODIPY dyes in photodynamic therapy. *Chem. Soc. Rev.*, 42(1), 77–88.
31. Minkyu Kyeong, Jinho Lee, Kwanghee Lee, and Sukwon Hong (2018). BODIPY-Based Conjugated Polymers for Use as Dopant-Free Hole Transporting Materials for Durable Perovskite Solar Cells: Selective Tuning of HOMO/LUMO Levels. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(27), 23254–23262.
32. Hafsah Klfout, Adam Stewart, Mahmoud Elkhalfa, and Hongshan He BODIPYs for Dye-Sensitized Solar Cells (2017). BODIPYs for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(46), 39873–39889.
33. Raymond Ziessel, Christine Goze, Gilles Ulrich, Michele Cesario, Pascal Retailleau, Anthony Harriman, and James P. Rostron. Intramolecular Energy Transfer in Pyrene–Bodipy Molecular Dyads and Triads. *Chemistry - A European Journal*, 11(24), 7366–7378.
34. Chi-Wai Wan, Armin Burghart, Jiong Chen, Fredrik Bergstrom, Lennart B.-A, Johansson, Matthew F. Wolford, Taeg GyumKim, Michael R. Topp, Robin M. Hochstrasser and Kevin Burgess. Anthracene-BODIPY Cassettes: Syntheses and Energy Transfer. *Chemistry - A European Journal*, 9(18), 4430–4441.
35. Myeong Eun Heo, Young-Ae Lee, Kazutaka Hirakawa, Shigetoshi Okazaki, Seog K. Kim and Dae Won Chod. Sequence selective photoinduced electron transfer of a pyreneporphyrin dyad to DNA. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(24), 16386–16392.
36. Louis F. Fieser, and Warren C. Lothrop. The Structure of Anthracene *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 58 (5), 749–753.
37. Nicolas P.E. Barry, Bruno Therrien, in *Organic Nanoreactors*, 2016
38. Julia Merz, Julian Fink, Alexandra Friedrich, Ivo Krummenacher, Hamad Al Mamari, Sabine Lorenzen, Martin Hähnel, Antonius Eichhorn, Michael Moos, Marco Holzapfel, Holger Braunschweig, Christoph Lambert, Andreas Steffen, Lei Ji and Todd B. Marder. Pyrene MO Shuffle – Controlling Excited State and Redox Properties by Changing the Nature of the Frontier Orbitals. *Chemistry - A European Journal*, 23(53), 13164–13180.
39. Andreas Ehnbohm, Michael B. Hall, and John A. Gladysz. Origin of Shielding and Deshielding Effects in NMR Spectra of Organic Conjugated Polyynes. *Organic Letters* 2019, 21, 753–757.
40. Claudia M. Cardona, Wei Li, Angel E. Kaifer, David Stockdale, and Guillermo C. Bazan. (2011). Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated

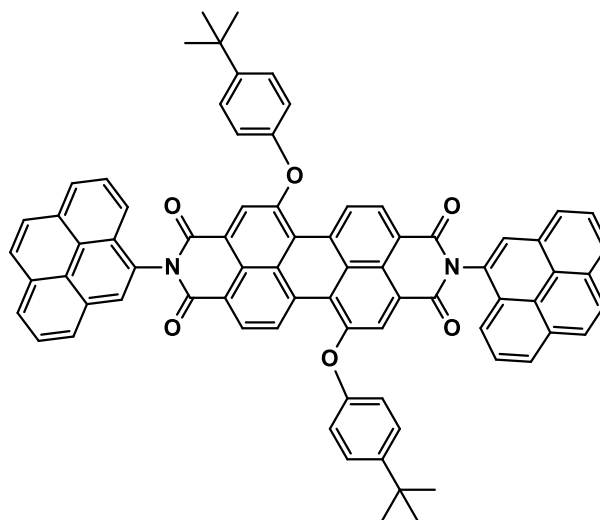
- Polymers for Solar Cell Applications. *Advanced Materials*, 23(20), 2367–2371.
41. Russell A. Cormier and Brian A. Gregg. Bis-dithiano perylene diimide: synthesis and characterization of a novel ring system. *RSC Adv.*, 4(5), 2368–2373.

Κεφάλαιο 2^ο Σκοπός

Η ανάπτυξη της σύγχρονης κοινωνίας είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την παραγωγή και κατανάλωση ενέργειας. Το μεγαλύτερο ποσό αυτής προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα, των οποίων η εκτεταμένη χρήση έχει οδηγήσει στη μείωση των αποθεμάτων τους, τη ρύπανση του περιβάλλοντος καθώς επίσης και στην κλιματική αλλαγή μέσω της τεράστιας εκπομπής CO₂ στην ατμόσφαιρα. Λόγω των παραπάνω, η επιστημονική κοινότητα έχει καταστήσει σαφή στην κοινωνία τη ζωτικής σημασίας αναγκαιότητα χρήσης εναλλακτικών και κυρίως καθαρών πηγών ενέργειας. Μια από αυτές είναι η ηλιακή ενέργεια, της οποίας η μετατροπή μέσω των φωτοβολταϊκών κελιών σε ηλεκτρική μπορεί να καλύψει ένα μεγάλο μέρος των ενεργειακών απαιτήσεων του σύγχρονου πολιτισμού. Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί τρεις γενιές φωτοβολταϊκών διατάξεων οι οποίες διαφέρουν τόσο στη φύση των υλικών από τα οποία απαρτίζονται όσο και στη δομή τους. Η Τρίτη γενιά συγκριτικά με τις προηγούμενες περιλαμβάνει απλούστερες τεχνικές παρασκευής και υλικά χαμηλότερου κόστους. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν και οι ηλιακές κυψελίδες περοβσκίτη, οι οποίες παρόλο που εφευρέθηκαν το 2009 έχουν αποσπάσει το ρεκόρ απόδοσης στην τρίτη γενιά (23.7%). Η δομή της κυψελίδας αυτής είναι πολυστρωματική και αποτελείται από ένα ημιδιαπερατό ηλεκτρόδιο (κάθοδος), ένα στρώμα ημιαγωγού (ETL), ένα στρώμα περοβσκίτη, ένα στρώμα μεταφοράς οπών (HTL) και ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο (άνοδος). Πιο συγκεκριμένα, οι κυψελίδες περοβσκίτη χωρίζονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τη μορφολογία τους. Η πρώτη κατηγορία αποτελείται από τη μεσοπορώδη (mesoporous) δομή n-i-p και p-i-n. Η δεύτερη κατηγορία απαρτίζεται από την κανονική (regular) και ανεστραμμένη (inverted) δομή n-i-p και p-i-n, αντίστοιχα. Στην πρώτη υπάρχει ένα ηλεκτρόδιο καθόδου (FTO), ένα στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων TiO₂, ο περοβσκίτης, ένα στρώμα μεταφοράς οπών (Spiro-MeOTAD) και ένα ηλεκτρόδιο ανόδου. Στην ανεστραμμένη δομή το στρώμα μεταφοράς οπών είναι πάλι κάποιο οργανικό μόριο, αυτή τη φορά το PEDOT:PSS, ωστόσο το στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων αποτελείται από κάποιο φουλερενικό παράγωγο αντί του TiO₂. Οι κυψελίδες ανεστραμμένης δομής έχουν το πλεονέκτημα να παρασκευάζονται με ηπιότερες συνθήκες καθώς δεν

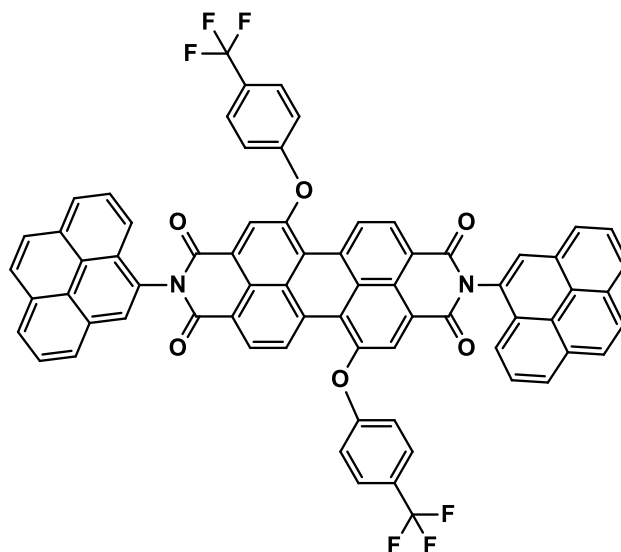
απαιτείται υψηλή θερμική κατεργασία (annealing) όπως στην περίπτωση του TiO_2 καθώς επίσης και να εμφανίζουν μειωμένα φαινόμενα υστέρησης. Τα φουλερενικά παράγωγα διαθέτουν ποικίλες ιδιότητες, όπως κατάλληλα ενεργειακά επίπεδα σε σχέση με τον περοβσκίτη, καλή αγωγιμότητα ηλεκτρονίων, προστασία του περοβσκίτη από πιθανή διάβρωση καθώς και χημική σταθερότητα. Ωστόσο το κόστος σύνθεσης αυτών των ενώσεων είναι ιδιαίτερα υψηλό αποτελώντας ένα βασικό μειονέκτημα για την παραγωγή φωτοβολταϊκών κελιών περοβσκίτη ανεστραμμένης δομής σε μεγάλη κλίμακα. Κρίνεται λοιπόν μείζονος σημασίας η εύρεση ενώσεων που θα διαθέτουν κατάλληλες ιδιότητες όπως υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή θερμική σταθερότητα, συμβατά ενεργειακά επίπεδα και θα είναι συνθετικά εύκολα προσεγγίσιμες ώστε να αντικαταστήσουν τα φουλερενικά παράγωγα. Σκοπό της παρούσας Μεταπτυχιακής εργασίας αποτέλεσε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός τριών χρωμοφόρων με ιδιότητες δότη-δέκτη ηλεκτρονίων καθώς επίσης και η μελέτη τους σε κελιά περοβσκιτών ανεστραμμένης δομής ως στρώματα μεταφοράς ηλεκτρονίων (ETL) σε σύγκριση με το PC_{71}BM .

Η πρώτη ένωση αφορά τη σύζευξη ενός διϊμιδίου περυλενίου με δύο ομάδες πυρενίου στις ιμιδικές θέσεις και δύο πλευρικές ομάδες 4-tert-butylphenol.



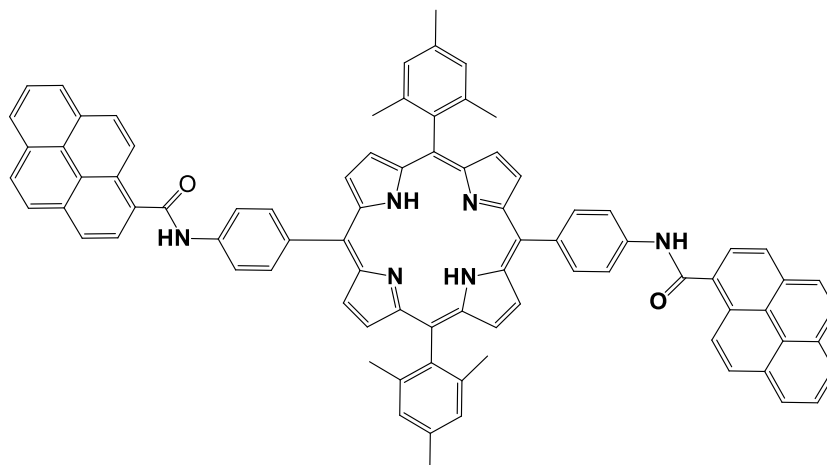
Σχήμα 2.1 Δομή περυλενίου-πυρενίου, με τις πλευρικές ομάδες 4-tert-butylphenol.

Η δεύτερη ένωση αφορά την ίδια σύζευξη περυλενικού διϊμιδίου με ομάδες πυρενίου στις ιμιδικές θέσεις με τις δύο πλευρικές ομάδες να είναι η 4-(Trifluoromethyl)phenol.



Σχήμα 2.2 Δομή περυλενίου-πυρενίου, με τις πλευρικές ομάδες 4-(Trifluoromethyl)phenol.

Τέλος η τρίτη ένωση αφορά τη δημιουργία αμιδικού δεσμού μεταξύ μιας διαμινοπορφυρίνης και δύο ομάδων καρβόξυ πυρενίου.



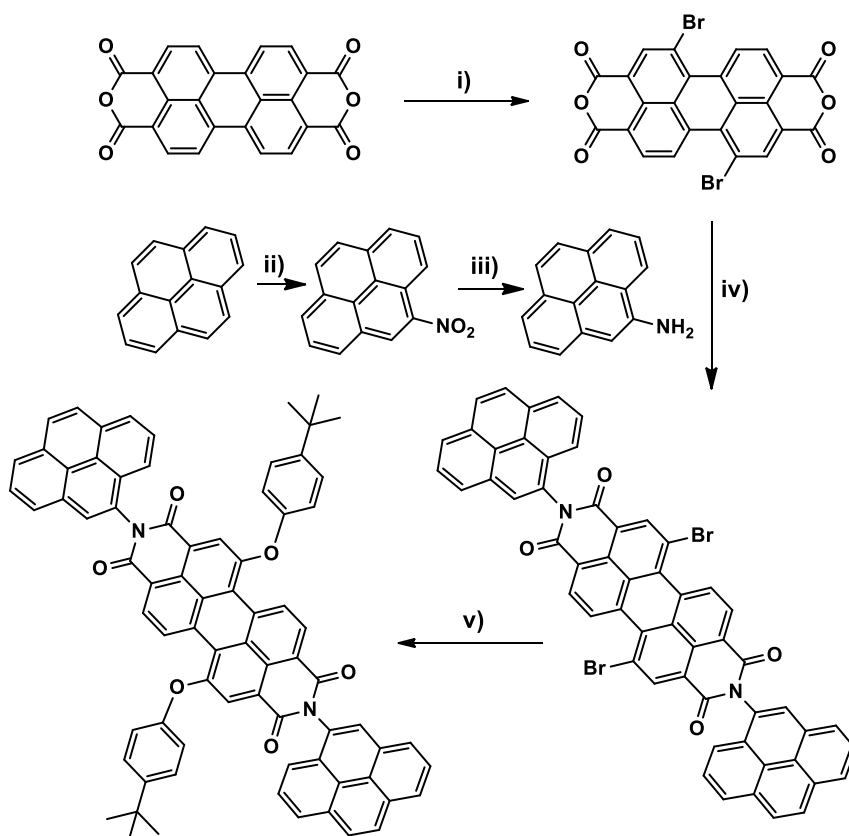
Σχήμα 2.3 Δομή πορφυρίνης με τις δυο πλευρικές ομάδες καρβόξυ πυρενίου.

Κεφάλαιο 3^ο:Συνθετικές προσεγγίσεις

3.1 Γενική συνθετική πορεία περυλενικών και πορφυρινικών ενώσεων.

Η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για όλες τις ενώσεις περιλαμβάνει το μικρότερο δυνατό αριθμό συνθετικών σταδίων για την σύνθεση και απομόνωση του εκάστοτε τελικού προϊόντος. Παράλληλα έγινε προσπάθεια βελτιστοποίησης αρκετών παραμέτρων των αντιδράσεων αυτών για την βελτιστοποίηση της απόδοσης όπου αυτό ήταν εφικτό.

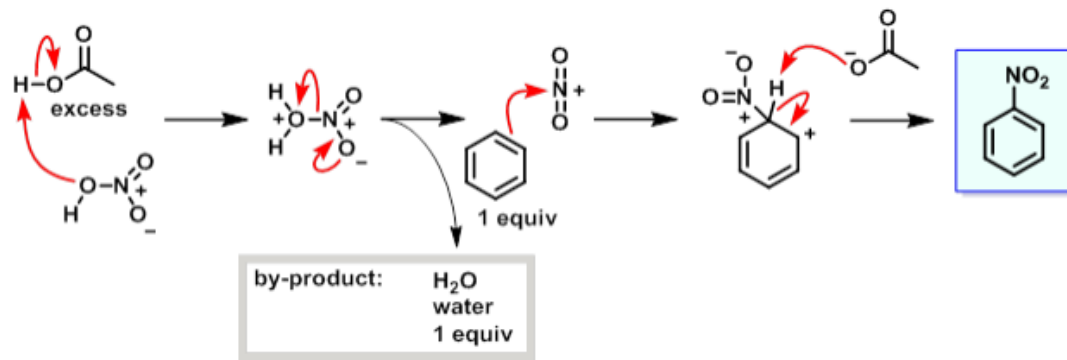
3.2 Συνθετική πορεία PDI-(NH₂)₂Pyrene₂(TBP)₂.



Σχήμα 3.1 Συνθετική πορεία 1,7-(4-tert-Butylphenoxy)-6,11 dipyrene 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride. i) Br₂, I₂, H₂SO₄ ii) HNO₃ iii) H₂NNH₂, Pd/C iv) NMP, CH₃COOH v) DMF, tert-butylphenol, K₂CO₃.

Η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του περυλενικού διϊμιδίου **PDI-(NH₂)₂Pyrene₂(TBP)₂** παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3.1**. Αρχικά πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση βρωμίωσης μέσω ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης. Ο περυλενικός διανυδρίτης δρα ως δότης

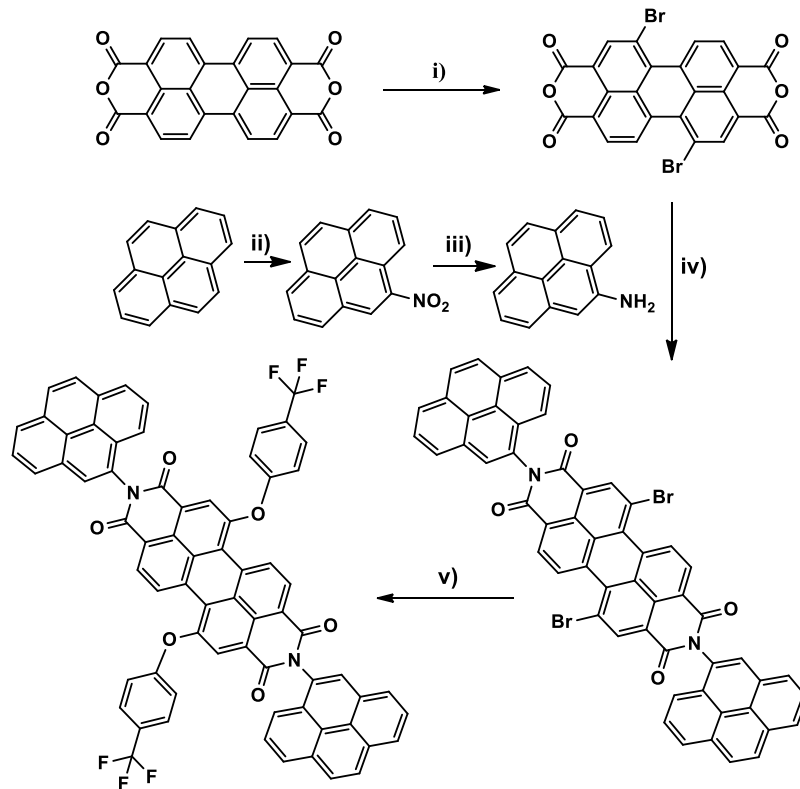
ηλεκτρονίων (πυρηνόφιλο), ενώ το Br_2 δρα ως δέκτης (ηλεκτρονιόφιλο) με το I_2 να αποτελεί τον καταλύτη.¹ Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε νίτρωση του πυρενίου με μείγμα νιτρικού και οξικού οξέος.² Οι θεωρητικές προϋποθέσεις για τη χρήση αυτού του μείγματος που αποτελείται από πυκνό νιτρικό οξύ και glacial οξικό οξύ, βασίζονται στο γεγονός ότι στις αντιδράσεις $\text{RH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{RNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ σχηματίζεται ένα μόριο ύδατος για κάθε εισαγόμενη νιτρομάδα. Για να ολοκληρωθεί η αντίδραση, είναι αναγκαίο να απομακρυνθεί το νερό που σχηματίζεται έτσι ώστε η ισορροπία να μετατοπιστεί προς τα δεξιά. Το οξικό οξύ που περιέχεται στο μείγμα απομακρύνει το νερό με το σχηματισμό σταθερού υδρίτη. Τα πλεονάζοντα οξέα απομακρύνονται από εκπλύσεις με νερό δεδομένου ότι τα νιτρικά παράγωγα είναι αδιάλυτα στο νερό.



Σχήμα 3.2 Μηχανισμός νίτρωσης παρουσία οξικού και νιτρικού οξέος.³

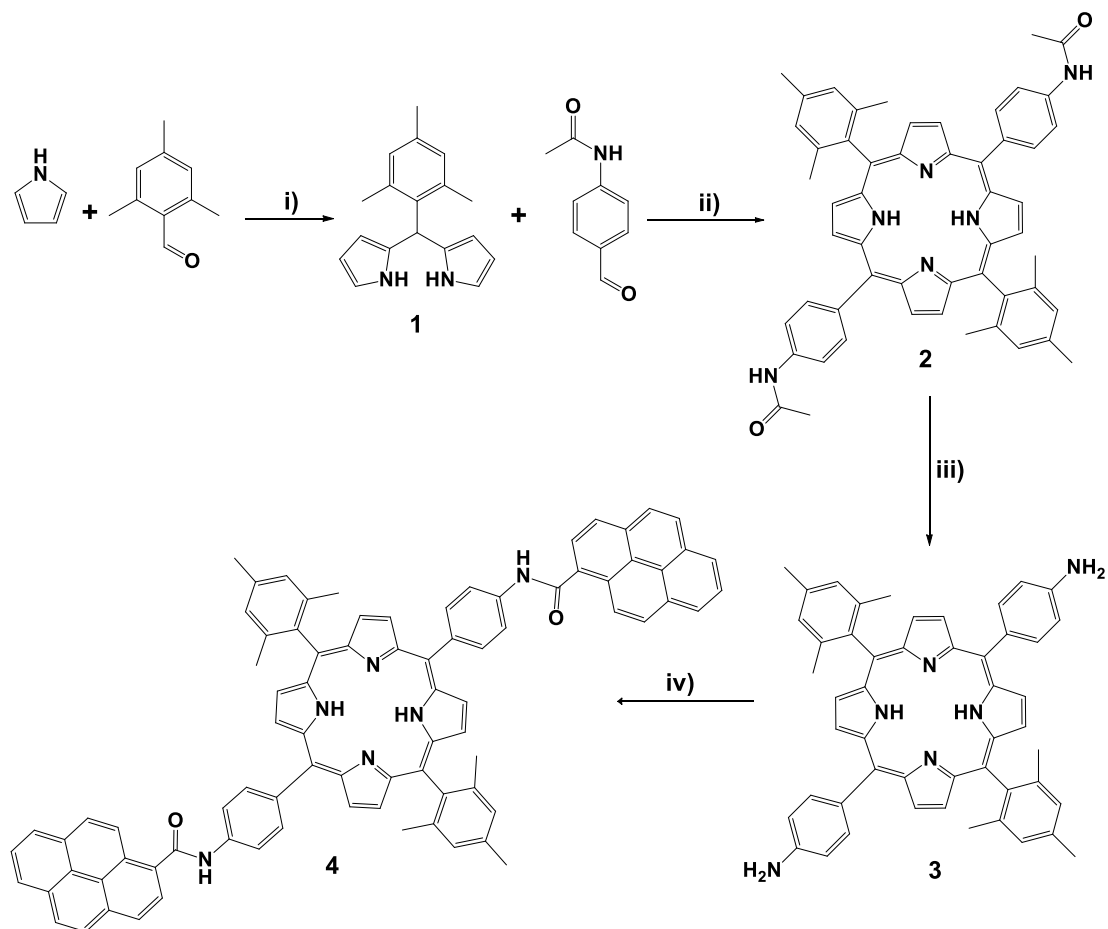
Ακολούθησε αναγωγή του νιτροπυρενίου με αναγωγικό μέσο την υδραζίνη παρουσία καταλύτη παλλαδίου σε ενεργοποιημένο άνθρακα.^{4,5} Στη συνέχεια έλαβε χώρα αμινόλυση και συγκεκριμένα πυρηνόφιλη άκυλο υποκατάσταση του διανυδρίτη με το παράγωγο της αμίνης σε διάλυμα οξικού οξέος και N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP). Τέλος το βρωμιωμένο προϊόν υπέστη πυρηνόφιλη υποκατάσταση με την 4-tert-butylphenol. Το Br_2 σαν καλή αποχωρούσα ομάδα δίνει τη θέση του στο φαινολικό δακτύλιο και σχηματίζεται το τελικό προϊόν **PDI-(NH₂)₂Pyrene₂(TBP)₂**.⁶

3.3 Συνθετική πορεία PDI-(NH₂)₂Pyrene₂(TFP)₂



Σχήμα 3.3 Συνθετική πορεία 1,7-(4-trifluoromethoxy)-6,11 dipyrene 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride. i) Br₂, I₂, H₂SO₄ ii) HNO₃ iii) H₂NNH₂, Pd/C iv) NMP, CH₃COOH v) DMF, 4-(Trifluoromethyl)phenol, K₂CO₃.

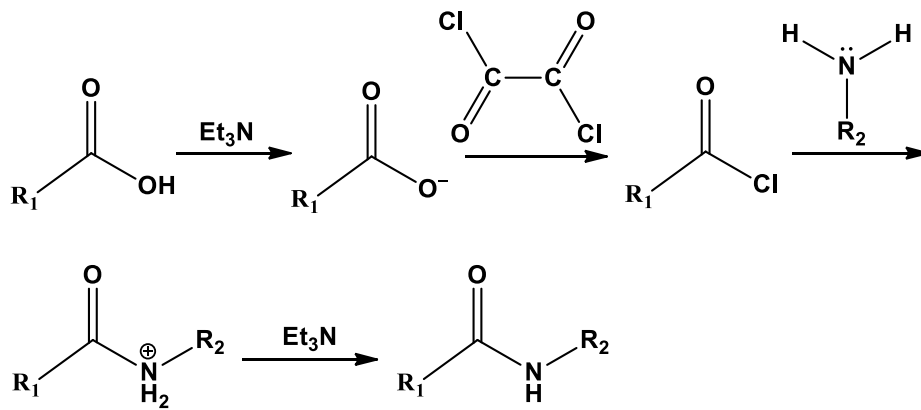
Στη σύνθεση του περυλενικού διϊμιδίου **PDI-(NH₂)₂Pyrene₂(TFP)₂** που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.3 ακολουθήθηκαν τα ίδια στάδια αντιδράσεων με τη συνθετική πορεία που αναλύθηκε λεπτομερώς παραπάνω, με μόνη διαφορά στο πέμπτο στάδιο όπου η πυρηνόφιλη αρωματική υποκατάσταση έλαβε χώρα με τη χρήση μιας διαφορετικής φαινόλης (4-(trifluoromethyl)phenol), η οποία φέρει τρία φθόρια, άτομα με υψηλή ηλεκτραρνητικότητα. Η προσθήκη των ομάδων φθορίου στην ένωση η οποία διαθέτει ιδιότητες δότη-δέκτη ηλεκτρονίων και δρα ως n type ημιαγωγός έγινε με σκοπό τη μελέτη της πιθανής μεταβολής και ενδεχόμενης αύξησης της διάδοσης των ηλεκτρονίων κατά μήκος της δυάδας περυλένιο-πυρένιο λόγω της ύπαρξης επιπλέον ατόμων που έλκουν ηλεκτρόνια.

