

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ
ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ**

Παπαδάκης Μιχαήλ

Υπεύθυνος Καθηγητής: Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2019

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

GENERAL POSTGRADUATE PROGRAMME

LABORATORY OF BIOINORGANIC CHEMISTRY



Master Thesis

**SYNTHESIS OF HYBRID PORPHYRIN DERIVATIVES
FOR PEROVSKITE SOLAR CELL APPLICATIONS**

Papadakis Michael

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

HERAKLION 2019

Εξεταστική Επιτροπή

Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος (Επιβλέπων)

Καθηγητής του Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Μαρία Βασιλοπούλου

Ερευνήτρια Β βαθμίδας Ινστιτούτο μικροηλεκτρονικής ΕΚΕΦΕ

Κωνσταντίνος Μήλιος

Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας στο Πανεπιστήμιο της Κρήτης από τον Μάρτιο του 2017 έως και τον Φεβρουάριο του 2019.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Κουτσολέλο Αθανάσιο για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την μεταπτυχιακή μου εργασία στο εργαστήριό του, για την εμπιστοσύνη του καθώς επίσης και την αμέριστη συμπαράστασή του όλο αυτό το διάστημα.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Βασιλοπούλου Μαρία και τον κ. Μήλιο Κωνσταντίνο που δέχτηκαν να αξιολογήσουν την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου Βιοανόργανης Χημείας για τις συμβουλές τους και το ευχάριστο κλίμα που δημιούργησαν καθ' όλη τη διάρκεια των εργαστηριακών πειραμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω στους φίλους μου και την οικογένεια μου που βρίσκονται πάντα δίπλα μου και με στηρίζουν.

Βιογραφικό σημείωμα

Προσωπικά στοιχεία

Όνοματεπώνυμο: Παπαδάκης Μιχάλης
Διεύθυνση: Κράπης 29, Πόρος, Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα
Ημερομηνία Γέννησης: 4/7/1994
Στοιχεία επικοινωνίας: +30 6982033582
mikepap1994@hotmail.com

Εκπαίδευση

3/2017-Σήμερα Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Ηράκλειο
Μεταπτυχιακό Δίπλωμα ειδίκευσης στην Ανόργανη Χημεία (9/10)
Μεταπτυχιακή Εργασία: «Σύνθεση υβριδικών πορφυρινικών παραγώγων για χρήση σε ηλιακές κυψελίδες περοβσκιτών»
Επιβλέπων καθηγητής: Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης)

9/2016-2/2017 **Πτυχιακή Εργασία:** «Σύνθεση και χαρακτηρισμός πυριδυλο-φερροκενίου για χρήση του σε αυτοοργανωμένο σύστημα με πορφυρινικά σύμπλοκα και εφαρμογή σε dye-sensitized solar cells.»
Επιβλέπων καθηγητής: Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης)

9/2012-3/2017 Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Ηράκλειο
Πτυχίο χημείας (7,11/10)

6/2012 Απολυτήριο Λυκείου

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.

Ερευνητική εμπειρία

- 02/2018-05/2018** Ερευνητής επισκέπτης στο Πανεπιστήμιο της Κωνσταντίας, Γερμανία, στην ομάδα του καθηγητή Lukas Schmidt-Mende. Σκοπός επίσκεψης: «Κατασκευή ηλιακών κυψελίδων περοβσκίτη με πορφυρίνες».

Πρόσθετες Πληροφορίες

- Γλωσσικές δεξιότητες** Αγγλικά: Certificate of Proficiency in English (University of Michigan)
Γερμανικά: Goethe-Zertifikat B2
- Δεξιότητες Η/Υ** Microsoft Office, Origin, ChemOffice, EndNote

Επιστημονικές δημοσιεύσεις

1. Marinos Tountas, Apostolis Verykios, Ermioni Polydorou, Andreas Kaltzoglou, Anastasia Soultati, Nikolaos Balis, Panagiotis A. Angaridis, Michael Papadakis, Vasilis Nikolaou, Florian Auras, Leonidas C. Palilis, Dimitris Tsikritzis, Evangelos K. Evangelou, Spyros Gardelis, Matroni Koutsourelis, George Papaioannou, Ioannis D. Petsalakis, Stella Kennou, Dimitris Davazoglou, Panagiotis Argitis, Polycarpus Falaras, Athanassios G. Coutsolelos and Maria Vasilopoulou. **“Engineering of Porphyrin Molecules for Use as Effective Cathode Interfacial Modifiers in Organic Solar Cells of Enhanced Efficiency and Stability”**, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 20728-20739.

2. Nikolaos Balis, Apostolis Verykios, Anastasia Soultati, Vassilios Constantoudis, Michael Papadakis, Fotis Kournoutas, Charalampos Drivas, Maria-Christina Skoulikidou, Spyros Gardelis, Mihalis Fakis, Stella Kennou, Athanassios G. Kontos, Athanassios G. Coutsolelos,, Polycarpos Falaras,, and Maria Vasilopoulou. **“Triazine-Substituted Zinc Porphyrin as an Electron Transport Interfacial Material for Efficiency Enhancement and Degradation Retardation in Planar Perovskite Solar Cells”**, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, 1, 3216–3229.
3. Apostolis Verykios,, Michael Papadakis, Anastasia Soultati, Maria-Christina Skoulikidou, George Papaioannou, Spyros Gardelis, Ioannis D. Petsalakis, Giannoula Theodorakopoulos, Vasilis Petropoulos, Leonidas C. Palilis, Mihalis Fakis, Nikolaos A. Vainos, Dimitris Alexandropoulos, Dimitris Davazoglou, George Pistolis, Panagiotis Argitis, Athanassios G. Coutsolelos, and Maria Vasilopoulou. **“Functionalized Zinc Porphyrins with Various Peripheral Groups for Interfacial Electron Injection Barrier Control in Organic Light Emitting Diodes”**, *ACS Omega*, **2018**, 3, 10008–10018.

Επιστημονικά Συνέδρια

1. 19th Postgraduates' Conference on Chemistry, Campus of the University of Crete, May 2-4, **2017**, Heraklion, **Greece**.
2. Adelais Trapali, Michael Papadakis, Apostolis Verykios, Maria Vasilopoulou, Panagiotis Argitis, Athanassios G. Coutsolelos, **“Porphyrin Nanostructures for Efficiency Enhancement in Organic Light Emitting”**, 4th International Conference on Nanoscience Nanotechnology and Nanobiotechnology, December 10–14, **2017**, Paris, **France**. Poster presentation.
3. Michael Papadakis, Adelais Trapali, Anastasia Soultati, Maria Vasilopoulou, Panagiotis Argitis, Athanassios G. Coutsolelos, **“Porphyrin Compounds of high dipole moment as cathode interlayers in organic photovoltaics”**, 4th International Conference on Nanoscience Nanotechnology and Nanobiotechnology, December 10-14, **2017**, Paris, **France**. Poster presentation.
4. 20th Postgraduates' Conference on Chemistry, Campus of the University of Crete, June 25-27, **2018**, Heraklion, **Greece**.
5. Michael Papadakis, Maria Vasilopoulou, Nikolaos Balis, Apostolis Verykios, Polycarpos Falaras, Athanassios G. Coutsolelos, **“Enhanced performance of perovskite solar cells using a porphyrin interfacial modifier of TiO₂ electron transport layer”**, 10th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP), July 1-6, **2018**, Munich, **Germany**. Poster presentation.
6. Apostolis Verykios, Maria Vasilopoulou, Michael Papadakis, Thanassis Coutsolelos, Georgios Papalamprakopoulos, Evangelos K. Evangelou, **“Zinc Porphyrins of Various Molecular Dipole Moments for Interfacial Energy Barrier Control in Organic Light Emitting Diodes”**, XXXIII Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science University of Cyprus, September 17-19, **2018**, Nicosia, **Cyprus**. Poster presentation

Curriculum Vitae

Personal Information

Full Name: **Papadakis Michael**
Address: **Krapis 29, Heraklion, Crete, Greece**
Date of Birth: **4/7/1994**
Contact Information: **+30 6982033582**
mikepap1994@hotmail.com

Education

3/2017-Today University of Crete, Department of Chemistry, Ηράκλειο
Master of Science in Inorganic Chemistry (9/10)
Master Thesis: "Synthesis of hybrid porphyrin derivatives for perovskite solar cell applications"
Supervisor: Prof. Athanassios G. Coutsolelos (Department of Chemistry, University of Crete)

9/2016-2/2017 **Graduate Thesis:** "Synthesis and characterization of pyridyl-ferrocene conjugate for self-assembly porphyrin systems and use in Dye-sensitized solar cells"
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 (7.11/10)

6/2012 High School Graduate

Teaching 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.
- 09/2017-12/2017** Laboratory Assistant in Student practice Laboratory of Inorganic Chemistry I, University of Crete, Department of Chemistry, Heraklion, Greece, supervisor: Vardalachaki Eleutheria.

Research Experience

- 02/2018-05/2018** Visiting researcher at University of Konstanz, Germany, Department of Physics, Professor Dr. Lukas Schmidt-Mende. Purpose of visit: "Fabrication perovskite solar cells with porphyrins".

Additional Information

- Γλωσσικές δεξιότητες**
- | | |
|-----------------|--|
| <u>Greek:</u> | Native Speaker |
| <u>English:</u> | Certificate of Proficiency in English (University of Michigan) |
| <u>German:</u> | Goethe-Zertifikat B2 |
- Computer Skills** Microsoft Office, Origin, ChemOffice, EndNote

Scientific Publications

1. Marinos Tountas, Apostolis Verykios, Ermioni Polydorou, Andreas Kaltzoglou, Anastasia Soultati, Nikolaos Balis, Panagiotis A. Angaridis, Michael Papadakis, Vasilis Nikolaou, Florian Auras, Leonidas C. Palilis, Dimitris Tsikritzis, Evangelos K. Evangelou, Spyros Gardelis, Matroni Koutsourelis, George Papaioannou, Ioannis D. Petsalakis, Stella Kennou, Dimitris Davazoglou, Panagiotis Argitis, Polycarpos Falaras, Athanassios G. Coutsolelos and Maria Vasilopoulou. ***“Engineering of Porphyrin Molecules for Use as Effective Cathode Interfacial Modifiers in Organic Solar***

- Cells of Enhanced Efficiency and Stability***”, ACS Appl. Mater. Interfaces, **2018**, 10, 20728-20739.
2. Nikolaos Balis, Apostolis Verykios, Anastasia Soultati, Vassilios Constantoudis, Michael Papadakis, Fotis Kournoutas, Charalampos Drivas, Maria-Christina Skoulidakou, Spyros Gardelis, Mihalios Fakis, Stella Kennou, Athanassios G. Kontos, Athanassios G. Coutsolelos,, Polycarpos Falaras,, and Maria Vasilopoulou. ***“Triazine-Substituted Zinc Porphyrin as an Electron Transport Interfacial Material for Efficiency Enhancement and Degradation Retardation in Planar Perovskite Solar Cells”***, ACS Appl. Energy Mater., **2018**, 1, 3216–3229.
 3. Apostolis Verykios,, Michael Papadakis, Anastasia Soultati, Maria-Christina Skoulidakou, George Papaioannou, Spyros Gardelis, Ioannis D. Petsalakis, Giannoula Theodorakopoulos, Vasilis Petropoulos, Leonidas C. Palilis, Mihalios Fakis, Nikolaos A. Vainos, Dimitris Alexandropoulos, Dimitris Davazoglou, George Pistolis, Panagiotis Argitis, Athanassios G. Coutsolelos, and Maria Vasilopoulou. ***“Functionalized Zinc Porphyrins with Various Peripheral Groups for Interfacial Electron Injection Barrier Control in Organic Light Emitting Diodes”***, ACS Omega, **2018**, 3, 10008–10018.

