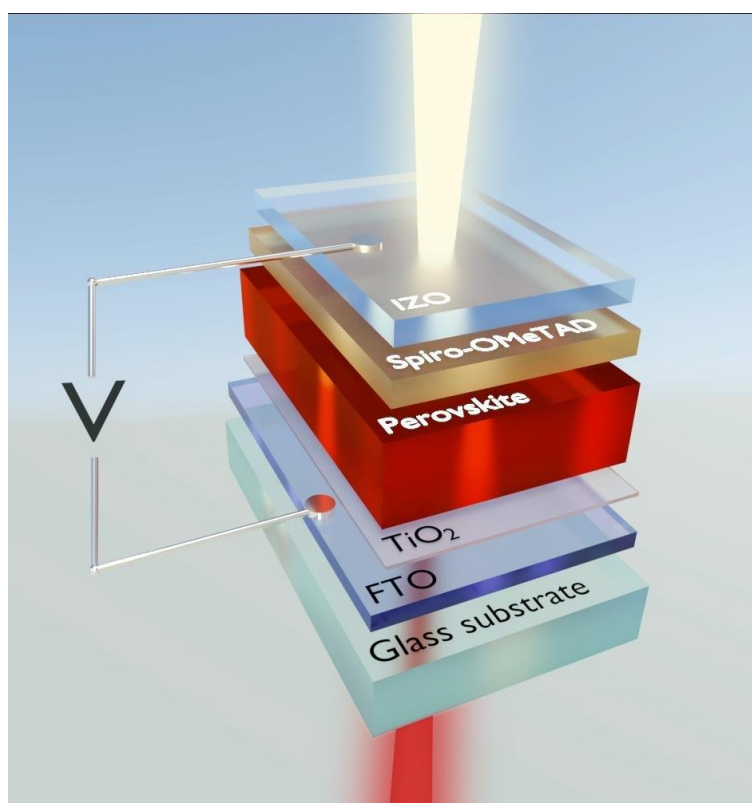




ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σύνθεση δυάδας πορφυρίνης-bodipy για χρήση σε ηλιακές
κυψελίδες περοβσκιτών



ΠΑΠΑΣΗΦΑΚΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ (Α.Μ. 1822)

*Υπεύθυνος καθηγητής: Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος
Ηράκλειο
Οκτώβριος 2018*

Περίληψη

Η αυξημένες ανάγκες για ενέργεια αλλά και η εξάντληση των φυσικών πόρων για την παραγωγή της τις τελευταίες δεκαετίες, έχει στρέψει τους ερευνητές στην εύρεση κατάλληλων συστημάτων για την αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση ενός πορφυρινικού συμπλόκου για την εναπόθεσή του σε φωτοβολταϊκά κελιά περοβσκίτη, με ρόλο την βελτίωση του χρόνου ζωής της συσκευής. Μετά την σύνθεση του συμπλόκου, ακολούθησε καθαρισμός αυτού μέσω χρωματογραφίας στήλης και ο χαρακτηρισμός του με φασματομετρία UV-Vis και φασματομετρία μάζας MALDI-TOF.

Abstract

The increased energy needs and the depletion of natural resources at the last decades have turned the science community to find appropriate systems for exploitation of renewable energy sources. The purpose of this thesis was to synthesis a porphyrin complex for its deposition to perovskite solar cells with the role of improving the half life of the device. After the synthesis, the porphyrin was purified by column chromatography and characterized by UV-Vis spectrometry and MALDI-TOF mass spectrometry.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	5
1.1 Περί πορφυρινών	5
1.1.1 Δομή πορφυρινών	5
1.1.2 Ονοματολογία πορφυρινών	6
1.1.3 Τα χαρακτηριστικά των πορφυρινών που τις καθιστούν απαραίτητες για την ύπαρξη ζωής	7
1.1.4 Οι πορφυρίνες στη φύση	9
1.1.5 Μεταλλοπορφυρίνες	10
1.2 Η τεχνολογία των ηλιακών κελιών	11
1.2.1 Ηλιακή ενέργεια	11
1.2.2 Φωτοβολταϊκά συστήματα	14
1.2.3 Αρχές λειτουργίας DSSC.....	15
1.2.4 Ηλιακά κελιά περοβσκίτη: μία ανερχόμενη φωτοβολταϊκή τεχνολογία	20
1.2.5 Σταθερότητα ηλιακών κυψελίδων περοβσκίτη.....	24
2. Σκοπός	25
3. Πειραματικό μέρος	26
3.1. Σύνθεση της 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenyl porphyrin (1)	26
3.2. Σύνθεση της 5-[4-(4,6-Dichloro-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin (2)	26
3.3. Σύνθεση της BDP-NO ₂ (3).....	27
3.4. Σύνθεση της BDP-NH ₂ (4).....	27
3.5. Σύνθεση της 5-{4-[4-Chloro-6-(aminophenyl)-4-(4,4-difluoro-8-(1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene))]-1,3,5-triazin-2-ylamino]phenyl}-10,15,20-triphenyl porphyrin (5)	28
3.6. Σύνθεση της {5-[4-[4-Chloro-6-(aminophenyl)-4-(4,4-difluoro-8-(1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene))]-1,3,5-triazin-2-ylamino]phenyl}-10,15,20-triphenyl porphyrinato} zinc(II) (6)	28
4. Χαρακτηρισμοί 4.1. Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού UV-vis	30
4.2. Φασματομετρία MALDI-TOF	35
5. Βιβλιογραφία	39

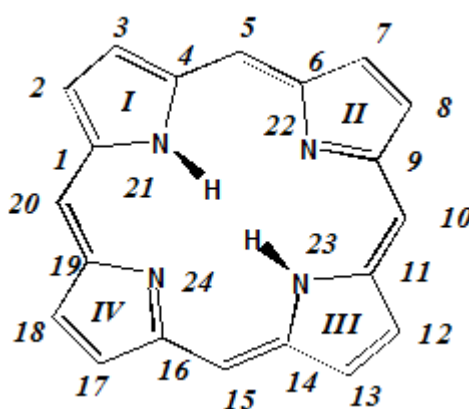
1. Εισαγωγή

1.1 Περί πορφυρινών

1.1.1 Δομή πορφυρινών

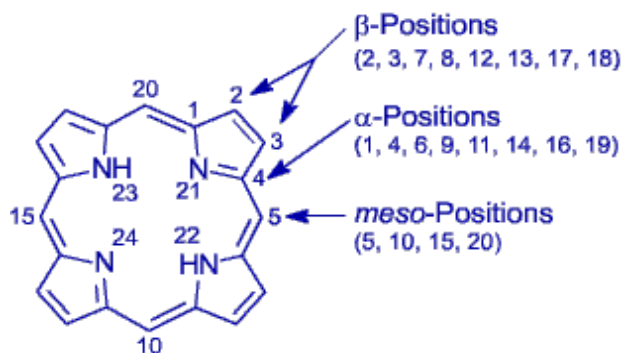
Το μόριο της πορφυρίνης είναι ένα τετραπυρρολικό κυκλικό συζυγιακό σύστημα, στο οποίο το κάθε πυρρόλιο συνδέεται με το γειτονικό του με μία μεθινική γέφυρα. Η δομή του βασικού, μη υποκατεστημένου μακροκυκλικού δακτυλίου ονομάζεται πορφίνη, σύμφωνα με την κατά Fisher ονοματολογία που αναπτύχθηκε στις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

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



Εικόνα 1.1. Αρίθμηση των ατόμων του μορίου ης πορφυρίνης καθώς και η διάκριση των πυρρολικών δακτυλίων κατά τον Corwin

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

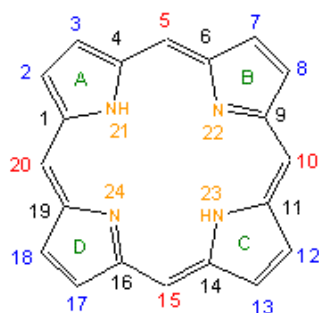


Εικόνα 2.2. α -θέσεις, *meso*-θέσεις και β -θέσεις των υδρογόνων στον πορφυρινικό δακτύλιο

1.1.2. Ονοματολογία πορφυρινών

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

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



Εικόνα 1.3. Αρίθμηση ατόμων άνθρακα κατά IUPAC

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

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

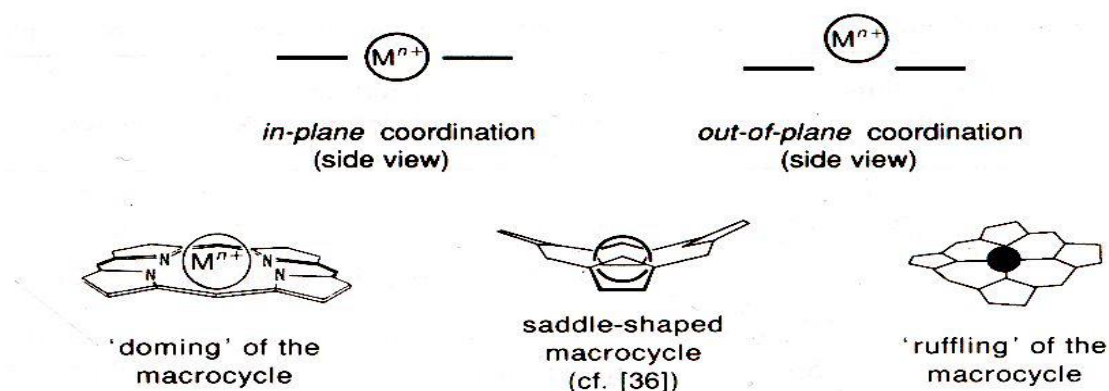
* Cet = -CH₂.CH₂.CO₂H.

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

1.1.3 Τα χαρακτηριστικά των πορφυρινών που τις καθιστούν απαραίτητες για την ύπαρξη ζωής

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

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

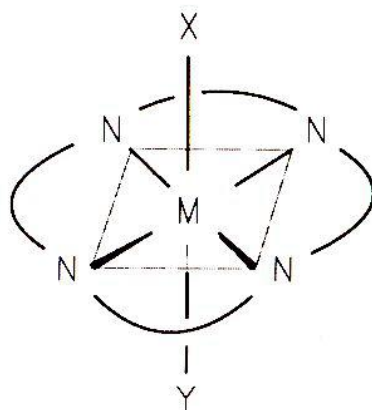


Εικόνα 1.4. Τυπικές γεωμετρικές διαμορφώσεις τετραπυρρολικών συμπλόκων

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

- Η κεκλιμένη δομή ή σχεδόν κεκλιμένη επιπεδότητα. Παρόλο που το μόριο της πορφυρίνης θεωρείται επίπεδο, δύο από τους πυρρολικούς δακτυλίους είναι ελαφρώς στραμμένοι προς τα πάνω και δύο ελαφρώς στραμμένοι προς τα κάτω, ούτως ώστε τα τέσσερα άτομα αζώτου να βρίσκονται ελαφρώς εκτός επιπέδου. Τόσο τα άτομα των ανθράκων όσο και των αζώτων που «συμμετέχουν» στον σκελετό της πορφυρίνης έχουν sp^2 υβριδισμό με αποτέλεσμα όλα τα μήκη δεσμών να κυμαίνονται από 134–145 pm και οι γωνίες από 107–126°. Άρα το μήκος δεσμού μετάλλου-αζώτου στις μεταλλοπρωτεΐνες μπορεί να διαφέρει ελαφρώς, αλλά η απόσταση του πυρρολικού αζώτου από το κέντρο του δακτυλίου είναι πάντα 2,04 Å. Γενικά, ο δακτύλιος έχει διαστάσεις 9 Å και διάμετρο 4,2 Å. Εντοπίζεται δηλαδή μία ανικανότητα αυτοπροσαρμογής του συστήματος, αλλά σαν τετραδραστικοί χημικοί υποκαταστάτες, οι τετραπυρρολικοί δακτύλιοι, μπορούν να συναρμόζονται έτσι ώστε να σταθεροποιούν διάφορα «ασταθή» μεταλλικά ιόντα ή μεταλλικά ιόντα με μη σύνηθες οξειδωτικές καταστάσεις.

- Η επιλεκτικότητα των μακροκυκλικών ligands σε σχέση με το μέγεθος του συναρμοζόμενου ιόντος. Επομένως, λόγω αυτής της επιλεκτικότητας σε συνδυασμό με τη συζυγία διπλών δεσμών, οι πορφυρινικοί δακτύλιοι είναι ιδιαίτερα σταθεροί. Δομικές μελέτες και υπολογιστικά μοντέλα έδειξαν ότι σφαιρικά ιόντα με ακτίνα από 60–70 pm βρίσκονται ακριβώς στην κεντρική κοιλότητα των τετραπυρρολικών δακτυλίων. Όταν το μέγεθος του ιόντος είναι μεγαλύτερο από 70 pm, όπως τα ιόντα των λανθανιδών (85– 106 pm), βρίσκεται έξω από το επίπεδο που ορίζουν τα τέσσερα άζωτα του 9 πορφυρινικού δακτυλίου
- Η προτίμηση μίας σχεδόν επίπεδης διαμόρφωσης από το σύστημα, κατά τη συναρμογή της πορφυρίνης με μεταλλικά ιόντα. Εάν το μεταλλικό ιόν έχει αριθμό συναρμογής έξι, το σύστημα λαμβάνει στο χώρο μία παραμορφωμένη οκταεδρική δομή, αφού η πορφυρίνη δρα σαν ένας τετραδραστικός ligand, με αποτέλεσμα να μένουν δύο κενές θέσεις συναρμογής (X, Y) σε αξονικές θέσεις. Αυτή η διαμόρφωση είναι επιθυμητή για στοιχειομετρικές ή καταλυτικές αντιδράσεις, όπως συμβαίνει σε διάφορα υποστρώματα. Ο λόγος είναι ότι με τη συγκεκριμένη διαμόρφωση «εκμεταλλεύονται» το *trans*- φαινόμενο των υποκαταστατών στις αντιδράσεις σαν και αυτές.