3.4 Συνθετική πορεία DMP-(pyrene)₂

Σχήμα 3.4 Συνθετική πορεία σύνθεσης της **DMP-(pyrene)₂**. i) MgBr₂ ii) άνυδρο CH₂Cl₂, TFA, DDQ iii) TFA, HCl iv) άνυδρο THF, Et₃N, (COCl)₂.

Η σύνθεση της πορφυρίνης ξεκίνησε από τη συμπύκνωση πυρρολίου με mesitaldehyde παρουσία MgBr₂ οδηγώντας στη δημιουργία του 5-(mesityl)dipyrromethane (**1**).⁷ Ακολούθησε συμπύκνωση της (**1**) με την 4-acetaminophenylaldehyde σε άνυδρο διχλωρομεθάνιο (dry CH₂Cl₂) παρουσία τριφθοροξικού οξέος και 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) ως οξειδωτικών μέσων δίνοντας την H₂P-(NHAc)₂ πορφυρίνη (**2**). Στη συνέχεια, με τη χρήση τριφθοροξικού και υδροχλωρικού οξέος πραγματοποιήθηκε η αναγωγή της διακετάμιδο πορφυρίνης (**2**) με προϊόν τη διάμινο πορφυρίνη H₂P-(NH₂)₂ (**3**). Στο τελευταίο στάδιο της συνθετικής πορείας δημιουργήθηκε αμιδικός δεσμός (Σχήμα 3.5) μεταξύ της διάμινο πορφυρίνης (**3**) και του καρβοξυ-πυρενίου υπό την παρουσία άνυδρου

τετραϋδροφουρανίου (dry THF), τριαιθυλαμίνης και oxalyl chloride οδηγώντας στον επιτυχή σχηματισμό του τελικού προϊόντος: **DMP-(pyrene)₂ (4)**.⁸



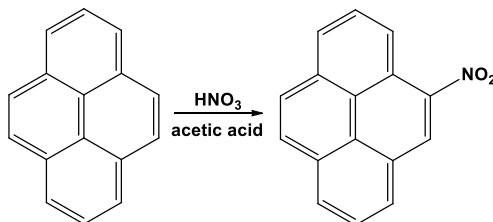
Σχήμα 3.5 Μηχανισμός δημιουργίας αμιδικού δεσμού μεταξύ ενός καρβοξυλικού οξέος και μιας αμίνης παρουσία Et_3N και oxalyl chloride.

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

1. Frank Wurthner, Vladimir Stepanenko, Zhijian Chen, Chantu R. Saha-Moller, Nikolaus Kocher, and Dietmar Stalke. Preparation and Characterization of Regioisomerically Pure 1,7-Disubstituted Perylene Bisimide Dyes. *J. Org. Chem.*, 2004, 69 (23), pp 7933–7939.
2. Harry Adams, Ramadan A. Bawa, Keith G. McMillan and Simon Jones. Asymmetric control in Diels–Alder cycloadditions of chiral 9-aminoanthracenes by relay of stereochemical information. *Tetrahedron: Asymmetry* 18 (2007) 1003–1012 nitroanthracene
3. http://commonorganicchemistry.com/Rxn_Pages/Nitration/Nitration_AcOH_Mech.htm
4. John A. Mikroyannidis, Minas M. Stylianakis, M.S. Roy, P. Suresh, G.D. Sharma. Synthesis, photophysics of two new perylene bisimides and their photovoltaic performances in quasi solid state dye sensitized solar cells. *Journal of Power Sources* 194 (2009) 1171–1179.
5. Elena Diez-Cecilia, Brendan Kelly, Isabel Rozas. One-step double reduction of aryl nitro and carbonyl groups using hydrazine. *Tetrahedron Letters* 52 (2011) 6702–6704
6. Sermet Koyuncu, Mahmut Kus, Serafettin Demic, Ismet Kaya, Eyup Ozdemir, Siddik Icli. Electrochemical and Optical Properties of Novel Donor-Acceptor Thiophene-Perylene-Thiophene Polymers. *Journal of Polymer Science Part: A Polymer Chemistry*, 46(6), 1974–1989.
7. Leggio, E. L. Belsito, G. De Luca, M. L. Di Gioia, V. Leotta, E. Romio, C. Siciliano and A. Liguori. One-pot synthesis of amides from carboxylic acids activated using thionyl chloride. *RSC Adv.*, 2016, 6, 34468–34475.
8. Jeongjin Lee, Younghun Kim, Sung Koo Kang, Inhee Choi and Jongheop Yi. Synthesis of trans-substituted porphyrin building blocks containing two S-trityl or thiol groups. *Korean J. Chem. Eng.*, 23(3), 512-515 (2006).

Κεφάλαιο 4^ο Πειραματικό μέρος

4.1 Σύνθεση του 2,4-nitropyrene

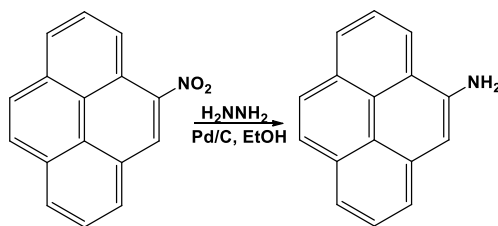


Σε σφαιρική των 100 mL προστέθηκε 1 g πυρενίου (4.94 mmol) και 30 mL glacial οξικού οξέος. Το διάλυμα θερμάνθηκε στους 60 °C και αναδεύθηκε για 10 λεπτά ώστε να διαλυθεί πλήρως το πυρένιο. Παράλληλα σε χοάνη εκχύλισης των 50 mL αναμίχθηκαν 0.31 mL HNO₃ 63% (4.94 mmol) και 5 mL οξικού οξέος. Αφού το πυρένιο διαλύθηκε πλήρως προστέθηκε στάγδην η ποσότητα του νιτρικού και οξικού οξέος υπό συνεχή και έντονη ανάδευση. Έλαβε χώρα μια έντονα εξώθερμη αντίδραση σχηματίζοντας ένα κίτρινο ίζημα. Η ανάδευση συνεχίστηκε για ακόμα 4 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στο ίζημα πραγματοποιήθηκε διήθηση και ακολούθησαν εκπλύσεις με παγωμένο νερό έως ότου το pH έγινε ουδέτερο και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού στους 40 °C για 12 ώρες ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Για την απομόνωση του προϊόντος πραγματοποιήθηκε χρωματογραφία στήλης με υλικό πλήρωσης SiO₂ και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/εξάνιο 1:1. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος ήταν 0.73 g και η απόδοση της αντίδρασης 63%.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.89 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 8.67 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.31 (m, 3H), 8.24 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 8.12 (m, 3H) ppm.

Maldi-TOF υπολογισμένο για C₁₆H₉NO₂ 247.06 βρέθηκε 247.08

4.2 Σύνθεση του 2,4-aminopyrene (1^η μέθοδος)



Σε σφαιρική των 100 mL προστέθηκαν 0.29 g (1.17 mmol) 2,4-nitropyrene και 20 mL αιθανόλης. Τοποθετήθηκε ψυκτήρας και η σφαιρική βυθίστηκε σε ελαιόλουτρο θερμοκρασίας 78 °C όπου και αφέθηκε να αναδεύει για 10 λεπτά ώστε να διαλυθεί το 2,4-nitropyrene. Στη συνέχεια προστέθηκε ποσότητα 0.2 gr καταλύτη 10% Pd/C και αφέθηκε για ανάδευση περαιτέρω 10 λεπτά. Σε συνθήκες αναρροής προστέθηκαν στάγδην 3 mL μονοϋδρικής υδραζίνης ($N_2H_4 \cdot H_2O$) ως αναγωγικό μέσο και το διάλυμα αφέθηκε σε αυτές τις συνθήκες για 12 ώρες. Μετά το πέρας της αναγωγής απομακρύνθηκε ο καταλύτης με τη χρήση Celite, το διήθημα απεστάχθηκε έως ότου έφυγε η μεγαλύτερη ποσότητα αιθανόλης και τοποθετήθηκε σε ψυγείο για 30 λεπτά. Συνεχίζοντας, ποσότητα απιονισμένου νερού (20 mL) προστέθηκε στο διήθημα με αποτέλεσμα την κατακρήμνιση πράσινου ιζήματος, στο οποίο πραγματοποιήθηκε διήθηση. Τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού θερμοκρασίας 40 °C για 6 ώρες ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Τέλος για την απομόνωση του προϊόντος πραγματοποιήθηκε χρωματογραφία στήλης με υλικό πλήρωσης SiO_2 και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/εξάνιο 6:4. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος ήταν 0.12 g και η απόδοση της αντίδρασης 48%.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.07 (d, J = 1 Hz, 2H), 8.06 (d, J = 1 Hz, 2H), 7.95 (m, 3H), 7.82 (d, J = 9 Hz, 1H), 3.68 (d, J = 8 Hz, 1H) ppm.

Maldi-TOF υπολογισμένο για $C_{16}H_{11}N$ 217.09 βρέθηκε 217.16

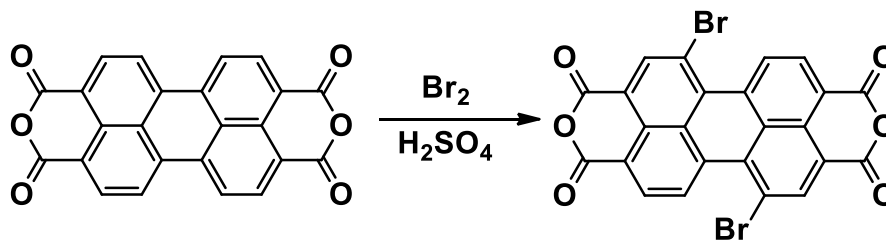
Σύνθεση του 2,4-aminopyrene (2^η μέθοδος)

Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL τοποθετήθηκαν 31 mg (0.125 mmol) 2,4-nitropyrene, 0.022 g (0.22 mmol) 10% Pd σε ενεργό άνθρακα, 30 mL άνυδρου THF και 70 μ l (0.50 mmol) τριαιθυλαμίνης Et₃N. Το διάλυμα απαερώθηκε και προστέθηκε αέριο H₂. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 3 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε διήθηση του μείγματος της αντίδρασης σε Celite. Το προϊόν απομονώθηκε με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO₂ και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/εξάνιο 1:1. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος ήταν 20 mg και η απόδοση της αντίδρασης 72%.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.07 (d, J = 1 Hz, 2H), 8.06 (d, J = 1 Hz, 2H), 7.95 (m, 3H), 7.82 (d, J = 9 Hz, 1H), 3.68 (d, J = 8 Hz, 1H) ppm.

Maldi-TOF υπολογισμένο για C₁₆H₁₁N 217.09 βρέθηκε 217.16

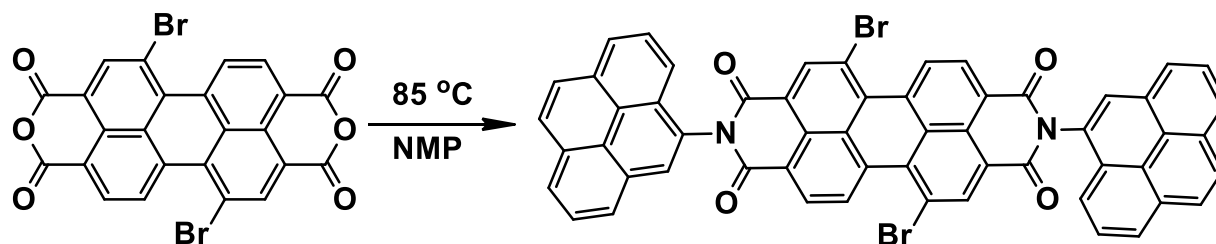
4.3 Σύνθεση του 1,7-Dibromo-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (ένωση 1).



Σε δίλαιο σφαιρική φιάλη των 100 mL προστέθηκαν 21 mL πυκνού θειικού οξέος 90% και 1.5 gr (3.81 mmol) 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic dianhydride. Η φιάλη βυθίστηκε σε ελαιόλουτρο θερμοκρασίας 55 °C και αφέθηκε υπό ανάδευση για 24 ώρες. Στη συνέχεια προστέθηκαν 36 mg (0.14 mmol) στοιχειακού I₂ και αφέθηκε υπό ανάδευση για άλλες 5 ώρες στην ίδια θερμοκρασία. Εν συνεχεία σε χοάνη των 50 mL εισήχθησαν 0.42 mL βρωμίου (Br₂) (8.4 mmol) και για διάστημα 30 λεπτών γινόταν προσθήκη στάγδην στη σφαιρική. Μετά το πέρας της προσθήκης βρωμίου η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 85 °C και συνεχίστηκε η ανάδευση για περαιτέρω 24 ώρες. Αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου η περίσσεια βρωμίου απομακρύνθηκε με συνεχή ροή αζώτου στη σφαιρική για 1 λεπτό. Με πιπέτα Pasteur προστέθηκε στάγδην ποσότητα 10 mL παγωμένου απιονισμένου νερού καθώς έλαβε χώρα μια έντονα εξώθερμη εξουδετέρωση. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν φυγοκεντρήσεις στο διήθημα με την προσθήκη απιονισμένου νερού έως ότου το pH έγινε ουδέτερο. Έπειτα από τον έλεγχο του pH το στερεό τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού για 24 ώρες και σε θερμοκρασία 120 °C. Το επιθυμητό προϊόν δεν ήταν δυνατόν να απομονωθεί και να απαλλαγθεί από τυχόν παραπροϊόντα ή από τα ισομερή του με τη χρήση χρωματογραφίας στήλης καθώς δεν διαλύεται σε οργανικούς διαλύτες όπως εξάνιο, μεθανόλη, διχλωρομεθάνιο. Ωστόσο η ταυτοποίηση του έγινε με τη χρήση φασματοσκοπίας μάζας.

Maldi-TOF υπολογισμένο για C₂₄H₆Br₂O₆ 549.85 βρέθηκε 547.14

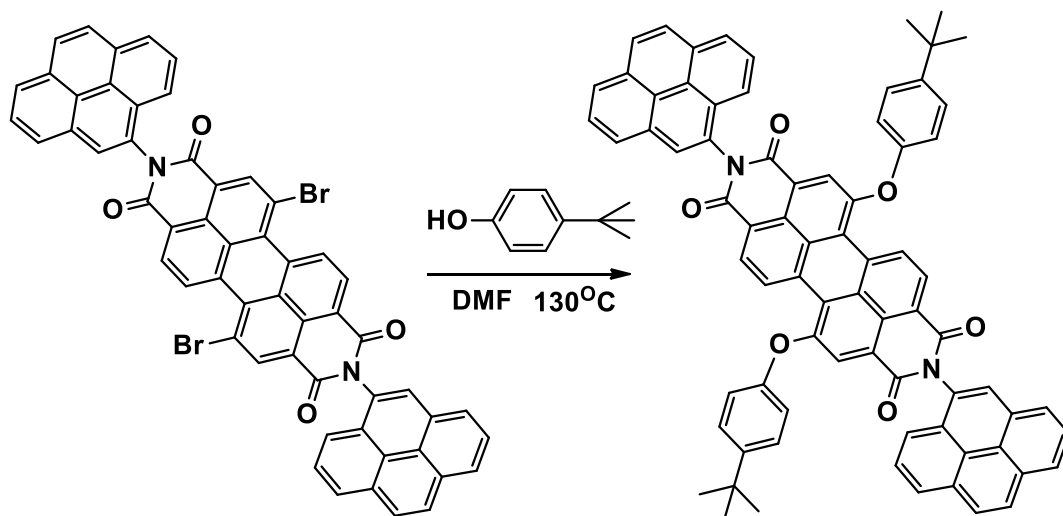
4.4 Σύνθεση του 1,7 Dibromo-6,11 dipyrrene 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (ένωση 2) .



Ποσότητα 85 mg (0.15 mmol) της ένωσης 1 που παράχθηκε από την παραπάνω πειραματική πορεία (4.1) τοποθετήθηκε σε φιάλη Schlenk. Ταυτόχρονα προστέθηκαν 100 mg (0.46 mmol) 2,4-aminopyrene. Στη συνέχεια, υπό ατμόσφαιρα αργού Ar προστέθηκαν 2 mL NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone) μαζί με 41 μL (0.75 mmol) glacial οξικού οξέος. Το διάλυμα θερμάνθηκε στους 85 °C για 24 ώρες. Αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου πραγματοποιήθηκε διήθηση και το ίζημα εκπλύθηκε με 10 mL μεθανόλης, στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού για 6 ώρες σε θερμοκρασία 40 °C. Το προϊόν απομονώθηκε με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO_2 και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/εξάνιο 9:1. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος ήταν 21 mg (0.023 mmol) και η απόδοση της αντίδρασης 15.5% .

Maldi-TOF υπολογισμένο για $\text{C}_{56}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$ 948.01 βρέθηκε 947.96

4.5 Σύνθεση του 1,7-(4-tert-Butylphenoxy)-6,11 dipyrene 3,4,9,10- perylene tetracarboxylic dianhydride (ένωση 3).

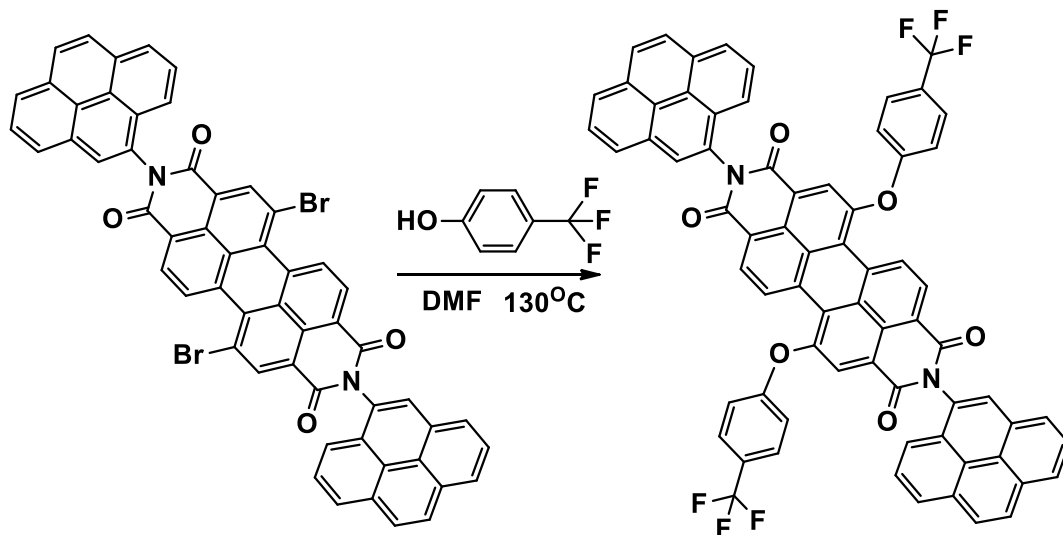


Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL εισήχθησαν 33 mg της ένωσης **2** (0.035 mmol), 14.5 mg ενεργοποιημένου ανθρακικού καλίου K_2CO_3 (0.105 mmol) καθώς και 20 mg της 4-tert-Butylphenol (0.13 mmol). Στη συνέχεια υπό συνεχή ροή αργού Ag προστέθηκαν 2 mL άνυδρου DMF. Η σφαιρική βυθίστηκε σε ελαιόλουτρο θερμοκρασίας 130 °C και ακολούθησε ανάδευση για 24 ώρες. Αφότου το διάλυμα ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, έγινε απόσταξη του διαλύτη, ενώ το ίζημα επαναδιαλύθηκε σε νερό και πραγματοποιήθηκε διήθηση. Το στερεό τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού θερμοκρασίας 40 °C για 6 ώρες. Το προϊόν απομονώθηκε με χρωματογραφία στήλης (2 φορές), με υλικό πλήρωσης SiO_2 και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/εξάνιο 6:4. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος ήταν 9 mg και η απόδοση της αντίδρασης είναι 23.7%

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.74 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.84 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.41 (s, 2H), 8.37 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.31 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.26 (m, 2H), 8.16 (m, 6H), 8.05 (m, 1H), 7.92 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.89 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 7.83 (d, 9.2 Hz, 1H), 7.47 (m, 1H), 7.17 (m, 1H), 7.04(s, 1H), 1.55 (s, 4H), 1.55 (s, 4H), 1.31 (s, 20H) ppm.

Maldi-TOF υπολογισμένο για $C_{76}H_{50}N_2O_6$ 1086.37 βρέθηκε 1086.10.

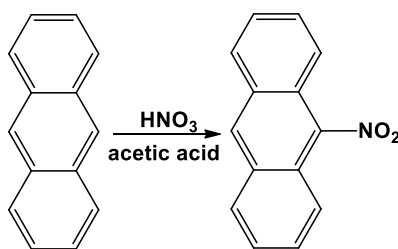
4.6 Σύνθεση του 1,7-(4-(Trifluoromethyl)phenoxy)-6,11 dipyrrene 3,4,9,10- perylene tetracarboxylic dianhydride.



Σε σφαιρική των 50 mL προστέθηκαν 33 mg της ένωσης **2** (0.035 mmol), 14.5 mg ενεργοποιημένου ανθρακικού καλίου K_2CO_3 (0.105 mmol) καθώς και 20 mg της 4-(Trifluoromethyl)phenol (0.12 mmol). Στη συνέχεια υπό ατμόσφαιρα αργού Ar προστέθηκαν 2 mL άνυδρου DMF. Η σφαιρική βυθίστηκε σε ελαιόλουτρο θερμοκρασίας 130 °C και ακολούθησε ανάδευση για 18 ώρες. Αφότου το διάλυμα ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, έγινε απόσταξη του διαλύτη, ενώ το ίζημα επαναδιαλύθηκε σε νερό και διηθήθηκε. Το στερεό τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού θερμοκρασίας 40 °C για 6 ώρες. Το προϊόν απομονώθηκε με χρωματογραφία στήλης (2 φορές), με υλικό πλήρωσης SiO_2 και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/εξάνιο 6:4. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος ήταν 12 mg και η απόδοση της αντίδρασης 30%.

Maldi-TOF υπολογισμένο για $C_{70}H_{32}F_6N_2O_6$ 1110.22 βρέθηκε 1110.04.

4.7 Σύνθεση του 9-nitroanthracene

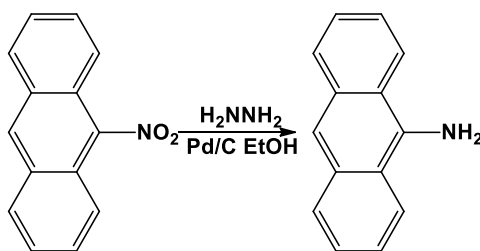


Σε σφαιρική των 100 mL προστέθηκε 1 g ανθρακενίου (5.6 mmol) και 30 mL glacial οξικού οξέος. Το διάλυμα θερμάνθηκε στους 60 °C και αναδεύθηκε για 10 λεπτά ώστε να διαλυθεί πλήρως το πυρένιο. Παράλληλα σε χοάνη εκχύλισης των 50 mL αναμείχθηκαν 0.35 mL HNO₃ 63% (5.6 mmol) και 5 mL οξικού οξέος. Αφότου το διάλυμα ανθρακενίου διαλύθηκε προστέθηκε στάγδην η ποσότητα του νιτρικού και οξικού οξέος υπό συνεχή και έντονη ανάδευση. Έλαβε χώρα μια έντονα εξώθερμη αντίδραση σχηματίζοντας ένα κίτρινο ίζημα. Η ανάδευση συνεχίστηκε για 4 ώρες ακόμα σε θερμοκρασία δωματίου. Το ίζημα διηθήθηκε και εκπλύθηκε με παγωμένο νερό έως ότου το pH έγινε ουδέτερο και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού στους 40 °C για 12 ώρες για την πλήρη ξήρανσή του. Για την απομόνωση του προϊόντος πραγματοποιήθηκε χρωματογραφία στήλης με υλικό πλήρωσης SiO₂ και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/εξάνιο 1:1. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος ήταν 0.71 g και η απόδοση της αντίδρασης 55%.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.61 (s, 1H), 8.06(d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.95 (m, 2H), 7.65 (m, 2H), 7.56 (m, 2H) ppm.

Maldi-TOF υπολογισμένο για C₁₄H₉NO₂ 223.06 βρέθηκε 223.12

4.8 Σύνθεση του 9-aminoanthracene (1^η μέθοδος)



Σε σφαιρική των 100 mL προστέθηκαν 0.29 gr (1.3 mmol) του 9-nitroanthracene και 20 mL αιθανόλης. Τοποθετήθηκε ψυκτήρας και η σφαιρική βυθίστηκε σε ελαιόλουτρο θερμοκρασίας 78 °C όπου και αφέθηκε να αναδεύει για 10 λεπτά ώστε να διαλυθεί το 9-nitroanthracene. Στη συνέχεια προστέθηκε ποσότητα 0.2 gr 10% Pd σε ενεργό άνθρακα (1.87 mmol) και αφέθηκε για περαιτέρω ανάδευση 10 λεπτών. Σε συνθήκες αναρροής προστέθηκαν στάγδην 3 mL μονοϋδρικής υδραζίνης ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ως αναγωγικό μέσο και το διάλυμα αφέθηκε σε αυτές τις συνθήκες για 12 ώρες. Με το πέρας της αναγωγής απομακρύνθηκε ο καταλύτης με τη χρήση Celite, το διήθημα αποστάχθηκε έως ότου έφυγε η μεγαλύτερη ποσότητα αιθανόλης και τοποθετήθηκε σε ψυγείο για 30 λεπτά. Συνεχίζοντας, ποσότητα απιονισμένου νερού 20 mL προστέθηκε στο διήθημα με αποτέλεσμα την κατακρήμνιση πράσινου ιζήματος, στο οποίο και πραγματοποιήθηκε διήθηση. Τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού θερμοκρασίας 40 °C για 6 ώρες ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Τέλος για την απομόνωση του προϊόντος πραγματοποιήθηκε χρωματογραφία στήλης με υλικό πλήρωσης SiO_2 και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/εξάνιο 6:4. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος ήταν 0.13 gr και η απόδοση της αντίδρασης 51%.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.32 (m, 2H), 7.94 (m, 3H), 7.80 (m, 2H), 7.39 (m, 2H), 4.87 (s, 2H) ppm.