Scientific Conferences

1. 19th Postgraduates’ Conference on Chemistry, Campus of the University of Crete, May 2-4, **2017**, Heraklion, **Greece**.
2. Adelais Trapali, Michael Papadakis, Apostolis Verykios, Maria Vasilopoulou, Panagiotis Argitis, Athanassios G. Coutsolelos, ***“Porphyrin Nanostructures for Efficiency Enhancement in Organic Light Emitting”***, 4th International Conference on Nanoscience Nanotechnology and Nanobiotechnology, December 10–14, **2017**, Paris, **France**. Poster presentation.
3. Michael Papadakis, Adelais Trapali, Anastasia Soultati, Maria Vasilopoulou, Panagiotis Argitis, Athanassios G. Coutsolelos, ***“Porphyrin Compounds of high dipole moment as cathode interlayers in organic photovoltaics”***, 4th International Conference on Nanoscience Nanotechnology and Nanobiotechnology, December 10-14, **2017**, Paris, **France**. Poster presentation.
4. 20th Postgraduates’ Conference on Chemistry, Campus of the University of Crete, June 25-27, **2018**, Heraklion, **Greece**.
5. Michael Papadakis, Maria Vasilopoulou, Nikolaos Balis, Apostolis Verykios, Polycarpos Falaras, Athanassios G. Coutsolelos, ***“Enhanced performance of perovskite solar cells using a porphyrin interfacial modifier of TiO₂ electron transport layer”***, 10th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP), July 1-6, **2018**, Munich, **Germany**. Poster presentation.

6. Apostolis Verykios, Maria Vasilopoulou, Michael Papadakis, Thanassis Coutsolelos, Georgios Papalamprakopoulos, Evangelos K. Evangelou, ***“Zinc Porphyrins of Various Molecular Dipole Moments for Interfacial Energy Barrier Control in Organic Light Emitting Diodes”***, XXXIII Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science University of Cyprus, September 17-19, **2018**, Nicosia, **Cyprus**. Poster presentation

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συνεχής χρήση των ορυκτών καυσίμων οδηγεί στη σταδιακή εξάντλησή τους καθώς και τα παράγωγα της καύσης τους επιβαρύνουν το περιβάλλον. Επομένως, η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για παραγωγή ενέργειας αποτελεί μείζον ζήτημα της κοινωνίας. Ως εναλλακτική πηγή ενέργειας μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ηλιακή ακτινοβολία, καθώς είναι άφθονη και δεν παράγει ρύπους κατά τη μετατροπή της σε άλλες μορφές ενέργειας. Η μετατροπή αυτή γίνεται μέσω ηλιακών κελιών, όμως το κόστος κατασκευής τους είναι αρκετά υψηλό. Τα ηλιακά κελιά τρίτης γενιάς παρασκευάζονται με ήπιες χημικές διεργασίες μειώνοντας όχι μόνο το κόστος αλλά και το χρόνο κατασκευής τους. Η πιο υποσχόμενη κατηγορία κελιών τρίτης γενιάς είναι οι ηλιακές κυψελίδες περοβσκήτη. Το κυριότερο μειονέκτημα αυτών είναι ο μικρός χρόνος ζωής τους.

Η παρούσα εργασία ασχολείται με τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό πορφυρινικών παραγώγων με στόχο την εισαγωγή τους σε ηλιακές κυψελίδες περοβσκήτη σε δύο διαφορετικά σημεία στα στρώματα του κελιού. Δύο από τα παράγωγα των πορφυρινών μελετήθηκαν σαν ενδιάμεσα στρώματα μεταξύ του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων (ETL) και του περοβσκήτη, βελτιώνοντας την απόδοση και το χρόνο ζωής της συσκευής. Ακόμα συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν πορφυρίνες με διαφορετικά μεταλλικά κέντρα, οι οποίες πρόκειται να επιστρωθεί σαν ενδιάμεσο στη διεπιφάνεια ETL/περοβσκήτη. Τέλος, η τρίτη οικογένεια ενώσεων που περιγράφονται στην παρούσα διατριβή αποτελείται από πορφυρίνες με υποκαταστάτες γνωστούς δότες ηλεκτρονιακής πυκνότητας, οι οποίες θα εναποτεθούν σαν στρώμα μεταφοράς οπών στις ηλιακές διατάξεις.

Λέξεις κλειδιά: *πορφυρινικά παράγωγα, υβρίδια πορφυρινών, περοβσκήτες, ηλιακές κυψελίδες*

ABSTRACT

The continues use of fossil fuels leads to their inevitable depletion and their use results in products harmful to the environment. Therefore, the development of new technologies for energy production is a major issue for society. As an alternative energy source, solar radiation can be used as it is abundant and does not produce waste during its converted to other forms of energy. This conversion is done through solar cells, but the commercial available ones cost of manufacture is quite high. Third-generation solar cells are manufactured with mild chemical processes, reducing not only their costs but also the time manufacturing. The most promising class of third-generation cells are perovskite solar cells. The main disadvantage of these cells is their short life span.

The present thesis deals with the synthesis and characterization of porphyrin derivatives in order to introduce them into perovskite solar cells at two different layers of the cell. Two of the porphyrin derivatives were studied as intermediate layers between the electron transport layer (ETL) and the perovskite, improving the performance and lifetime of the device. In addition, porphyrins with different metal centers were synthesized and characterized, which are to be coated as an interlayer at the ETL / perovskite interface. Finally, the third family of compounds described in this thesis consists of porphyrins with known electron donor groups, which will be deposited as a hole transfer layer in these solar devices.

Keywords: *porphyrin derivatives, porphyrin hybrids, perovskite, solar cells*

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγή	1
1.1 Το ενεργειακό πρόβλημα	1
1.2 Γενιές φωτοβολταϊκών κυψελίδων.....	3
1.2.1 Πρώτη γενιά	3
1.2.2 Δεύτερη γενιά	3
1.2.3 Τρίτη γενιά.....	4
1.3 Φωτοβολταϊκές κυψελίδες περοβσκίτη.....	6
1.3.1 Είδη φωτοβολταϊκών κυψελίδων περοβσκίτη	9
1.3.2 Λειτουργία φωτοβολταϊκών κυψελίδων περοβσκίτη.....	11
1.3.3 Κύριο πρόβλημα κυψελίδων περοβσκίτη.....	11
1.3.4 Πορφυρίνες και περοβσκίτες	12
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου.....	22
Κεφάλαιο 2^ο: Σκοπός	25
Κεφάλαιο 3^ο: Συνθετικές προσεγγίσεις	28
3.1 Γενική συνθετική πορεία πορφυρινικών ενώσεων	28
3.2 Συνθετική πορεία TPP-cc	28
3.3 Συνθετική πορεία ZnTPP-cc-(gly) ₂	29
3.4 Συνθετική πορεία ZnTPP-cc-BDP	30
3.5 Συνθετική πορεία TPP-cc-(cys)[N(CH ₃) ₂].....	31
3.6 Συνθετική πορεία MTMePyP	32
3.7 Συνθετική πορεία ZnTFcP	34
3.8 Συνθετική πορεία ZnT(pyrene)P.....	35
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου.....	36
Κεφάλαιο 4^ο: Πειραματικό μέρος	37
4.1. Σύνθεση της 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenyl porphyrin (1).....	37
4.2. Σύνθεση της 5-[4-(4,6-Dichloro-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin (2).....	38
4.3. Σύνθεση της {5-[4-(4,6-Dichloro-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrinato} zinc(II) (3).....	39
4.4. Σύνθεση της 5-[4-(4-chloro,6-methylester glycine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin (4).....	39
4.5. Σύνθεση της 5-[4-(4,6-di-glycine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin (5).....	40
4.6. Σύνθεση της 5-[4-(4,6-di-methylester glycine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin zinc(II) (6).....	41

4.7. Σύνθεση της 5-[4-(4,6-di-glycine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin zinc(II) (7)	41
4.8. Σύνθεση της 5,5-difluoro-1,3,7,9-tetramethyl-10-(4-nitrophenyl)-5H-4λ ⁴ ,5λ ⁴ -dipyrrolo[1,2-c:2', 1'-f][1,3,2]diazaborinine (8)	42
4.9. Σύνθεση της 4-(5,5-difluoro-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4λ ⁴ ,5λ ⁴ -dipyrrolo[1,2-c:2', 1'-f][1,3,2]diazaborinin-10-yl)aniline (9)	43
4.10. 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 (10)	44
4.11. 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) (11)	45
4.12. Σύνθεση ferrocene carboxylaldehyde (12)	46
4.13. Σύνθεση 5,10,15,20-tetra ferrocenyl porphyrin (13).....	47
4.14. Σύνθεση 5,10,15,20-tetra ferrocenyl porphyrin zinc(II) (14).....	48
4.15. Σύνθεση 1-pyrenecarboxylaldehyde (15)	49
4.16. Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(pyren-1-yl) porphyrin (16).....	50
4.17. Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(pyren-1-yl) porphyrin zinc(II) (17)	51
4.18. Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl) porphyrin (18)	52
4.19. Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl) porphyrin nickel (II) (19).....	53
4.20. Σύνθεση meso-tetrakis (1-methylpyridinium-4-yl) porphyrin nickel (II) iodine (20).....	54
4.21. Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl) porphyrin cobalt (II) (21).....	54
4.22. Σύνθεση meso-tetrakis (1-methylpyridinium-4-yl) porphyrin cobalt (II) iodine (22).....	55
4.23. Σύνθεση meso-tetrakis (1-methylpyridinium-4-yl) porphyrin cobalt (II) chloride (23).....	56
4.24. Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl) porphyrin iron (III) (24)	56
4.25. Σύνθεση meso-tetrakis (1-methylpyridinium-4-yl) porphyrin iron (III) iodine (25).....	57
4.26. Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl) porphyrin copper (II) (26)	57
4.27. Σύνθεση meso-tetrakis (1-methylpyridinium-4-yl) porphyrin copper (II) iodine (27).....	58
4.28. Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl) porphyrin manganese (III) (28).....	59
4.29. Σύνθεση meso-tetrakis (1-methylpyridinium-4-yl) porphyrin manganese (III) iodine (29)	60
4.30. Σύνθεση trityl-cysteine (30).....	60
4.31. Σύνθεση trityl-cysteine methyl ester (31).....	61