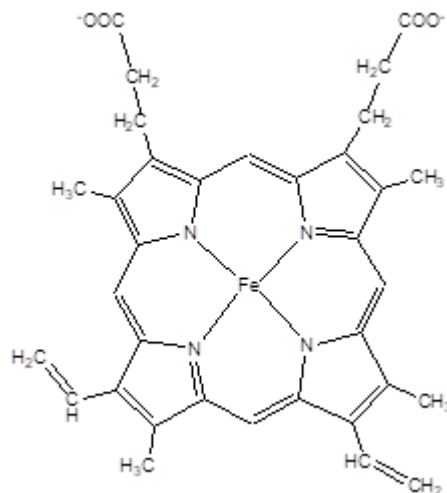


Εικόνα 1.5. Αξονικές θέσεις X και Y σε ένα εξαενταγμένο μεταλλικό κέντρο

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

1.1.4 Οι πορφυρίνες στη φύση

Οι πορφυρίνες παίζουν σημαντικό ρόλο σε πολλές περιοχές της βιολογίας, αφού συμμετέχουν σε σημαντικές για τους οργανισμούς αντιδράσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα που απαντάται ευρέως στη φύση είναι η πρωτεΐνη της αίμης, η οποία είναι ένα σύμπλοκο του Fe(II) με την πρωτοπορφυρίνη IX. Έτσι, η μυοσφαιρίνη συγκρατεί και πιθανώς μεταφέρει το οξυγόνο στις μεμβράνες στους μύες, ενώ η αιμοσφαιρίνη αποθηκεύει το οξυγόνο σε συνάρτηση με τον κορεσμό αυτού στο αίμα.



Εικόνα 1.6. δομή της αίμης

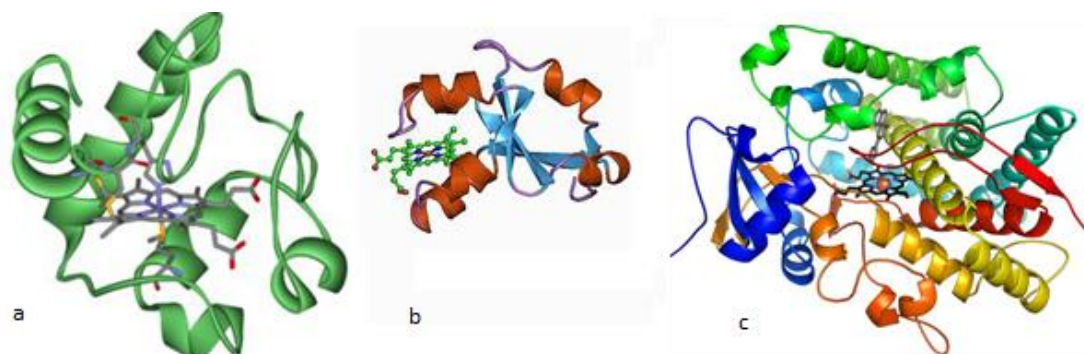
Επίσης τα κυτοχρώματα, είναι ενώσεις της αιματινής που συμμετέχουν σε αλυσίδες μεταφοράς ηλεκτρονίων στα μιτοχόνδρια και παίζουν σημαντικό ρόλο σε διαδικασίες όπως ο κύκλος του αζώτου ή οι ενζυμικές φωτοσυνθετικές αντιδράσεις. Η μεταφορά των ηλεκτρονίων έχει σχέση με την παρουσία του οξειδοαναγωγικού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

Το κυτόχρωμα τύπου *c*, περιέχει μία ομάδα αίμης συναρμοσμένη ομοιοπολικά με την πρωτεΐνη μέσω θειοαιθερικής γέφυρας, ενώ ως αξονικά ligands ιστιδίνη και μεθειονίνη ή δύο ιστιδίνες. Συνήθως πρόκειται για σύμπλοκα χαμηλού spin, γεγονός που τα κάνει σταθερά ως προς τις αλλαγές θερμοκρασίας και pH. Αποτελούν μέλος της αναπνευστικής αλυσίδας των μιτοχονδρίων και χρησιμεύουν κυρίως στη μεταφορά ηλεκτρονίων στο σύμπλοκο της κυτοχρωμικής οξειδάσης.

Το κυτόχρωμα τύπου *b*, απαντώνται στους χλωροπλάστες και υφίστανται φωτολυτικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής κατά τη φωτοσύνθεση. Περιέχουν πρωτοαίμη, η οποία δεν είναι ομοιοπολικά συναρμοσμένη με την πρωτεΐνη μέσω των υποκαταστατών της αίμης, καθώς και αντίστοιχους ligands με το κυτόχρωμα τύπου *c*. Έχει παρατηρηθεί ισορροπία μεταξύ δομών υψηλού και χαμηλού spin ανάλογα με το pH, ένα γεγονός που προσδίδει στο μόριο την ιδιότητα να αλλάζει το μήκος δεσμού μετάλλου-ligand εύκολα, και έτσι να διευκολύνεται η μεταφορά ηλεκτρονίων.

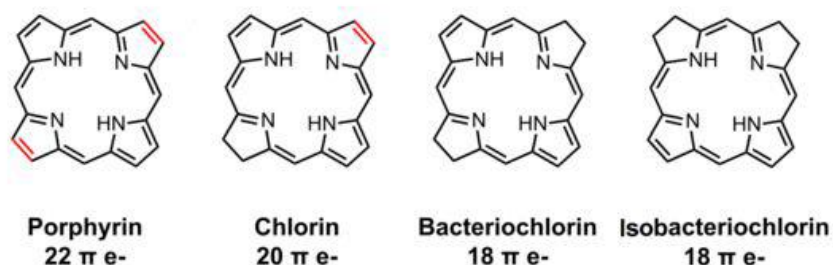
Το κυτόχρωμα τύπου *P-450* είναι μέλος της ομάδας των ενζύμων που καταλύουν την προσθήκη μοριακού οξυγόνου σε υποστρώματα με την ενεργοποίηση του μοριακού

οξυγόνου. Είναι μονοξυγενάσες, δηλαδή μόρια που καταλύουν την υδροξυλίωση του υποστρώματος RH με μοριακό οξυγόνο με αναγωγική διάσπαση του δεσμού O-O. Το κυτόχρωμα P-450 έχει βρεθεί σε φυτά, ζώα και βακτηρίδια και συμμετέχει σε αρκετές μεταβολικές διεργασίες. Παραδείγματος χάριν, στους ανθρώπους καταλύει την υδροξυλίωση των φαρμάκων, των ζιζανιοκτόνων και άλλων υδρογονανθράκων που εισάγονται στον οργανισμό, κυρίως με την τροφή. Αποτελεί μέρος του συστήματος αποτοξίνωσης του οργανισμού, κάνοντας επικίνδυνες ενώσεις πιο διαλυτές στο νερό, ώστε να αποβάλλονται από του ουροποιητικό σύστημα και να μην αποθηκεύονται στα λίπη.



Εικόνα 1.7.α)Κυτόχρωμα τύπου c, b) Κυτόχρωμα τύπου b, c) Κυτόχρωμα τύπου P-450

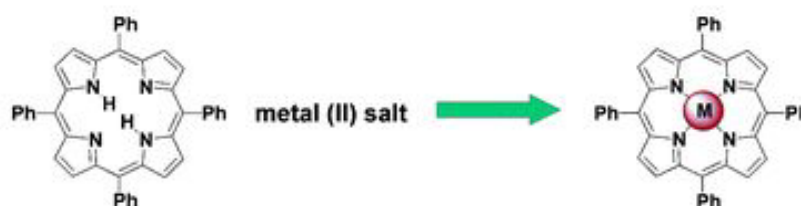
Τα παράγωγα των πορφυρινών στα οποία μια από τις ομάδες του πυρρολίου έχει υποστεί αναγωγή ονομάζονται χλωρίνες και αποτελούν μια κατηγορία στην οποία ανήκουν οι χλωροφύλλες, που βρίσκονται σε αφθονία στα πράσινα φυτά και όπως είναι γνωστό παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην φωτοσύνθεση. Η αναγωγή μιας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



Εικόνα 1.8.Απεικόνιση ηλεκτρονίων σε παρεμφερή πορφυρινικά συστήματα

1.1.5 Μεταλλοπορφυρίνες

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



Εικόνα 1.9. Αντίδραση μετάλλωσης

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

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

1.2 Η τεχνολογία των ηλιακών κελιών

1.2.1 Ηλιακή ενέργεια

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

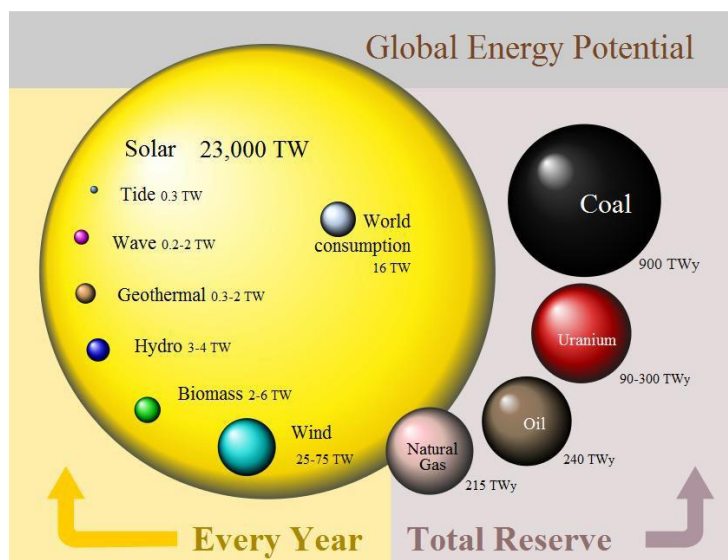
Ο ήλιος εκπέμπει τεράστια ποσότητα ενέργειας και αυτή η ηλιακή ακτινοβολία δύναται να αξιοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρισμού με δύο τρόπους: με θερμικές και

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

Οι λόγοι για τους οποίους η ηλιακή ενέργεια υπερτερεί των άλλων μορφών είναι:

- Η ηλιακή ενέργεια είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας με την κυριολεκτική έννοια του όρου. Όσο ο ήλιος εξακολουθεί να υφίσταται, θα υπάρχει και διαθέσιμη ηλιακή ενέργεια, δηλαδή μία ουσιαστικά ανεξάντλητη πηγή. Η συνολική ηλιακή ενέργεια που απορροφάται από την ατμόσφαιρα της Γης, τους ωκεανούς και τις εδαφικές μάζες της Γης είναι περίπου 3.850.000 exajoules (EJ) ετησίως. Είναι γνωστό πως μόνο το 0,01% της ηλιακής ενέργειας, αν χρησιμοποιηθεί, θα μπορούσε να παρέχει αρκετή ενέργεια για χρήση πρωτογενούς ενέργειας σε ένα χρόνο.
- Η ηλιακή ενέργεια είναι εύκολα διαθέσιμη σε όλο τον κόσμο. Σε αντίθεση με την αιολική ενέργεια και την υδροηλεκτρική ενέργεια, η ηλιακή ενέργεια απλώνεται πιο ομοιόμορφα στον κόσμο. Έτσι, η γεωγραφική θέση μιας χώρας δεν είναι πιθανό να αποτρέψει τις γείτονες χώρες από την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας. Το δυναμικό της ηλιακής ενέργειας ανά τον κόσμο, δείχνει σαφώς ότι το μεγαλύτερο μέρος του κόσμου θα μπορούσε δυνητικά να αξιοποιήσει την ηλιακή ενέργεια ως τον πρωταρχικό ενεργειακό του πόρο, ιδιαίτερα οι χώρες κοντά στον ισημερινό. Αν και όλη η γη λοιπόν, δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία, η ποσότητά της εξαρτάται κυρίως από τη γεωγραφική θέση, την ημέρα, την εποχή και τη νεφοκάλυψη. Για παράδειγμα, η έρημος δέχεται περίπου το διπλάσιο ποσό ηλιακής ενέργειας από άλλες περιοχές.
- Η καύση των ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση επιβλαβών αερίων του θερμοκηπίου και άλλων υποπροϊόντων, που οδηγούν στην καταστροφή της στιβάδας του όζοντος. Ταυτόχρονα, προκαλούν πρόσθετη ζημία στο περιβάλλον, αφού μπορούν να απορροφήσουν την ακτινοβολία στο υπέρυθρο φάσμα, το οποίο είναι ο κύριος λόγος που οδηγεί στην υπερθέρμανση του πλανήτη αυτή τη στιγμή. Αντίθετα, στην περίπτωση της ηλιακής ενέργειας δεν τίθεται θέμα οποιωνδήποτε επιβλαβών παραπροϊόντων. Επομένως προκαλεί μηδενική ρύπανση και είναι εκατό τοις εκατό μια καθαρή και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας.
- Σε ό,τι αφορά τα αντλιοστάσια και δίκτυα γεωτρήσεων που απαιτούνται για να συσταθεί η εξόρυξη των ορυκτών καυσίμων κάτω από την επιφάνεια της γης, έχουν κόστος εγκατάστασης και μια εξίσου υψηλό κόστος λειτουργίας. Αντίθετα, για την δέσμευση της ηλιακής ενέργειας απαιτείται λιγότερος χώρος ώστε να τοποθετηθεί ένας συλλέκτης με σχετικά χαμηλό κόστος (σχετικά υψηλό κόστος κατασκευής αλλά μηδενικό κόστος συντήρησης), υψηλή απόδοση και μεγάλη διάρκεια ζωής. Αξίζει να σημειωθεί επίσης, πως αναμφίβολα οι τιμές των ορυκτών καυσίμων

παρουσιάζουν διακυμάνσεις, δεδομένου ότι εξαρτώνται από ορισμένους παράγοντες παγκόσμιας προσφοράς και ζήτησης, κάτι που δεν υφίσταται με την ηλιακή ενέργεια λόγω της ευρείας της διαθεσιμότητας.