Maldi-TOF υπολογισμένο για $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$ 193.09 βρέθηκε 193.18

Σύνθεση του 9-aminoanthracene (2^η μέθοδος)

Σε δίκλιμη σφαιρική των 100 mL προστέθηκαν 300 mg (1.34 mmol) του 9-nitroanthracene, 6 mL glacial οξικού οξέος και θερμάνθηκε στους 70 °C για 90 λεπτά. Αφότου το διάλυμα έγινε διαυγές 1.28 gr (6.7 mmol) SnCl₂ διαλυμένα σε 5 πικνού HCl προστέθηκαν στάγδην από χοάνη εκχύλισης. Το έντονα κίτρινο χρωματισμένο διάλυμα που προέκυψε συνεχίστηκε να αναδεύεται για 30 λεπτά σε θερμοκρασία 80 °C. Στη συνέχεια και αφότου ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου πραγματοποιήθηκε διήθηση και το ίζημα τοποθετήθηκε στην ίδια σφαιρική με 20 mL 5% NaOH και αναδεύθηκε για 15 λεπτά. Ακολούθησε δεύτερη διήθηση και το ίζημα εκπλύθηκε με άφθονο απιονισμένο νερό έως ότου το pH έγινε ουδέτερο. Τέλος το κίτρινο στερεό που συλλέχθηκε τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού για 6 ώρες και θερμοκρασία 50 °C για πλήρη ξήρανση. Το προϊόν απομονώθηκε με χρωματογραφία στήλης (SiO₂) και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/εξάνιο 6:4. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος ήταν 181 mg και η απόδοση της αντίδρασης 70%.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.32 (m, 2H), 7.94 (m, 3H), 7.80 (m, 2H), 7.39 (m, 2H), 4.87 (s, 2H) ppm.

Maldi-TOF υπολογισμένο για C₁₄H₁₁N 193.09 βρέθηκε 193.18

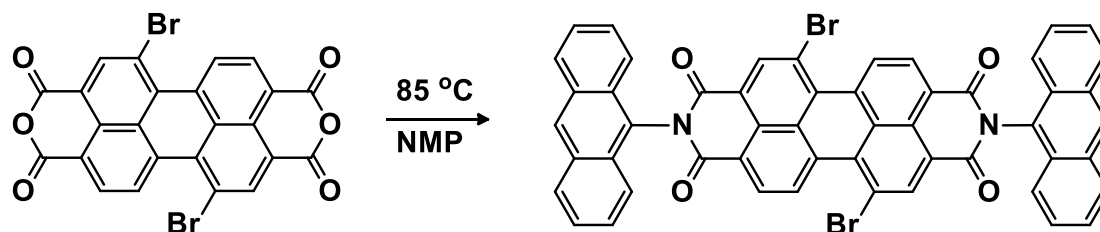
Σύνθεση του 9-aminoanthracene (3^η μέθοδος)

Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL τοποθετήθηκαν 28 mg (0.125 mmol) του 9-nitroanthracene, 0.022 g (0.22 mmol) 10% Pd σε ενεργό άνθρακα, 30 mL άνυδρου THF και 70 μ l (0.50 mmol) τριαιθυλαμίνης Et₃N. Το διάλυμα απαερώθηκε και προστέθηκε αέριο H₂. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 3 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε διήθηση του μείγματος της αντίδρασης σε Celite. Το προϊόν απομονώθηκε με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO₂ και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/εξάνιο 1:1. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος ήταν 3.6 mg και η απόδοση της αντίδρασης 15%.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.32(m, 2H), 7.94(m, 3H), 7.80(m, 2H), 7.39(m, 2H), 4.87(s, 2H) ppm.

Maldi-TOF υπολογισμένο για C₁₆H₁₁N 193.09 βρέθηκε 193.18

4.9 Προσπάθεια σύνθεσης του 1,7 Dibromo-6,11 dianthracene 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride (ένωση 4) (1^η μέθοδος)



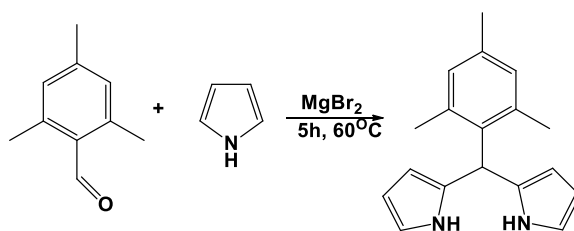
Ποσότητα 85 mg (0.15 mmol) της ένωσης 1 τοποθετήθηκε σε φιάλη Schlenk. Στη συνέχεια προστέθηκαν 87 mg (0.45 mmol) 9-aminoanthracene και υπό ατμόσφαιρα Ar εισήχθησαν 2 mL διαλύτη NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone) μαζί με 41 μL (0.75 mmol) glacial οξικού οξέος. Το διάλυμα θερμάνθηκε στους 85 $^{\circ}\text{C}$ για 24 ώρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης και αφού το διάλυμα ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου πραγματοποιήθηκε διήθηση και το ίζημα ξεπλύθηκε 3 φορές με 10 mL μεθανόλης. Τέλος τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού για 6 ώρες σε θερμοκρασία 40 $^{\circ}\text{C}$. Με φασματοσκοπία μάζας παρατηρήθηκε πως το επιθυμητό προϊόν δεν είχε σχηματιστεί υποδεικνύοντας πως η ένωση 9-aminoanthracene συμπεριφέρεται με διαφορετικό τρόπο από το 2,4 aminopyrene.

Προσπάθεια σύνθεσης του 1,7 Dibromo-6,11 dianthracene 3,4,9,10 perylenetetracarboxylic dianhydride (ένωση 4) 2^η μέθοδος.

Ποσότητα 100 mg (0.19 mmol) της ένωσης 1 τοποθετήθηκαν σε σφαιρική φιάλη των 50 mL. Στη συνέχεια προστέθηκαν 73.34 mg (0.38 mmol) 9-aminoanthracene, 31.11 mg (0.17 mmol) Zinc Acetate ($ZnC_4H_6O_4$) και 373 mg (5.49 mmol) imidazole ($C_3H_4N_2$). Το διάλυμα υπόκειται σε συνθήκες αναρροής και αναδεύεται για 12 ώρες σε θερμοκρασία 100 °C και στη συνέχεια για άλλες 12 ώρες σε θερμοκρασία 160 °C. Αφού το διάλυμα ήρθε σε θερμοκρασία 80 °C προστέθηκαν σε αυτό 20 mL HCl 1N. Πραγματοποιήθηκε διήθηση και ακολούθησαν εκπλύσεις με μεθανόλη και χλωροφόρμιο. Στο διήθημα πραγματοποιούνται εκχυλίσσεις με απιονισμένο νερό (3 x 50 mL) και η οργανική φάση συλλέγεται και σε αυτήν προστίθεται μικρή ποσότητα θεικού νατρίου για την απομάκρυνση τυχόν υγρασίας. Στη συνέχεια διηθείται για την απομάκρυνση του ξηραντικού και αποστάζεται. Με φασματοσκοπία μάζας παρατηρείται πως το επιθυμητό προϊόν δεν έχει σχηματιστεί.

Maldi-TOF υπολογισμένο για $C_{52}H_{24}Br_2N_2O_4$ 900.01 βρέθηκε 1001.22.

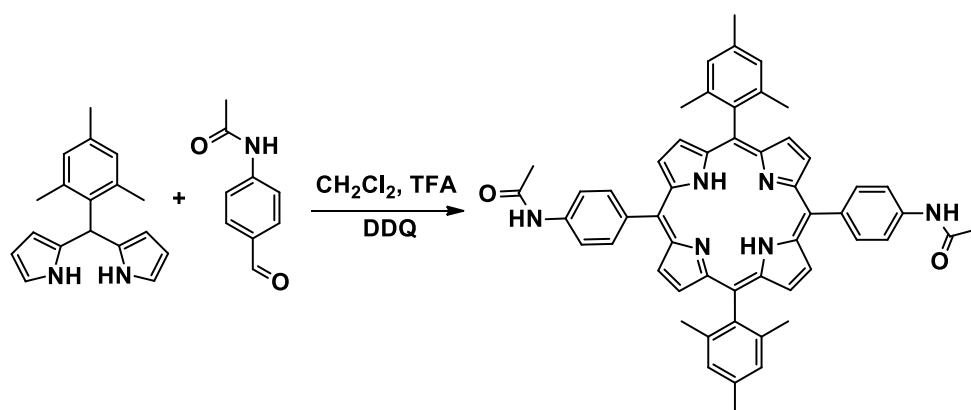
4.10 Σύνθεση του 5-Mesityldipyrromethane.



Αρχικά σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη προσαρμόστηκε ένα επίθεμα με μια πιπέτα. Ανοίξαμε τη ροή αζώτου και αφήσαμε για λίγα λεπτά. Στη συνέχεια προσθέσαμε τα 175 mL (2.5 mol) του πυρρολίου και αφήσαμε για απαέρωση. Εισαγάγαμε 3.7 mL mesitaldehyde (25 mmol) και 2.3 g $MgBr_2$. Αφαιρέσαμε την πιπέτα και κλείσαμε τα δύο πώματα της σφαιρικής και η αντίδραση παρέμεινε σε θερμοκρασία δωματίου για 1.5 ώρες σε ατμόσφαιρα N_2 υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια και αφότου το διάλυμα ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου προσθέσαμε 9 g NaOH και ακολούθησε ανάδευση για επιπλέον μια ώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Πραγματοποιήθηκε διήθηση σε μεγάλο χωνί Buchner με διηθητικό χαρτί για την απομάκρυνση του ιζήματος από την υγρή φάση. Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε σφαιρική και τοποθετήθηκε στην κατάψυξη για 2 ώρες. Ακολούθως πραγματοποιήθηκε απόσταξη υπό κενό με συλλέκτη για πυρρόλιο και παγίδα. Για τη σωστή ψύξη της πειραματικής διάταξης έγινε χρήση υγρού αζώτου με τη θέρμανση να μη ξεπέρασε τους 60 °C. Μετά το πέρας της απόσταξης το ίζημα φιλτραρίστηκε με διαλύτη ethyl acetate/hexane 1:4 και υλικό πλήρωσης SiO_2 . Το κίτρινο διάλυμα που προέκυψε αποστάχθηκε μέχρι ξηρού και σε αυτό προστέθηκαν 60 mL διαλύματος αιθανόλης/νερού 4:1 και ακολούθησε δίλεπτη θέρμανση στους 100 °C. Τέλος αναδεύθηκε για μια ώρα σε θερμοκρασία δωματίου, πραγματοποιήθηκε διήθηση και εκπλύσεις με διάλυμα αιθανόλης/νερού 4:1. Το ίζημα που συλλέχθηκε είχε βάρος 1.94 g και η απόδοση της αντίδρασης ήταν 40%.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.94 (sb, 2H), 6.87 (s, 2H), 6.67 (m, 2H), 6.18 (dd, J_1 = 6.0 Hz, J_2 = 2.7 Hz, 2H), 6.01 (m, 2H), 5.93 (s, 1H), 2.28 (s, 3H), 2.06 (s, 6H) ppm.

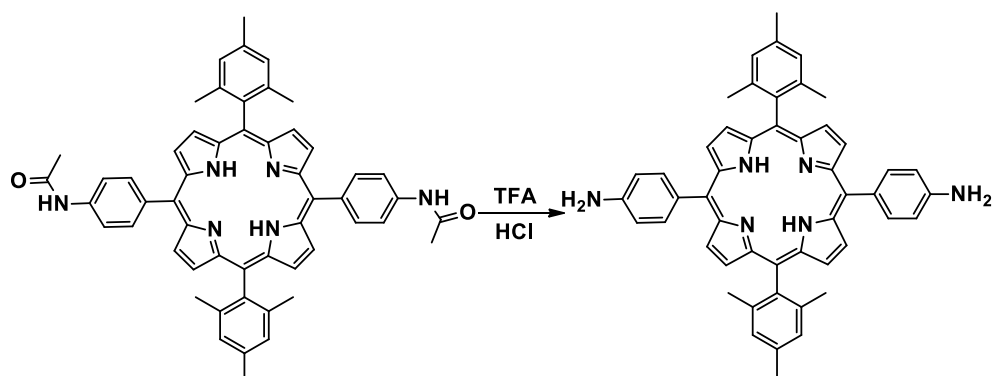
4.11 Σύνθεση της Diacetamino-DMP.



Σε σφαιρική φιάλη των 500 mL εφαρμόσαμε το κατάλληλο επίθεμα με την πιπέτα για ροή αερίου αζώτου και πραγματοποιήσαμε απαέρωση για 20 λεπτά στα 276 mL διχλωρομεθάνιο που είχαμε προσθέσει. Έπειτα εισαγάγαμε 0.431 g (2.65 mmol) 4-acetamino-benzaldehyde και 0.7 g (2.65 mmol) από το 5-mesityl-dipyrrromethane και πραγματοποιήσαμε απαέρωση για επιπλέον 5 λεπτά. Τέλος προσθέσαμε το TFA (0.38 mL, 4.9 mmol) και αφήσαμε για 24 ώρες υπό ανάδευση και αέριο άζωτο. Μετά το πέρας των 24 ωρών προσθέσαμε 0.9 g 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (3.9 mmol) και αφήσαμε σε θερμοκρασία δωματίου για επιπλέον 1.5 ώρες. Μόλις συμπληρώθηκε ο χρόνος αυτός πραγματοποιήσαμε reflux για 30 λεπτά. Τέλος προσθέσαμε λίγες σταγόνες Et₃N και αποστάξαμε μέχρι ξηρού. Για τον καθαρισμό της ένωσης πραγματοποιήθηκε dry κολώνα χρωματογραφίας με υλικό πλήρωσης SiO₂ και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/μεθανόλη 99:1. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος ήταν 0.163 g και η απόδοση της αντίδρασης 11%.

Maldi-TOF υπολογισμένο για C₅₄H₄₈N₆O₂ 812.38 βρέθηκε 813.17

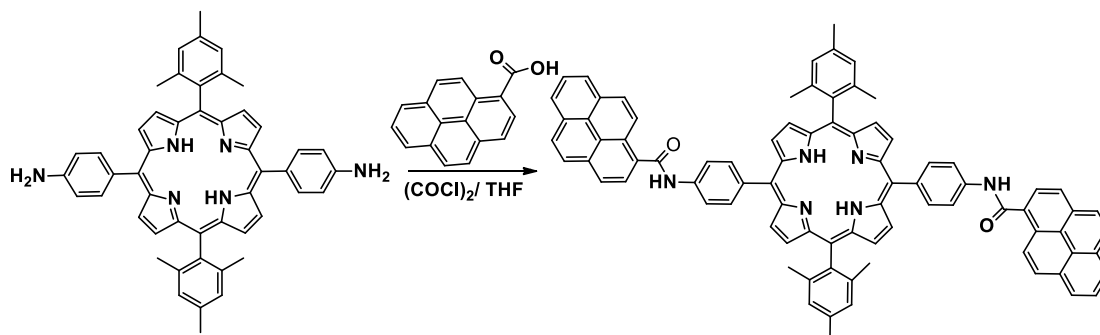
4.12 Σύνθεση της Diamino-DMP



Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προσθέσαμε 163 mg (0.2 mmol) από την **diacetamino-DMP** που συνθέσαμε στο προηγούμενο στάδιο και 14 mL τριφθοροξικό οξύ και 15 mL υδροχλωρικού οξέος. Εφαρμόσαμε ψυκτήρα και αφήσαμε για ανάδευση στους 80 °C για 21 ώρες. Στη συνέχεια πραγματοποιήσαμε εκχυλίσεις με νερό/διχλωρομεθάνιο και έπειτα NaHCO_3 /διχλωρομεθάνιο. Για τον καθαρισμό της ένωσης πραγματοποιήσαμε χρωματογραφία στήλης με υλικό πλήρωσης SiO_2 και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/μεθανόλη 99:1. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος ήταν 109 mg και η απόδοση της αντίδρασης 75%.

Maldi-TOF υπολογισμένο για $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_6$ 728.36 βρέθηκε 728.90

4.13 Αμιδικός δεσμός της $DMP(NH_2)_2$ με pyrene-1-carboxylic acid.



Σε ένα Schlenk και σε συνθήκες αναρροής διαλύθηκαν 40 mg (0.16 mmol) pyrene-1-carboxylic acid σε 2 mL άνυδρου διχλωρομεθανίου και προστέθηκαν 27 μ L oxalyl chloride (0.329 mmol), αφήνοντας την αντίδραση για μια ώρα στους 40 $^{\circ}$ C. Έπειτα αποστάχθηκαν οι διαλύτες και το προϊόν αφέθηκε υπό κενό για επιπλέον μια ώρα. Συνεχίζοντας εισήχθησαν 30 mg από την **diamino-DMP** (0.041 mmol), 3.5 mL άνυδρου THF και 0.13 mL Et_3N με την αντίδραση να συνεχίζεται στους 70 $^{\circ}$ C για 24 ώρες. Αφότου ολοκληρώθηκε η αντίδραση αποστάχθηκαν οι διαλύτες και το προϊόν (**DMP-(pyrene)₂**) απομονώθηκε με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO_2 και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/μεθανόλη 9:1. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος (**DMP-(pyrene)₂**) ήταν 15 mg και η απόδοση της αντίδρασης 31%.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.90 (d, J = 3.5 Hz, 4H), 8.85 (d, J = 9.5 Hz, 2H), 8.74 (d, J = 4.5 Hz, 4H), 8.41 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.29 (m, 14H), 8.20 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.12 (m, 8H), 7.31 (s, 4H), 2.66 (s, 6H), 2.57 (s, 2H), 1.87 (s, 12H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 139.6, 138.6, 138.5, 138, 137.9, 135.3, 133.2, 131.3, 131, 130.9, 129.4, 129.2, 129, 127.9, 127.3, 126.7, 126.2, 126, 125.1, 124.8, 124.7, 124.6, 124.4, 118.9, 118.5, 118.3, 29.8, 21.8, 21.6 ppm.

Maldi-TOF υπολογισμένο για $C_{84}H_{60}N_6O_2$ 1184.48 βρέθηκε 1185.10

Κεφάλαιο 5^ο: Συζήτηση-Αποτελέσματα

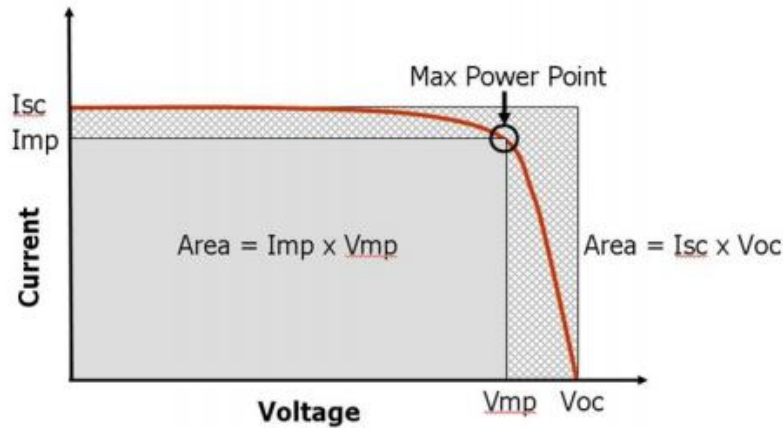
Σε κάθε διάταξη μετατροπής ενέργειας από μια μορφή σε άλλη, το μέγεθος που ενδιαφέρει και ουσιαστικά χαρακτηρίζει τη διάταξη είναι η απόδοσή της. Η ενεργειακή απόδοση μπορεί να υπολογιστεί με βάση την ηλιακή ακτινοβολία. Από τις μετρήσεις του ρεύματος και της τάσης μιας τέτοιας διάταξης είναι δυνατόν να εξαχθούν κάποια χαρακτηριστικά μεγέθη από τα οποία μπορεί να υπολογιστεί η ενεργειακή της απόδοση. Ο παράγοντας πλήρωσης (fill factor, FF) μπορεί να εξαρτάται από τη μορφή των I/V καμπύλων. Σε μια ιδανική σταθερή γεννήτρια ρεύματος η μέγιστη δύναμη που μπορεί να εξαχθεί είναι: το V_{oc} (τάση ανοιχτού κυκλώματος), το I_{sc} (ρεύμα βραχυκύκλωσης) και το $FF=1$.¹

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1, η τομή της καμπύλης με τον άξονα του ρεύματος, είναι το ρεύμα βραχυκύκλωσης της διάταξης I_{sc} (short circuit current). Το I_{sc} είναι το μέγιστο ρεύμα της φωτοβολταϊκής διάταξης εάν το εξωτερικό κύκλωμα έχει μηδενική αντίσταση. Είναι προφανές ότι έχουμε τη μέγιστη παραγωγή ισχύος όταν το γινόμενο τάσης ρεύματος ($I \times V$) είναι μέγιστο. Ο λόγος του γινομένου ($I \times V$)_{max} προς το γινόμενο ($I_{sc} \times V_{oc}$) ονομάζεται παράγοντας πλήρωσης (fill factor-FF) και δίνεται από τη σχέση:

$$FF = (I \times V)_{max} / I_{sc} \times V_{oc}$$

Ο FF δίνει ένα μέτρο κατά πόσο αποκλίνει η γραφική παράσταση ρεύματος-τάσης από την ιδανική περίπτωση, ενώ όσο μεγαλύτερος είναι τόσο αποδοτικότερη είναι η φωτοβολταϊκή διάταξη. Η ενεργειακή απόδοση μιας φωτοβολταϊκής διάταξης είναι ο λόγος της μέγιστης ισχύος P_{max} προς την ισχύ της εισερχόμενης ακτινοβολίας P_{inc} , και δίνεται από τη σχέση :

$$\eta = P_{max}/P_{inc} = I_{sc} \times V_{oc} \times FF / P_{inc}$$



Σχήμα 5.1 Καμπύλη τάσης-ρεύματος του ηλιακού στοιχείου που δείχνει τις παραμέτρους των διατάξεων.

Συνεχίζοντας, πλην των φωτοβολταϊκών επιδόσεων ενός κελιού σημαντικό ρόλο παίζει η πλήρης κατανόηση και μελέτη της κινητικής των φορτισμένων οντοτήτων που δημιουργούνται στα διαφορετικά στρώματα μιας κυψελίδας. Πιο συγκεκριμένα η φασματοσκοπία απορρόφησης ασταθούς ενδιαμέσου (Transient Absorption Spectroscopy) είναι ένα παράδειγμα μη γραμμικής φασματοσκοπίας που μετρά τις μεταβολές στην απορρόφηση και διαπερατότητα του δείγματος. Με τη χρήση της συγκεκριμένης φασματοσκοπικής μεθόδου δίνεται η δυνατότητα να μελετηθεί η απορρόφηση σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος μιας ένωσης σε συνάρτηση με το χρόνο, έπειτα από ακτινοβολία παλμού συγκεκριμένης έντασης. Σε ένα τυπικό πείραμα τόσο το φως για διέγερση (pump) όσο και το φως για τη μέτρηση της απορρόφησης (probe) παράγονται από ένα παλμικό laser. Η πρόσκρουση του παλμού από τον ανιχνευτή στο δείγμα καταγράφεται και αναλύεται σε μήκος κύματος/μονάδα χρόνου για να μελετηθεί η δυναμική και η κινητική της διεγερμένης κατάστασης. Το φάσμα απορρόφησης που προκύπτει ουσιαστικά είναι ένα φάσμα της διαφοράς του φάσματος απορρόφησης του διεγερμένου δείγματος με το φάσμα απορρόφησης του δείγματος στη θεμελιώδη του κατάσταση. $\Delta(\text{Απορρόφησης}) = \text{Απορρόφηση}(\text{after probe}) - \text{Απορρόφηση}(\text{after pump})$.