4.32. Σύνθεση 5-[4-(4-chloro,6-methylester trityl-cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin (32).....	62
4.33. Σύνθεση της 5-[4-(4-dimethylamino,6-methylester trityl-cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin (33).....	62
4.34. Σύνθεση της 5-[4-(4-dimethylamino,6-methylester cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin (34).....	63
4.35. Σύνθεση της 5-[4-(4-dimethylamino,6-methylester cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin (35).....	64
Κεφάλαιο 5^ο: Ανάλυση αποτελεσμάτων	65
5.1 Μελέτη ZnTPP-cc-(gly) ₂ σε ηλιακά κελιά περοβσκίτη.....	65
5.2 Μελέτη ZnTPP-cc-BDP σε ηλιακά κελιά περοβσκίτη.....	68
5.3 Μελέτη TPP-cc-(cys)[N(CH ₃) ₂] σε ηλιακά κελιά περοβσκίτη.....	69
5.4 Μελέτη M-TMePyPI ₄ σε ηλιακά κελιά περοβσκίτη.....	70
5.5 Μελέτη ZnTFcP & ZnT(pyrene)P σε ηλιακά κελιά περοβσκίτη.....	71
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου.....	72
Κεφάλαιο 6^ο: Συμπεράσματα	73
Παράρτημα	74

Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγή

1.1 Το ενεργειακό πρόβλημα

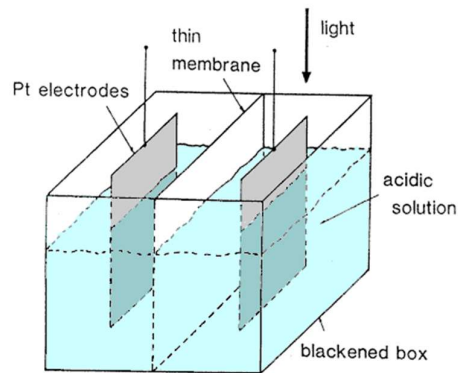
Οι ενεργειακές ανάγκες της κοινωνίας αυξάνονται ραγδαία οδηγώντας στην υπερεκμετάλλευση των ορυκτών καυσίμων.¹ Η αλόγιστη χρήση τους έχει ως αποτέλεσμα την εξάντλησή των αποθεμάτων τους, καθώς η ποσότητά τους στο εσωτερικό του πλανήτη είναι πεπερασμένη. Επιπλέον, αυτή η κατανάλωση συμβάλει στην υπερθέρμανση του πλανήτη.²

Το φαινόμενο αυτό αποτελεί ένα από τα κυριότερα περιβαλλοντικά προβλήματα των τελευταίων ετών, μέσω της παραγωγής διαφόρων τοξικών αερίων από την καύση των ορυκτών καυσίμων (οξειδία του άνθρακα, του αζώτου κ.α.). Οι μηχανισμοί της φύσης για την απορρόφηση και τη ρύθμιση της ποσότητας των αερίων αυτών στην ατμόσφαιρα δεν είναι ικανοί να αντιμετωπίσουν την τεράστια αυτή ποσότητα.³ Για όλους αυτούς τους λόγους, απαιτείται μία καθαρή πηγή ενέργειας η οποία να είναι ικανή να καλύψει τις ενεργειακές ανάγκες, με αποτελεσματικότητα, οικονομικά συμφέρουσα και φιλική προς το περιβάλλον.

Οι εναλλακτικές πηγές ενέργειας που μπορούν να αξιοποιηθούν είναι αρκετές (ηλιακή, αιολική, γεωθερμική, υδροηλεκτρική, κ.α.) και πολλές από αυτές χρησιμοποιούνται ήδη. Η πιο ελπιδοφόρα όμως, είναι η ηλιακή ενέργεια καθώς πρόκειται για μία άφθονα διαθέσιμη πηγή ενέργειας στον πλανήτη μας. Η αξιοποίηση και μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να καλύψει πλήρως τις ενεργειακές ανάγκες της κοινωνίας και να προστατέψει το περιβάλλον καθώς αποτελεί έναν από τους πιο καθαρούς τρόπους παραγωγής ενέργειας.⁴

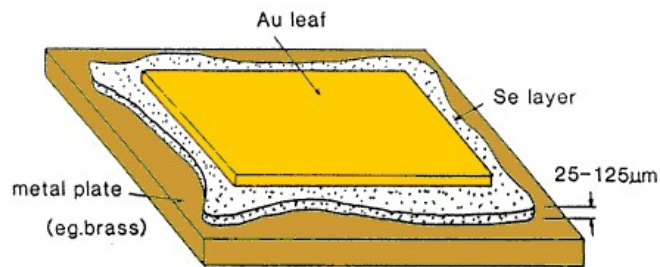
Η ηλιακή ακτινοβολία δύναται να αξιοποιηθεί μέσω φωτοβολταϊκών διατάξεων, οι οποίες μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική. Η αρχή λειτουργίας των διατάξεων αυτών στηρίζεται στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο το οποίο ανακαλύφθηκε το 1839 από τον Alexandre Edmond Becquerel. Ο Becquerel παρατήρησε την παραγωγή ρεύματος φωτοβολώντας ηλεκτρόδια πλατίνας (Pt)

καλυμμένα με μία λεπτή στρώση χλωριούχου αργίλου (AgCl) μέσα σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη (σχήμα 1.1).^{5,6}



Σχήμα 1.1 Αναπαράσταση της συσκευής του Alexandre Edmond Becquerel.

Η πρώτη φωτοβολταϊκή κυψελίδα κατασκευάστηκε το 1883 από τον Charles Fritts, που αποτελούταν από σελήνιο (Se) και χρυσό (Au), αλλά η απόδοσή της ήταν μικρότερη από 1% (σχήμα 1.2).⁷ Το πρώτο ολοκληρωμένο και με αρκετά καλύτερη απόδοση φωτοβολταϊκό στοιχείο ήταν το πυριτίο (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.⁸

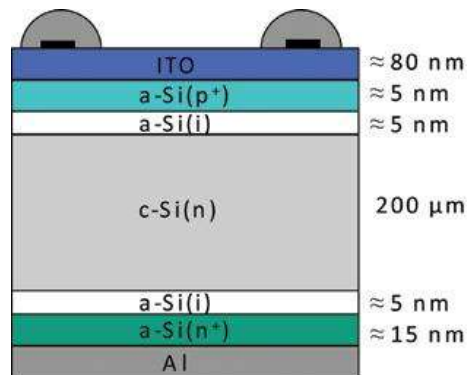


Σχήμα 1.2 Αναπαράσταση της συσκευής του Charles Fritts

1.2 Γενιές φωτοβολταϊκών κυψελίδων

1.2.1 Πρώτη γενιά

Η πρώτη γενιά φωτοβολταϊκών κυψελίδων (ή ηλιακών κελιών) στερεάς κατάστασης αποτελείται από μονοκρυσταλλικό, πολυκρυσταλλικό ή άμορφο Si (σχήμα 1.3).⁹ Τα κελία αυτά είναι πολυστρωματικά με κάθε στρώμα να χρειάζεται συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή για τη σωστή λειτουργία του. Όντας ένα από τα στοιχεία με τη μεγαλύτερη αφθονία στον πλανήτη τα κελία αυτά κυριαρχούν από τη δεκαετία του εξήντα μέχρι και σήμερα με αποδόσεις που σήμερα αγγίζουν το 24%. Ωστόσο, οι συγκεκριμένες φωτοβολταϊκές κυψελίδες εμφανίζουν ορισμένα μειονεκτήματα τα οποία αφορούν κυρίως το χρόνο και το κόστος κατασκευής τους. Ένα ζήτημα υψίστης σημασίας είναι το υλικό που χρησιμοποιείται να είναι υψηλής καθαρότητας, απαλλαγμένο από πιθανές δομικές ατέλειες στα στρώματα της κυψελίδας.¹⁰ Για το λόγο αυτό η κατασκευή μιας τέτοιας κυψελίδας απαιτεί μια δύσκολη και χρονοβόρα διαδικασία, κάνοντας έτσι την κατασκευή αρκετά ακριβή.



Σχήμα 1.3 Δομή κελιού πυριτίου.

1.2.2 Δεύτερη γενιά

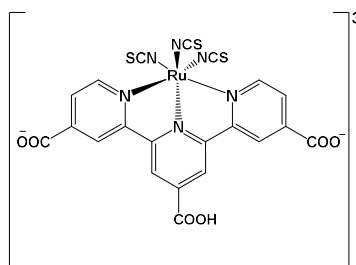
Είναι σημαντική η εύρεση εναλλακτικών διατάξεων τόσο για την αποδοτικότερη αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας όσο και την ελαχιστοποίηση του μεγάλου κόστους παραγωγής. Αυτοί οι λόγοι οδήγησαν στην επιστημονική κοινότητα στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών. Τα αποτελέσματα σε αυτή την κατεύθυνση οδήγησαν στην ανάπτυξη της δεύτερης γενιάς ηλιακών κυψελίδων οι οποίες βασίζονται στην τεχνολογία επιστρώσεως λεπτών υμενίων (thin films) χρησιμοποιώντας ανόργανα ημιαγωγικά υλικά.¹¹ Τέτοιου είδους κυψελίδες

είναι ευκολότερο να κατασκευαστούν με αποτέλεσμα το κόστος παραγωγής τους να είναι σχετικά μικρό. Ωστόσο, οι φωτοβολταϊκές κυψελίδες δεύτερης γενιάς χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλές αποδόσεις (1%) και εμφανίζουν μικρό χρόνο ζωής, Επιπλέον, αποτελούνται κυρίως από σπάνια και τοξικά στοιχεία και ως εκ τούτου η εμπορευματοποίησή τους δεν είναι εφικτή. Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, αντιλαμβάνεται κανείς την ανάγκη για περαιτέρω βελτίωση και έρευνα στον τομέα αυτό.