Εικόνα 1.10. Σχηματική απεικόνιση των ενεργειακών αποθεμάτων του πλανήτη σε σύγκριση με την ενεργειακή κατανάλωση κάθε χρονιάς

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

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

Συμπερασματικά, τα φωτοβολταϊκά συστήματα παρουσιάζουν τα εξής πλεονεκτήματα:

- Αποτελούν μία τεχνολογία φιλική στο περιβάλλον, αφού δεν προκαλούνται ρύποι ή άλλες επιζήμιες ουσίες για τον πλανήτη.
- Η ηλιακή ενέργεια είναι ανεξάντλητη πηγή ενέργειας, διατίθεται χωρίς περιορισμούς και δεν στοιχίζει απολύτως τίποτα.

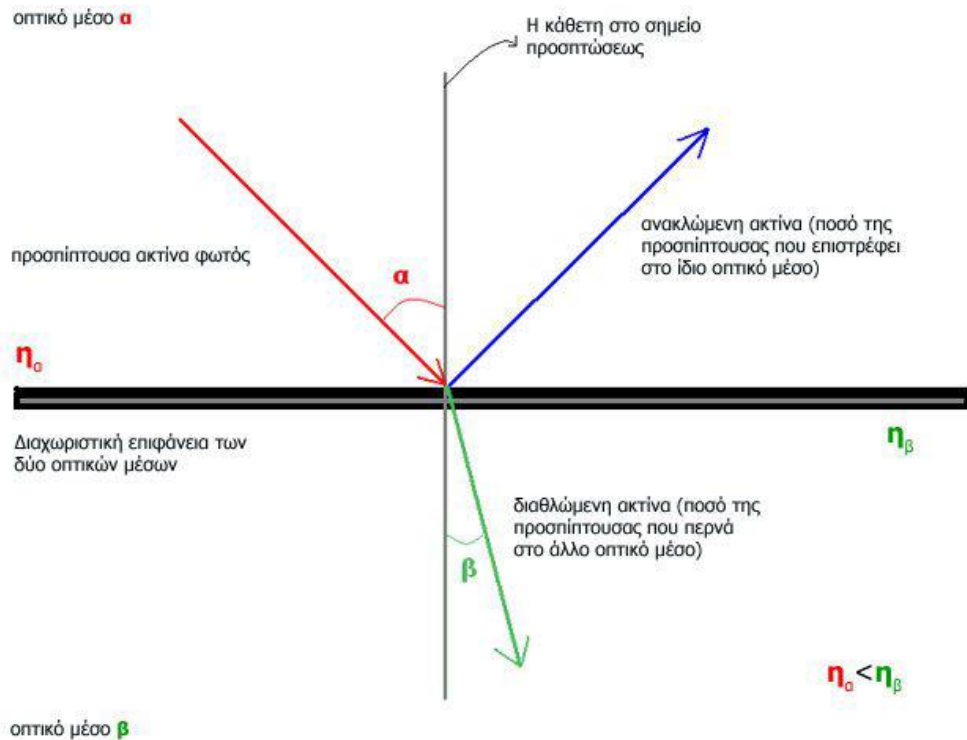
- Η λειτουργία του συστήματος είναι ολοσχερώς αθόρυβη.
- Έχουν σχεδόν μηδενικές απαιτήσεις συντήρησης.
- Έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής γύρω στα 20-30 χρόνια λειτουργίας.
- Υπάρχει πάντα η δυνατότητα μελλοντικής επέκτασης, ώστε να ανταποκρίνονται στις αυξανόμενες ανάγκες των χρηστών.
- Μπορούν να εγκατασταθούν πάνω σε ήδη υπάρχουσες κατασκευές, όπως είναι π.χ. η στέγη ενός σπιτιού ή η πρόσοψη ενός κτιρίου.
- Διαθέτουν ευελιξία στις εφαρμογές, δηλαδή λειτουργούν άριστα τόσο ως αυτόνομα συστήματα, όσο και ως αυτόνομα υβριδικά συστήματα όταν συνδυάζονται με άλλες πηγές ενέργειας (συμβατικές ή ανανεώσιμες) και συσσωρευτές για την αποθήκευση της παραγόμενης ενέργειας.

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

1.2.2 Φωτοβολταϊκά συστήματα

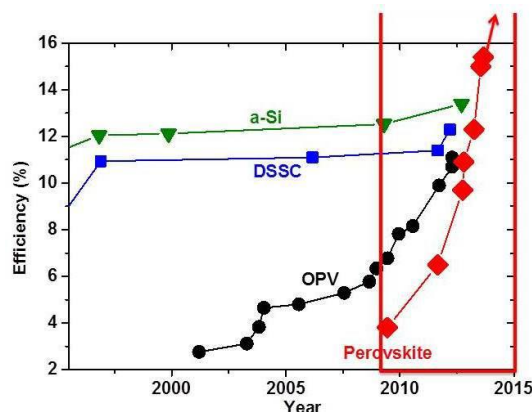
Αφού επήλθε η σε βάθος κατανόηση των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη φωτοσύνθεση, οι ερευνητές επεδίωξαν να κατασκευάσουν βιομιμητικά φωτοβολταϊκά συστήματα που είναι σε θέση να συγκεντρώνουν και να αποθηκεύουν ενέργεια από το φως του ήλιου και να μετατρέπουν τα φωτόνια σε ηλεκτρισμό. Το φωτοβολταϊκό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

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



Εικόνα 1.11. Το φως προσπίπτει σε επιφάνεια και είτε ανακλάται, είτε τη διαπερνά είτε το υλικό επιφάνειας την απορροφά. Η απορρόφηση του φωτός σημαίνει μετατροπή ενέργειας

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

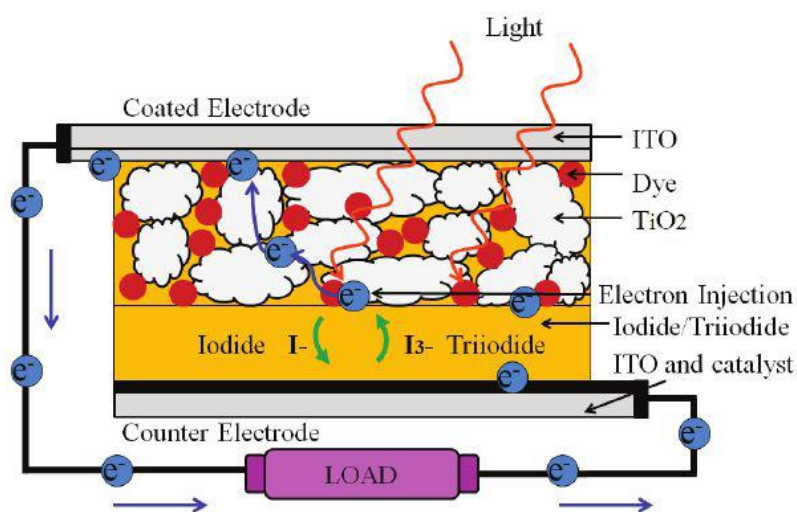


Εικόνα 1.12. Η εξέλιξη της πορείας της απόδοσης των υλικών στα φωτοβολταϊκά συστήματα

1.2.3 Αρχές λειτουργίας

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

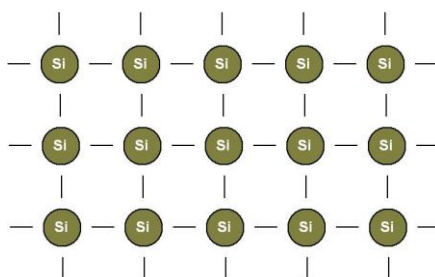
επαφή και με τις δύο, ώστε να τις συνδέει. Η πρώτη, είναι μία επιφάνεια επιστρωμένη με οξείδιο κάποιου ημιαγωγού, ενώ η δεύτερη με πλατίνα. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι οργανικός και φέρει ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος, όπως το ζεύγος I^{-3}/I^{-} ή το Co^{+2}/Co^{+3} .



Εικόνα 1.13. Σχηματική αναπαράσταση μίας τυπικής διάταξης ενός DSSC

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

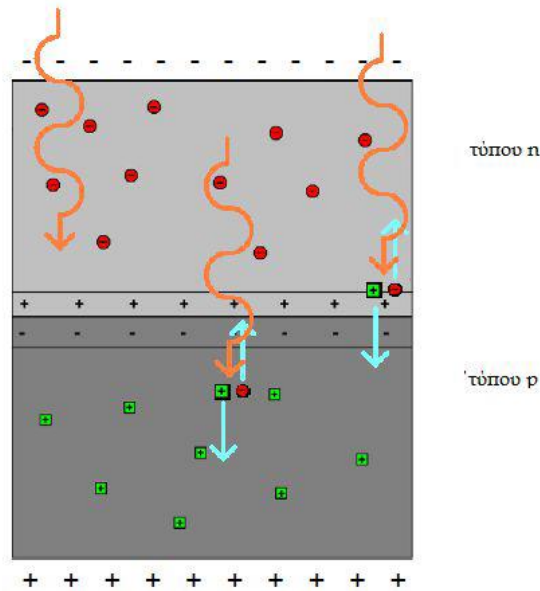
Βασικό ρόλο για την επιλογή ενός στοιχείου για χρήση ως ημιαγωγό, παίζει ο αριθμός των ηλεκτρονίων ενός ατόμου που βρίσκεται στη στοιβάδα σθένους. Παραδειγματος χάριν, το πυρίτιο έχει ατομικό αριθμό 14 και έχει στην εξωτερική του στοιβάδα 4 ηλεκτρόνια. Όταν λοιπόν συνυπάρχουν πολλά άτομα πυριτίου στο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



Εικόνα 1.14. Διάταξη συνδεδεμένων ατόμων πυριτίου

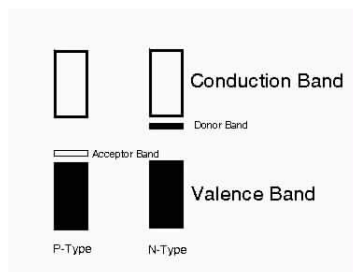
Προκειμένου το πυρίτιο να αποκτήσει επιθυμητές ημιαγωγικές ιδιότητες, πρέπει να επέλθει η πρόσμιξή του με κάποιο άλλο στοιχείο. Το στοιχείο αυτό πρέπει να έχει είτε ένα ηλεκτρόνιο περισσότερο είτε ένα λιγότερο στην στοιβάδα σθένους του. Άρα με αυτήν την τεχνητή πρόσμιξη, ο κρύσταλλος γίνεται επιλεκτικός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

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



Εικόνα 1.15. Αναπαράσταση της κατεύθυνσης των ηλεκτρονίων ανάμεσα σε δύο υλικά

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

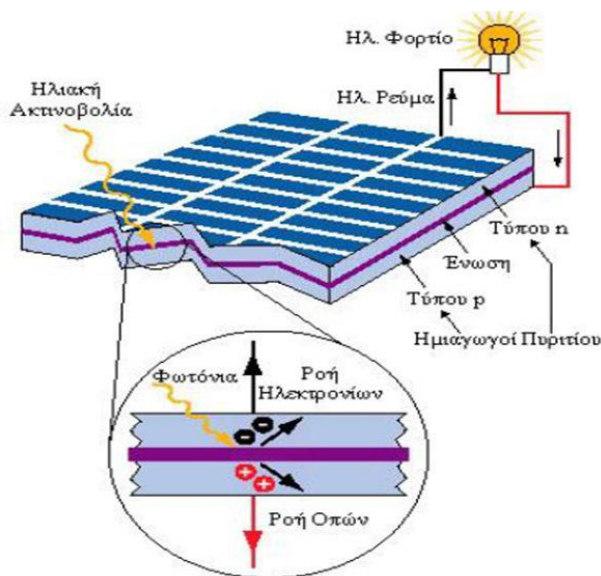


Εικόνα 1.16.3Ζώνες τύπου *n* και τύπου *p*

Όσο διαρκεί η ακτινοβολία, δημιουργείται περίσσεια ηλεκτρονίων και οπών, που καθώς κυκλοφορούν στο στερεό, δέχονται και την επίδραση του ενσωματωμένου ηλεκτροστατικού πεδίου της ετεροσύζευξης *p-n*. Εξαιτίας αυτού, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια

εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου n και οι σπές εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου p , με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των δύο τμημάτων της διόδου. Αν στους ακροδέκτες αυτούς συνδεθεί κατάλληλο ηλεκτρικό φορτίο, παρατηρείται ροή ηλεκτρικού ρεύματος και ισχύος από τη φωτοβολταϊκή διάταξη προς το φορτίο.