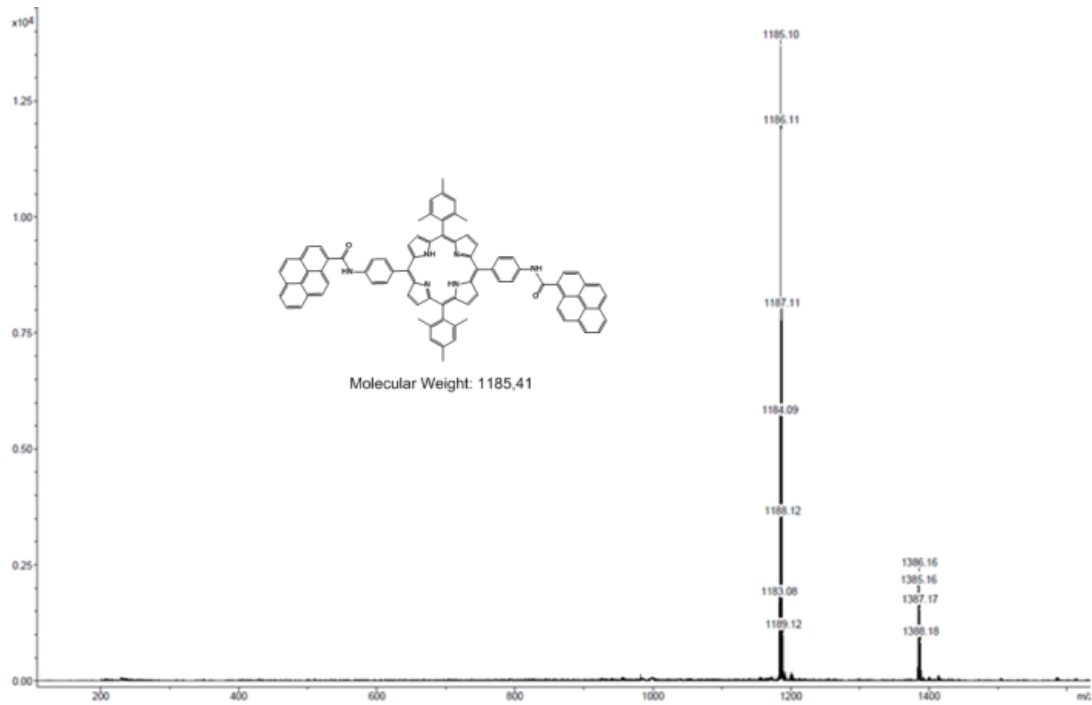
Με την απορρόφηση ενός φωτονίου κατάλληλης ενέργειας στο ενεργό στρώμα του περοβσκήτη, ένα ηλεκτρόνιο μεταπηδά σε υψηλότερο τροχιακό αφήνοντας πίσω του μια θετικά φορτισμένη οντότητα (οπή) δημιουργώντας ένα εξιτόνιο. Η κινητική του συνόλου αυτών των οντοτήτων είναι διαφορετική

ανάλογα με τη φύση και τη δομή του υλικού. Ακόμα, με την παραπάνω φασματοσκοπική μέθοδο μπορούν να καθοριστούν οι χρόνοι επανένωσης ηλεκτρονίων-οπών (charge recombination), η ταχύτητα με την οποία κινούνται τα ηλεκτρόνια από το δότη στο δέκτη (περοβσκίτης- ETL) καθώς και ο χρόνος παγίδευσης των φορτισμένων οντοτήτων στις άκρες των κρυστάλλων του περοβσκίτη (grain boundaries).

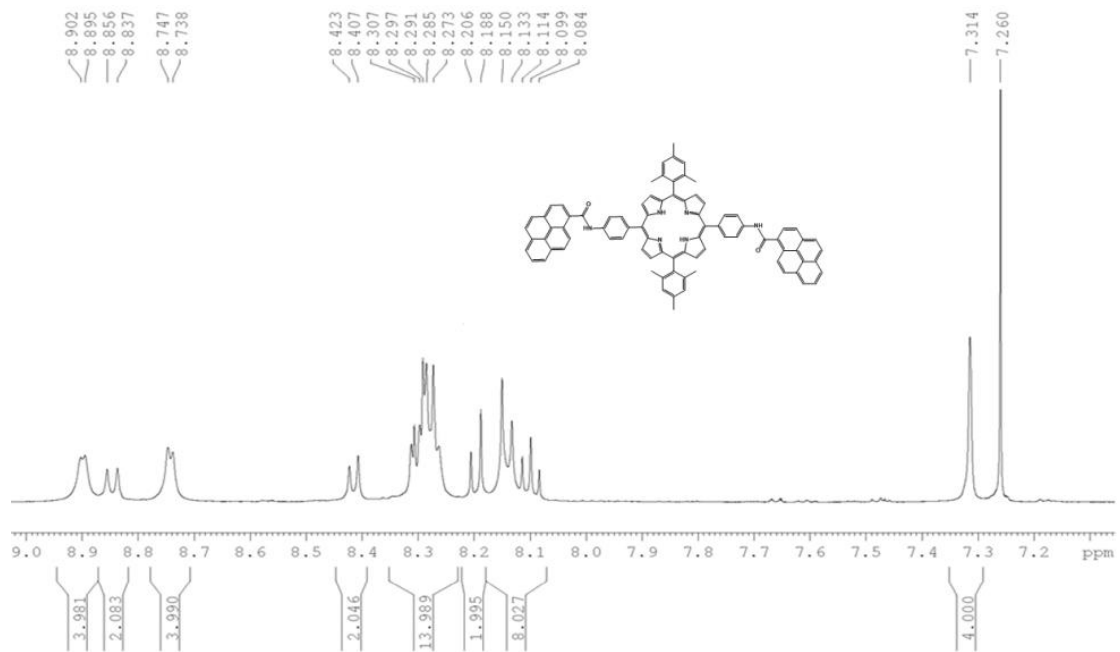
Πολλές πληροφορίες για τις οπτικές και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των χρωμοφόρων που συντέθηκαν σε αυτή την εργασία εξήχθησαν με τη χρήση των φασματοσκοπικών μεθόδων απορρόφησης και φθορισμού.. Ο φθορισμός αποτελεί την αποδιέγερση με εκπομπή φωτονίου από το ενεργειακό επίπεδο S_1 στο S_0 μιας ένωσης. Ένα φάσμα φθορισμού βρίσκεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (χαμηλότερη ενέργεια) από αυτό της απορρόφησης κάτι που οφείλεται στην απώλεια ενέργειας στην διεγερμένη κατάσταση λόγω της δονητικής αποδιέγερσης αλλά και από άλλες αλληλεπιδράσεις του διεγερμένου μορίου με το περιβάλλον του. Ακόμη με τη λήψη φάσματος φθορισμού σε ένα χρωμοφόρο μπορεί να καθοριστεί το ποσοστό των μορίων που επιστρέφουν στη θεμελιώδη κατάσταση S_0 με εκπομπή φωτονίων δίνοντας την κβαντική απόδοση φθορισμού του χρωμοφόρου ένα μέτρο δηλαδή της ικανότητάς του να φθορίζει. Συγχρόνως η απόσβεση στο φθορισμό ενός χρωμοφόρου μπορεί να δώσει πληροφορίες για πιθανή μεταφορά ενέργειας ή ηλεκτρονίου κατά μήκος του ίδιου ή και σε γειτονικό μόριο. Η διεργασία αυτή παρατηρείται σε φωτοχημικές αντιδράσεις και αποτελεί το κυρίαρχο φαινόμενο της φωτοσύνθεσης, καθώς και της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική στις φωτοβολταϊκές διατάξεις.

- **Φασματοσκοπικές μελέτες της DMP-(pyrene)₂.**

Η δυάδα πορφυρίνης-πυρενίου χαρακτηρίστηκε μέσω φασματομετρίας μάζας (MALDI-TOF) αλλά και φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR). Πραγματοποιήθηκαν φασματοσκοπικές μελέτες απορρόφησης και φθορισμού για τον προσδιορισμό των φωτοφυσικών ιδιοτήτων της. Τα φάσματα εκπομπής και απορρόφησης υπέδειξαν τα πρώτα αποτελέσματα μεταφοράς ηλεκτρονίων στη δυάδα, επιβεβαιώνοντας τη σχέση δότη-δέκτη που θέλαμε να επιτευχθεί στο μόριο.



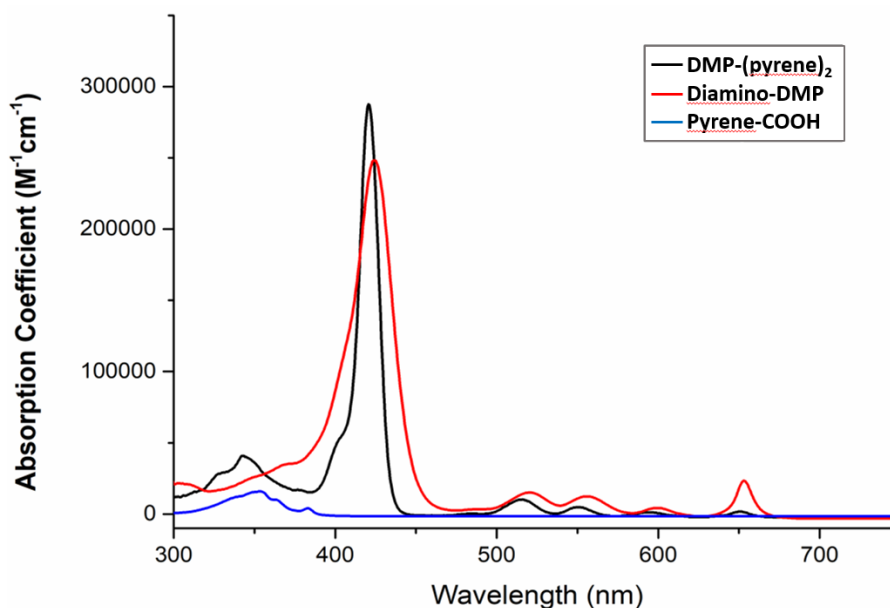
Σχήμα 5.2 Φάσμα MALDI-TOF της δυάδας **DMP-(pyrene)₂**.



Σχήμα 5.3 Φάσμα ¹H NMR της δυάδας **DMP-(pyrene)₂** σε διαλύτη CDCl₃.

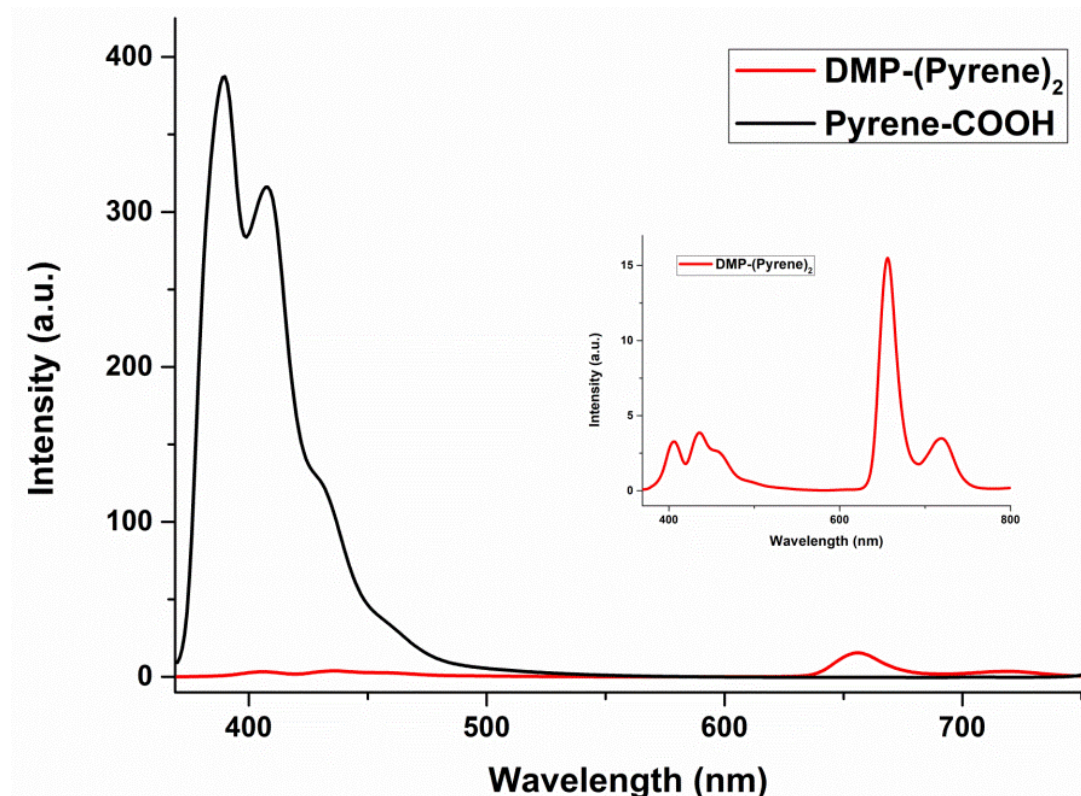
Στο φάσμα απορρόφησης **Σχήμα 5.4** παρατηρείται μια κορυφή στα 343 nm που οφείλεται στις πλευρικές ομάδες πυρενίου, μια έντονη κορυφή στα 420 nm η οποία ονομάζεται Soret καθώς και τέσσερις μικρότερες κορυφές στα 515, 550, 594, 650 nm οι οποίες ονομάζονται Q. Η Soret ταινία οφείλεται σε

μεταβάσεις ηλεκτρονίων από τη θεμελιώδη κατάσταση S_0 προς τη δεύτερη διεγερμένη S_2 , ενώ οι Q μπάντες οφείλονται σε μεταβάσεις $S_0 \rightarrow S_1$.



Σχήμα 5.4 Φάσμα απορρόφησης **DMP-(pyrene)₂** σε διάλυμα THF.

Στο φάσμα εκπομπής του Pyrene-COOH όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.5** παρατηρούμε πως εμφανίζονται δύο κορυφές στα 390 nm και 408 nm. Στο φάσμα εκπομπής της δυάδας πορφυρίνη-πυρένιο ωστόσο με διέγερση επιλεκτικά στο ίδιο μήκος κύματος (343 nm), όπου απορροφά μόνο το πυρένιο, παρατηρείται έντονη απόσβεση του φθορισμού του και εμφάνιση νέων κορυφών στα 656 nm και 719 nm. Οι κορυφές αυτές είναι τυπικές κορυφές φθορισμού πορφυρίνης. Το γεγονός ότι διεγείραμε αποκλειστικά και μόνο το πυρένιο (343 nm) στη δυάδα και εμφανίστηκαν χαρακτηριστικές κορυφές της πορφυρίνης υποδηλώνει πως υπάρχει μια πιθανή μεταφορά ενέργειας ή ηλεκτρονίου από την ομάδα πυρενίου στην πορφυρίνη.



Σχήμα 5.5 Φάσματα εκπομπής διαλυμάτων THF ίσης απορρόφησης των Pyrene-COOH (μαύρο) και **DMP-(pyrene)₂** (κόκκινο).

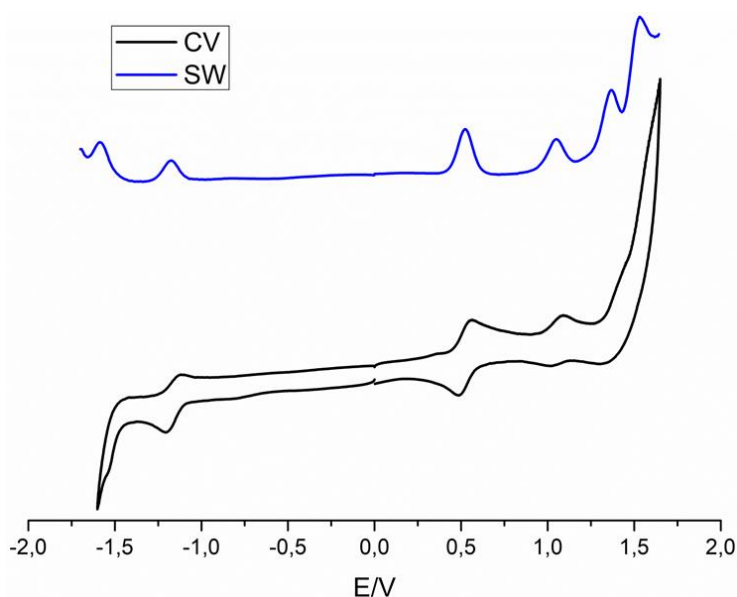
Πίνακας σύνοψης φωτοφυσικών μελετών.

Ένωση	Απορρόφηση	Φθορισμός	
	λ_{max}/nm	Emission λ_{max}/nm	Φ (λ_{ex})=343
DMP-(pyrene)₂	343, 420, 515 550, 594, 659	406, 436,656,719	0.029
Pyrene-COOH	343	390, 408	1.591

Η απόσβεση της έντασης του φθορισμού του πυρενίου στη δυάδα υπολογίζεται στο 99% συγκρίνοντας τα φάσματα των **DMP-(pyrene)₂** και Pyrene-COOH. Παράλληλα οι κβαντικές αποδόσεις όπως φαίνονται και στον πίνακα παραπάνω καθορίστηκαν από το φάσμα εκπομπής χρησιμοποιώντας ροδαμίνη ($\Phi = 0.49$ σε αιθανόλη) ως διάλυμα αναφοράς. Επιβεβαιώνεται λοιπόν η μεταφορά ηλεκτρονίων από τις ομάδες πυρενίων στο μόριο της πορφυρίνης και η σχέση δότη-δέκτη που υπάρχει.

Εν συνεχεία πραγματοποιήθηκαν πειράματα ηλεκτροχημείας και συγκεκριμένα κυκλικής βολταμμετρίας καθώς και βολταμμετρίας τετραγωνικού κύματος για τον προσδιορισμό των οξειδωτικών καταστάσεων της δυάδας πορφυρίνης-πυρενίου καθώς και για τον υπολογισμό των ενεργειακών διαφορών μεταξύ των επιπέδων HOMO και LUMO της ένωσης (energy band gap).

Τα πειράματα της κυκλικής βολταμμετρίας πραγματοποιήθηκαν με μια συμβατική ηλεκτροχημική κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων. Το σύστημα των τριών ηλεκτροδίων αποτελούνταν από ένα ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα (glassy carbon) ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ένα κορεσμένο καλομέλανος (SCE) ηλεκτρόδιο αναφοράς και ένα Pt-σύρμα ως αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆), και ως διαλύτης επιλέχθηκε άνυδρο και απεσταγμένο THF.



Σχήμα 5.6 Διάγραμμα κυκλικής βολταμμετρίας (μαύρο) και βολταμμετρία τετραγωνικού κύματος (μπλε) της δυάδας **DMP-(pyrene)₂**.

Από τα πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας προέκυψαν οι ακόλουθες τιμές:

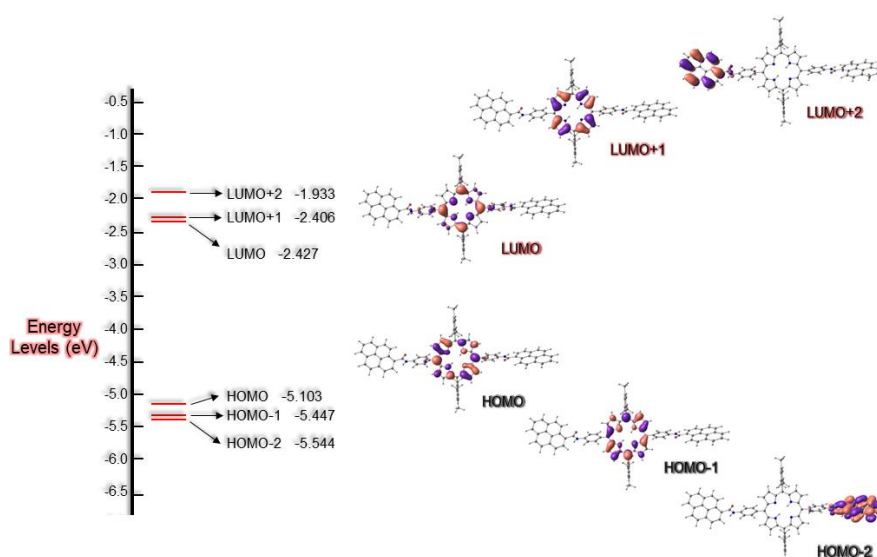
Ένωση	$E^{\text{Red}1}_{1/2}(\text{V})$	$E^{\text{Red}2}_{1/2}(\text{V})$	$E^{\text{Ox}1}_{1/2}(\text{V})$	$E^{\text{Ox}2}_{1/2}(\text{V})$	$E^{\text{Ox}3}_{1/2}(\text{V})$	HOMO-LUMO gap (V)
DMP-(pyrene)₂	-1.18	-1.59	1.05	1.37	1.53	2.23

Παρατηρούνται δύο αναγωγές και τρεις οξειδώσεις με το ενεργειακό χάσμα HOMO-LUMO να είναι στα 2.23 (eV). Οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση των ενεργειακών επιπέδων HOMO και LUMO είναι οι εξής²:

$$E_{\text{HOMO}} = [(E_{\text{OX}} - E_{1/2\text{Fc}/\text{Fc}^+}) + 4.8] \text{ eV}$$

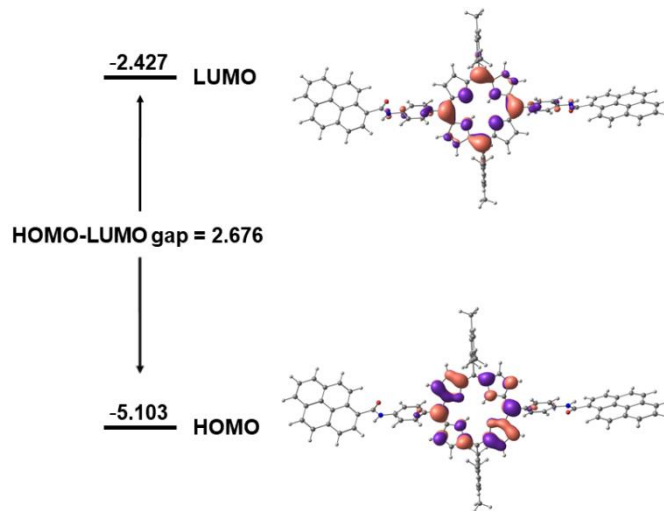
$$E_{\text{LUMO}} = [(E_{\text{red}} - E_{1/2\text{Fc}/\text{Fc}^+}) + 4.8] \text{ eV}$$

Ακόμη πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί Density Functional Theory (DFT) για τη μελέτη και τον προσδιορισμό της ηλεκτρονικής δομής των τροχιακών της ένωσης.



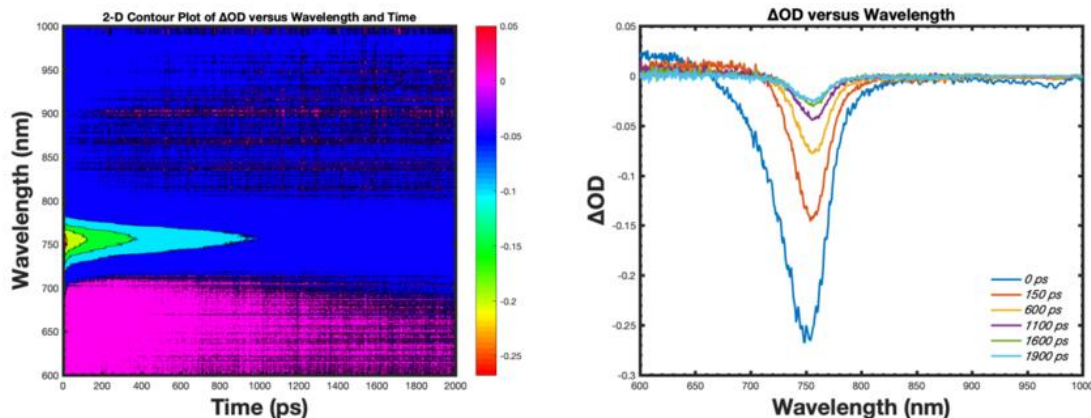
Σχήμα 5.7 Διάγραμμα των μοριακών τροχιακών της δυάδας **DMP-(pyrene)₂** και των αντίστοιχων ενεργειακών επιπέδων.

Από τις υπολογιστικές μελέτες προσδιορίστηκαν τα θεωρητικά ενεργειακά επίπεδα HOMO, HOMO-1, HOMO-2 και LUMO, LUMO+1, LUMO+2 καθώς και το θεωρητικό HOMO-LUMO gap στα 2.676 eV.



Σχήμα 5.7 Αναπαράσταση των HOMO και LUMO μοριακών τροχιακών της δυάδας **DMP-(pyrene)₂** και του ενεργειακού τους χάσματος (HOMO-LUMO gap).

Στην ίδια ένωση πραγματοποιήθηκαν πειράματα TAS (Transient Absorption Spectroscopy) για τη μελέτη της κινητικής των φορισμένων φορέων.

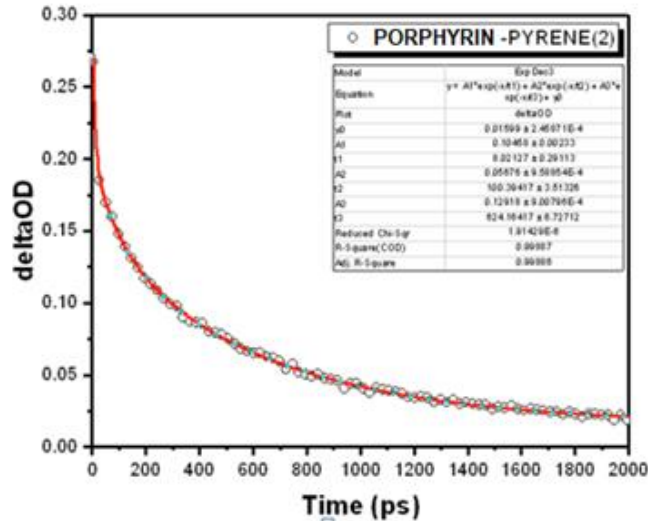


Σχήμα 5.8 Φάσμα οπτικής πυκνότητας (ΔOD) σε συνάρτηση με το μήκος κύματος και το χρόνο του ΙΤΟ/**DMP-(pyrene)₂**/ $CH_3NH_3PbI_3$. Ένταση (pump fluence) 1.5 mJ cm^{-2} και pump resolution 140 (fs).

Στα παραπάνω φάσματα απορρόφησης παρατηρείται η οπτική απόσβεση (optical bleaching) του περοβσκίτη να εμφανίζεται στα 749 nm όπως είναι αναμενόμενο λόγω της μεταφοράς ηλεκτρονίου προς τη δυάδα που λειτουργεί ως δέκτης. Παράλληλα από το φάσμα οπτικής πυκνότητας συναρτήσε του χρόνου και σύμφωνα με την εξίσωση:

$$y = y_0 + A_1 \exp(-x/\tau_1) + A_2 \exp(-x/\tau_2) + A_3 \exp(-x/\tau_3)$$

εξάγονται οι χρόνοι τ_1 , τ_2 , τ_3 όπου τ_1 είναι ο χρόνος παγίδευσης των ηλεκτρονίων και των οπών στις άκρες των κρυστάλλων του περοβσκίτη (grain boundaries) και της διεπιφάνειας, τ_2 ο χρόνος μετάδοσης των ηλεκτρονίων από το ενεργό στρώμα του περοβσκίτη στο στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων (ETL) που στην προκειμένη περίπτωση είναι η δυάδα πορφυρίνη-πυρένιο και τ_3 ο χρόνος επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών.