1.2.3 Τρίτη γενιά

Η τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών κυψελίδων εκμεταλλεύτηκε τα πλεονεκτήματα των λεπτών υμενίων με τη χρήση καινοτόμων υλικών αλλά και διατάξεων, κρατώντας το ίδιο χαμηλό κόστος. Η γενιά αυτή χωρίζεται σε πολλές υποκατηγορίες όπως τις ηλιακές κυψελίδες φωτοευαίσθητοποιούμενης χρωστικής (γνωστές και ως DSSCs), τις κυψελίδες στερεάς κατάστασης, τα οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά, τις κυψελίδες κβαντικών τελειών και τις ηλιακές κυψελίδες περοβσκιτών.

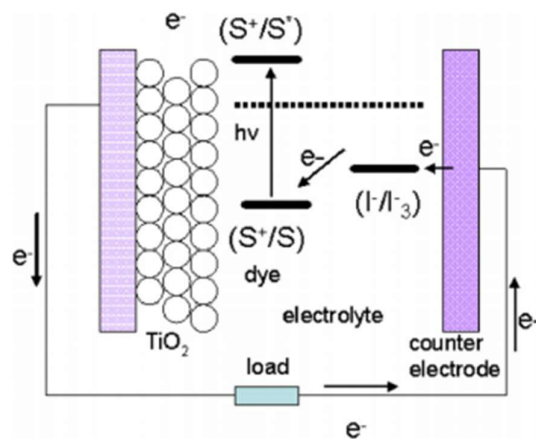
Οι πρώτες κυψελίδες φωτοευαίσθητοποιούμενης χρωστικής δημιουργήθηκαν από τους Brian O'Regan και Michael Grätzel το 1988 στο Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνιας, Μπέρκλεϋ (γνωστές και ως κελιά Grätzel).¹² Τα κελιά αυτά, αποτελούνταν από μια διάφανη άνοδο διοξειδίου του κασσιτέρου (SnO_2) με προσμίξεις φθορίου (F), ένα λεπτό στρώμα διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2), μία πολυπυριδινική χρωστική ρουθηνίου (σχήμα 1.4), ένα ηλεκτρολύτη ιωδίου (I) και τέλος ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο.¹³



Σχήμα 1.4 Black dye. Η χρωστική που χρησιμοποίησαν οι O'Regan και Grätzel.

Αρχή λειτουργίας DSSCs

Όταν ηλιακή ακτινοβολία προσπίπτει στην κυψελίδα, η χρωστική την απορροφάει και ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται από το υψηλότερο ενεργειακά συμπληρωμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) στο χαμηλότερο ενεργειακά μη συμπληρωμένο 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 στην 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 κλείσει το κύκλωμα και να μπορεί επιτευχθεί η ροή ηλεκτρονίων.^{14,15}

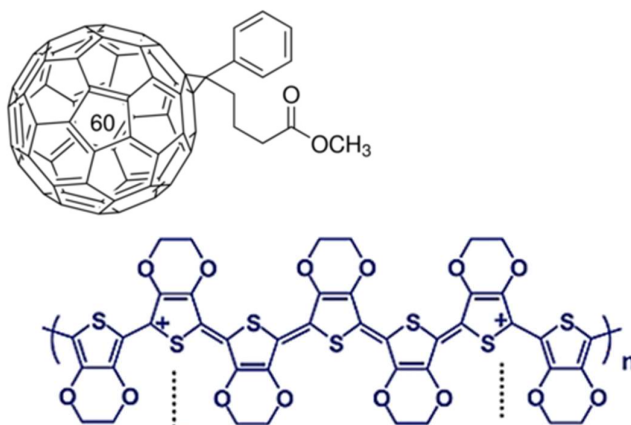


Σχήμα 1.5 Αναπαράσταση λειτουργίας DSSCs.

Η βελτιστοποίηση μιας συσκευής DSSC βασίζεται στον καλύτερο συνδυασμό των επιμέρους συστατικών της. Ο ημιαγωγός που επιστρώνεται πάνω σε μια αγωγίμη επιφάνεια έχει μορφή πορώδους φιλμ για την καλύτερη προσρόφηση της χρωστικής. Αυτή με τη σειρά της είναι ικανή να διεγερθεί από την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας και να μεταφέρει διαρκώς ηλεκτρόνια στον ημιαγωγό. Επίσης, φέρει ομάδες που μπορούν να τη σταθεροποιήσουν (anchoring group) πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού και να βελτιώσουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο αυτών στρωμάτων της συσκευής.¹⁶

Ωστόσο, 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. Ο ηλεκτρολύτης αντικαθίσταται από ένα στρώμα, συνήθως ενός πολυμερούς. Τα οργανικά φωτοβολταϊκά, για παράδειγμα, δεν έχουν υγρό ηλεκτρολύτη για την αναγέννηση της χρωστικής αλλά ένα στρώμα από πολυμερή τα οποίο συμπληρώνει το ηλεκτρονιακό έλλειμα της χρωστικής.

Οι υπόλοιπες κυψελίδες τρίτης γενιάς έχουν παρόμοια δομή με αυτές των DSSCs. Όλες οι κατηγορίες έχουν τα ίδια στρώματα μεταξύ τους με διαφοροποίηση στο στρώμα του φωτοευαισθητοποιητή, βάση του οποίου γίνεται και η κατηγοριοποίησή τους. Τα οργανικά φωτοβολταϊκά χρησιμοποιούν μικρά οργανικά μόρια (όπως το PCBM, το PTB7 κ.α.) ή κάποια πολυμερή (όπως το PEDOT).



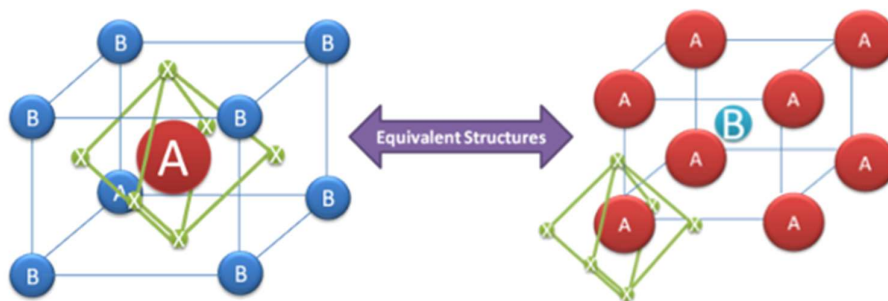
Σχήμα 1.6 Δομή PCBM (αριστερά) και PEDOT (δεξιά).

Οι κυψελίδες κβαντικών τελειών χρησιμοποιούν κβαντικές τελείες, όπως αρсениούχο γάλλιο (GaAs) και θειούχο μόλυβδο (PbS).¹⁷ Τέλος, οι κυψελίδες περοβσκίτη χρησιμοποιούν διάφορες δομές περοβσκίτη ως ενεργό στρώμα συλλογής φωτός.

1.3 Φωτοβολταϊκές κυψελίδες περοβσκίτη

Οι περοβσκίτες είναι μία οικογένεια κρυσταλλικών ενώσεων με γενικό χημικό τύπο ABX_3 , όπου το X είναι κάποιο ανιόν και τα A και B κατιόντα διαφορετικού μεγέθους. Η δομή της μοναδιαίας κυψελίδας του (σχήμα 1.7) επαναλαμβάνεται

στις τρεις διαστάσεις σχηματίζοντας έτσι το τρισδιάστατο κρυσταλλικό στερεό περοβσκίτη. Ο πρώτος ορυκτός περοβσκίτης (CaTiO_3) ανακαλύφθηκε το 1839 στα Ουράλια Όρη της Ρωσίας από τον Gustav Rose και οφείλουν το όνομα τους στο Ρώσο ορυκτολόγο Lev Perovski.¹⁸

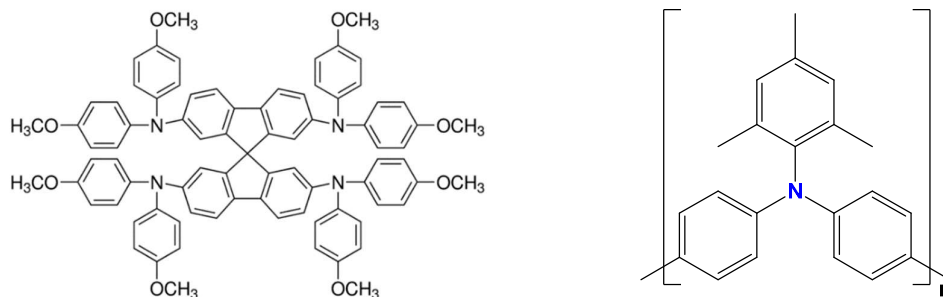


Σχήμα 1.7 Δομή μοναδιαίας κυψελίδας περοβσκιτών.

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.¹⁹ Η απόδοση της καλύτερης συσκευής ήταν μόλις 3,8%. Η μικρή απόδοση της συσκευής του Miyasaka αποδίδεται στην διάβρωση του στρώματος του περοβσκίτη από τον υγρό ηλεκτρολύτη. Το 2011 ο Park και οι συνεργάτες του βελτίωσαν την απόδοση στο 6,5% τροποποιώντας το στρώμα του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2).²⁰ Όμως οι συσκευές αυτές είχαν μικρό χρόνο ζωής λόγω της καταστροφής του περοβσκίτη. Ένα χρόνο μετά, η ίδια ερευνητική ομάδα αντικατέστησε τον υγρό ηλεκτρολύτη με ένα στερεό ($\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^7, \text{N}^7, \text{N}^7, \text{N}^7$ -octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[9H-fluorene]-2,2',7,7'-tetramine για συντομία spiro-OMeTAD, σχήμα 1.8), αυξάνοντας την απόδοση στο 9,7% και σημαντικά το χρόνο ζωής της συσκευής, δημιουργώντας έτσι μια νέα κατηγορία ηλιακών κελιών με βάση των 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 (σχήμα 1.8) σαν HTM.²¹ 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 απορρόφησης του και αυξάνοντας την σταθερότητα του στην ατμοσφαιρική υγρασία, σημειώνοντας απόδοση στο 12,3%.²²



Σχήμα 1.8 Δομή του μορίου Spiro-OMeTAD και του PTAA.

Το επόμενο βήμα στην πρόοδο των ηλιακών κυψελίδων αυτού του τύπου ήταν η βελτίωση της μορφολογίας του υποστρώματος του περοβσκίτη. Η τελική σύνθεση του $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ περοβσκίτη 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 film.²³ Παράλληλα, η βελτιστοποίηση της μορφολογίας του $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ επιτεύχθηκε μέσω της διπλής θερμικής εξάτμισης των συστατικών του στοιχείων.²⁴ Η απόδοση των κυψελίδων έφτασε το 15% και 15.4% αντίστοιχα.