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



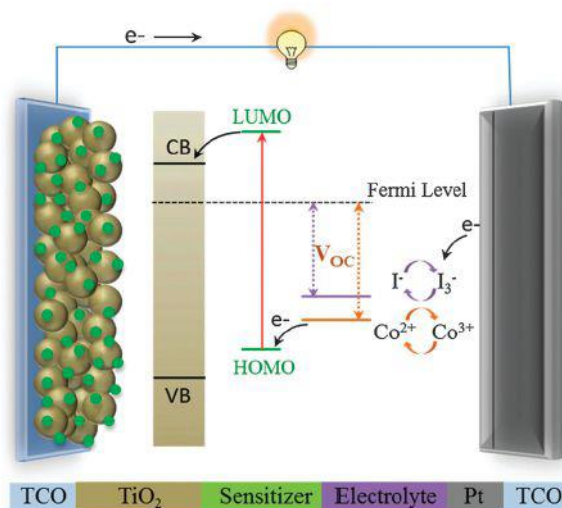
Εικόνα 1.17. Πρόσπτωση ηλιακής ακτινοβολίας στην επιφάνεια ενός φωτοβολταϊκού κυττάρου με επισήμανση στη ροή των ηλεκτρονίων και των οπών

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

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

Μάλιστα, αξίζει να σημειωθεί ότι το κάθε υλικό ημιαγωγού αντιδρά σε διαφορετικά μήκη κύματος της ακτινοβολίας. Κάποια υλικά αντιδρούν σε ευρύτερα φάσματα ακτινοβολίας από κάποια άλλα. Η IPCE μετριέται σε καθορισμένο μήκος κύματος κάθε φορά, δίνοντας μια καμπύλη στην οποία λαμβάνεται υπ' όψιν τελικά το μέγιστο. Βέβαια πιο πρακτική

σημασία έχει η συνολική απόδοση της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ρεύμα, ο παράγοντας η ή αλλιώς συντελεστής απόδοσης. Αυτός ο παράγοντας μετριέται ακτινοβολώντας την κυψελίδα με λευκό φως, δηλαδή πολυχρωματική ακτινοβολία. Πρόκειται δηλαδή για το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται σε σχέση με την προσπίπτουσα ηλιακή ενέργεια. Οι δύο βασικοί παράγοντες για την απόδοση ενός φωτοβολταϊκού υλικού, είναι το ενεργειακό χάσμα του υλικού και ο συντελεστής μετατροπής.



Εικόνα 1.18. Απεικόνιση μιας κυψέλης DSSC και της διέγερσης της χρωστικής

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

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

Εικόνα 519. Φωτοβολταϊκές κυψελίδες και η απόδοσή τους

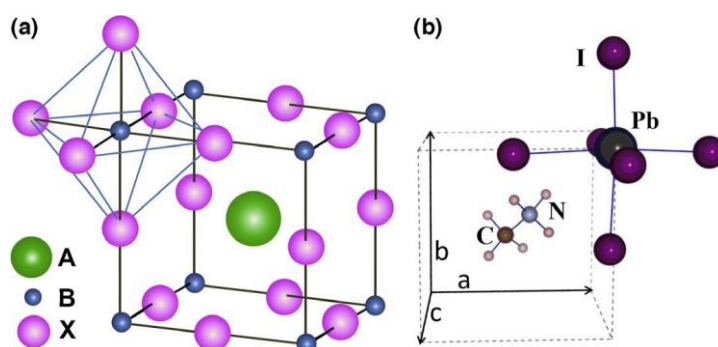
Αντίθετα, το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο έχει ικανοποιητική απόδοση, ενώ παράλληλα παρουσιάζει μία πληθώρα πλεονεκτημάτων:

- Το πυρίτιο είναι το δεύτερο σε αφθονία υλικό μετά το οξυγόνο. Απαντάται στη φύση με τη μορφή διοξειδίου του πυριτίου (άμμος) ή χαλαζίτη, δύο υλικά που αποτελούν το 28% του φλοιού της γης.
- Είναι ιδιαίτερα φιλικό προς το περιβάλλον.
- Έχει την ιδιότητα να λιώνει εύκολα, επομένως είναι εφικτή η μορφοποίησή του.
- Διαθέτει ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες διατηρούνται μέχρι τους 1250C. Επομένως, το πυρίτιο είναι ανθεκτικό σε ακραίες καιρικές συνθήκες, γεγονός που του επιτρέπει να είναι δραστικό σε ένα αρκετά ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Αναμένεται δηλαδή να παρουσιάζει υψηλή απόδοση ακόμα και σε περιόδους συννεφιάς

1.2.4 Ηλιακά κελιά περοβσκίτη: μία ανερχόμενη φωτοβολταϊκή τεχνολογία

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

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

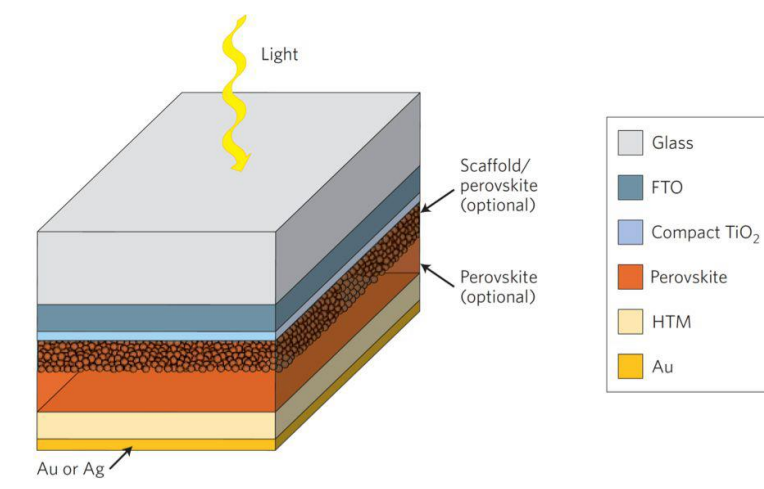


Εικόνα 1.20. Δομή περοβσκίτη ABX_3 b) Δομή $CH_3NH_3PbI_3$

Οι περοβσκίτες ηλιδίων, ως ιονικοί κρύσταλλοι, διαλύονται εύκολα σε πολικούς διαλύτες, επομένως τίθεται το ζήτημα της αστάθειάς τους σε DSSCs με υγρούς ηλεκτρολύτες. Έτσι, αντικαταστάθηκαν οι τελευταίοι με έναν μεταφορέα (αγωγό) οπών, ενώ η υπόλοιπη δομή των συμβατικών DSSCs διατηρήθηκε η ίδια. Το σύστημα εξακολουθεί να λειτουργεί με άνοδο και κάθοδο (πχ. ITO: ηλεκτρόδιο χρυσού, αργύρου ή αλουμίνιας). Επίσης, απαιτείται

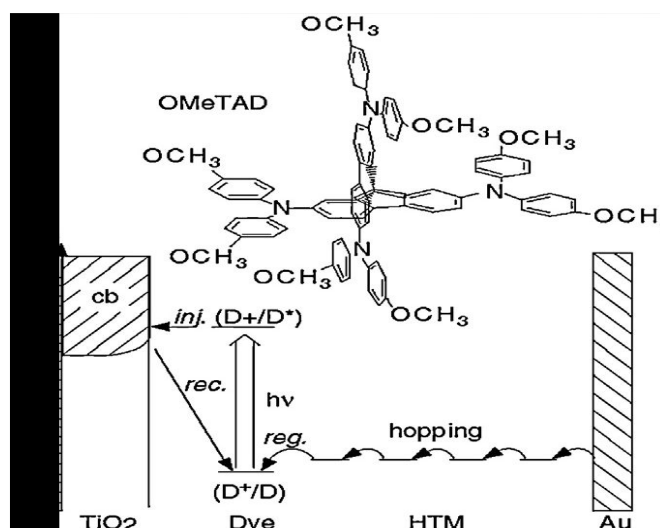
η ύπαρξη ενός λεπτού φιλμ TiO_2 ώστε να αποτρέπεται η άμεση επαφή μεταξύ του διαπερατού αγώγιμου οξειδίου (transparent conductive oxide-TCO) (ή του FTO: F-doped SnO_2 , ZnO ή PCBM coated glass) και του υλικού μεταφοράς οπών (hole transporting material-HTM). Οι πόροι του μεσοπορώδους φιλμ TiO_2 γεμίζονται με HTM ώστε να δημιουργηθεί ετεροσύζευξη. Παράδειγμα HTM αποτελεί το 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-p-dimethoxy-phenylamino)-9,9'-spiro bifluorene (spiro-MeOTAD)

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

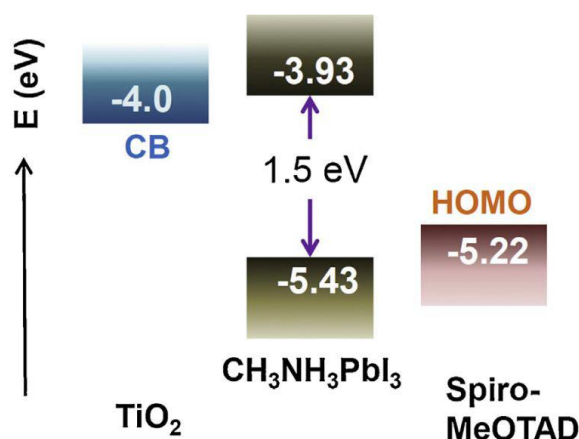


Εικόνα 1.21. Σχηματική απεικόνιση των εσωτερικών στιβάδων ενός DSSC με περοβσκίτη

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



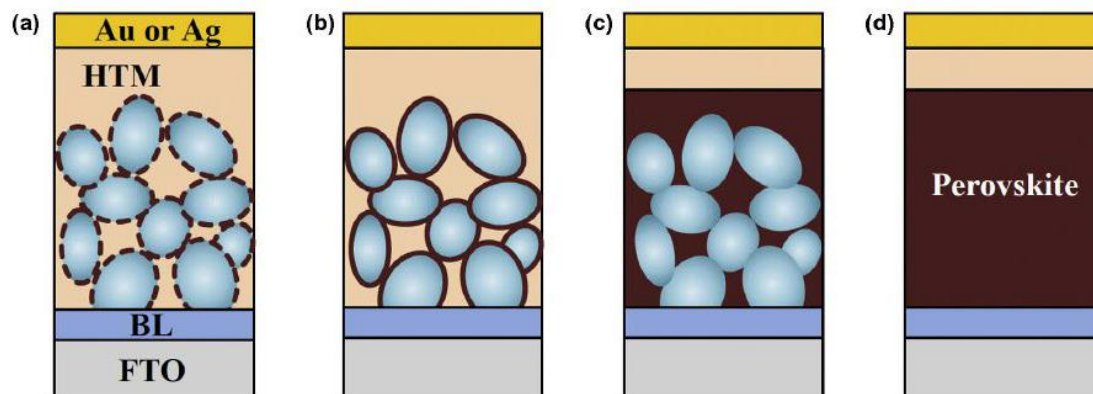
Εικόνα 1.22. Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας μεταφοράς ηλεκτρονίων σε dye-sensitized ετεροσύζευξη με spiro-MeOTAD ως HTM, όπου: inj.=έγχυση, reg=αναγέννηση, rec=επαναπρόσληψη



Εικόνα 1.23. Σχηματική απεικόνιση των ενεργειακών επιπέδων των τριών ενώσεων

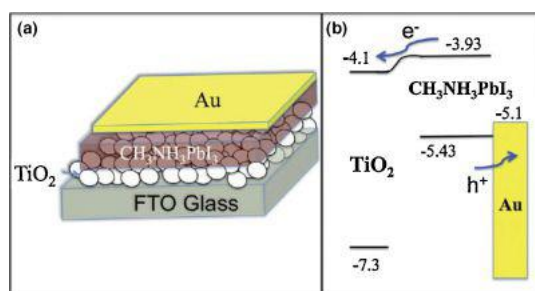
Αρχικά, ο περοβσκίτης είχε χρησιμοποιηθεί ως ευαισθητοποιητής σε DSSCs, όπου αντικαθιστούσε την μοριακή χρωστική. Στο σχήμα α) το HTM πρέπει να έχει προσροφηθεί πλήρως στο μεσοπορώδες στρώμα οξειδίου ώστε να διαμορφωθεί η ετεροσύζευξη. Καθώς το αγώγιμο οξύδριο δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων καλείται να διαχωρίσει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

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



Εικόνα 1.24. Επιφανειακή προσρόφηση νανοτελειών περοβσκήτη (PCE: 9,7%), b) Pillared δομή (κολώνες) με στρώμα νανο-οξειδίου (PCE:10,9%), c) Meso δομή χωρίς εγχυμένο ικρίωμα (PCE:12%) d) Planar pin ετεροσύζευξη (PCE: 15%)

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



Εικόνα 1.24. Σχηματική απεικόνιση της pin δομής με $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ τύπου p και TiO_2 τύπου n) Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων της ζώνης απόσβεσης μεταξύ TiO_2 και $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Το 2012 αντικαταστάθηκαν για πρώτη φορά τα υγρά HTM με στερεά. Έκτοτε, γίνεται προσπάθεια να αντικατασταθούν τα οργανικά ή πολυμερικά HTMs με ανόργανα όπως το νανοκρυσταλλικό NiO . Έχει χρησιμοποιηθεί στη διάταξη ετεροσύζευξης $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ με το PCBM ως μεταφορέα ηλεκτρονίων και την Al ως στρώμα συλλογής, παρουσιάζοντας τελική PCE 9.5%. Άλλες ανόργανες ενώσεις που παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα όπως

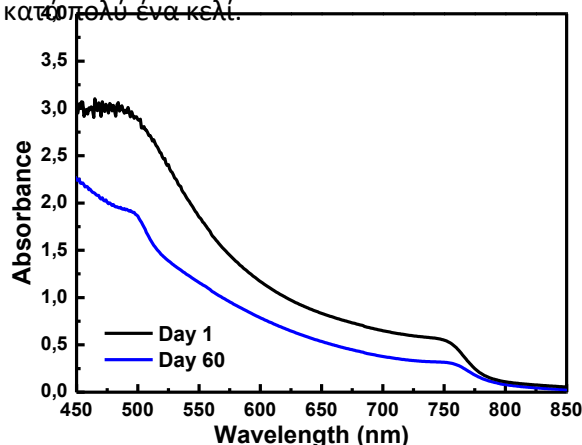
και ιδανική θέση ζωνών σθένους είναι ο CuI και το CuSCN, παρουσιάζοντας PCE 6% και 6.4% αντίστοιχα.