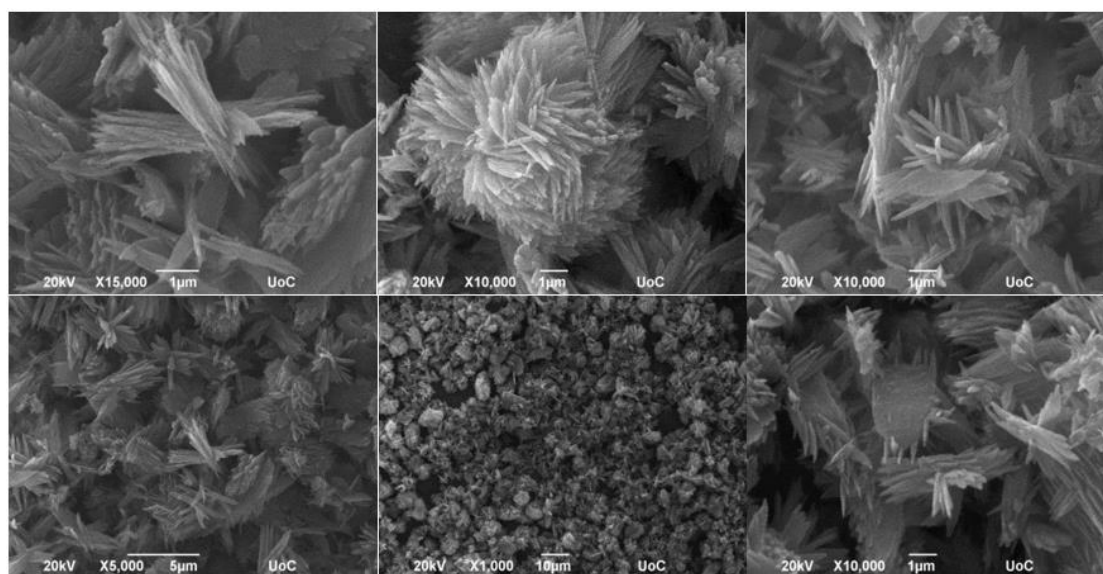
Σχήμα 5.9 Προσαρμογή των δεδομένων από τις μετρήσεις TAS.

Πίνακας σύγκρισης των χρόνων τ_1, τ_2, τ_3 καθώς και λ_{max} της δυάδας **DMP-(pyrene)₂** και PC₇₁BM ως δέκτες ηλεκτρονίων από τον περοβσκίτη MAPbI₃.

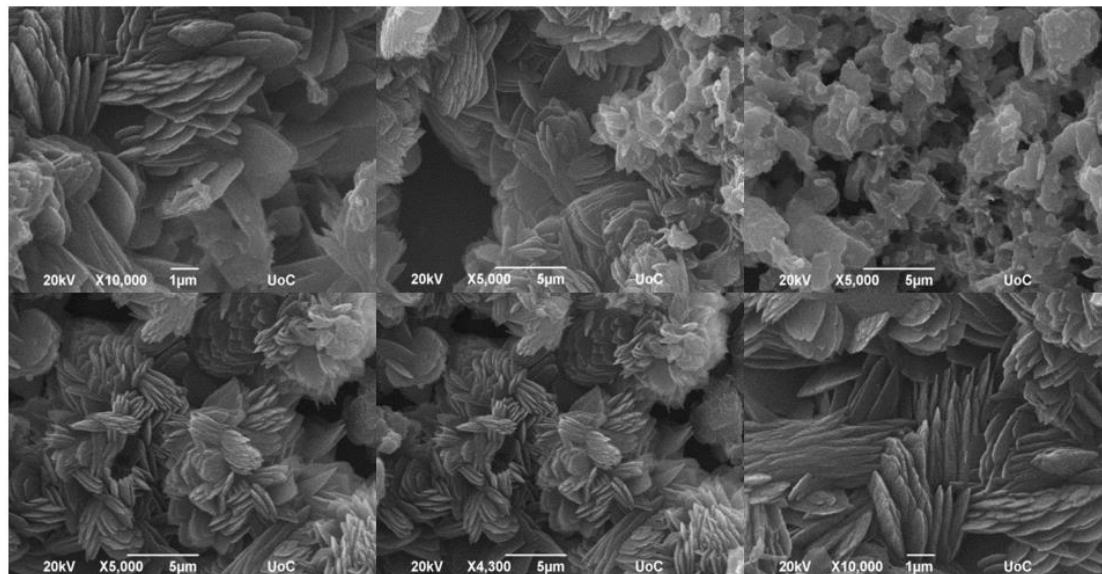
Δείγμα	λ_{max} (nm)	τ_1 (ps) ± 0.3	τ_2 (ps) ± 4	τ_3 (ps) ± 13
DMP-(pyrene)₂	749	8.0	100	624
PC₇₁BM	750	7.9	134	823

Όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα ο χρόνος τ_2 που ισοδυναμεί με την ταχύτητα μεταφοράς του ηλεκτρονίου από το active layer (δότης) στο δέκτη (ETL) είναι μικρότερος μεταξύ δυάδας-περοβσκίτη σε σύγκριση με το PC₇₁BM-περοβσκίτη κατά ~34 (ps). Η διαφορά αυτή η οποία είναι σημαντική και δηλώνει την μεγάλη ικανότητα της νεοσυντιθέμενης ένωσης να έλκει τα ηλεκτρόνια από τον περοβσκίτη σε συνδυασμό με την υψηλή αγωγιμότητα, κατάλληλο band gap και καλή απορροφητικότητα στην περιοχή του ορατού, δίνει αρκετές πιθανότητες στο να παρουσιάσει θετικά αποτελέσματα στη χρήση της σε κυψελίδα περοβσκίτη ανεστραμμένης δομής ως στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων στη θέση του αντίστοιχου φουλερενίου με το οποίο και συγκρίθηκε.

Παράλληλα έγινε μελέτη της αυτό-οργάνωσης της ένωσης **DMP-(pyrene)₂**. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε βάσει καθορισμένων πρωτοκόλλων σύμφωνα με αυτά της βιβλιογραφίας.^{3,4} Για την προετοιμασία των δειγμάτων και το σχηματισμό των νανοδομών, οι ενώσεις διαλύθηκαν σε ένα χαοτροπικό διαλύτη, είτε χλωροφόρμιο είτε THF και στη συνέχεια προστέθηκε ο διαλύτης που επί της ουσίας προκάλεσε την αυτό-οργάνωση. Επιλέχθηκαν δύο συστήματα που περιλάμβαναν ως καλούς διαλύτες το CHCl₃ και το THF. Ως κακοί διαλύτες επιλέχθηκαν το επτάνιο στην περίπτωση του CHCl₃ με τελική συγκέντρωση 1 mM και η μεθανόλη στην περίπτωση του THF με τελική συγκέντρωση 1 mM. Κάποιος μπορεί εύκολα να παρατηρήσει από τις παρακάτω εικόνες (SEM), πως στην περίπτωση που η δυάδα διαλύθηκε στους διαλύτες THF/MeOH η αυτό-οργάνωση οδήγησε κυρίως σε ένα μοτίβο δημιουργίας ινιδίων χωρίς ωστόσο να γίνεται έντονα διακριτή. Στην περίπτωση των διαλυτών CHCl₃/επτάνιο ωστόσο παρατηρήθηκε η δημιουργία φύλλων-στρωμάτων με σαφή και έντονα διακριτή αυτό-οργάνωση όπως φαίνεται και από τις εικόνες. Ξεκάθαρα η παρουσία των αρωματικών μακροκυκλικών συστημάτων επηρεάζει τον τρόπο αυτό-οργάνωσης καθώς τα μεγάλα π συζυγικά συστήματα προκαλούν επιπρόσθετες π-π αλληλεπιδράσεις και επηρεάζουν την προκύπτουσα αυτό-οργάνωση. Τα αποτελέσματα δεν ήταν δυνατό να συγκριθούν με τη βιβλιογραφία καθώς η συγκεκριμένη δυάδα πορφυρίνης-πυρενίου δεν έχει ξανασυντεθεί στο παρελθόν.



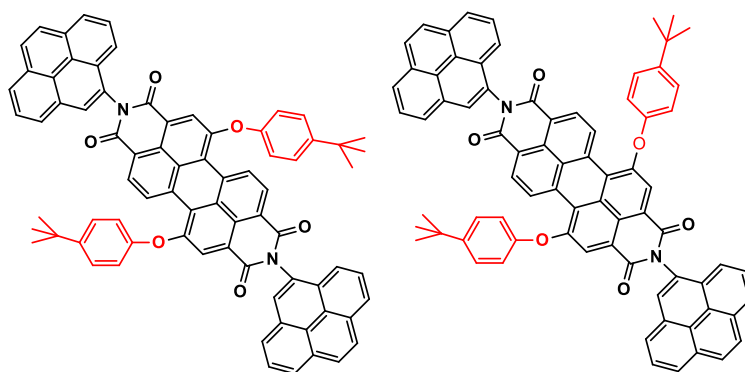
Εικόνες 5.10 Αυτοοργάνωση της δυάδας πορφυρίνη-πυρένιο σε μείγμα διαλυτών THF/MeOH.



Εικόνες 5.11 Αυτοοργάνωση της δυάδας πορφυρίνη-πυρένιο σε μείγμα διαλυτών CHCl₃/Επτάνιο.

- **Φασματοσκοπικές μελέτες της PDI-(NH₂)₂Pyrene(TBP)₂**

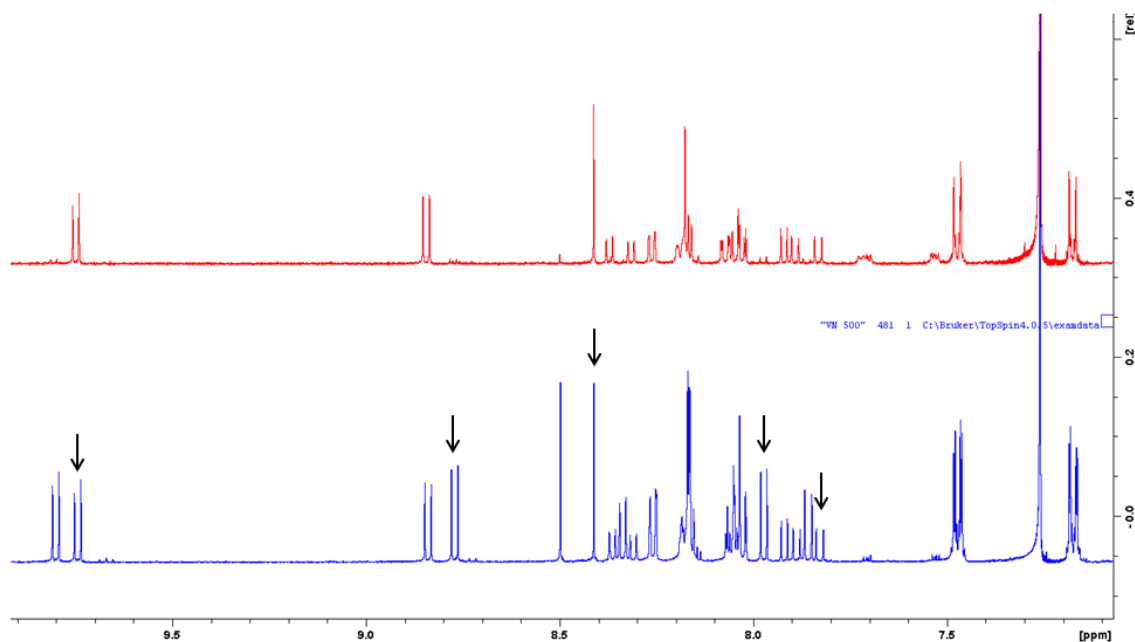
Στη δυάδα περυλενίου-πυρενίου που συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε αξίζει να σημειωθεί ο μεγάλος βαθμός δυσκολίας απομόνωσης του προϊόντος από το στερεοϊσομερές που σχηματίζεται λόγω της όμοιας πολικότητας που διαθέτει.



Σχήμα 5.12 Τα δυο στερεοϊσομερή της δυάδας PDI-(NH₂)₂Pyrene(TBP)₂.

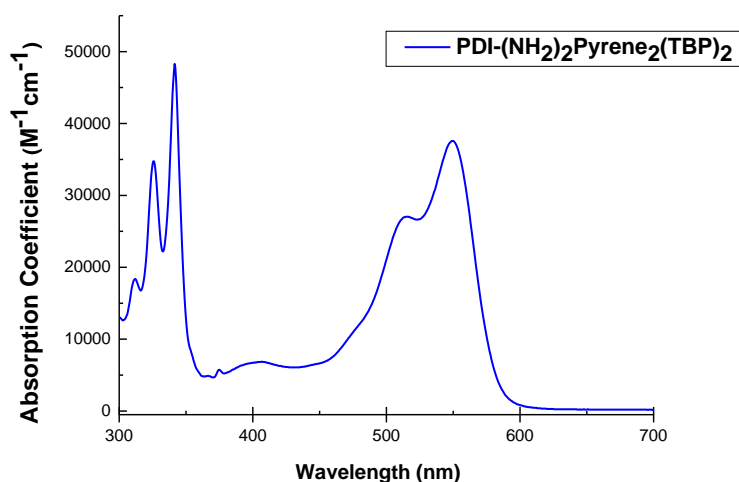
Αυτό φαίνεται και από τα φάσματα NMR που ακολουθούν στα οποία διακρίνεται ο διαχωρισμός και η απομόνωση του ενός εκ των δύο στερεοϊσομερών. Σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία, ο βαθμός δυσκολίας για τον πλήρη καθαρισμό των περυλενικών ενώσεων είναι ιδιαίτερα μεγάλος καθώς από τις αντιδράσεις προσθήκης τους παράγεται ένας αριθμός

παραπροϊόντων χαμηλής διαλυτότητας. Επίσης η δημιουργία μείγματος στερεοϊσομερών στο τέλος μιας αντίδρασης είναι αναπόφευκτη κάτι που απαιτεί πολλαπλές ανακρυσταλλώσεις και χρωματογραφίες στήλης για την απομόνωση προϊόντος υψηλής καθαρότητας. Έτσι λοιπόν και για τη συγκεκριμένη δυάδα περυλενίου-πυρενίου απαιτήθηκαν πολλαπλές χρωματογραφίες στήλης σε κάθε στάδιο έως ότου τελικά να απομονωθεί το προϊόν απαλλαγμένο από όλα τα παραπροϊόντα του.



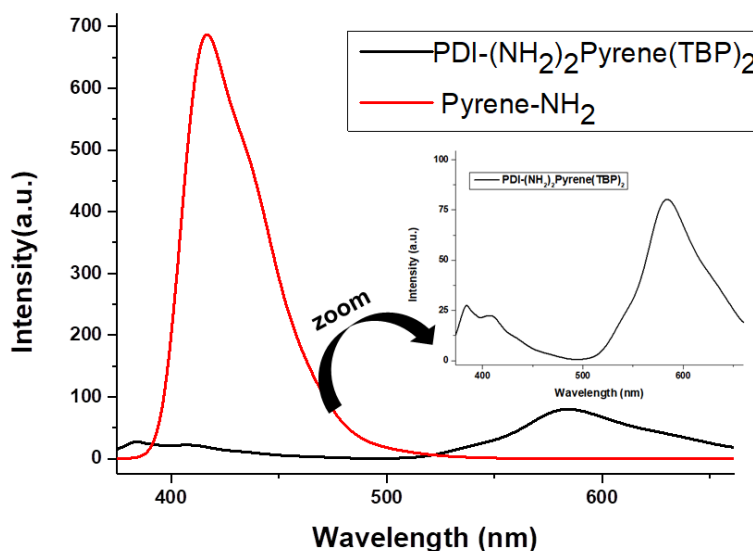
Σχήμα 5.13 Φάσματα NMR της ένωσης πριν (μπλε) και μετά (κόκκινο) από τις χρωματογραφίες στήλης. Στο μπλε φάσμα έχουν τονιστεί με βέλος οι διπλές κορυφές που εμφανίζονται λόγω της ταυτόχρονης ύπαρξης των δύο στερεοϊσομερών στο διάλυμα.

Συνεχίζοντας, το φάσμα απορρόφησης που λήφθηκε για τη δυάδα **PDI-(NH₂)₂Pyrene(TBP)₂** σχήμα 5.14 παρουσίασε μεγάλο εύρος και κάλυπτε ένα σημαντικό τμήμα της ορατής περιοχής από 300 nm – 600 nm. Το μικρότερο μήκος κύματος με τη μέγιστη απορρόφηση εντοπίζεται στα 341 nm και οφείλεται σε n-π* μεταβάσεις. Στα υψηλότερα μήκη κύματος η μέγιστη απορρόφηση εντοπίζεται στα 548 nm και οφείλεται σε π-π* μεταβάσεις.



Σχήμα 5.14 Φάσμα απορρόφησης **PDI-(NH₂)₂Pyrene₂(TBP)₂** σε διάλυμα διχλωρομεθανίου.

Στο φάσμα εκπομπής του Pyrene-NH₂ που φαίνεται με κόκκινο χρώμα στο σχήμα 5.15 και επιλεκτική διέγερση στα 341 nm παρατηρείται μια έντονη κορυφή στα 417 nm. Αντίθετα στο φάσμα φθορισμού της δυάδας **PDI-(NH₂)₂Pyrene₂(TBP)₂** έπειτα από διέγερση στο ίδιο μήκος κύματος (341 nm) παρατηρείται έντονη απόσβεση στο φθορισμό με την εμφάνιση κορυφών στα 384 nm, 411 nm και 584 nm υποδηλώνοντας τη μεταφορά ενέργειας ή ηλεκτρονίου από την ομάδα πυρενίου στο περυλένιο.



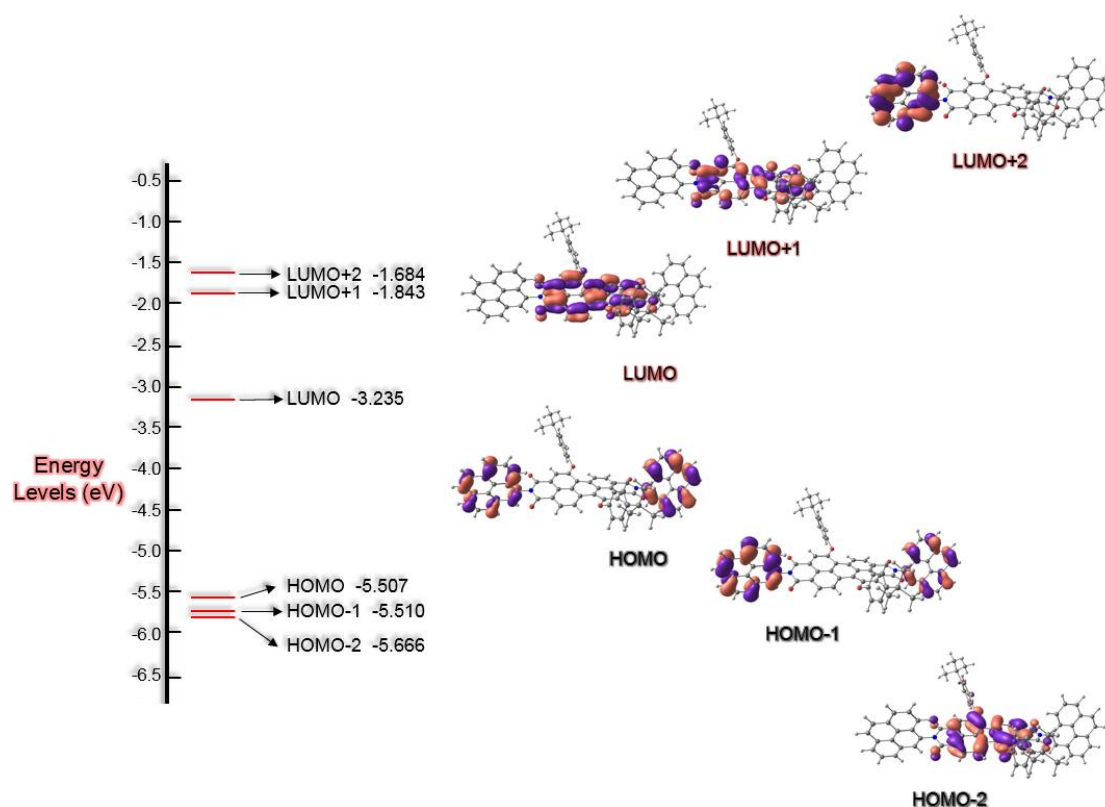
Σχήμα 5.15 Φάσμα εκπομπής σε θερμοκρασία δωματίου ($A= 0.104$ στα 341 nm) διαλύματος Pyrene-NH₂ (κόκκινο) και **PDI-(NH₂)₂Pyrene(TBP)₂** (μαύρο) σε διχλωρομεθάνιο με διέγερση στα 341 nm.

Πίνακας σύνοψης φωτοφυσικών μελετών.

Ένωση	Απορρόφηση	Φθορισμός	
	λ_{\max}/nm	Emission λ_{\max}/nm	$\Phi(\text{lex})341$
PDI-(NH₂)₂ (Pyrene)₂	311,325,341,513,548	384,411,584	0.144
Pyrene-NH ₂	341	417	4.52

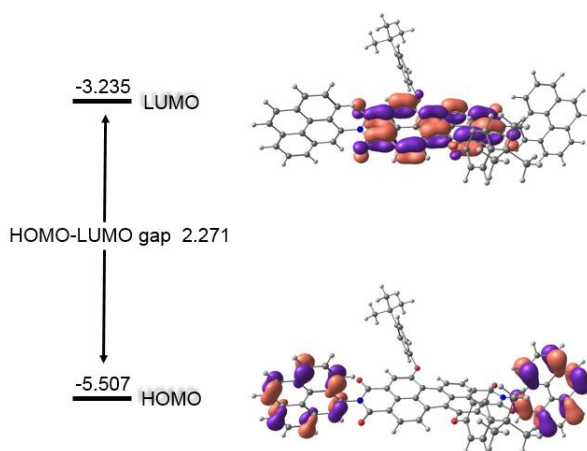
Η απόσβεση του φθορισμού υπολογίζεται στο 99% συγκρίνοντας τα φάσματα **PDI-(NH₂)₂Pyrene(TBP)₂** και Pyrene-NH₂ επιβεβαιώνοντας τη μεταφορά ενέργειας ή ηλεκτρονίου από το πυρένιο στο περυλένιο.

Ακόμη πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί Density Functional Theory (DFT) για τη μελέτη και τον προσδιορισμό της ηλεκτρονικής δομής των τροχιακών της ένωσης.



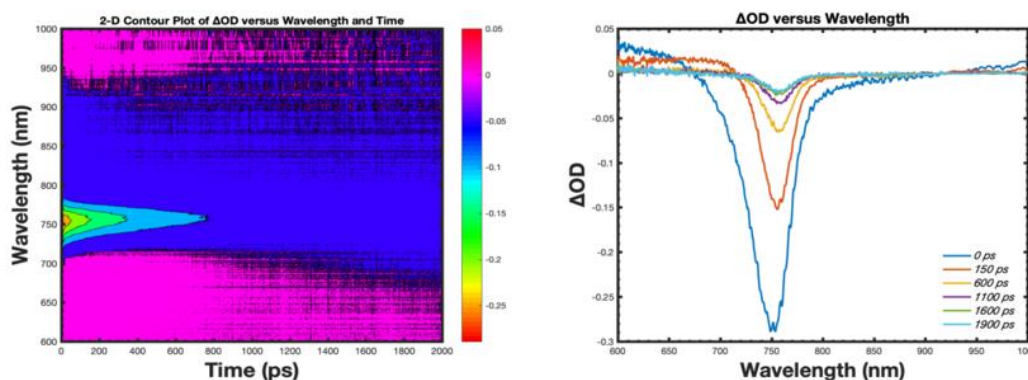
Σχήμα 5.16 Διάγραμμα των μοριακών τροχιακών της διάδας **PDI-(NH₂)₂Pyrene(TBP)₂** και των αντίστοιχων ενεργειακών επιπέδων.

Από τις υπολογιστικές μελέτες υπολογίστηκαν τα θεωρητικά ενεργειακά επίπεδα HOMO, HOMO-1, HOMO-2 και LUMO, LUMO+1, LUMO+2 καθώς και το θεωρητικό HOMO-LUMO gap στα 2.271 eV.



Σχήμα 5.17 Αναπαράσταση των HOMO και LUMO μοριακών τροχιακών της δυάδας **PDI-(NH₂)₂Pyrene(TBP)₂** και του ενεργειακού τους χάσματος (HOMO-LUMO gap).

Στη συνέχεια ακολούθησαν πειράματα TAS (Transient Absorption Spectroscopy) για τη μελέτη της κινητικής των φορτισμένων φορέων.

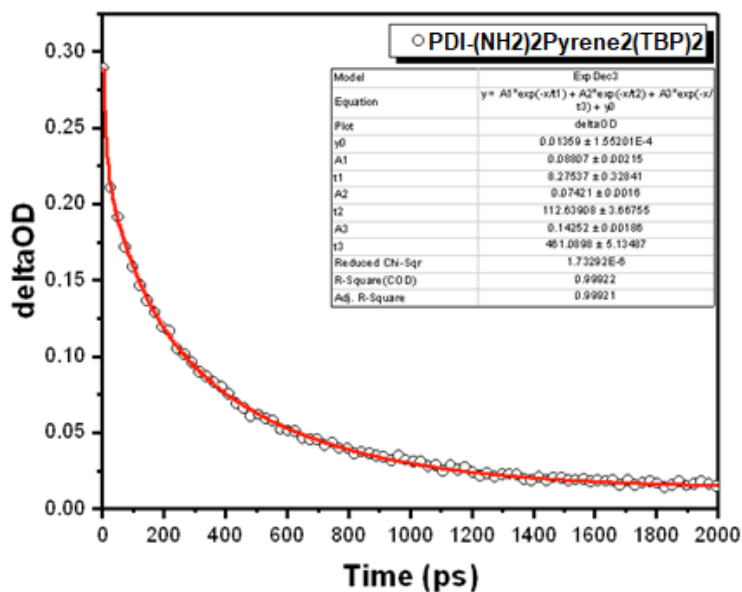


Σχήμα 5.18 Φάσμα οπτικής πυκνότητας (ΔOD) σε συνάρτηση με το μήκος κύματος και το χρόνο, του **ITO/PDI-(NH₂)₂Pyrene(TBP)₂/CH₃NH₃PbI₃**. Ένταση (pump fluence) 1.5 mJ cm⁻² και pump resolution 140 (fs).