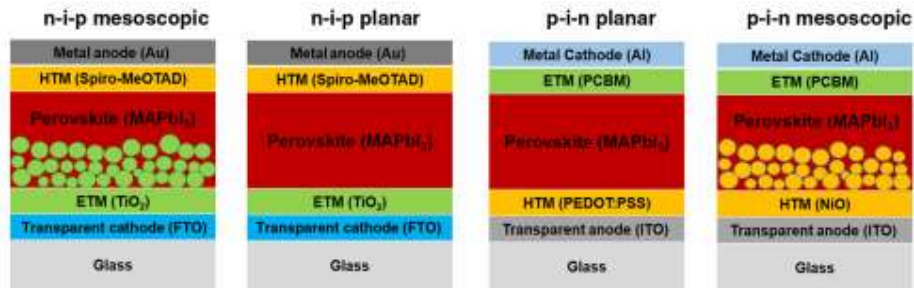
Για ακόμα μια φορά ο Seok και η ομάδα του το 2014 κατάφεραν την αύξηση της απόδοσης στο 16.2% κάνοντας χρήση του μικτού περοβσκίτη με δομικό τύπο $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$.²⁵ Ένα στρώμα του πολυμερούς PTAA αποτέλεσε το HTM της συγκεκριμένης διάταξης. Η απόδοση όμως εκτοξεύτηκε από την ομάδα του Yang στο 19.3%.²⁶ Η κατασκευή της κυψελίδας πραγματοποιήθηκε με την εναπόθεση περοβσκίτη με μίξη ανιόντων ιωδίου και χλωρίου ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) και spiro-OMeTAD σαν HTM. Με τη χρήση υποστρώματος TiO_2 ενισχυμένο με ύτριο (Y) και αλλάζοντας το γυάλινο υπόστρωμα του διοξειδίου του κασσιτέρου με προσμίξεις φθορίου (Fluorine Tin Oxide ή FTO), με διοξειδίου του κασσιτέρου με προσμίξεις ινδίου (Indium Tin Oxide ή ITO), ένα νέο ρεκόρ είχε σημειωθεί.

Τον Μάρτιο του 2016 ο Grätzel και η ερευνητική του ομάδα χρησιμοποιώντας ένα μείγμα φορμαμίδιου και μεθυλαμμωνίου και την προσθήκη καισίου (Cs)

κατάφερε να συνθέσει έναν περοβσκίτη τριπλού κατιόντος. Η συσκευή με αυτόν τον περοβσκίτη ήταν ιδιαίτερος αποδοτική, αυξάνοντας παράλληλα την χημική σταθερότητα του στην διάρκεια του χρόνου. Τα πειράματα κατέγραψαν μέγιστη απόδοση 21,1%,²⁷ ενώ λίγους μήνες αργότερα η προσθήκη poly(methyl methacrylate) κατά τον σχηματισμό του περοβσκίτη, φάνηκε να βελτιώνει τον σχηματισμό και την ανάπτυξη των κρυστάλλων του, και σε συνδυασμό με το spiro-OMeTAD ως HTM κατασκευάστηκε μια ηλιακή κυψελίδα με απόδοση 21,6%.²⁸ Σήμερα, σε λιγότερο από μια δεκαετία οι αποδόσεις τέτοιου είδους συσκευών, σύμφωνα με το Εθνικό Εργαστήριο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (National Renewable Energy Laboratory ή NREL) έχουν φτάσει στο 23,7%.²⁹

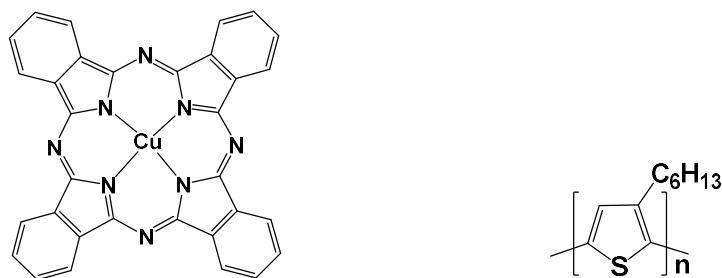
1.3.1 Είδη φωτοβολταϊκών κυψελίδων περοβσκίτη

Οι κυψελίδες περοβσκίτη μπορούν να κατασκευαστούν με διάφορες δομές με την καθεμία να έχει διαφορετική γεωμετρία συσκευής και διαφορετικά στρώματα. Οι πιο γνωστές και διαδεδομένες είναι οι κυψελίδες με την απλή δομή (n-i-p planar). Η δομή τους αποτελείται από ένα ημιδιαπερατό ηλεκτρόδιο, ένα στρώμα ημιαγωγού, τον περοβσκίτη, το HTM και το ηλεκτρόδιο της καθόδου. Η μεσοσκοπική κυψελίδα απλής δομής (n-i-p mesoscopic) έχει ένα ακόμα στρώμα του ημιαγωγού με μεσοπορώδης μορφή πριν τον περοβσκίτη για την βελτιστοποίηση της διεπιφάνειας των δύο αυτών στρωμάτων. Τέλος, υπάρχουν και τα κελιά αντιστρεπτής δομής (p-i-n planar ή inverted) καθώς και τα μεσοσκοπικά αντιστρεπτής δομής (p-i-n mesoscopic ή inverted mesoscopic), όπου το ημιδιαπερατό ηλεκτρόδιο έχει το ρόλο της καθόδου. Στη συνέχεια, έχουμε το HTM που συνήθως είναι το μονοξειδίο του νικελίου (NiO) (στις μεσοσκοπικές υπάρχει ένα επιπλέον στρώμα μεσοπορώδους NiO), το film του περοβσκίτη, το ETM και το μεταλλικό ηλεκτρόδιο που αυτή τη φορά έχει τον ρόλο της ανόδου.³⁰



Σχήμα 1.9 Σχηματική αναπαράσταση δομών ηλιακών κυψελίδων περοβσκίτη.

Πιο αναλυτικά, οι κυψελίδες αυτές αποτελούνται αρχικά από ένα ημιδιαπερατό ηλεκτρόδιο, συνηθέστερα FTO ή ITO, επιστρωμένο πάνω σε απλό γυαλί. Το επόμενο στρώμα είναι ο ημιαγωγός γνωστό και ως ETM ή ETL, (electron transport material ή layer αντίστοιχα), με πιο συχνά χρησιμοποιούμενα TiO_2 ή ZnO . Η επίστρωση αυτή γίνεται μέσω spin-coating από διάλυμα που περιέχει είτε την μονομερική μορφή του στερεού, είτε κάποια πρόδρομη ένωση. Στη συνέχεια, μέσω θερμικής απόπτωσης δημιουργείται το συμπαγές στρώμα. Στις κυψελίδες ανεστραμμένης διάταξης σαν ETL μπορεί να λειτουργήσει και κάποιο στρώμα από οργανικά μόρια όπως το PCBM και το C_{60} , τα οποία εναποθέτονται κυρίως με θερμική εξάτμιση. Αμέσως μετά, μέσω εναπόθεσης spin-coating ακολουθεί το φωτοευαίσθητοποιούμενο στρώμα περοβσκίτη, η γενική δομή του οποίου είναι η επαναλαμβανόμενη $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}(\text{Cl}_x \text{ ή } \text{Br}_x)$. Έπειτα, ακολουθεί το στρώμα του HTM ή HTL (hole transport material ή layer). Το film αυτό αποτελείται είτε από μικρά μόρια, όπως το spiro-OMeTAD ή κάποια φθαλοκυανίνη μεταλλωμένη με χαλκό (CuPc), είτε από κάποια πολυμερή όπως το P3HT και το PTAA. Στην inverted δομή το στρώμα του HTM αλλάζει θέση με το ETM και είναι συνήθως το NiO , το οποίο εναποτίθεται με την ίδια διαδικασία όπως και τα υπόλοιπα οξειδία. Τέλος, η κυψελίδα διαθέτει ένα δεύτερο μεταλλικό ηλεκτρόδιο που παίζει το ρόλο της ανόδου ή της καθόδου ανάλογα τη δομή. Συχνά, αποτελείται από χρυσό (Au), άργυρο (Ag) ή αλουμίνιο (Al) και κλείνει το κύκλωμα.



Σχήμα 1.10 Δομή του μορίου CuPc και του πολυμερούς P3HT.

1.3.2 Λειτουργία φωτοβολταϊκών κυψελίδων περοβσκίτη

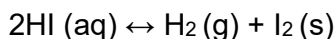
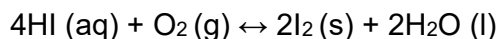
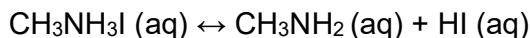
Όλα τα στρώματα που αποτελούν μια ηλιακή κυψελίδα περοβσκίτη συνεργάζονται για την μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια. Όταν προσπίπτει φως πάνω στην κυψελίδα, ο περοβσκίτης απορροφάει την ακτινοβολία του και ένα ηλεκτρόνιο μεταβαίνει από την ζώνη αγωγιμότητας (Valance Band ή VB) στην ζώνη σθένους (Conduction Band ή CB). Δημιουργείται έτσι ένα ζεύγος ηλεκτρονίου και μιας σημειακά φορισμένης οντότητας (hole ή οπή) με το όνομα 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.