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

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

1.2.5 Σταθερότητα ηλιακών κυψελίδων περοβσκίτη

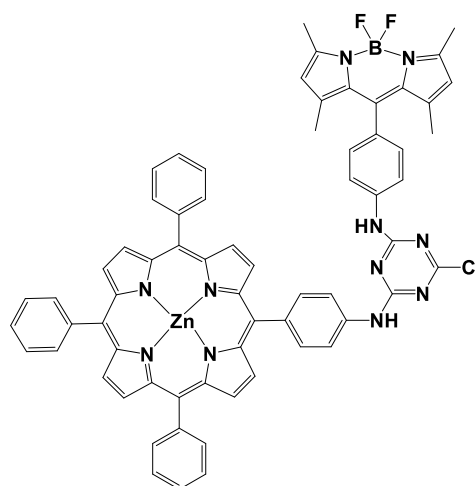
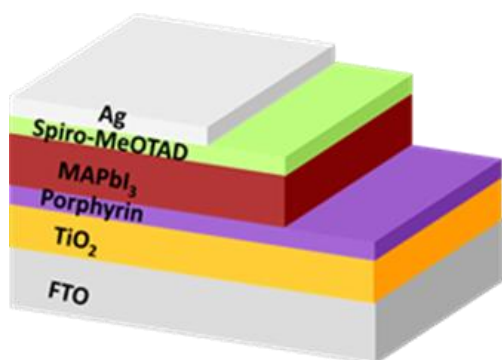
Τα κελιά περοβσκίτη έχουν μικρό χρόνο ζωής σε σύγκριση με τις περισσότερες κυψελίδες που ο χρόνος ζωής τους μπορεί να είναι 100 ώρες συνεχής ακτινοβολίας. Ο μικρός χρόνος αυτός οφείλεται στην αποδόμηση του $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ σε $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ και PbI_2 κατά την συνεχή ακτινοβολία αλλά και στην ατμοσφαιρική υγρασία η οποία επηρεάζει την ζωή του κελιού αρνητικά. Όπως έχει ήδη αναφερθεί και τα υπόλοιπα στρώματα επηρεάζουν τη σταθερότητα της συσκευής με διάφορους τρόπους επιβαρύνοντας έτσι το χρόνο σωστής λειτουργίας της συσκευής. Οι παραπάνω λόγοι έχουν οδηγήσει την επιστημονική κοινότητα στην έρευνα για δημιουργία νέων υλικών και ενώσεων για την βελτίωση όχι μόνο της απόδοσης της ηλιακής κυψελίδας περοβσκίτη αλλά και του χρόνου ζωής της, με ορισμένα από τα υλικά αυτά να δεκαπλασιάζουν τον χρόνο αυτό. Υλικά όπως οι πορφυρίνες μπορούν να σταθεροποιήσουν κατά πολύ ένα κελί.



Εικόνα 1.26. Φάσμα απορρόφησης περοβσκίτη την 1η και την 60η ημέρα της κυψελίδας

2. Σκοπός

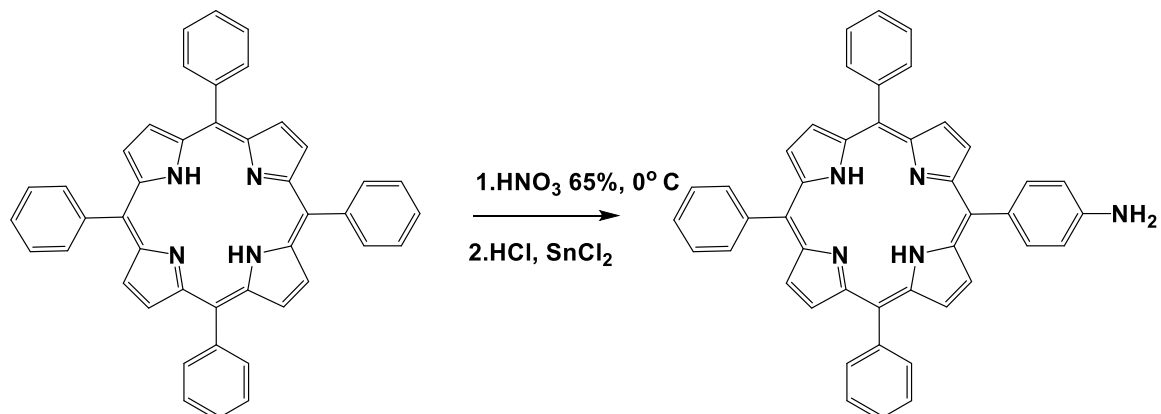
Το ενεργειακό πρόβλημα και η εξάντληση των ενεργειακών αποθεμάτων είναι δύο θέματα τα οποία έχουν γίνει αντιληπτά τις τελευταίες δεκαετίες και χρήζουν αντιμετώπιση. Για τον παραπάνω λόγω το βλέμμα των ερευνητών έχει στραφεί στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας διότι οι υπόλοιπες που χρησιμοποιούνται έως σήμερα είτε εξαντλούνται, είτε δεν είναι φιλικές προς το περιβάλλον, ή ακόμα, και χρήζουν άμεσης βελτίωσης. Η ηλιακή ενέργεια συγκεκριμένα, η οποία παρουσιάζει θετικότερα χαρακτηριστικά έναντι των υπολοίπων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, θα πρέπει να αξιοποιηθεί και οι ερευνητές θα πρέπει να δημιουργήσουν φωτοβολταϊκά συστήματα με βελτιωμένες και αυξημένες αποδόσεις. Έτσι λοιπόν σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας ήταν η σύνθεση της μέταλλο-πορφυρίνης ZnTPP-cc-BDP που θα χρησιμοποιηθεί ως παρεμβάλλον στρώματα μεταξύ του TiO_2 και της ταινίας του περοβσκίτη με στόχο την συνολική βελτίωση της απόδοσης και της σταθερότητας της συσκευής .



Σχήμα 2: Οι μέταλλο-πορφυρίνη που συντέθηκε και μελετήθηκε.

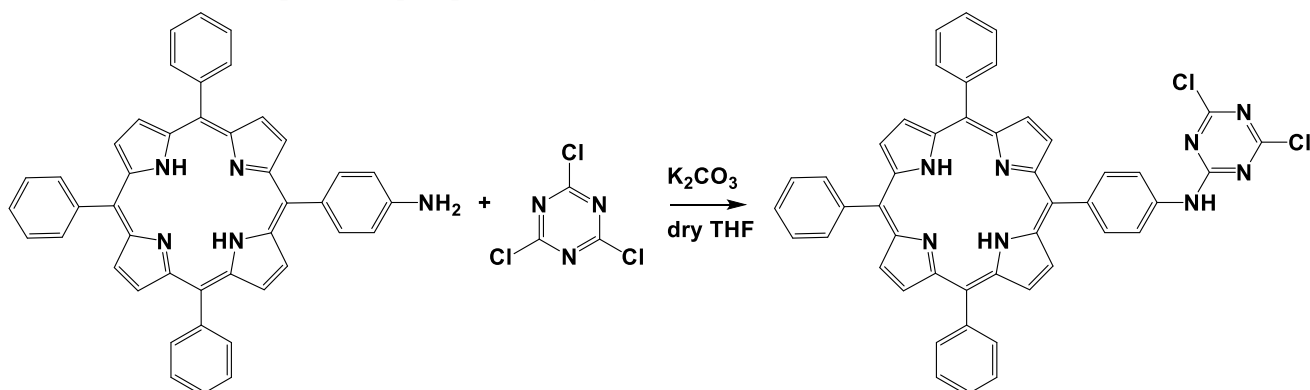
3. Πειραματικό μέρος

3.1. Σύνθεση της 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenyl porphyrin (1)



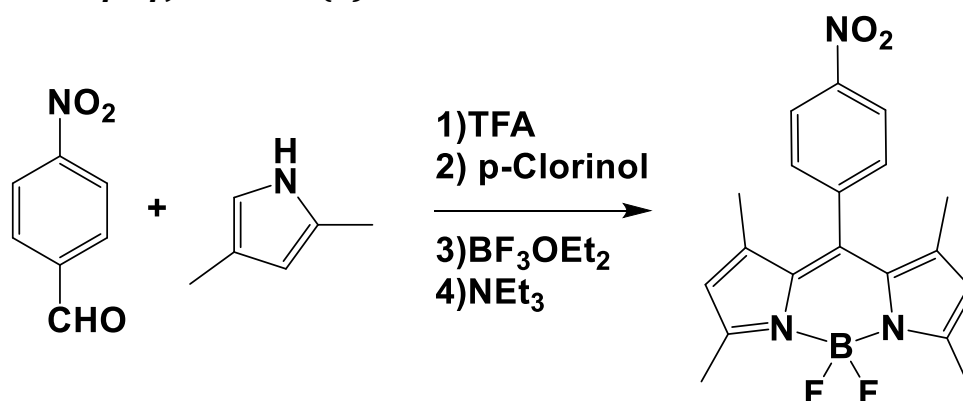
Σε μια δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 500ml προστέθηκαν 300ml διχλωρομεθανίου και 2gr tetraphenylporphyrin (3,25mmol). Η σφαιρική τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο και αναδεύτηκε. Προστέθηκαν 8,2 ml νιτρικού οξέως 65% (123,5mmol) στάγδην για 2 ώρες. Όταν ολοκληρώθηκε η προσθήκη αφαιρέθηκε το παγόλουτρο και η αντίδραση ελέγχθηκε με TLC χρησιμοποιώντας διαλύτη διχλωρομεθάνιο/εξάνιο 6:4. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσες μία φορά με όξινο ανθρακικό νάτριο και μία με νερό. Η οργανική φάση συλλέχθηκε σε σφαιρική φιάλη των 500ml και αποστάχθηκε. Στη φιάλη προστέθηκαν 65ml υδατικό διάλυμα HCl (37% w/w) και 2gr SnCl₂ (10,5mmol). Το διάλυμα υπέστη reflux για 12 ώρες. Στο διάλυμα προστέθηκε ποσότητα υδατικού διαλύματος αμμωνίας (25%) για να εξουδετερωθεί τυχόν ποσότητα νιτρικού οξέους που δεν αντέδρασε. Η προσθήκη του διαλύματος αμμωνίας σταμάτησε όταν το pH έγινε περίπου 7. Προστέθηκαν 150ml ethylacetate και διαχωρίστηκε η οργανική φάση. Στη συνέχεια συλλέχθηκε η οργανική φάση και αποστάχθηκε. Τέλος το προϊόν διαχωρίστηκε με χρωματογραφία στήλης. Το υλικό πλήρωσης ήταν SiO₂ και ο διαλύτης έκλουσης ήταν διχλωρομεθάνιο:εξάνιο 6:4. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος ήταν 0,87gr και η απόδοση της αντίδρασης ήταν 42,4%.

3.2. Σύνθεση της 5-[4-(4,6-Dichloro-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin (2)



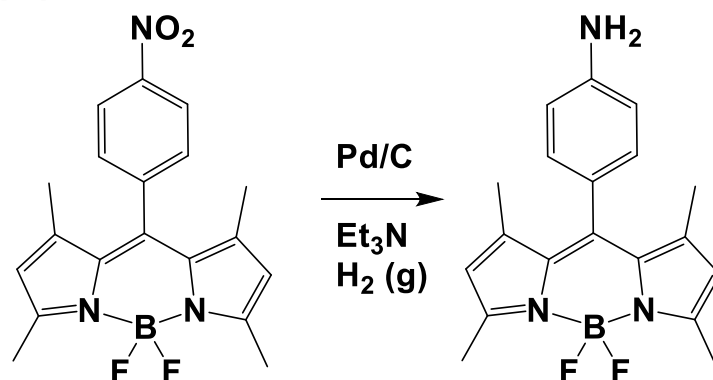
Σε μία φιάλη schlenk υπό ατμόσφαιρα N_2 προστέθηκαν 70mgr της πορφυρίνης (1) (0,11mmol), 76mgr άνυδρο K_2CO_3 (0,55 mmol), 24mgr 2,4,6-τριχλώρο-1,3,5-τριαζίνης (0,13mmol) και 10ml άνυδρου THF. Το διάλυμα αναδεύτηκε για 2,5 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια ο διαλύτης αποστάχθηκε και το προϊόν διαχωρίστηκε με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO_2 και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο:εξάνιο 6:4. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος ήταν 0,085 gr και η απόδοση της αντίδρασης ήταν 99%.