Στα παραπάνω φάσματα απορρόφησης παρατηρείται η οπτική απόσβεση (optical bleaching) του περοβσκίτη να εμφανίζεται στα 749 nm. Παράλληλα από το φάσμα οπτικής πυκνότητας συναρτήσεως του χρόνου και σύμφωνα με την εξίσωση:

$$y = y_0 + A_1 \exp(-x/\tau_1) + A_2 \exp(-x/\tau_2) + A_3 \exp(-x/\tau_3)$$

εξάγονται οι χρόνοι τ_1, τ_2, τ_3 .



Σχήμα 5.19 Προσαρμογή των δεδομένων από τις μετρήσεις TAS.

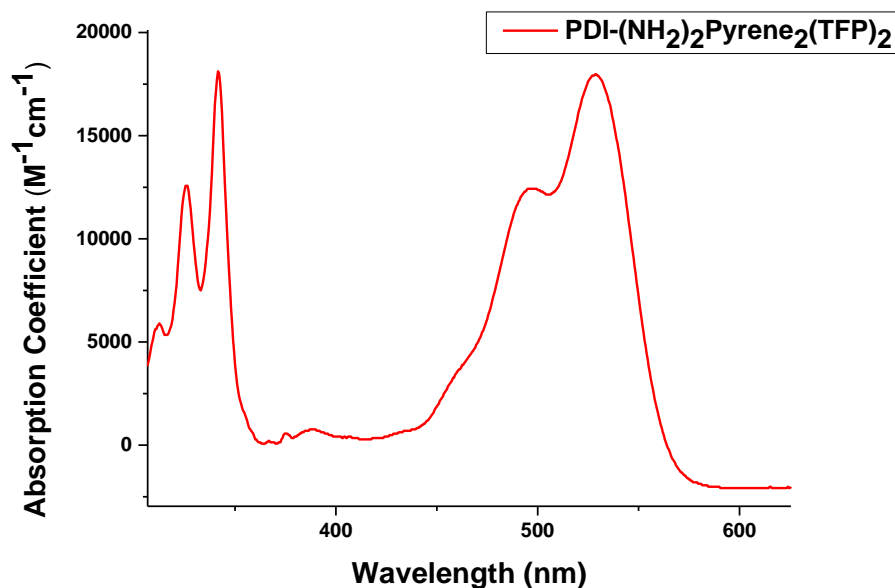
Πίνακας σύγκρισης των χρόνων τ_1, τ_2, τ_3 καθώς και λ_{max} της δυάδας **PDI-(NH₂)₂Pyrene(TBP)₂** και PC₇₁BM ως δέκτες ηλεκτρονίων από τον περοβσκίτη MAPbI₃.

Δείγμα	λ_{max} (nm)	τ_1 (ps) ± 0.3	τ_2 (ps) ± 4	τ_3 (ps) ± 13
PDI-(NH₂)₂Pyrene(TBP)₂	749	8.3	113	461
PC₇₁BM	750	7.9	134	823

Όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα ο χρόνος τ_2 που ισοδυναμεί με την ταχύτητα μεταφοράς του ηλεκτρονίου από το ενεργό στρώμα (δότης) στο δέκτη (ETL) είναι μικρότερος μεταξύ περοβσκίτη-δυάδας σε σύγκριση με το χρόνο περοβσκίτη-PC₇₁BM κατά ~21 (ps). Φαίνεται λοιπόν πως και η δεύτερη n-type δυάδα περυλενίου-πυρενίου που συντέθηκε με ιδιότητες δότη-δέκτη παρουσιάζει καλή ικανότητα να έλκει τα ηλεκτρόνια από το ενεργό στρώμα. Ο χρόνος τ_3 που δηλώνει το χρόνο επανένωσης των φορτισμένων φορέων (ηλεκτρονίων και οπών) φαίνεται να είναι μικρότερος σε σύγκριση με τη δυάδα πορφυρίνης-πυρένιο και του PC₇₁BM κάτι που δείχνει το μικρότερο χρόνο ζωής του εξιτονίου. Ωστόσο, η καλή αγωγιμότητα, καλή διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες και η κατάλληλη διεύθυνση των ενεργειακών επιπέδων της ένωσης δίνουν αρκετές πιθανότητες στο να παρουσιάσει θετικά αποτελέσματα στη χρήση της σε ανεστραμμένη κυψελίδα περοβσκίτη ως στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων στη θέση του αντίστοιχου φουλερενίου με το οποίο και συγκρίθηκε.

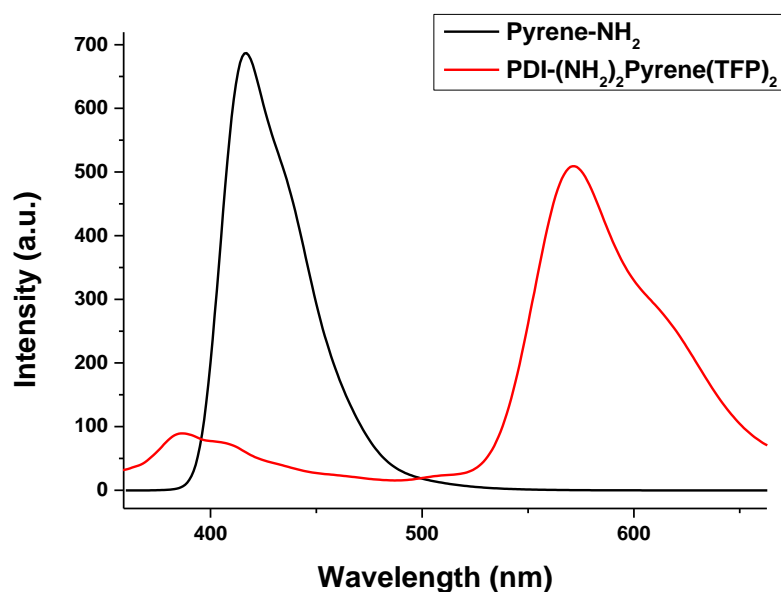
- **Φασματοσκοπική μελέτη της $\text{PDI}-(\text{NH}_2)_2\text{Pyrene}(\text{TFP})_2$**

Η δυάδα περυλενίου-πυρενίου με πλευρικές ομάδες 4-(trifluoromethyl)phenol χαρακτηρίστηκε από φασματομετρία μάζας (MALDI-TOF). Σε αυτή πραγματοποιήθηκαν φασματοσκοπικές μελέτες απορρόφησης και φθορισμού για τον προσδιορισμό των φωτοφυσικών της ιδιοτήτων.



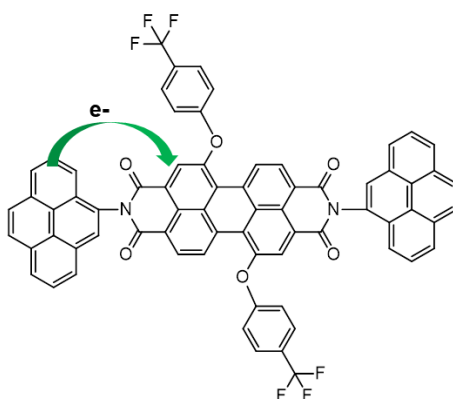
Σχήμα 5.20 Φάσμα απορρόφησης $\text{PDI}-(\text{NH}_2)_2\text{Pyrene}_2(\text{TFP})_2$ σε διάλυμα διχλωρομεθανίου.

Το φάσμα απορρόφησης που λήφθηκε για τη δυάδα $\text{PDI}-(\text{NH}_2)_2\text{Pyrene}(\text{TFP})_2$ παρουσίασε μεγάλο εύρος και κάλυπτε ένα σημαντικό τμήμα της ορατής περιοχής από 300-600 nm, ωστόσο, συγκριτικά με το φάσμα απορρόφησης της δυάδας $\text{PDI}-(\text{NH}_2)_2\text{Pyrene}(\text{TBP})_2$ η οποία έφερε δύο πλευρικές ομάδες tert-butylphenol είχε μειωμένη απορροφητική ικανότητα, όπως φαίνεται από τη σύγκριση των δύο φασμάτων απορρόφησης τους. Το βραχύτερο μήκος κύματος με τη μέγιστη απορρόφηση εντοπίζεται στα 341 nm και οφείλεται σε n-π* μεταβάσεις. Στα υψηλότερα μήκη κύματος η μέγιστη απορρόφηση εντοπίζεται στα 548 nm και οφείλεται σε π-π* μεταβάσεις. Συνεχίζοντας στο φάσμα εκπομπής του Pyrene-NH₂ με επιλεκτική διέγερση στα 341 nm όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.21** που ακολουθεί παρατηρείται μια έντονη κορυφή στα 417 nm.



Σχήμα 5.21 Φάσμα εκπομπής σε θερμοκρασία δωματίου ($A = 0.104$ στα 341 nm) διαλύματος Pyrene-NH₂ (μαύρο) και PDI-(NH₂)₂Pyrene(TFP)₂ (κόκκινο) σε διχλωρομεθάνιο με διέγερση στα 341 nm.

Στο φάσμα εκπομπής της δυάδας PDI-(NH₂)₂Pyrene(TFP)₂, με διέγερση στο ίδιο μήκος κύματος (341 nm) παρατηρείται απόσβεση στο φθορισμό με την εμφάνιση κορυφών στα 385 nm, 406 nm και 571 nm υποδηλώνοντας τη μεταφορά ενέργειας ή ηλεκτρονίου από την ομάδα πυρενίου στο περυλένιο.



Σχήμα 5.22 Απεικόνιση μεταφοράς ηλεκτρονίου από την πλευρική ομάδα πυρενίου (donor) στο περυλένιο (acceptor).

Στην παραπάνω δυάδα δεν ήταν δυνατή η πραγματοποίηση μετρήσεων transient καθώς δεν παρουσίασε ικανοποιητική διαλυτότητα στους οργανικούς

διαλύτες χλωροβενζόλιο (CB) και διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) που χρησιμοποιήθηκαν ώστε να γίνει εφικτή η επίστρωσή της.

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

1. Kalliopi Ladomenou, Vasilis Nikolaou, Georgios Charalambidis and Athanassios G. Coutsolelos. Artificial hemes for DSSC and/or BHJ applications *Dalton Trans.*, 2016, 45, 1111–1126.
2. Ashkan Shafiee, Muhamad Mat Salleh and Muhammad Yahaya. Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-Phenyl C61-butyric Acid 3-ethylthiophene Ester and Poly (3-octyl-thiophene-2, 5-diyl) through Voltametry Characterization. *Sains Malaysiana*, 2011, 40, 173-176.
3. Kostas Karikis, Aleksandra Butkiewicz, Fotios Folias, Georgios Charalambidis, Chrysoula Kokotidou, Asterios Charisiadis, Vasilis Nikolaou, Emmanouil Nikoloudakis, Jadwiga Frelek, Anna Mitraki and Athanassios G. Coutsolelos. Self-assembly of (boron-dipyrromethane)-diphenylalanine conjugates forming chiral supramolecular materials. *Nanoscale*, 2018, 10, 1735-1741.
4. Emmanouil Nikoloudakis, Kostas Karikis, Jingjing Han, Chrysoula Kokotidou, Asterios Charisiadis, Fotios Folias, Antonios M. Douvas, Anna Mitraki, Georgios Charalambidis, Xuehai Yan and Athanassios G. Coutsolelos. A self-assembly study of PNA-porphyrin and PNA-BODIPY hybrids in mixed solvent systems. *Nanoscale*, 2019, 11, 3557-3566.

Κεφάλαιο 6ο: Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας συντέθηκε μια δυάδα πορφυρίνης-πυρενίου καθώς και δύο διαφορετικά χρωμοφόρα περυλενίου για τη χρήση τους ως στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων σε ηλιακές κυψελίδες περοβσκίτη ανεστραμμένης δομής.

Η πρώτη δυάδα έφερε μια αμινοπορφυρίνη **DMP(NH₂)₂** ενωμένη μέσω αμιδικού δεσμού με δύο ομάδες καρβοξυ-πυρενίου. Στη συγκεκριμένη Donor-Acceptor-Donor δυάδα πραγματοποιήθηκαν μελέτες (TAS) για τον έλεγχο της κινητικής των φορτισμένων φορέων της. Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν γρηγορότερη μεταφορά ηλεκτρονίων από τον περοβσκίτη στη δυάδα σε σύγκριση με το φουλερενικό παράγωγο PC₇₁BM που χρησιμοποιείται ως ETL στις κυψελίδες ανεστραμμένης μορφής. Παράλληλα αναμένεται η χρήση της σε περοβσκιτικές διατάξεις ανεστραμμένης δομής για τη μελέτη της απόδοσής της.

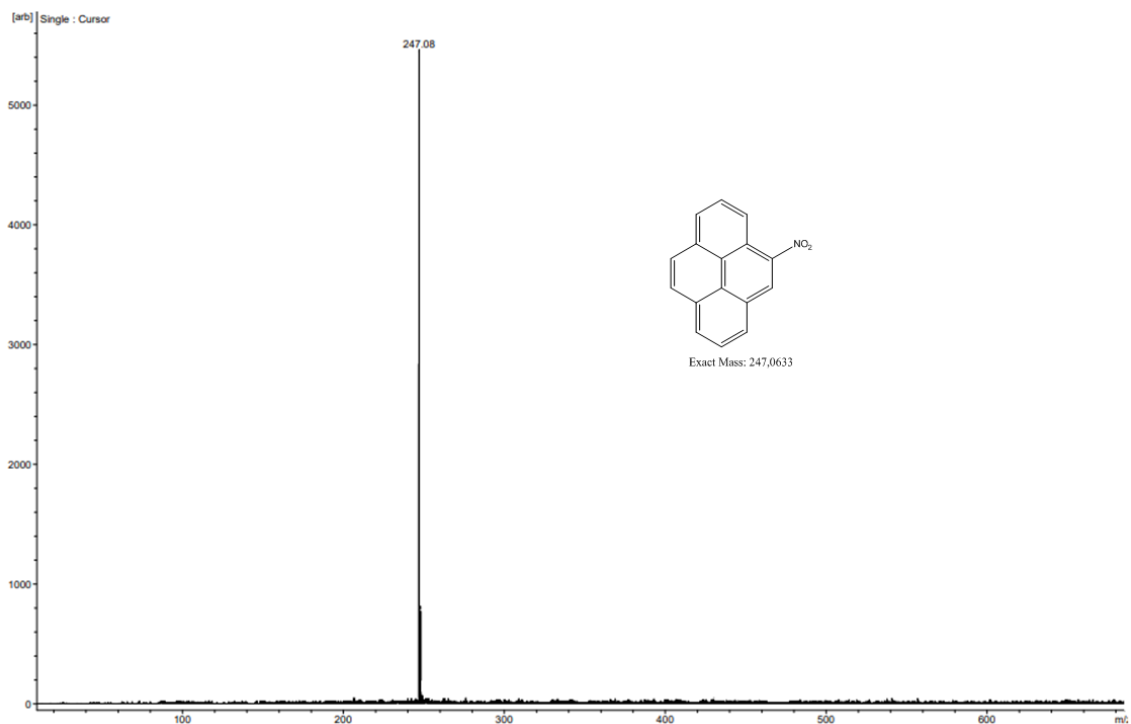
Επιπλέον, το δεύτερο χρωμοφόρο που συντέθηκε έφερε έναν τετρακαρβοξυλικό περυλενικό διανυδρίτη ενωμένο μέσω ιμιδικού δεσμού στις αξονικές θέσεις με δύο ομάδες αμινοπυρενίου. Στις πλευρικές θέσεις εισήχθησαν δύο ομάδες tert butylphenol που προσέδιδαν καλύτερη διαλυτότητα στο τελικό προϊόν. Σε αυτή τη n-type δυάδα, η οποία μπορεί επίσης να χαρακτηριστεί ως ένα Donor-Acceptor-Donor σύστημα, πραγματοποιήθηκαν μελέτες (TAS) για τον έλεγχο της κινητικής των φορτισμένων φορέων. Παρατηρήθηκε γρηγορότερη μεταφορά ηλεκτρονίων από τον περοβσκίτη προς την επιφάνειά της σε σχέση με το PC₇₁BM. Η χρήση της σε ηλιακά κελιά περοβσκίτη ανεστραμμένης μορφής βρίσκεται σε εξέλιξη και αναμένονται τα αποτελέσματα.

Τέλος, στο ίδιο χρωμοφόρο περυλενίου-πυρενίου πραγματοποιήθηκε η τροποποίηση των πλευρικών θέσεων με την εισαγωγή φαινολικών ενώσεων που φέρουν ηλεκτραρνητικά άτομα φθορίου. Στόχο αυτής της τροποποίησης αποτέλεσε η μελέτη ενδεχόμενης αλλαγής της κινητικής των φορτισμένων φορέων καθώς και πιθανής αύξησης της αγωγιμότητας του χρωμοφόρου. Ωστόσο, μέσω του φωτοφυσικού χαρακτηρισμού της συγκεκριμένης ένωσης

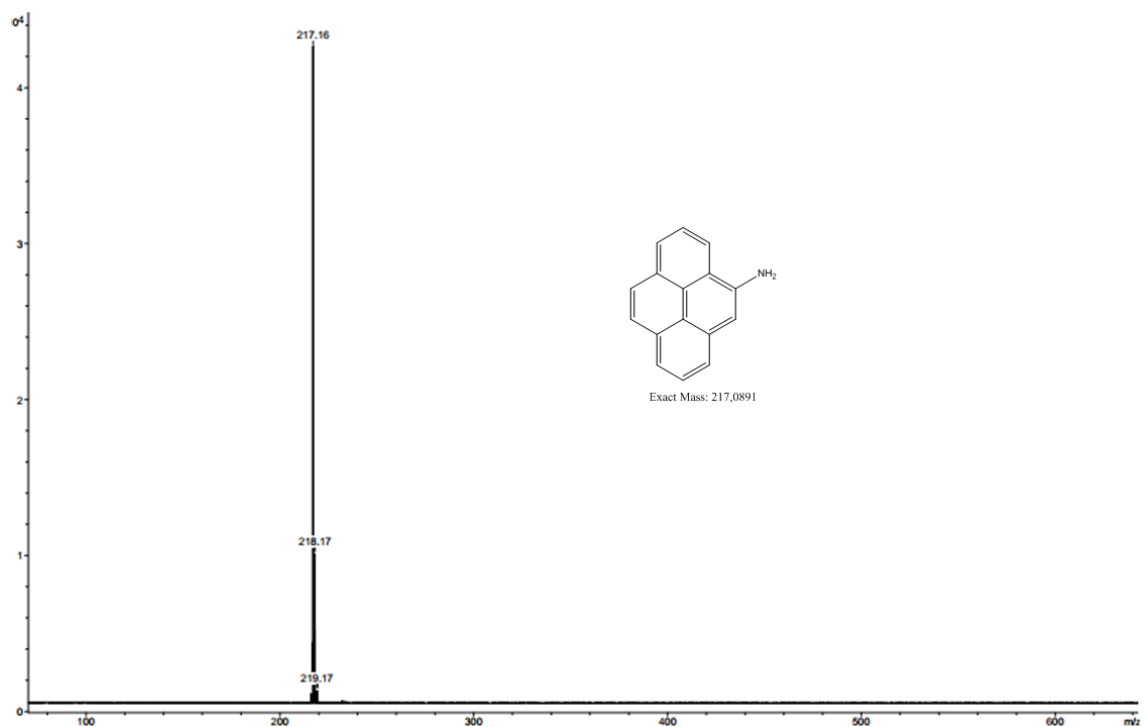
(φασματοσκοπία απορρόφησης και φθορισμού) δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική διαφοροποίηση συγκριτικά με τη δεύτερη δυάδα. Αντίθετα, η μικρότερη διαλυτότητα της τρίτης δυάδας σε οργανικούς διαλύτες κατέστησε ανέφικτη την επίστρωσή της ως ETL αποτρέποντας έτσι την διεξαγωγή TAS μελετών.

Παράρτημα

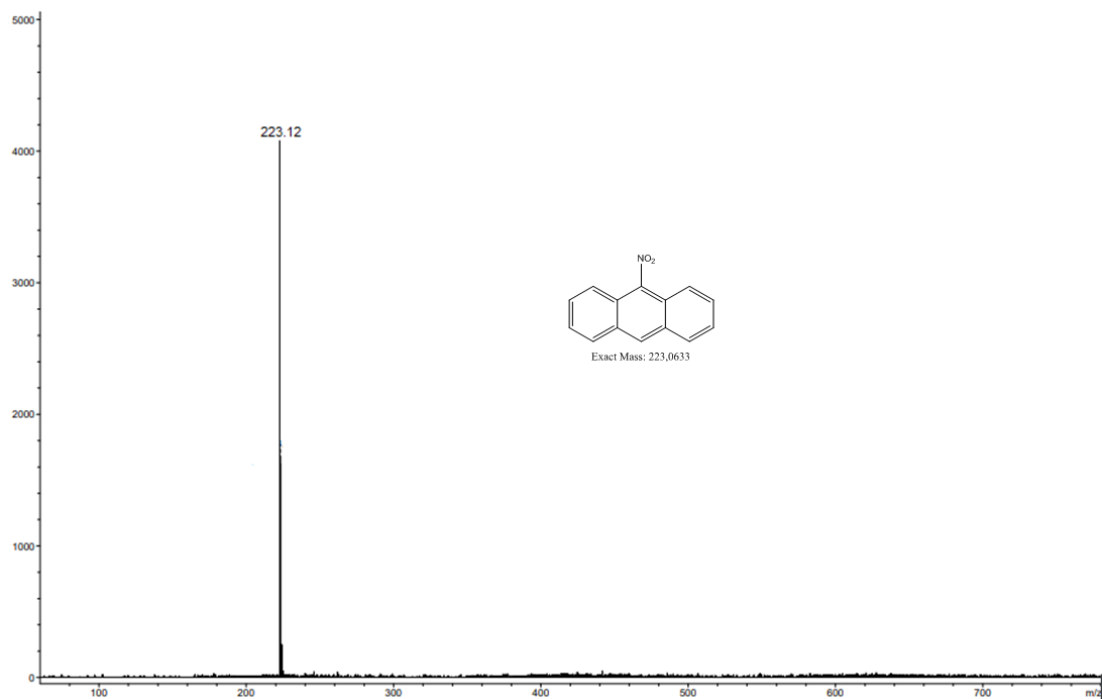
Φάσματα Maldi-TOF



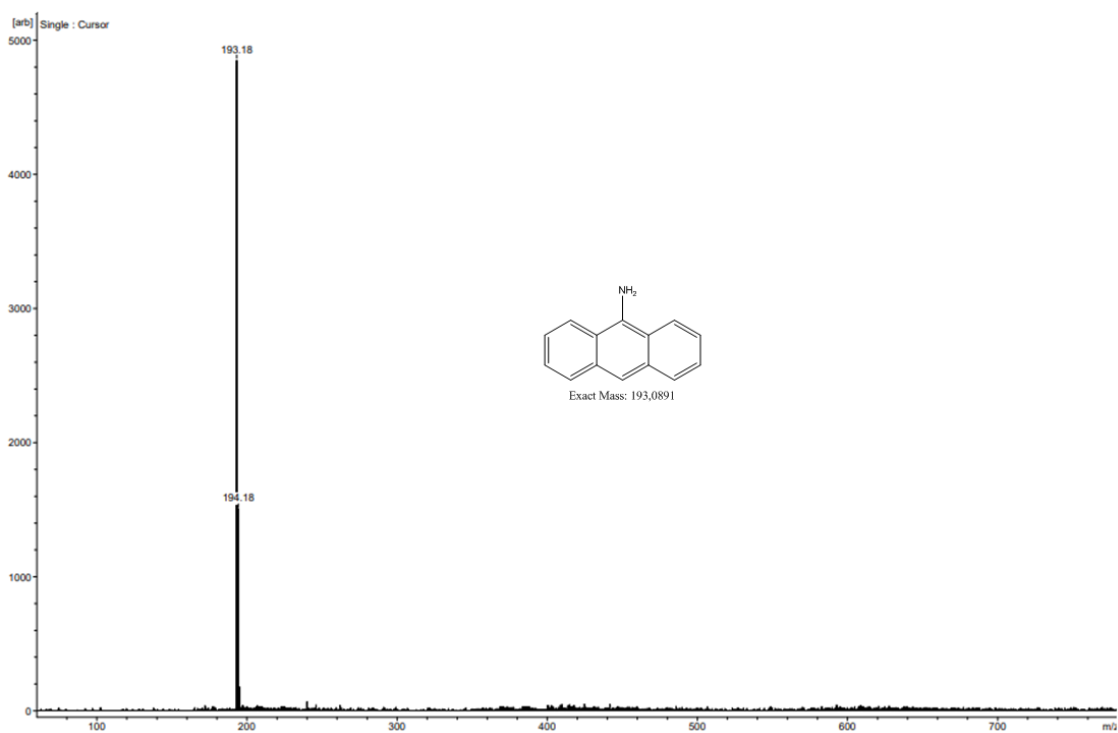
Εικόνα Π1. Φάσμα μάζας Maldi-TOF του νίτρο-πυρενίου.