1.3.3 Κύριο πρόβλημα κυψελίδων περοβσκίτη

Παρά τα πλεονεκτήματά τους, οι κυψελίδες περοβσκίτη δεν έχουν καταφέρει να μονοπωλήσουν την αγορά των φωτοβολταϊκών πάρκων για διάφορους λόγους. Η πολυστρωματική φύση της κυψελίδας απαιτεί την προσεκτική κατασκευή του εκάστοτε film για να επιτευχθούν η καλή λειτουργία και απόδοση των συσκευών. Τα μειονεκτήματά του κάθε υλικού και μορίου που χρησιμοποιούνται επηρεάζουν το σύνολο της συσκευής. Για το λόγο αυτό η κατασκευή των συγκεκριμένων συσκευών πραγματοποιείται σε ατμόσφαιρα κάποιου αδρανούς αερίου όπως άζωτο (N₂) ή αργό (Ar).³¹

Το μεγαλύτερο όμως πρόβλημα των κυψελίδων είναι η σταθερότητα τους. Ο περοβσκίτης είναι ευαίσθητος στο νερό και το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Κατά την εναπόθεση του film του ημιαγωγού και κυρίως του TiO₂ δημιουργούνται κοιλότητες που μπορούν να εγκλωβίσουν υγρασία και οξυγόνο. Έτσι,

καταλύεται η υδρόλυση του περοβσκίτη ο οποίος καταστρέφεται σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



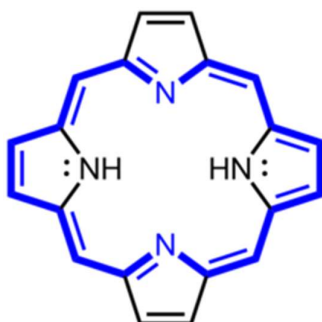
Ο επόμενος σημαντικός παράγοντας που καθορίζει τη σταθερότητα των συσκευών είναι το υλικό που χρησιμοποιείται σαν HTM. Αρχικά, η επιστημονική κοινότητα χρησιμοποιούσε πολυμερή για το HTM στρώμα. Έπειτα, τα πολυμερή αντικαταστάθηκαν από μικρά κυρίως οργανικά μόρια. Η αλλαγή αυτή, έγινε επειδή τα μικρά μόρια είναι πιο εύκολα στην κατασκευή και την απομόνωση τους και δίνουν καλύτερη επαναληψιμότητα αποτελεσμάτων. Το καλύτερο μέχρι σήμερα HTM είναι το spiro-OMeTAD. Το μόριο αυτό είναι αρκετά κατάλληλο ενεργειακά, όμως το μεγάλο του μέγεθος αφήνει μεγάλες διαμοριακές απόστασεις στο σχηματιζόμενο film. Η χρήση προσμίξεων, όπως το lithium bis(trifluoromethylsulphonyl) imide (Li-TFSI) και το 4-tertbutylpyridine (TBP) κρίνεται αναγκαία για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος. Επιπροσθέτως, το κόστος του spiro-OMeTAD είναι πάρα πολύ μεγάλο λόγω των πολλών σταδίων της σύνθεσης του.³²

1.3.4 Πορφυρίνες και περοβσκίτες

Η αντικατάσταση του spiro-OMeTAD και τα HTM είναι ένας από τους μεγαλύτερους ερευνητικούς τομείς πάνω στις κυψελίδες περοβσκιτών. Από το 2009 οι δημοσιεύσεις για τα ηλιακά κελιά περοβσκίτη έχουν φτάσει 8200 σύμφωνα με τη βιβλιογραφική βάση δεδομένων Scopus, όμως μόνο ένας μικρός αριθμός αναφέρεται σε πορφυρίνες.

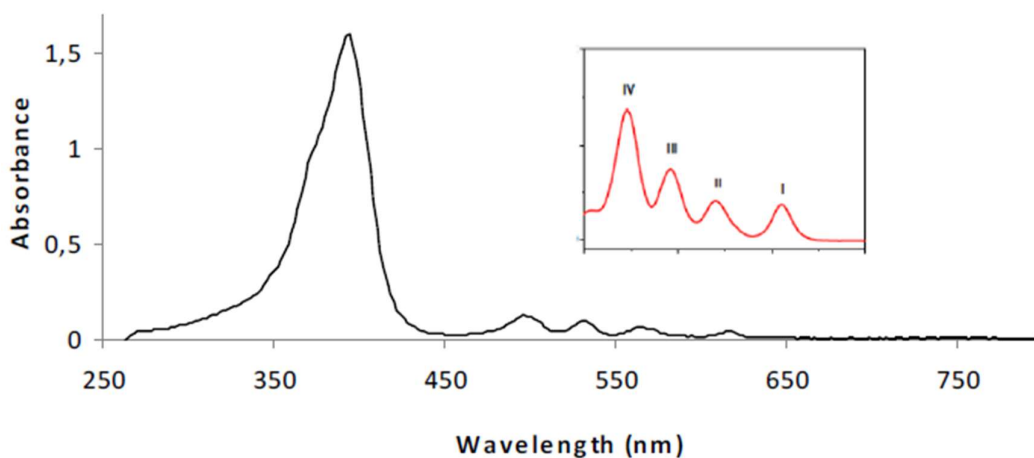
Οι πορφυρίνες είναι μακροκυκλικές ενώσεις με εκτεταμένο π-συζυγιακό σύστημα και υπακούουν στον κανόνα του Huckel περί αρωματικότητας. Διαθέτουν 22π ηλεκτρόνια εκ των οποίων τα 18 συμμετέχουν στο αρωματικό σύστημα. Ο πορφυρινικός δακτύλιος αποτελείται από τέσσερες πυρρολικούς δακτυλίους συνδεδεμένους 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 ο Zn (II), Cu (II), Co (II/III), Fe (III) κ.α..^{33,34}



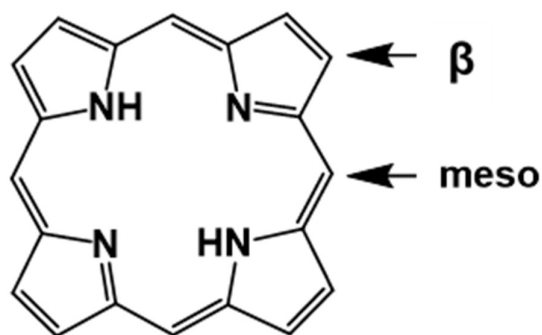
Σχήμα 1.11 Τα 18π ηλεκτρόνια του πορφυρινικού δακτυλίου.

Στο φάσμα του ορατού οι πορφυρίνες εμφανίζουν μια έντονη ταινία απορρόφησης περίπου στα 400 nm η οποία ονομάζεται Soret band ενώ στην περιοχή των 450-800 nm εμφανίζονται τέσσερις ασθενείς ταινίες οι οποίες είναι γνωστές ως Q bands.³⁵



Σχήμα 1.12 Χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης πορφυρίνης.

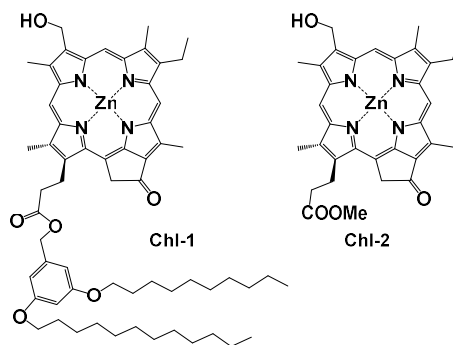
Ο πορφυρινικός δακτύλιος μπορεί να τροποποιηθεί εύκολα τόσο στις meso όσο στις β θέσεις του (σχήμα 1.13) μέσω μιας πληθώρας αντιδράσεων. Ανάλογα τη φύση και τη θέση των υποκαταστατών του καθώς επίσης και των μετάλλων που συναρμόζονται στο εσωτερικό του, αποκτά ενδιαφέρουσες οπτικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές, αξιοποιούνται σε αρκετές εφαρμογών με κυριότερες από αυτές να είναι η φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂, η φωτοδυναμική θεραπεία και τα φωτοβολταϊκά κελιά.



Σχήμα 1.13 Meso και β θέσεις πορφυρινικού δακτυλίου.

Οι πορφυρίνες είναι πολλά υποσχόμενες ενώσεις στον τομέα των ηλιακών κυψελίδων περοβσκίτη. Η αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες τους δίνει προβάδισμα σε σχέση με άλλα οργανικά μόρια (όπως το spiro-OMeTAD). Με την κατάλληλη τροποποίηση των πλευρικών υποκαταστατών μπορούν να λειτουργήσουν σαν δότες ή δέκτες ηλεκτρονιακής πυκνότητας, κάνοντας τις κατάλληλες για τη χρήση τους σαν HTM ή για την τροποποίηση κάποιου άλλου στρώματος, όπως του ETL, αντίστοιχα.

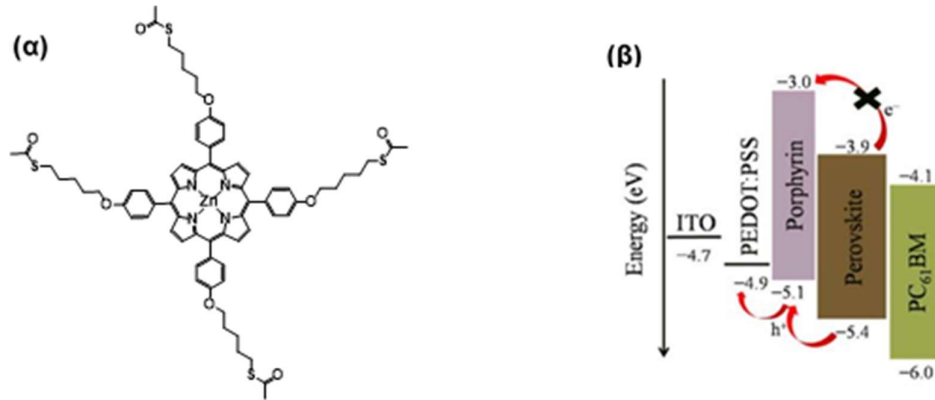
Η πρώτη χρήση κάποιου πορφυρινοειδούς σαν HTM έγινε το 2016 από τον Wang και την ομάδα του, οι οποίοι αντικατέστησαν το P3HT με δύο διαφορετικά παράγωγα χλωροφύλλης. Η αντικατάσταση αυτή είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης της συσκευής με την Chl-1 στο 11,44% συγκριτικά με την κυψελίδα αναφοράς με το P3HT (8,94%).³⁶



Σχήμα 1.14 Δομή χλωροφυλλών που χρησιμοποιήθηκαν σαν HTM.