3.3. Σύνθεση της BDP- NO_2 (3)



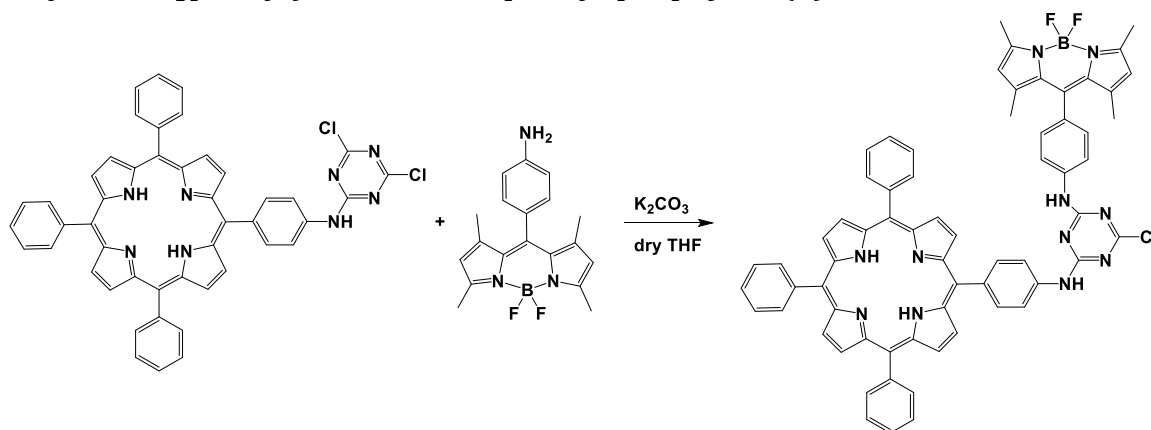
Σε δίλαμη σφαιρική φιάλη των 250ml προστέθηκαν 500mgr 4-nitrobenzaldehyde (3,31mmol), 700mgr 2,4-dimethylpyrrole (7,28mmol) και 100ml διχλωρομεθάνιο. Το διάλυμα απαερώθηκε με ροή N_2 για 15 λεπτά και στη συνέχεια προστέθηκαν 25μl TFA (0,65mmol) και το σύστημα πωματίστηκε. Το διάλυμα αφέθηκε υπό συνεχή ανάδευση για 24 ώρες. Μετά το πέρας του χρόνου αυτού στην φιάλη προστέθηκαν 814mgr p-chloranil (3,31mmol) και 10ml διχλωρομεθανίου. Μετά από 5 λεπτά ανάδευσης προστέθηκαν 7,6ml BF_3OEt_2 (61,57mmol) και μετά από μισή ώρα προστέθηκαν 7,8ml Et_3N (56,27mmol). Το διάλυμα αφέθηκε με ανάδευση ακόμα για 6 ώρες. Έπειτα πραγματοποιήθηκαν τρεις εκχυλίσεις με 100ml νερό. Η οργανική φάση συλλέχθηκε και αποστάχθηκε. Το προϊόν απομονώθηκε με χρωματογραφία στήλης. Το υλικό πλήρωσης ήταν SiO_2 και ο διαλύτης έκλουσης ήταν διχλωρομεθάνιο:εξάνιο 1:1. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος ήταν 0,183gr και η απόδοση της αντίδρασης ήταν 15%.

3.4. Σύνθεση της BDP- NH_2 (4)



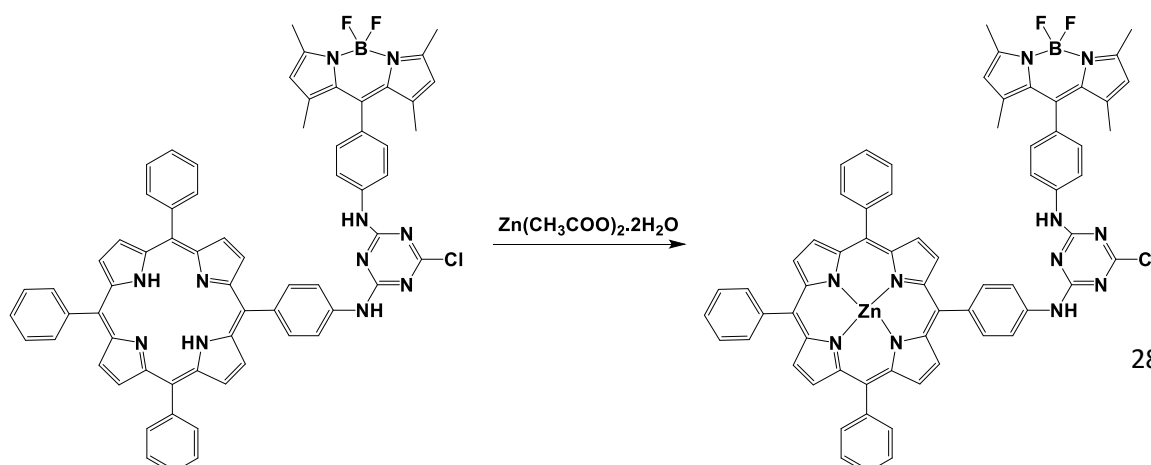
Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml υπό ατμόσφαιρά N₂ προστέθηκαν 200mgr του μορίου (3) (0,54mmol), 41,5mgr 10% Pd σε ενεργό άνθρακα (0,39mmol), 130μl Et₃N (0,93mmol) και 40ml άνυδρου THF. Το διάλυμα απαιερώθηκε και προστέθηκε ροή H₂. Το διάλυμα αφέθηκε υπό συνεχή ανάδευση για 2 ώρες. Μετά το πέρας του χρόνου αυτού, το διάλυμα διηθήθηκε σε Celite. Το προϊόν απομονώθηκε με χρωματογραφία στήλης, η οποία πληρώθηκε με SiO₂ και χρησιμοποιήθηκε διαλύτης έκλουσης διχλωρομεθάνιο:εξάνιο 6:4. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος ήταν 0,183gr και η απόδοση της αντίδρασης ήταν 60%.

3.5. Σύνθεση της 5-{4-[4-Chloro-6-(aminophenyl-4-(4,4-difluoro-8-(1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene)))-1,3,5-triazin-2-ylamino]phenyl}-10,15,20-triphenyl porphyrin (5)



Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη των 25ml και σε αδρανή ατμόσφαιρα N₂ προστέθηκαν 55mgr της πορφυρίνης (2) (0,071mmol), 39mgr K₂CO₃ (0,282mmol), 24mgr του μορίου (4) (0,071mmol) και 10ml άνυδρου THF. Το διάλυμα αφέθηκε με συνεχή ανάδευση για 24 ώρες. Στη συνέχεια ο διαλύτης αποστάχθηκε και το προϊόν απομονώθηκε με χρωματογραφία στήλης. Το υλικό πλήρωσης ήταν SiO₂ και ο διαλύτης έκλουσης διχλωρομεθάνιο. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος ήταν 0,043gr και η απόδοση της αντίδρασης ήταν 56%.

3.6. Σύνθεση της {5-[4-[4-Chloro-6-(aminophenyl-4-(4,4-difluoro-8-(1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene)))-1,3,5-triazin-2-ylamino]phenyl]-10,15,20-triphenyl porphyrinato} zinc(II) (6)



Σε σφαιρική φιάλη των 50ml προστέθηκαν 39mgr της πορφυρίνης (5) (0,036mmol), 80mgr $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0,36mmol), 3ml MeOH και 15ml διχλωρομεθάνιο. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 24 ώρες. Στη συνέχεια ο διαλύτης αποστάχθηκε και το προϊόν απομονώθηκε με χρωματογραφία στήλης, η οποία πληρώθηκε με SiO_2 και χρησιμοποιήθηκε διαλύτης έκλουσης διχλωρομεθάνιο. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος ήταν 0,022gr και η απόδοση της αντίδρασης ήταν 52,7%.

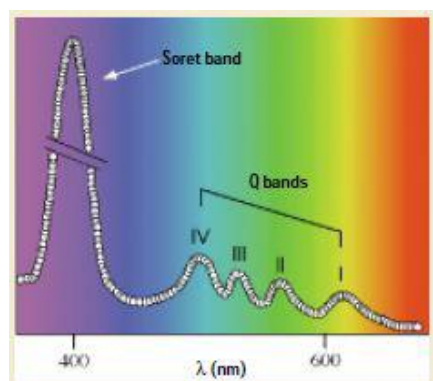
4. Χαρακτηρισμοί

4.1. Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού UV-vis

Η μέθοδος αυτή, βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας (A) διαλυμάτων συγκέντρωσης c (M) που τοποθετούνται σε κυψελίδες οπτικής διαδρομής b. Η απορρόφηση παρουσιάζεται σε φάσματα σε σχέση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και είναι ουσιαστικά η ακτινοβολία που απορροφάται κατά την διέγερση ενός ατόμου ή μορίου από την θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση στη διεγερμένη. Συνήθως, η απορρόφηση ενός διαλύματος συνδέεται γραμμικά με την συγκέντρωσή του σύμφωνα με την παρακάτω σχέση (νόμος Beer-Lambert): $A = \epsilon cd$, όπου ϵ είναι η μοριακή απορροφητικότητα ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) που είναι συγκεκριμένη για κάθε ουσία.

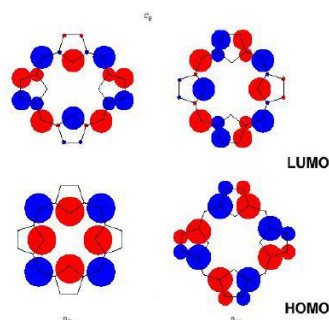
Οι πορφυρίνες εμφανίζουν μεγάλο αριθμό ταινιών στην περιοχή του ορατού οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε διαφορετική πορφυρίνη. Τα φάσματα των πορφυρινών εξαρτώνται από τη φύση των υποκαταστατών του πυρρολικού δακτυλίου, από τη φύση του μετάλλου και από τους γύρω υποκαταστάτες. Αποτελούνται από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

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



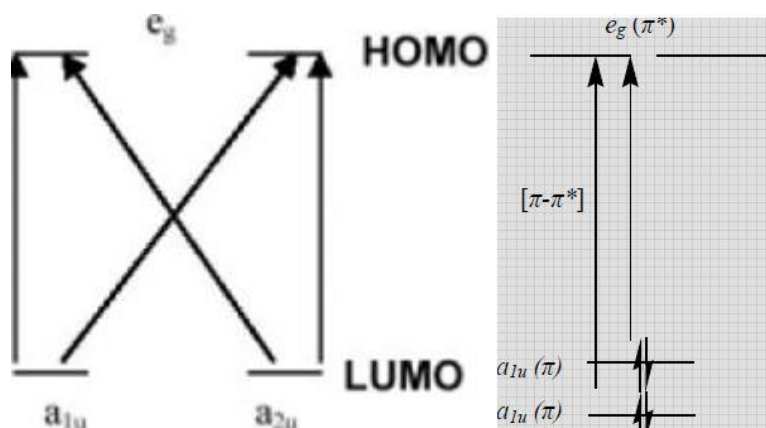
Εικόνα4.1. Ταινίες Soret και Q.

Πιο συγκεκριμένα, το χρώμα των πορφυρινών οφείλεται σε απορροφήσεις μέσα στον πορφυρινικό δακτύλιο που περιλαμβάνει τη διέγερση των ηλεκτρονίων από το π τροχιακό στο π^* τροχιακό του δακτυλίου. Για την περιγραφή των ηλεκτρονιακών καταστάσεων των πορφυρινών αναπτύχθηκε το μοντέλο των «τεσσάρων τροχιακών» από τον Martin Gouterman.



Εικόνα 4.5. Αναπαράσταση των τροχιακών

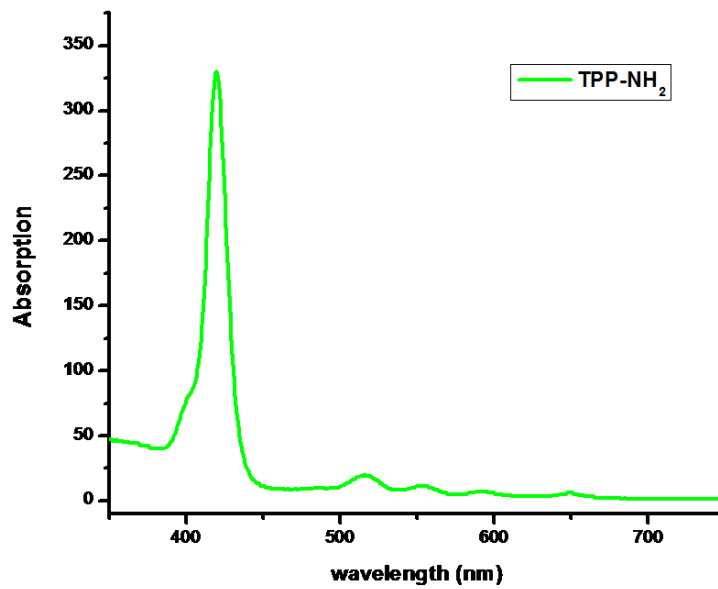
Με βάση αυτό το μοντέλο, οι ταινίες απορρόφησης των πορφυρινών προέρχονται από μεταπτώσεις μεταξύ δύο HOMO τροχιακών και δύο LUMO που ταυτοποιεί το μεταλλικό κέντρο και τους υποκαταστάτες του δακτυλίου που επηρεάζουν τις σχετικές ενέργειες αυτών των μεταπτώσεων. Τα δύο HOMO μοριακά τροχιακά ενός πορφυρινικού δακτυλίου είναι σχεδόν εκφυλισμένα με συμμετρίες a_{1u} και a_{2u} , όπως και τα δύο LUMO έχουν συμμετρία e_g . Συγκεκριμένα η ταινία Soret προέρχεται από τη μετάπτωση $a_{1u}(\pi) - e_g^*(\pi)$, ενώ οι υπόλοιπες Q ταινίες συμβαίνουν λόγω μετάπτωσης $a_{2u}(\pi) - e_g^*(\pi)$.