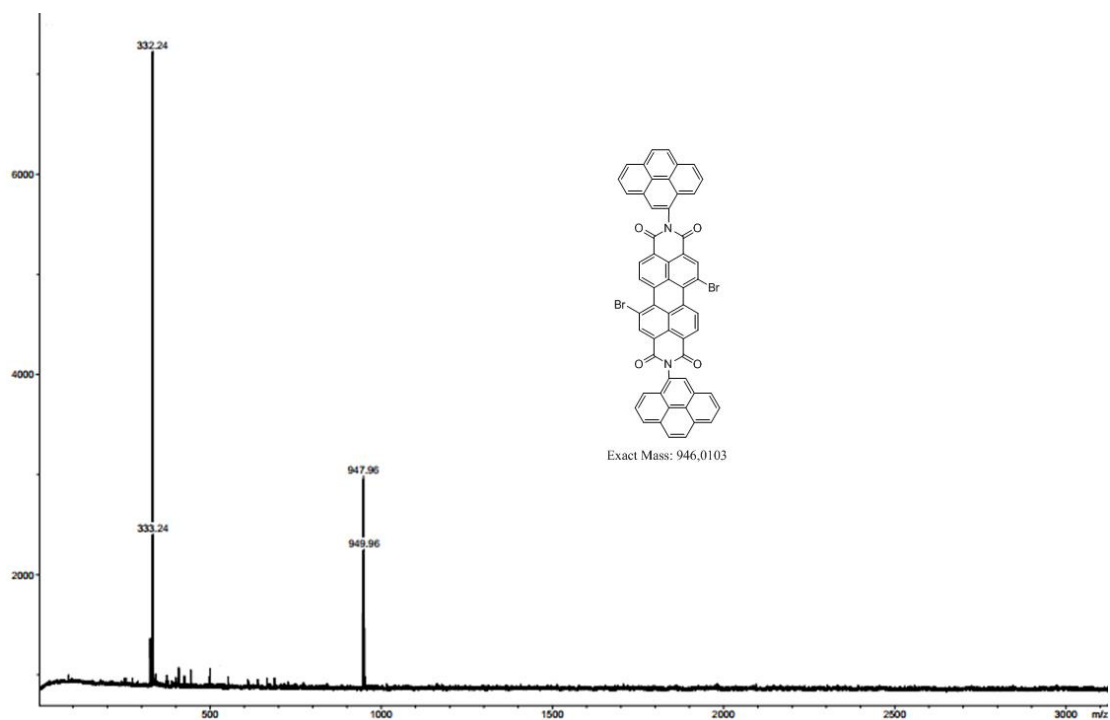
Εικόνα Π2. Φάσμα μάζας Maldi-TOF του άμινο-πυρενίου.



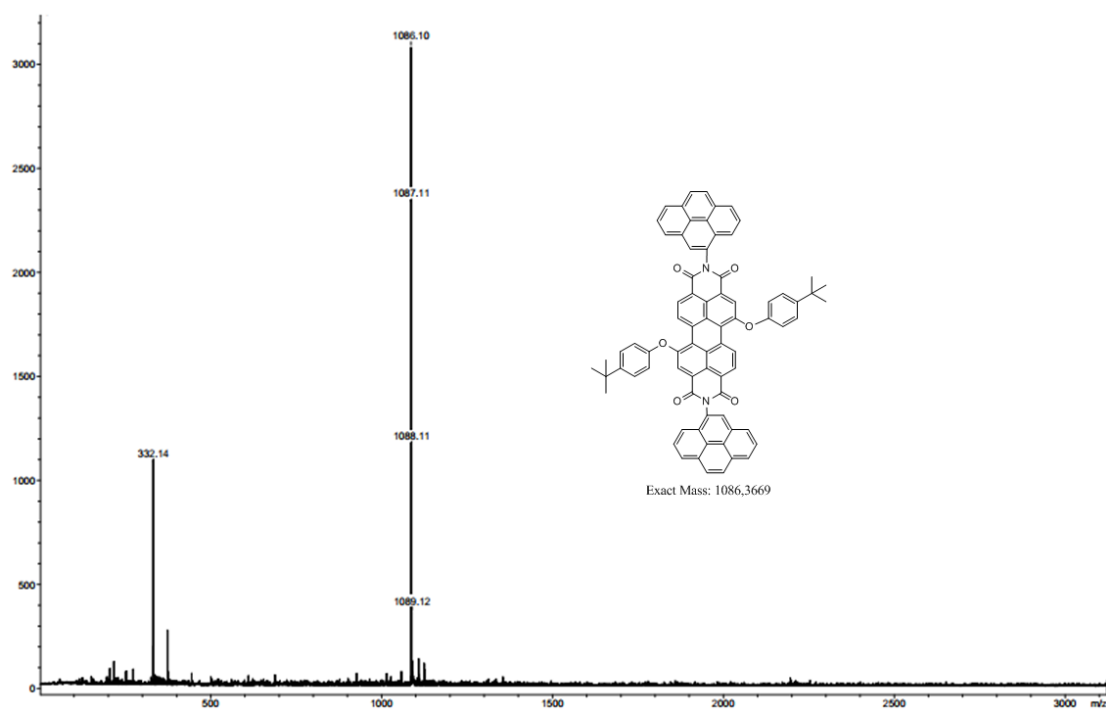
Εικόνα Π3. Φάσμα μάζας Maldi-TOF του νίτρο-ανθρακενίου.



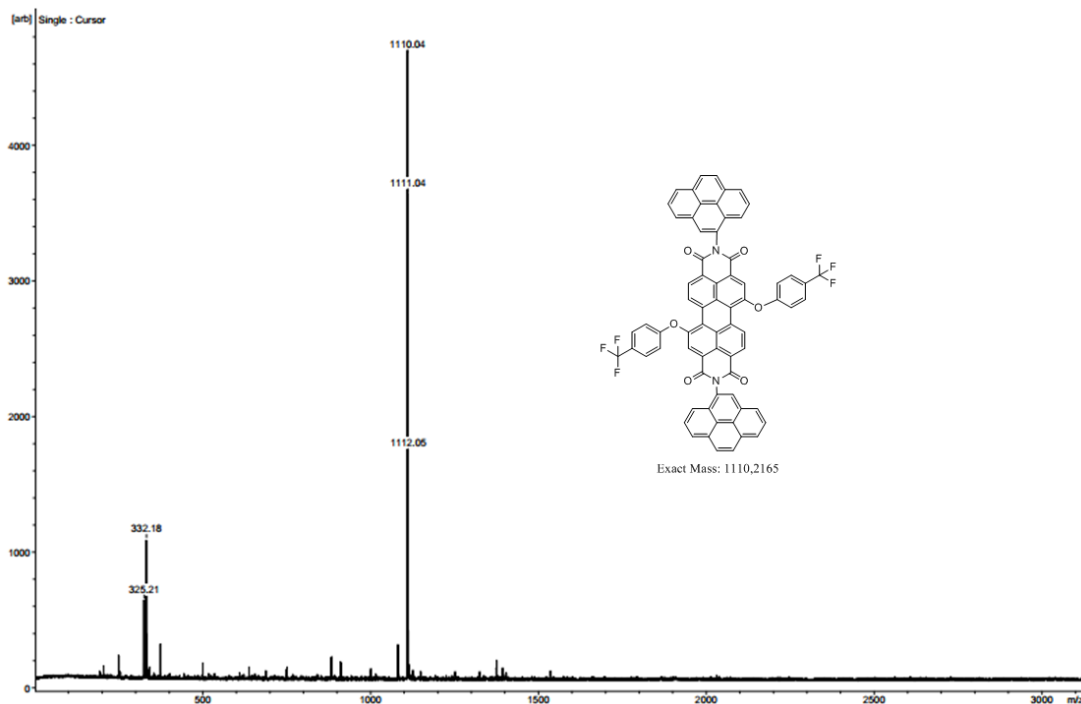
Εικόνα Π4. Φάσμα μάζας Maldi-TOF του άμινο-ανθρακενίου.



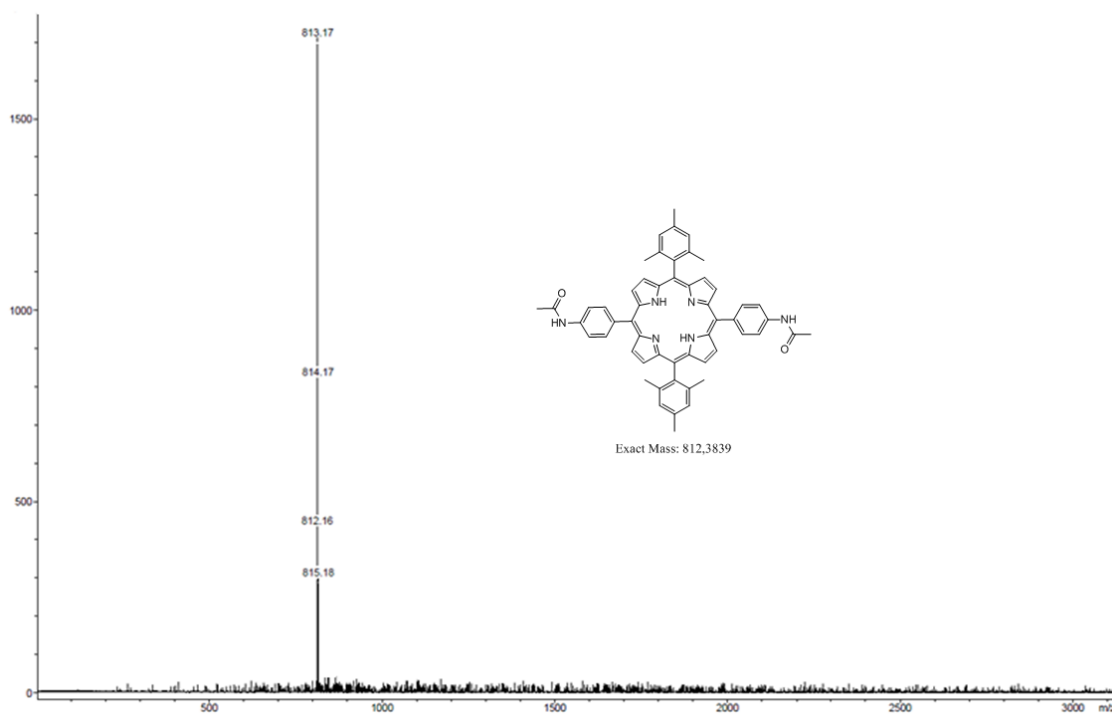
Εικόνα Π5. Φάσμα μάζας Maldi-TOF του PDI-(NH₂)₂Pyrene₂(Br)₂.



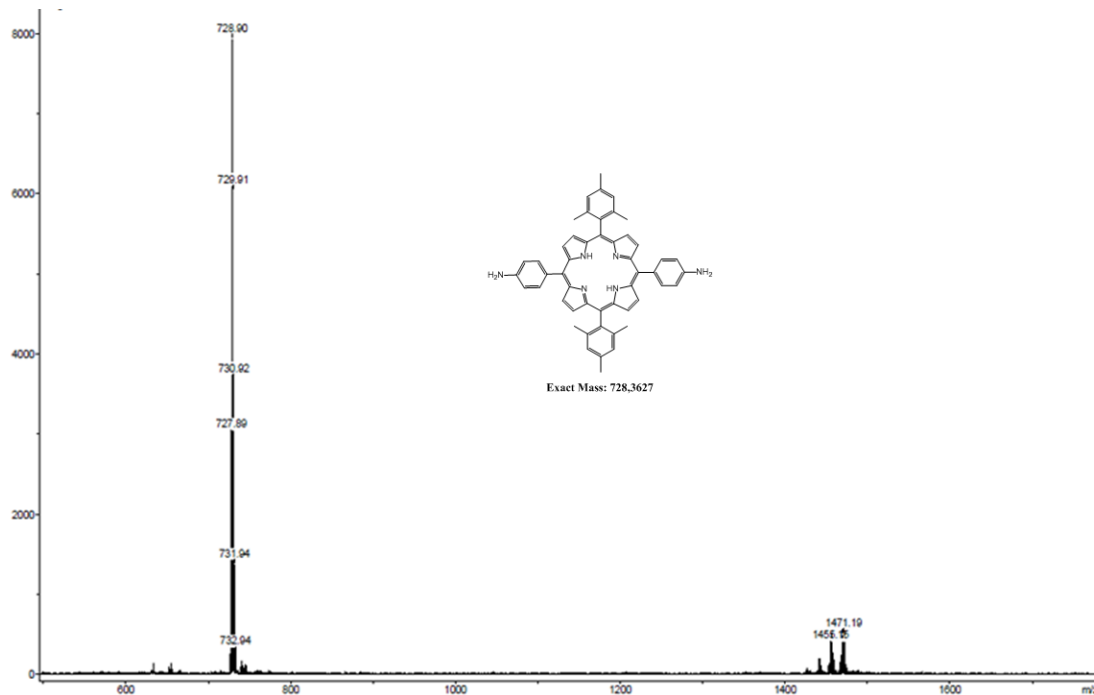
Εικόνα Π6. Φάσμα μάζας Maldi-TOF του PDI-(NH₂)₂Pyrene₂(TBP)₂.



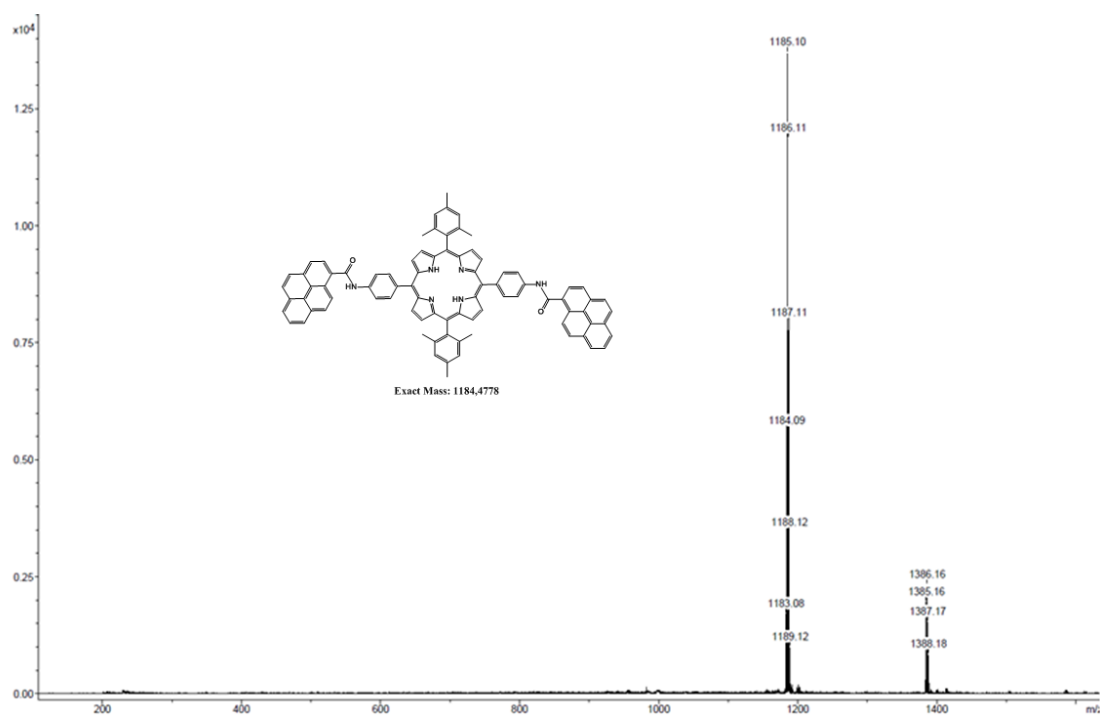
Εικόνα Π7. Φάσμα μάζας Maldi-TOF του **PDI-(NH₂)₂Pyrene₂(TFP)₂**.



Εικόνα Π8. Φάσμα μάζας Maldi-TOF της **diacetamino-DMP**.

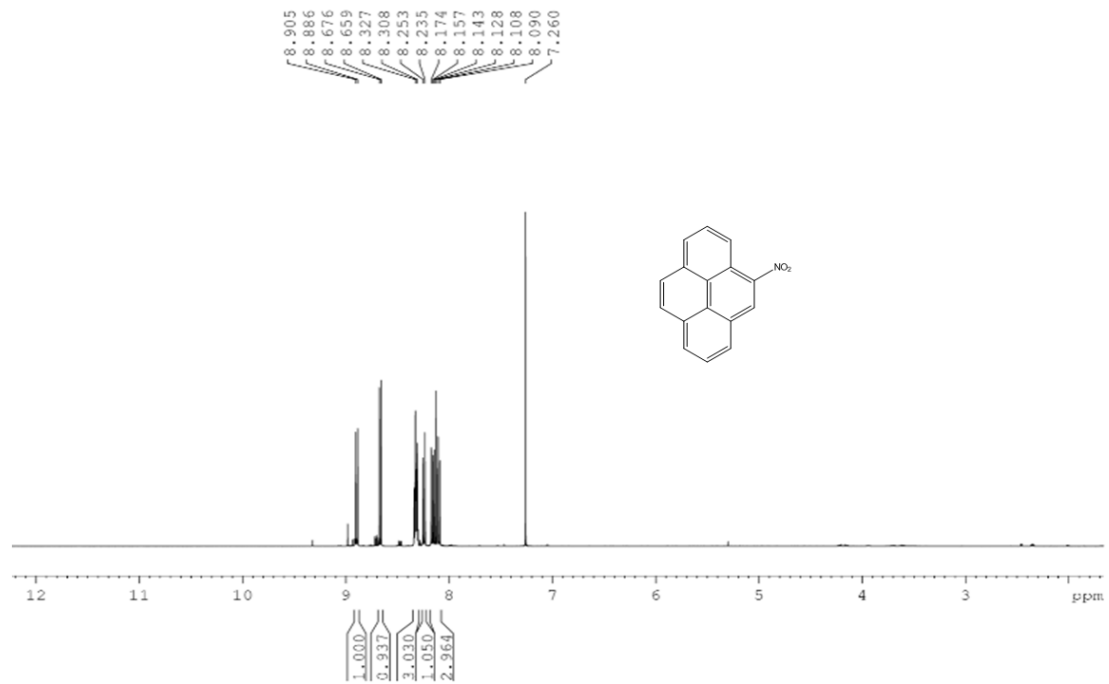


Εικόνα Π9. Φάσμα μάζας Maldi-TOF της *diamino-DMP*.

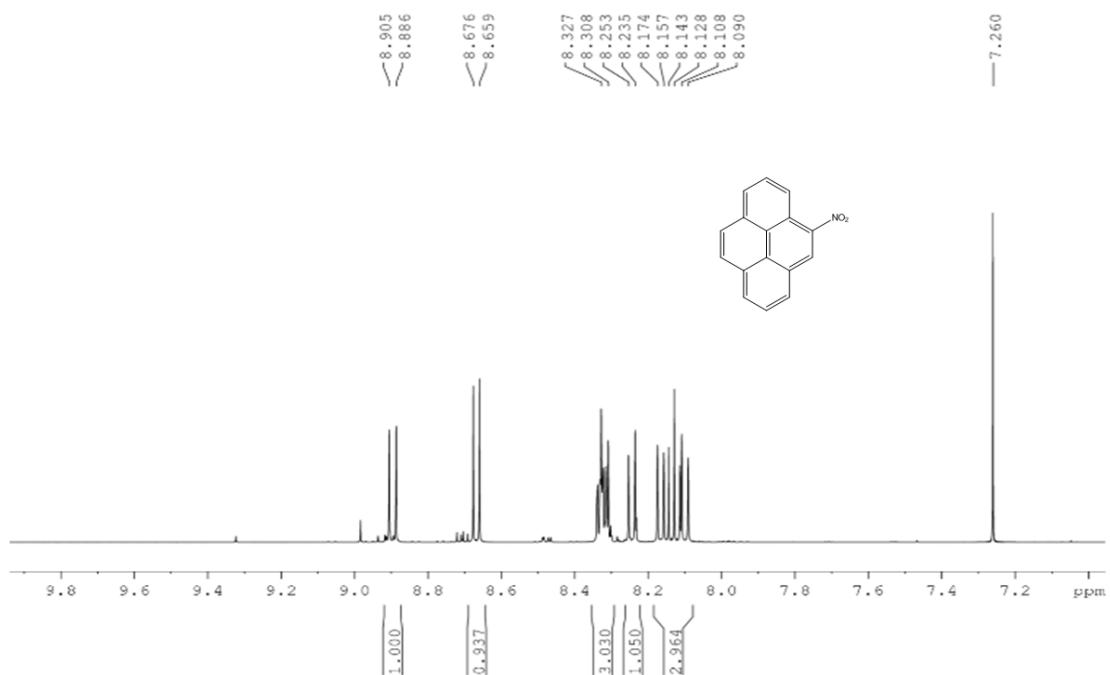


Εικόνα Π10. Φάσμα μάζας Maldi-TOF της *dipyrrene-DMP*.

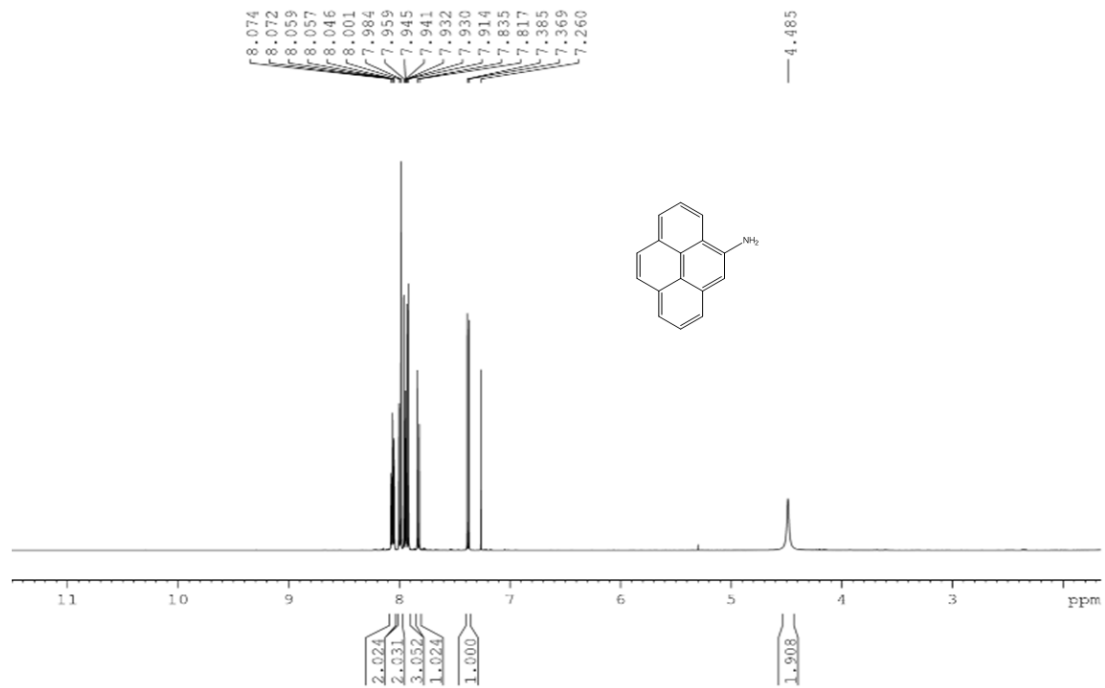
Φάσματα NMR



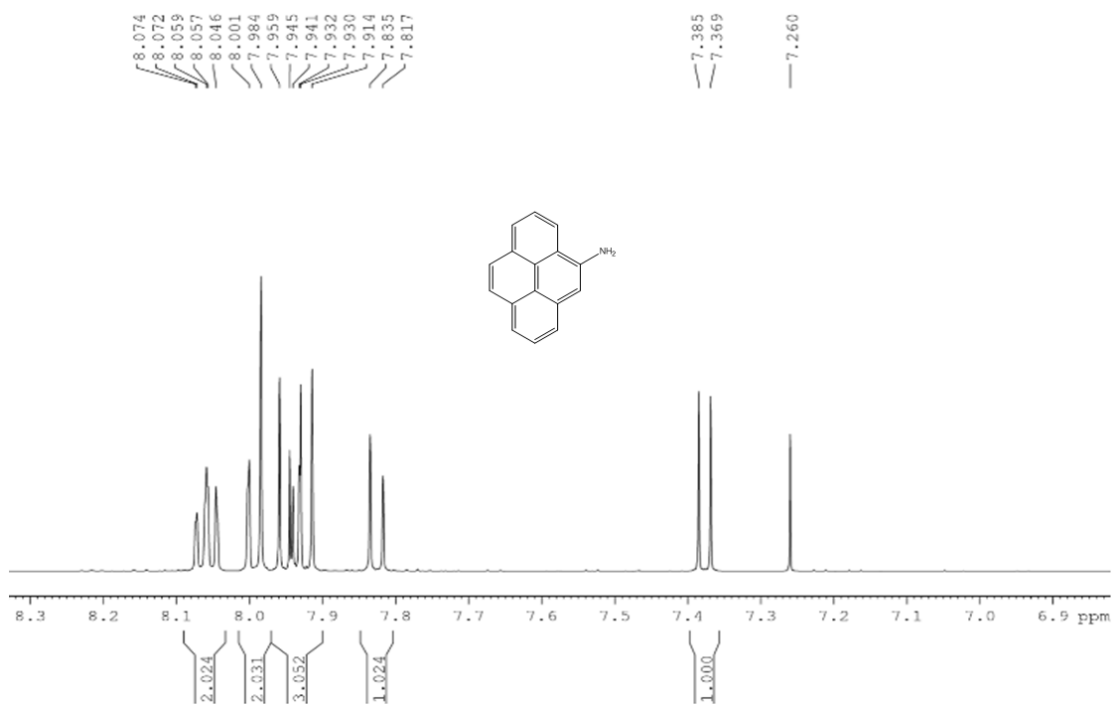
Εικόνα Π11. Φάσμα $^1\text{H NMR}$ του νίτρο-πυρενίου σε CDCl_3 .



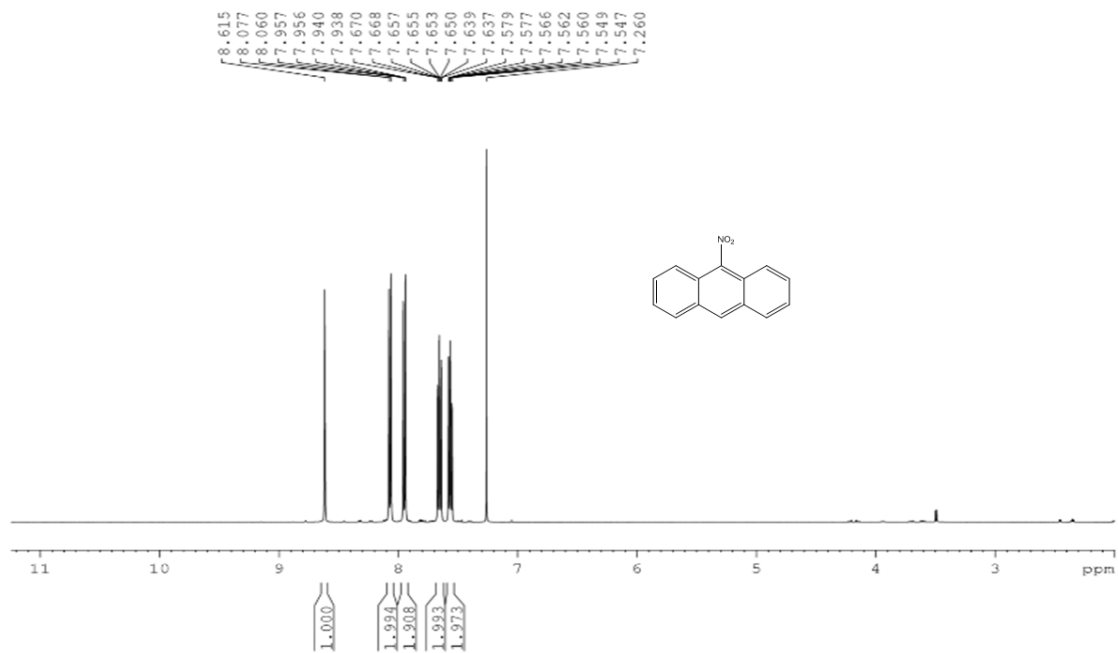
Εικόνα Π12. Ζουμ της αρωματικής περιοχής του φάσματος $^1\text{H NMR}$ του νίτρο-πυρενίου σε CDCl_3 .