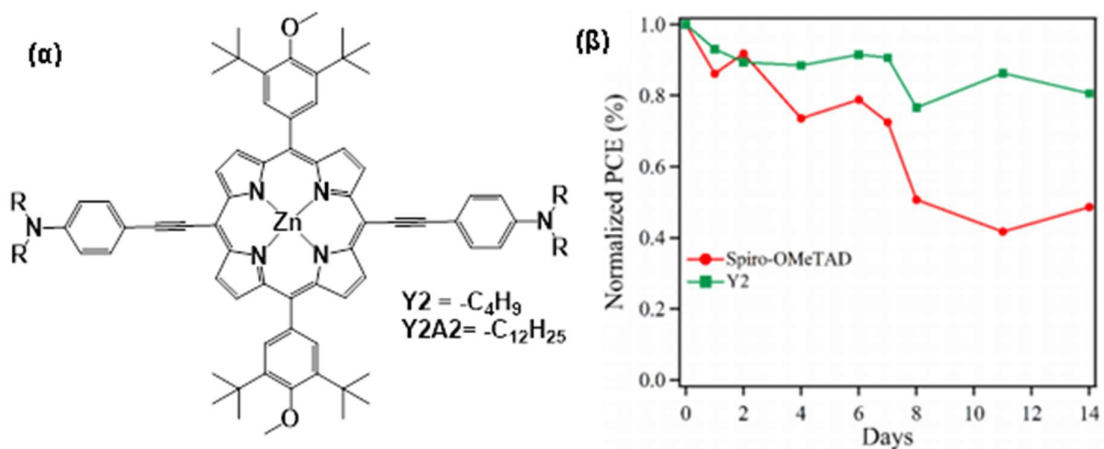
Η ιδέα του Wang ενέπνευσε την επιστημονική κοινότητα για την χρήση πορφυρινών καθώς η σύνθεση και απομόνωση τους είναι πιο εύκολη από τις

τεχνητές χλωροφύλλες. Την ίδια χρονιά, πραγματοποιήθηκε επίστρωση μιας πορφυρίνης ως διεπιφάνεια σε κυψελίδα περοβσκίτη με δομή ανεστραμμένης κυψελίδας. Η δοκιμή αυτή πραγματοποιήθηκε από τον Huang και την ομάδα του σαν ένα στρώμα τροποποίησης στο PEDOT:PSS στρώμα ETL. Το ενδιάμεσο αυτό στρώμα βελτιώνει την απόδοση από 11,35% σε 14,05%. Επίσης, ωθεί τον περοβσκίτη να δημιουργήσει film με μεγαλύτερο μέγεθος κρυστάλλων και καλύτερη κρυσταλλικότητα.³⁷



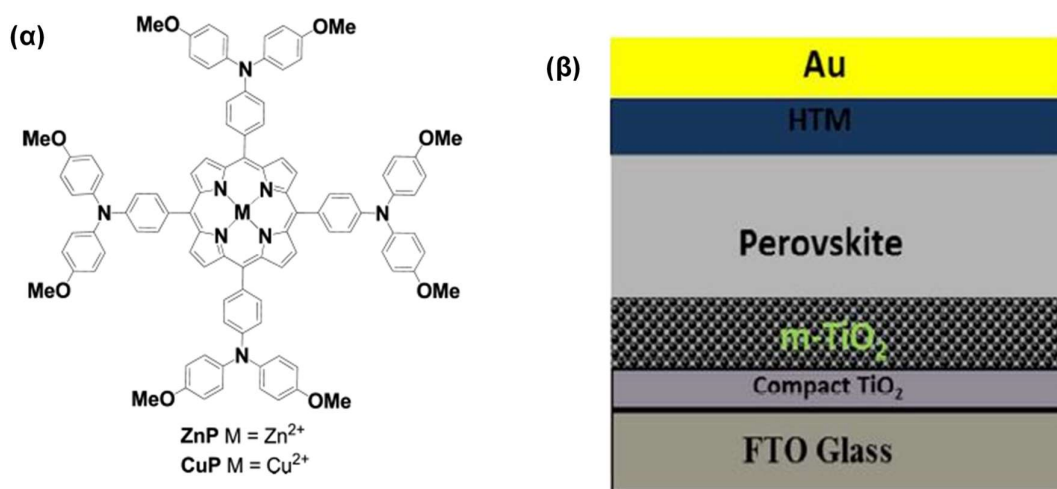
Σχήμα 1.15 (α) Δομή πορφυρίνης, (β) Αναπαράσταση ενεργειακών επιπέδων της συσκευής.

Σχεδόν ταυτόχρονα, ο Yeh και οι συνεργάτες του δημοσίευσαν δυο πορφυρίνες σαν εναλλακτικά HTM του spiro-OMeTAD. Ωστόσο, καμία από τις δύο δεν κατάφερε να ξεπεράσει την αναφορική κυψελίδα του spiro-OMeTAD. Παρόλα αυτά, η συγκεκριμένη έρευνα τόνισε για πρώτη φορά ένα βασικό πλεονέκτημα των πορφυρινών σε σχέση με άλλα HTM, την σταθερότητα τους και την αντίσταση τους στην υγρασία. Οι κυψελίδες με τις πορφυρίνες παρουσίασαν αρκετά πιο αργή αποδόμηση σε σχέση με τις κυψελίδες με το spiro-OMeTAD.³⁸



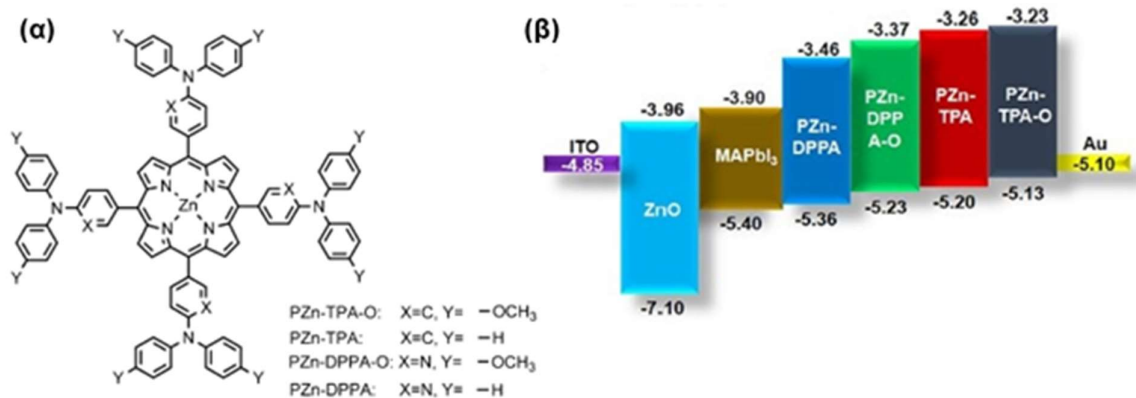
Σχήμα 1.16 (α) Δομή πορφυρίνων Y2 και Y2A2, (β) Απόδοση συσκευής σε συνάρτηση με το χρόνο.

Η επόμενη προσπάθεια αντικατάστασης του spiro-OMeTAD από κάποια πορφυρίνη ήρθε από την ομάδα του Zhu. Ο Zhu και η ερευνητική του ομάδα χρησιμοποίησαν δύο πορφυρίνες του ψευδαργύρου (Zn) και του χαλκού (Cu) σε κελιά με μεσοσκοπική δομή. Οι πορφυρίνες αυτές είναι συντίθενται εύκολα και μπορούν να παρασκευαστούν σε μεγάλες ποσότητες με αρκετά χαμηλότερο κόστος από το spiro-OMeTAD. Για ακόμα μια φορά όμως η απόδοση με την βέλτιστη τιμή για την μεταλλωμένη με ψευδάργυρο πορφυρίνη να είναι 17,78% έναντι του 18,59% της κυψελίδας αναφοράς.³⁹



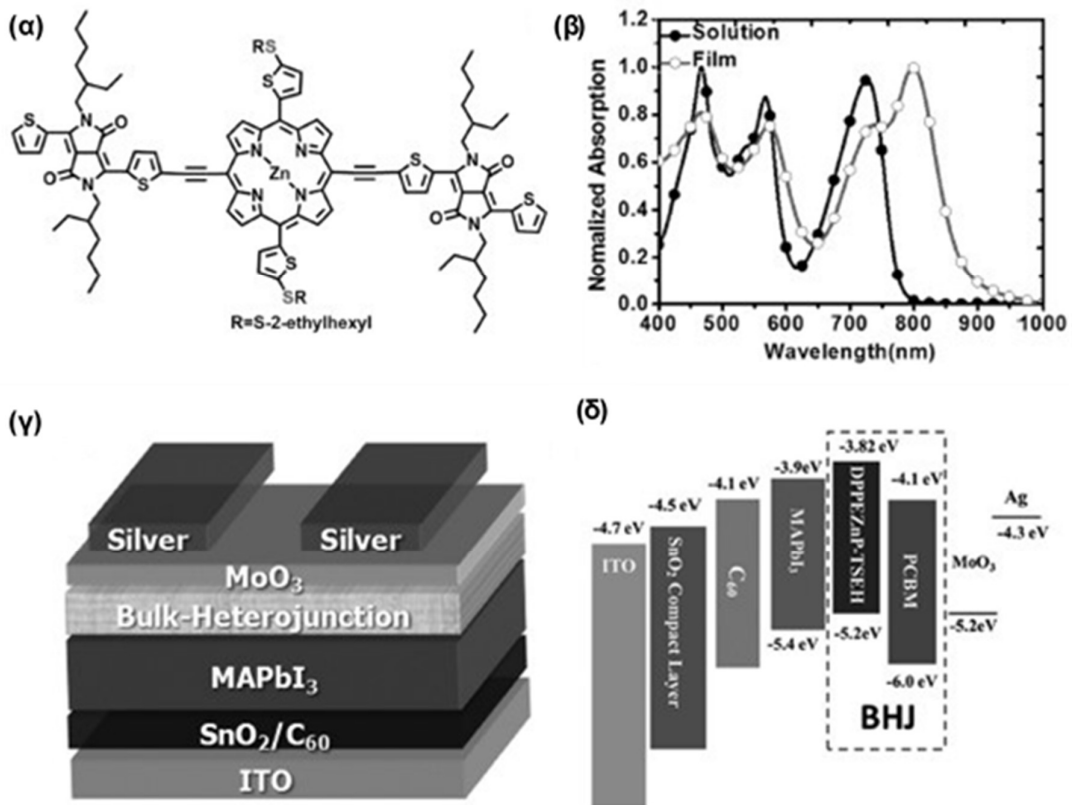
Σχήμα 1.17 (α) Δομή πορφυρίνης ψευδαργύρου και χαλκού, (β) Στρώματα κυψελίδας.

Ο Jung και οι συνεργάτες του διεύρυναν την έρευνα αυτή συνθέτοντας πορφυρίνες με μικρές διαφορές σχηματίζοντας έτσι μια οικογένεια πορφυρινών με διάφορα ενεργειακά επίπεδα. Χρησιμοποιώντας σαν ημιαγωγό ZnO και σαν HTM μια από τις τέσσερις πορφυρίνες (σχήμα 1.18). Αν και η PZn-DPPA έφτασε πολύ κοντά στις αναφορικές κυψελίδες, το spiro-OMeTAD αποδείχτηκε ακόμα μια φορά καλύτερο. Παρά τη χαμηλότερη απόδοση τονίζεται η μεγαλύτερη σταθερότητα του κελιού στον αέρα.⁴⁰



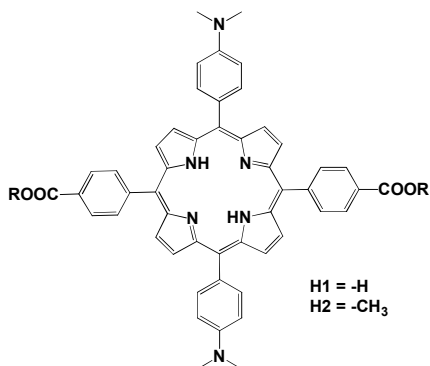
Σχήμα 1.18 (α) Δομή πορφυρινών, **(β)** Ενεργειακό διάγραμμα κυψελίδων.