Εικόνα 4.3. επιτρεπτές διαμορφώσεις των μεταπτώσεων και η μετάπτωση $a_{1u}(\pi) - e_g^*(\pi)$ και $a_{2u}(\pi) - e_g^*(\pi)$.

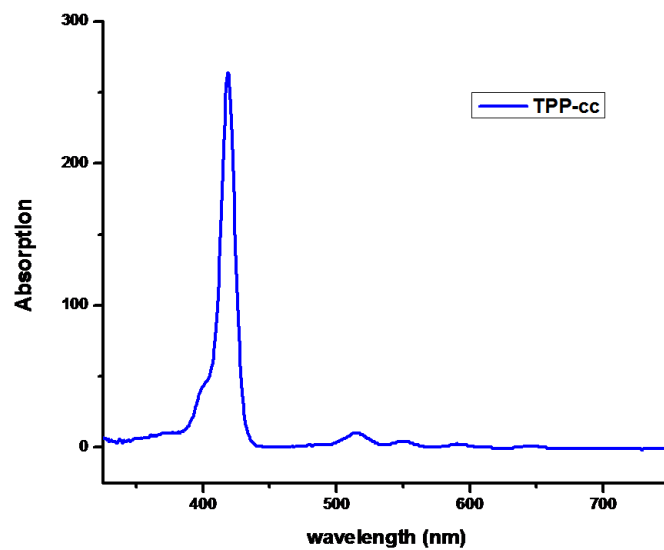
Η μία διαμόρφωση είναι ($a_{1u} e_g$) και η άλλη είναι ($a_{2u} e_g$). Στην πραγματικότητα, αυτές οι διεγερμένες απλές καταστάσεις αν είναι ίσης ενέργειας μπορούν να αναμειχθούν με μια διαδικασία γνωστή ως *configurational interaction* και να σχηματίσουν δύο νέες απλές καταστάσεις οι οποίες είναι σε αναλογία 50:50 των προηγούμενων απλών καταστάσεων. Έτσι θα σχηματίσουν μια χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση, την S1 κατάσταση που η μετάπτωση $S_0 \rightarrow S_1$ είναι ασθενώς επιτρεπτή, και την υψηλότερη ενεργειακά S2 κατάσταση στην οποία η μετάπτωση $S_0 \rightarrow S_2$ είναι ισχυρά επιτρεπτή και αντιπροσωπεύει τη Soret ταινία.

Η ταινία στο UV-vis φάσμα απορρόφησης λόγω μιας μετάβασης στην S2 κατάσταση είναι η ζώνη Soret, και η ταινία λόγω μιας μετάβασης στην μη δονητική S1 κατάσταση, είναι η α ζώνη. Όσο μεγαλύτερος ο βαθμός μίξης-διασταύρωσης, τόσο λιγότερο έντονη είναι η α ζώνη σε σχέση με την ζώνη Soret. Στο UV-ορατό φάσμα της πορφυρίνης, υπάρχει επίσης μια ζώνη αλληλεπίδρασης μεταξύ των δονήσεων των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων (*vibronic band*), η ζώνη β , η οποία εμφανίζεται στα ελαφρώς χαμηλότερα μήκη κύματος από τη ζώνη α . Η ζώνη β οφείλεται στις μεταβάσεις στα πιο υψηλά δονητικά επίπεδα στην S1 κατάσταση και χρησιμεύει ως μια ζώνη "κανονικοποίησης" στο φάσμα απορρόφησης της πορφυρίνης. Κατά συνέπεια, η ένταση της ζώνης α σε σχέση με της β μπορεί να χρησιμεύσει ως ένα μέτρο για το πόσο κοντά στην ενέργεια είναι μεταξύ τους τα τροχιακά a_{2u} και a_{1u} .



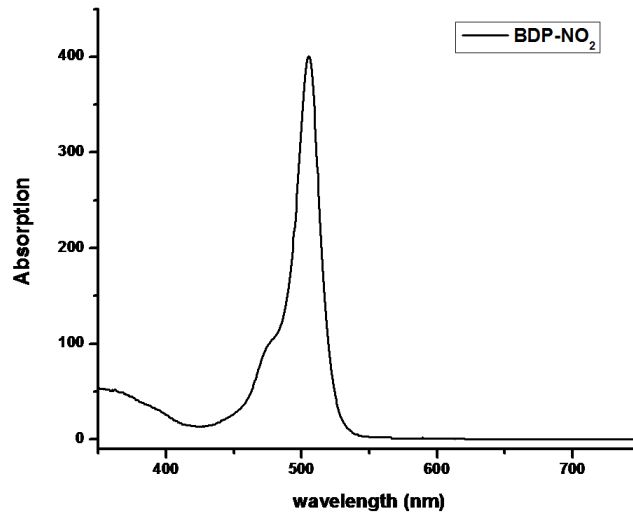
Φάσμα 4.1 Φάσμα TPP-NH₂

Κορυφή	λ (nm)
Soret	422
Q ₁ band	516
Q ₂ band	552
Q ₃ band	594
Q ₄ band	650

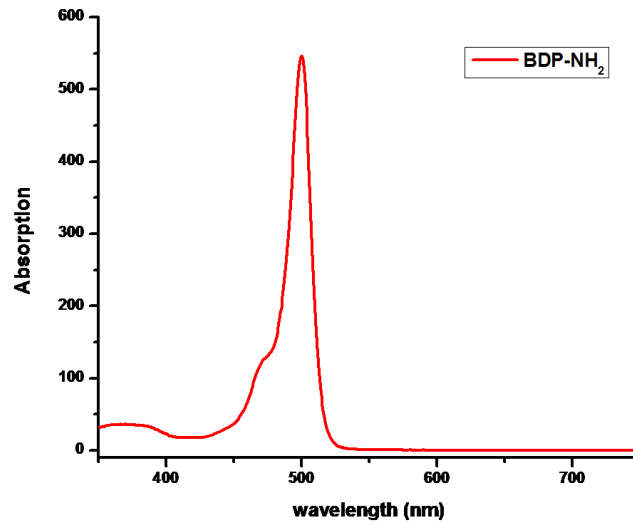


Φάσμα 4.2 Φάσμα TPP-NO₂

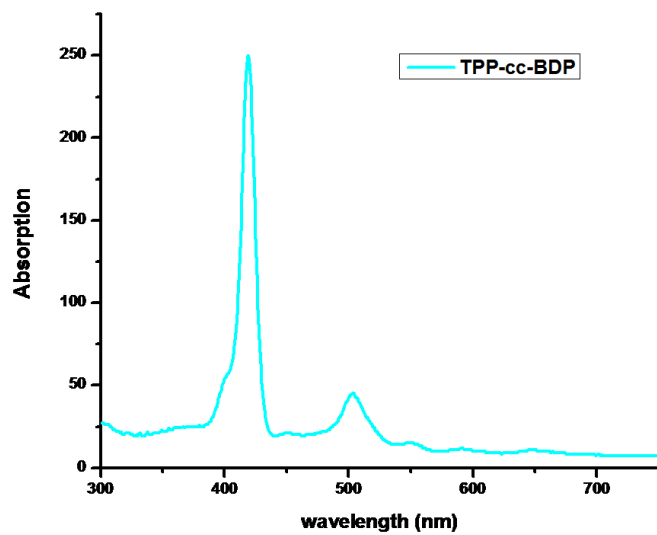
Κορυφή	λ (nm)
Soret	418
Q ₁ band	514
Q ₂ band	549
Q ₃ band	589
Q ₄ band	645



Φάσμα 4.3 Φάσμα BDP-NO₂

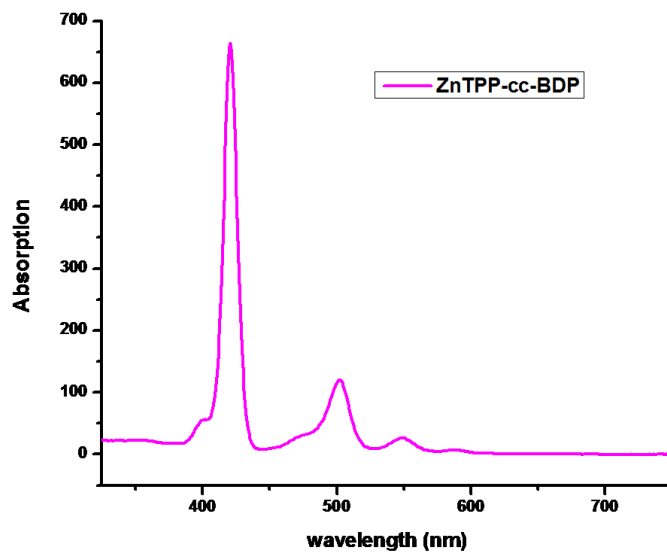


Φάσμα 4.4 Φάσμα BDP-NH₂



Φάσμα 4.5 Φάσμα TPP-cc-BDP

Κορυφή	λ (nm)
Soret	419
Q ₁ band	500
Q ₂ band	550
Q ₃ band	589
Q ₄ band	645



Φάσμα 4.6 Φάσμα ZnTPP-cc-BDP

Κορυφή	λ (nm)
Soret	420
BDP	500
Q ₁ band	546
Q ₂ band	583

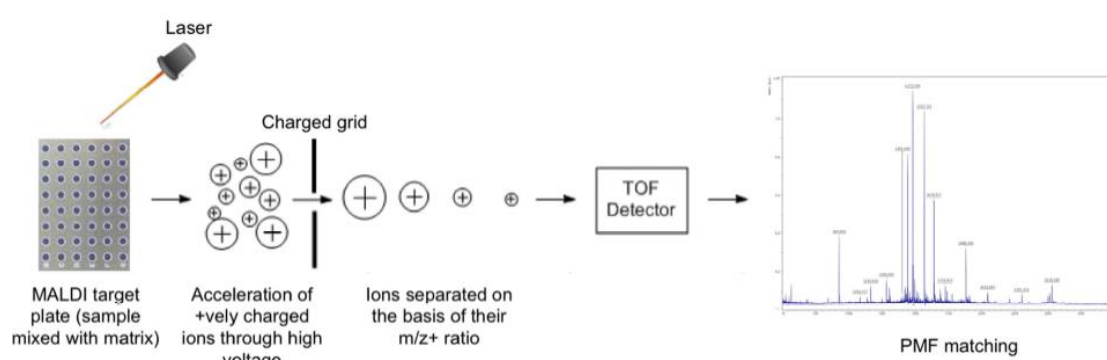
4.2. Φασματομετρία MALDI-TOF

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

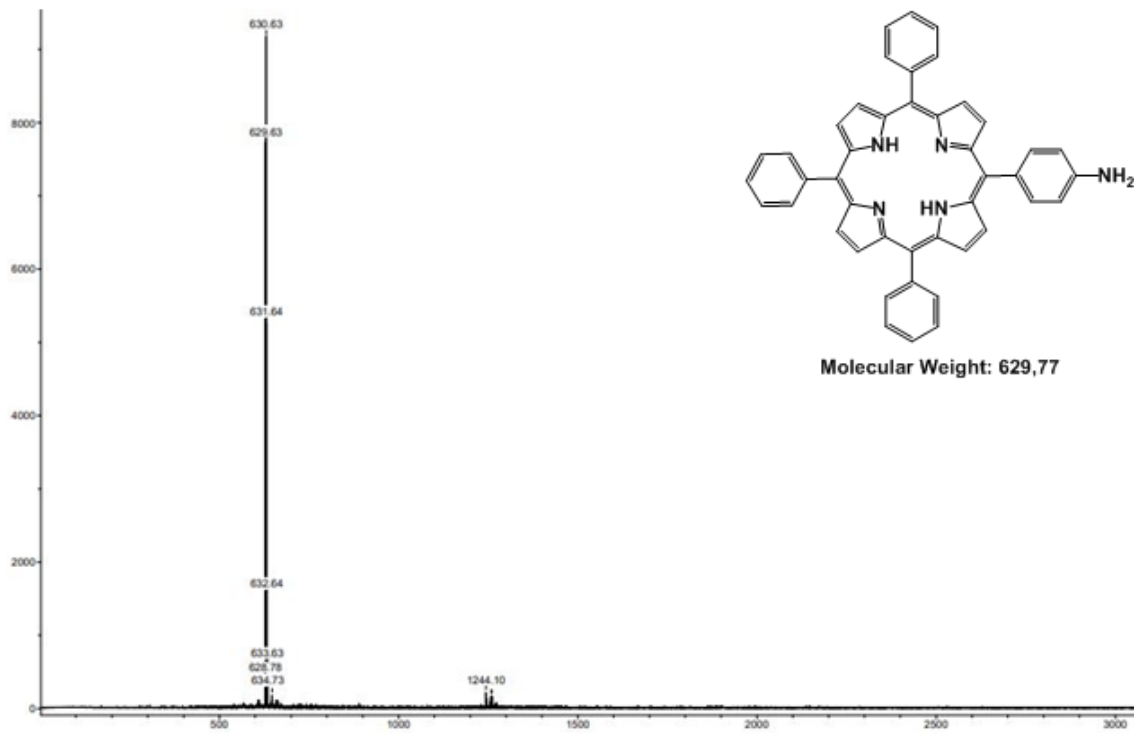
Σκοπός της χρήσης της μήτρας είναι:

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

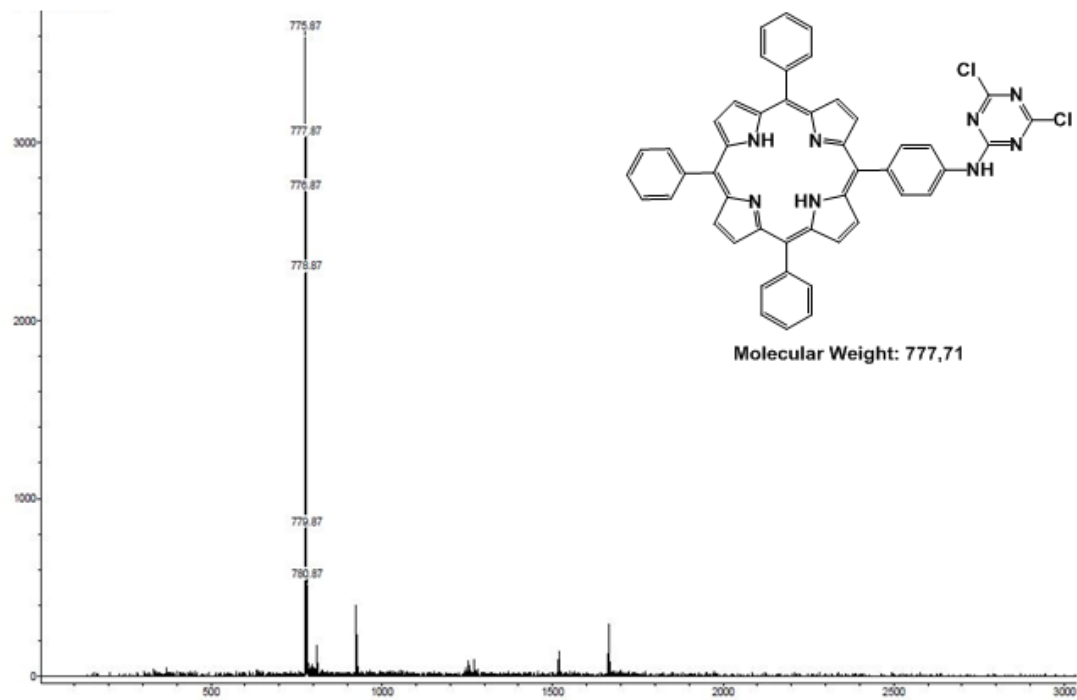
Στα όργανα αυτού του τύπου τα θετικά ιόντα παράγονται περιοδικά μετά από βομβαρδισμό του δείγματος με σύντομους παλμούς ηλεκτρονίων, δευτερογενών ιόντων ή φωτονίων ακτινοβολίας λέιζερ. Τα ιόντα που παράγονται επιταχύνονται και κατόπιν διέρχονται μέσω ενός σωλήνα πορείας. Τα ελαφρότερα σωματίδια φθάνουν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



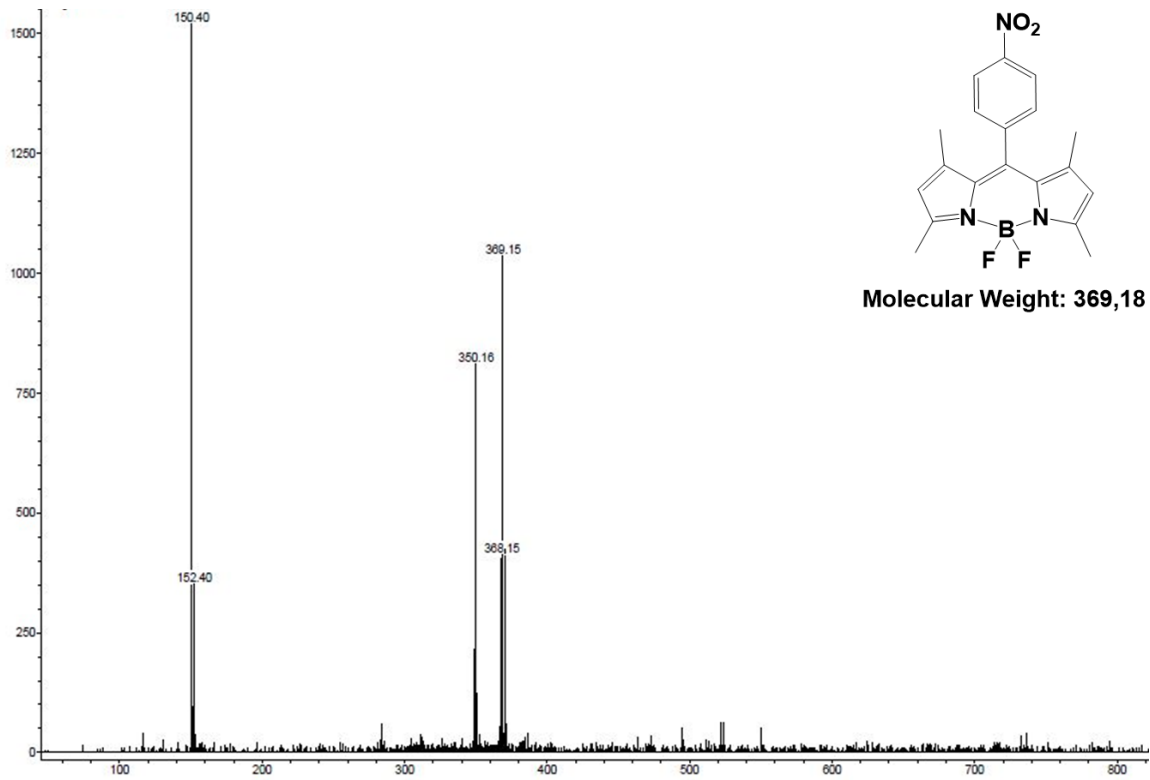
Εικόνα 4.45. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου MALDI-TOF.



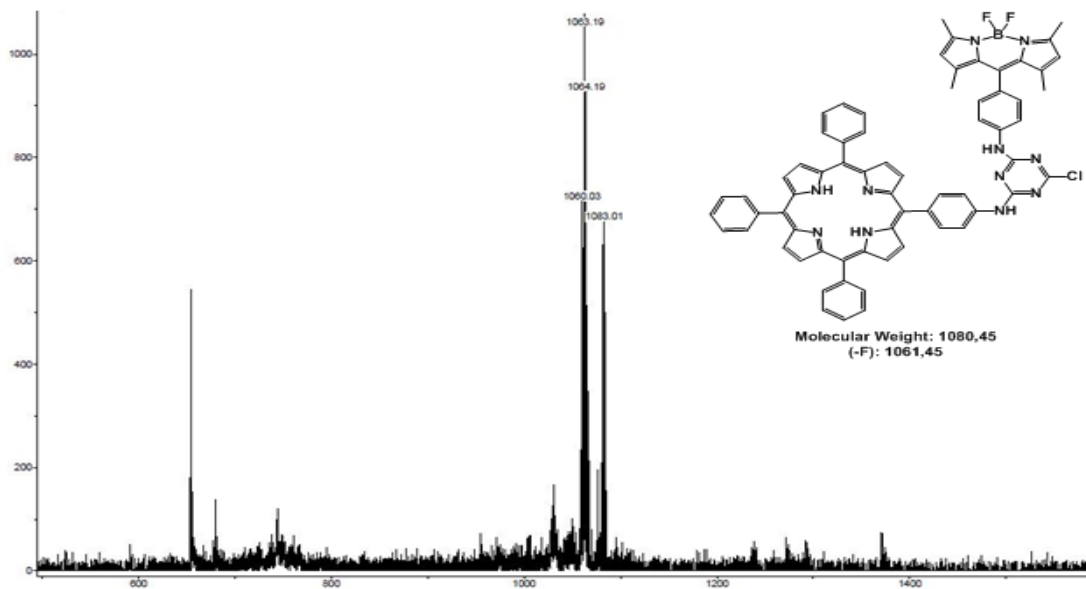
Φάσμα 4.7 Φάσμα MALDI της ένωσης TPP-NH₂



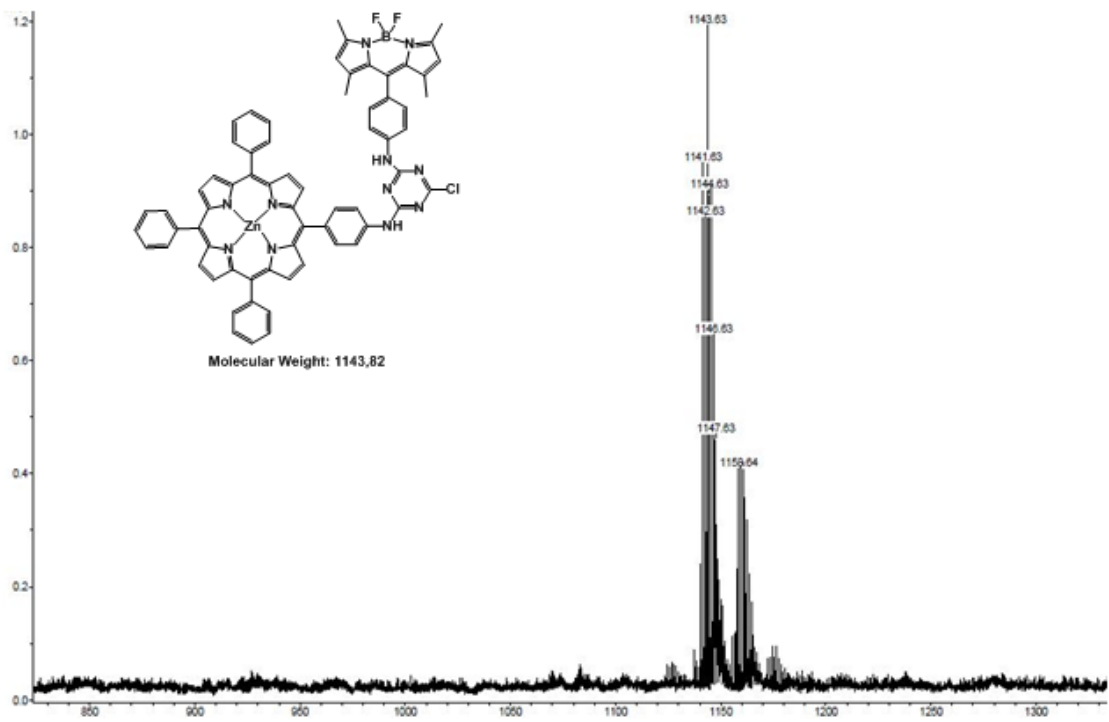
Φάσμα 4.8 Φάσμα MALDI της ένωσης TPP-cc



Φάσμα 4.9 Φάσμα MALDI της ένωσης BDP-NO₂



Φάσμα 4.10 Φάσμα MALDI της ένωσης TPP-cc-BDP



Φάσμα 4.11 Φάσμα MALDI της ένωσης ZnTPP-cc-BDP

5. Βιβλιογραφία

- Cao, J., Li, C., Lv, X., Feng, X., Meng, R., Wu, Y., & Tang, Y. (2018). Efficient Grain Boundary Suture by Low-Cost Tetra-ammonium Zinc Phthalocyanine for Stable Perovskite Solar Cells with Expanded Photoresponse. *Journal of the American Chemical Society*, *140*, jacs.8b07025. rapid-communication.
- Hiroto, S., Miyake, Y., & Shinokubo, H. (2017). Synthesis and Functionalization of Porphyrins through Organometallic Methodologies. *Chemical Reviews*, *117*(4), 2910–3043.
- Lee, U. H., Azmi, R., Sinaga, S., Hwang, S., Eom, S. H., Kim, T. W., ... Jung, I. H. (2017). Diphenyl-2-pyridylamine-Substituted Porphyrins as Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem*, *10*(19), 3780–3787.
- Li, M., Li, Y., Sasaki, S. I., Song, J., Wang, C., Tamiaki, H., ... Wang, X. F. (2016). Dopant-Free Zinc Chlorophyll Aggregates as an Efficient Biocompatible Hole Transporter for Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem*, *9*(19), 2862–2869.
- Li, B., Zheng, C., Liu, H., Zhu, J., Zhang, H., Gao, D., & Huang, W. (2016). Large Planar π -Conjugated Porphyrin for Interfacial Engineering in p-i-n Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *8*(41), 27438–27443.
- Ladomenou, K., Lazarides, T., Panda, M. K., Charalambidis, G., Daphnomili, D., & Coutsolelos, A. G. (2012). Meso-substituted porphyrin derivatives via palladium-catalyzed amination showing wide range visible absorption: Synthesis and photophysical studies. *Inorganic Chemistry*, *51*(20), 10548–10556.
- Lazarides, T., Charalambidis, G., Vuillamy, A., Marius, R., Klontzas, E., Froudakis, G., ... Coutsolelos, A. G. (2011). 2011, *Inorg. Chem.* *50*, 8926–8936, 8926–8936.