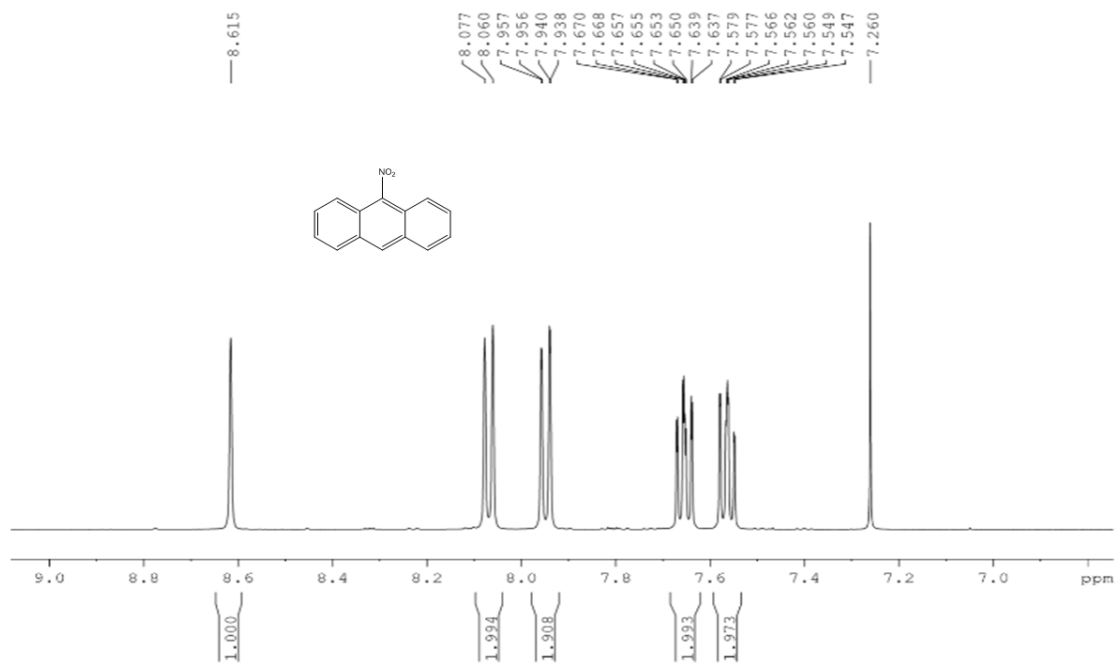
Εικόνα Π13. Φάσμα ^1H NMR του άμινο- πυρενίου σε CDCl_3 .



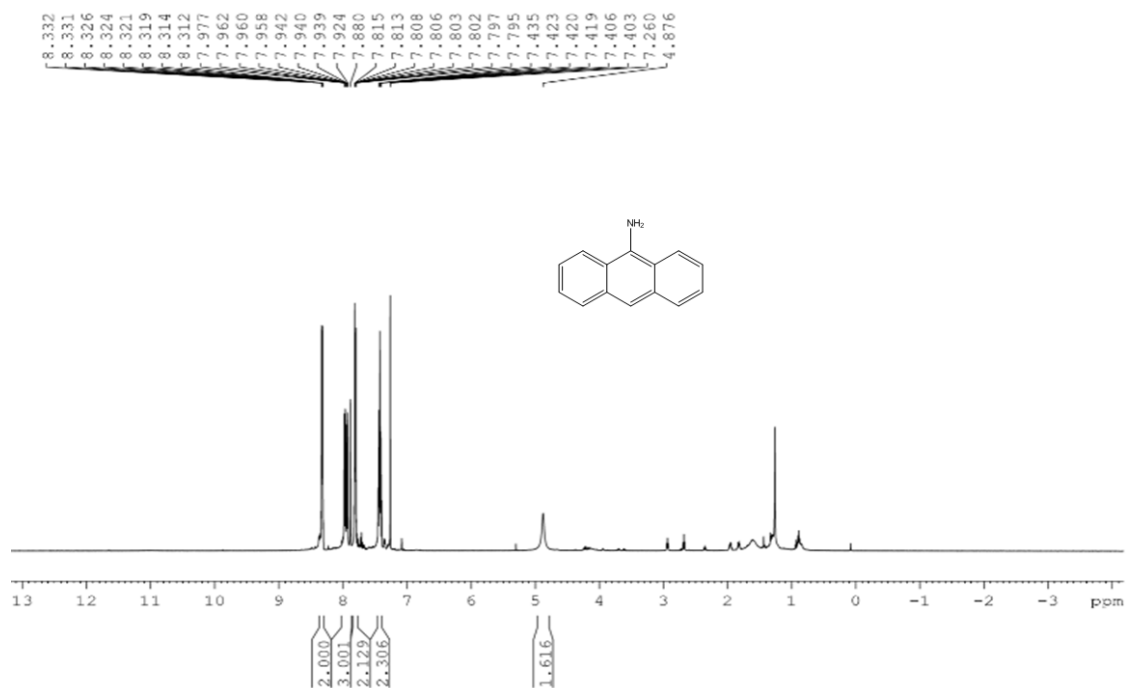
Εικόνα Π14. Ζουμ της αρωματικής περιοχής του φάσματος ^1H NMR του άμινο- πυρενίου σε CDCl_3 .



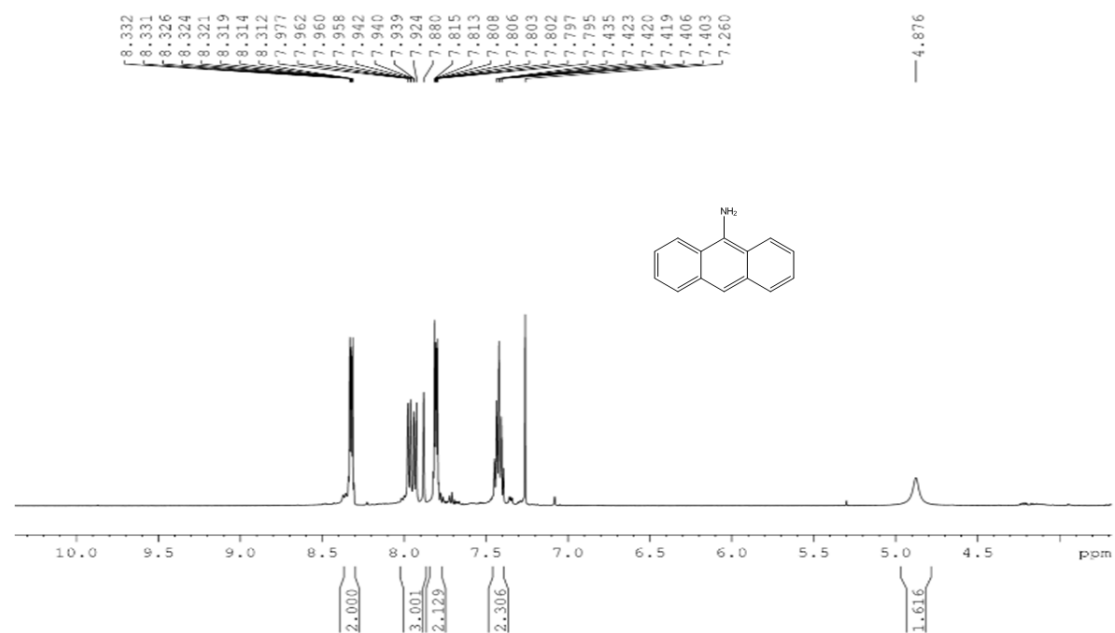
Εικόνα Π15. Φάσμα ^1H NMR του νίτρο-ανθρακενίου σε CDCl_3 .



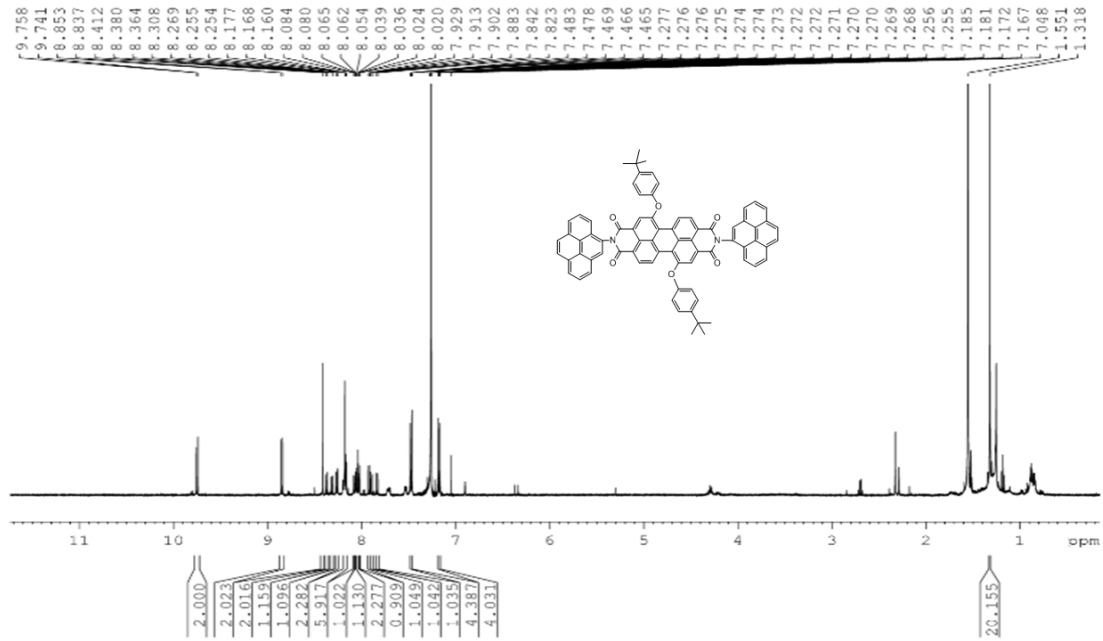
Εικόνα Π16. Ζουμ της αρωματικής περιοχής του φάσματος ^1H NMR του νίτρο-ανθρακενίου σε CDCl_3 .



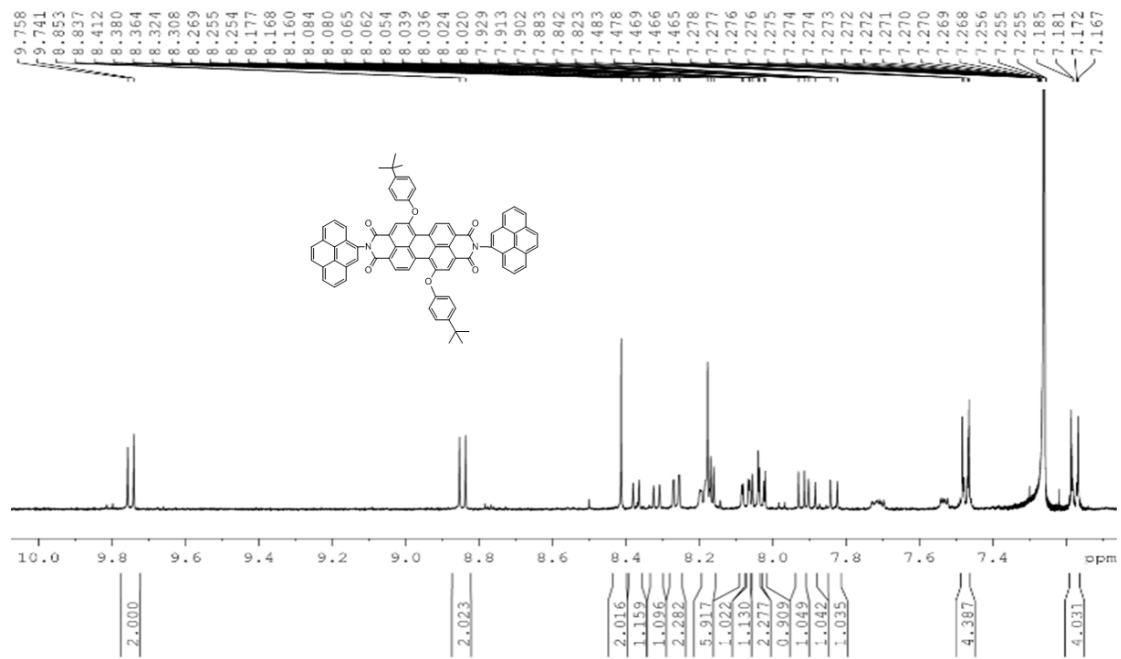
Εικόνα Π17. Φάσμα ^1H NMR του άμινο-ανθρακενίου σε CDCl_3 .



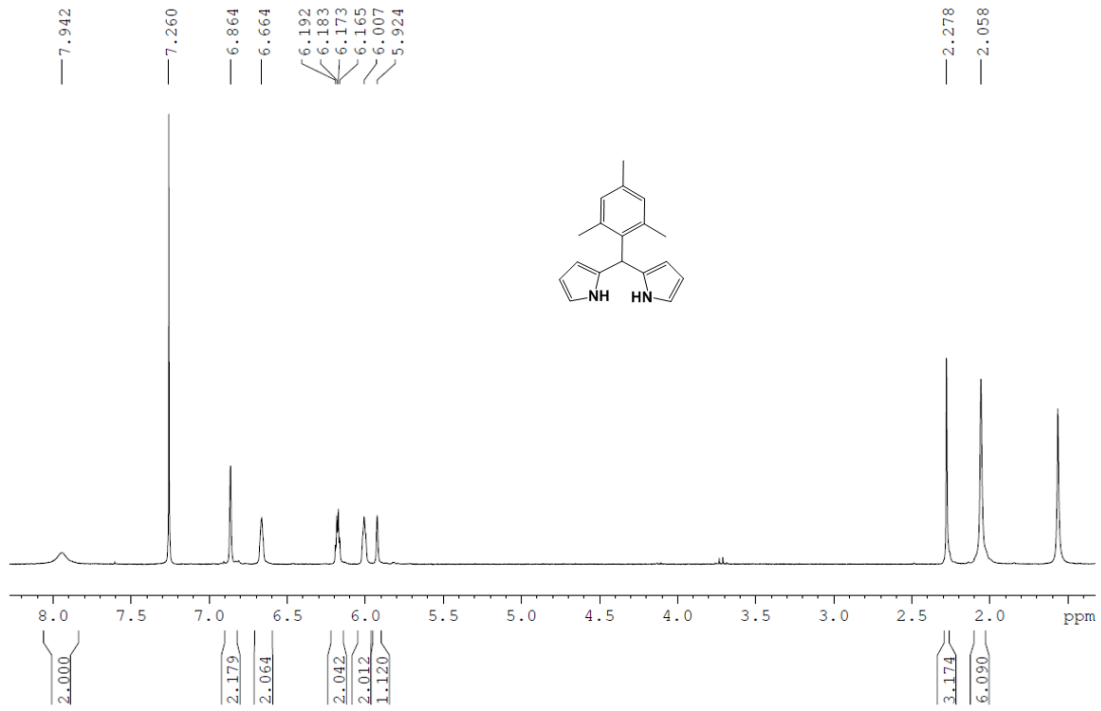
Εικόνα Π18. Ζουμ της αρωματικής περιοχής του φάσματος ^1H NMR του άμινο-ανθρακενίου σε CDCl_3 .



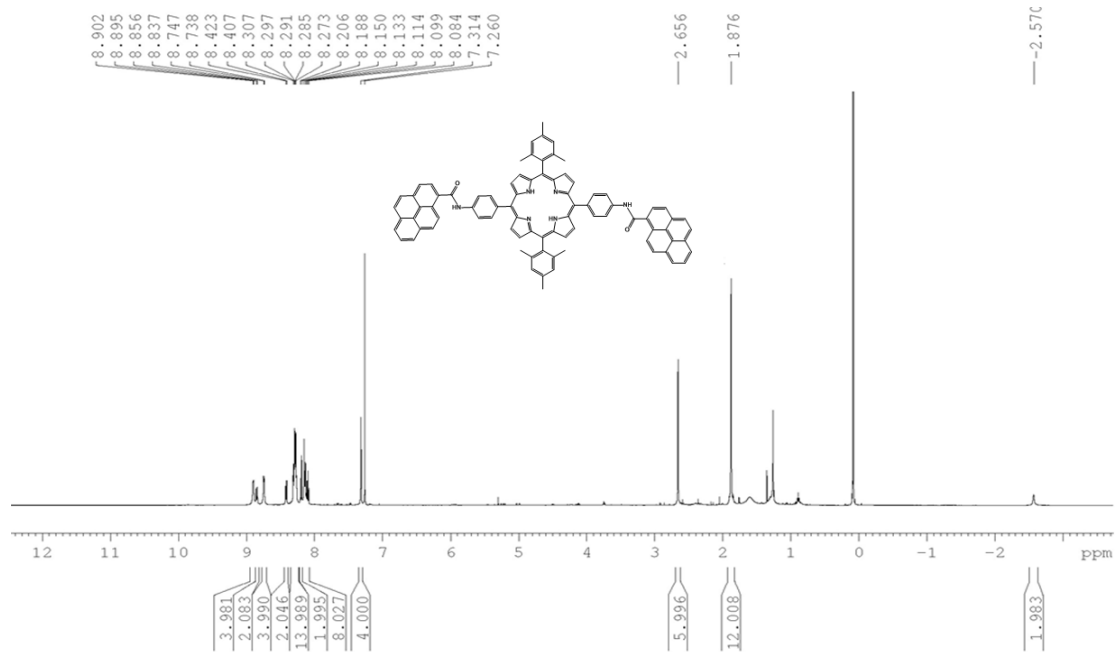
Εικόνα Π19. Φάσμα ¹H NMR του PDI-(NH₂)₂Pyrene₂(TBP)₂ σε CDCl₃.



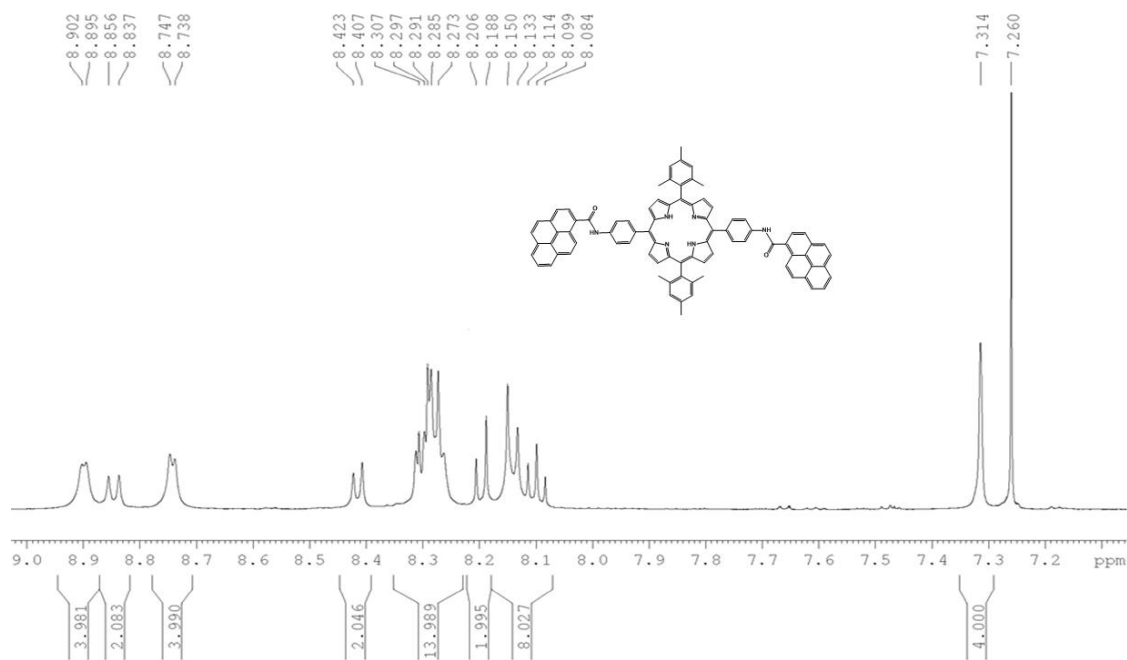
Εικόνα Π20. Ζουμ της αρωματικής περιοχής του φάσματος ¹H NMR του PDI-(NH₂)₂Pyrene₂(TBP)₂ σε CDCl₃.



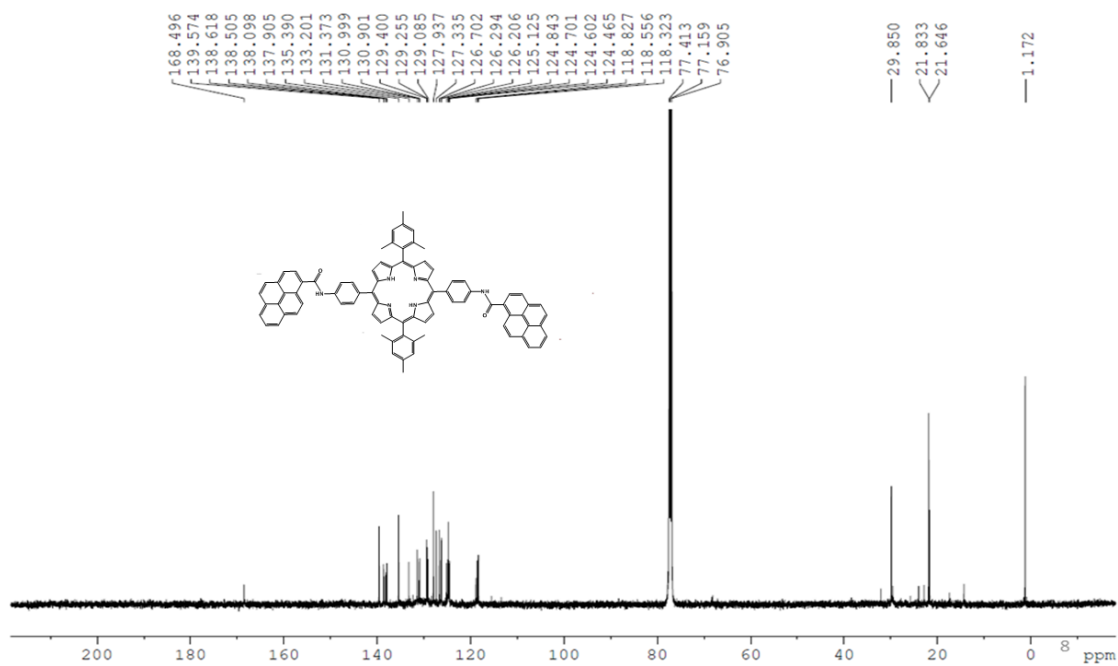
Εικόνα Π21. Φάσμα ^1H NMR του 5-Mesityldipyrromethane σε CDCl_3 .



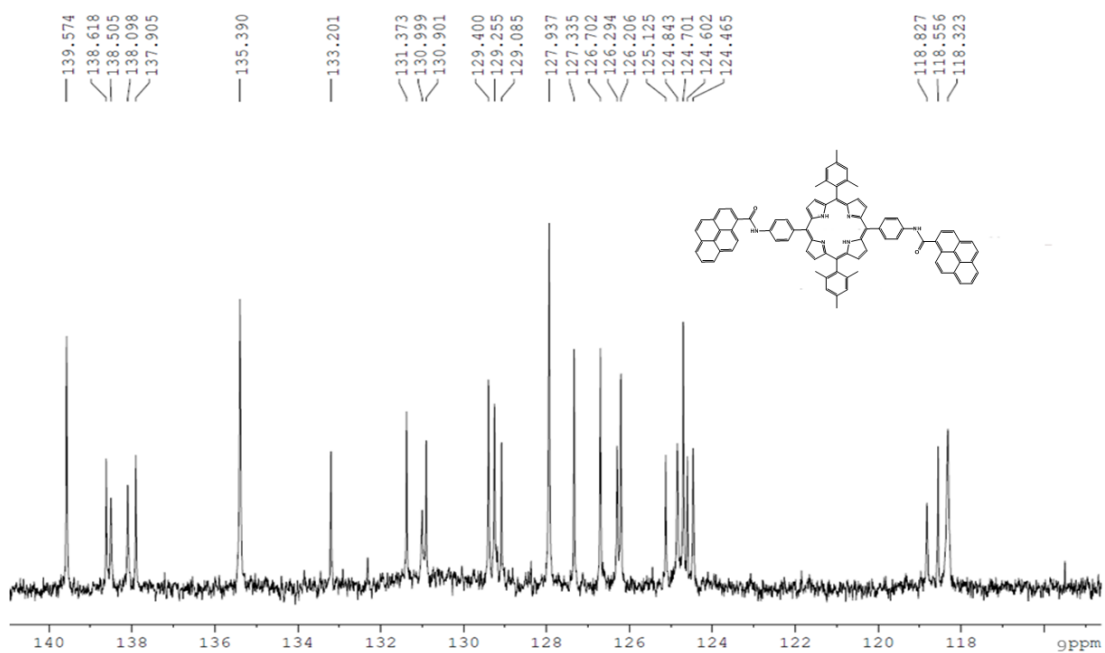
Εικόνα Π22. Φάσμα ^1H NMR του DMP-(pyrene)₂ σε CDCl_3 .



Εικόνα Π23. Ζουμ της αρωματικής περιοχής του φάσματος ^1H NMR του DMP-(pyrene)_2 σε CDCl_3 .



Εικόνα Π24. Φάσμα ^{13}C NMR του **DMP-(pyrene)₂** σε CDCl_3 .



Εικόνα Π25. Ζουμ του φάσματος ^{13}C NMR του **DMP-(pyrene)₂** σε CDCl_3 .