Η ερευνητική ομάδα του Jen κατασκεύασε μια κυψελίδα στην οποία μια πορφυρίνη είχε διπλό ρόλο. Η πορφυρίνη δουλεύει σαν HTM μαζί με το PCBM αλλά λόγω της μετατοπισμένης απορρόφησης της χρησιμοποιείται και ως ένα ακόμα στρώμα φωτοευθαισθητοποιητή μαζί με τον περοβσκίτη δημιουργώντας έτσι μια υβριδική κυψελίδα περοβσκίτη και οργανικού κελιού. Η αναλογία 4:1 της πορφυρίνης προς το PCBM έδωσε 19% απόδοση, καλύτερη από την σκέτη αναφορική κυψελίδα περοβσκίτη (17,6%) με spiro-OMeTAD, αλλά και από το οργανικό κελί αναφοράς (7,83%).⁴¹



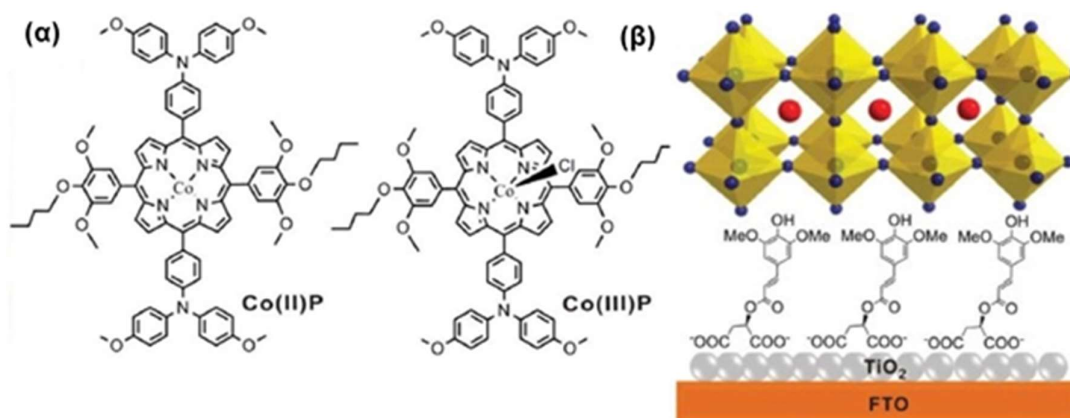
Σχήμα 1.19 (α) Δομή πορφυρίνης, (β) Φάσμα απορρόφησης πορφυρίνης σε διάλυμα και σε μορφή film, (γ) Δομή συσκευής, (δ) Αναπαράσταση ενεργειακών επιπέδων κυψελίδας.

Οι Σταθάτος και Κουτσολέλος συνέθεσαν ακόμα δυο πορφυρίνες οι οποίες εισήχθησαν ως HTM σε κυψελίδες περοβσκίτη. Οι δύο αυτές πορφυρίνες είναι οι πρώτες πορφυρίνες χωρίς μέταλλο που χρησιμοποιήθηκαν για αυτήν την εφαρμογή, χωρίς όμως να δώσουν ικανοποιητικό αποτέλεσμα καθώς η καλύτερη κυψελίδα έδωσε απόδοση 7,01% ενώ η αναφορική 11,72%.⁴²



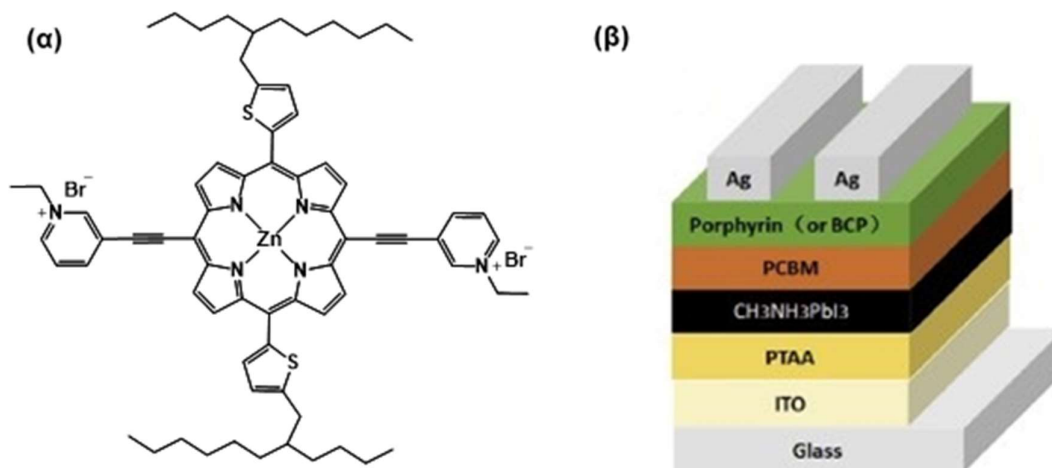
Σχήμα 1.20 Δομή πορφυριών.

Ο Tang και η ομάδα του χρησιμοποίησαν ένα μείγμα προφυρινών του κοβαλτίου (Co) που διέφεραν στην οξειδωτική βαθμίδα. Μαζί με το sinaroyl malate σαν ένα μικρό στρώμα μεταξύ του περοβσκίτη και του ημιαγωγού του TiO_2 οι κυψελίδες αυτές κατάφεραν να φτάσουν σε απόδοση 20,47%, καλύτερη από τις αναφορικές συσκευές με απόδοση 20,02%. Οι αλλαγές στην κυψελίδα ενδυνάμωσαν την αντίστασή της σε UV ακτινοβολία και σταθεροποίησαν τη συσκευή σε μεγάλες θερμοκρασίες όπου ο περοβσκίτης και το spiro-OMeTAD είναι ευαίσθητα.⁴³



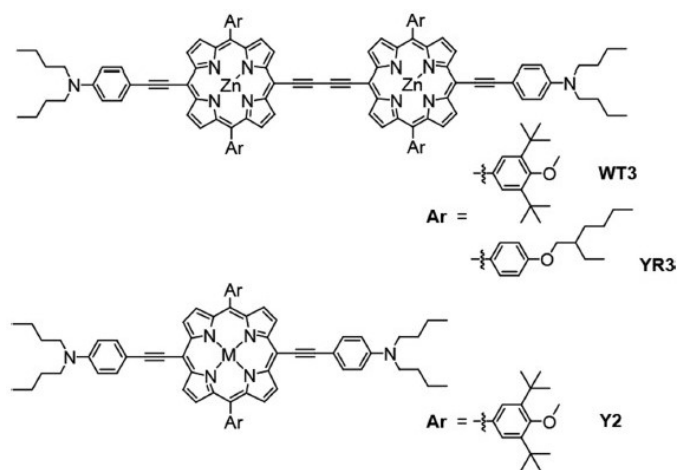
Σχήμα 1.21 (α) Δομή πορφυρινών του κοβαλτίου, (β) Δομή και γραφική αναπαράσταση του sinaroyl malate στην συσκευή.

Η επόμενη ομάδα που χρησιμοποίησε μια πορφυρίνη σε κελιά περοβσκίτη ήταν αυτή του Cao. Η πορφυρίνη που συνέθεσαν επιστρώθηκε ως ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ του PCBM και του ηλεκτροδίου του αργύρου βοηθώντας έτσι στην αποδοτικότερη μεταφορά οπών σε αυτό. Η πορφυρίνη, λόγω της δομής της είναι διαλυτή σε αλκοόλες, ένα σημαντικό χαρακτηριστικό για την εναπόθεσή της πάνω σε στρώμα PCBM, καθώς το PCBM δεν είναι διαλυτό σε τέτοιου είδους οργανικούς διαλύτες. Με αυτόν τον τρόπο καθίσταται ευκολότερη η κατασκευή της συσκευής και η απόδοση της έφτασε το 17,5%, δηλαδή πέντε μονάδες μεγαλύτερη από αυτή της κυψελίδας αναφοράς (12,8%).⁴⁴



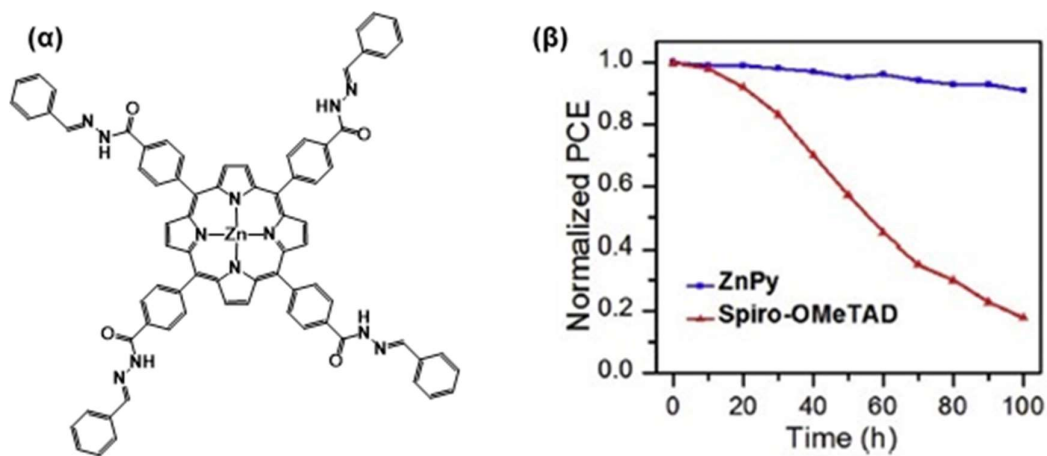
Σχήμα 1.22 (α) Δομή πορφυρίνης, (β) Γραφική αναπαράσταση στρωμάτων κυψελίδας.

Ο Υεη σχεδόν δύο χρόνια μετά την πρώτη του εργασία με πορφυρίνες ως ΗΤΜ, διεύρυνε την έρευνά του με δύο νέες δυάδες πορφυρίνης βασισμένες στην πρώτη αυτή δημοσίευση. Χρησιμοποιώντας αυτή τη φορά ως κυψελίδες αναφοράς, συσκευές με spiro-OMeTAD, αλλά και με Υ2 την πιο υποσχόμενη πορφυρίνη της προηγούμενης δουλειάς του. Αυτή τη φορά η ερευνητική του ομάδα κατάφερε να ξεπεράσει το spiro-OMeTAD κατά σχεδόν μία μονάδα με 19,44% έναντι του 18,62%.⁴⁵



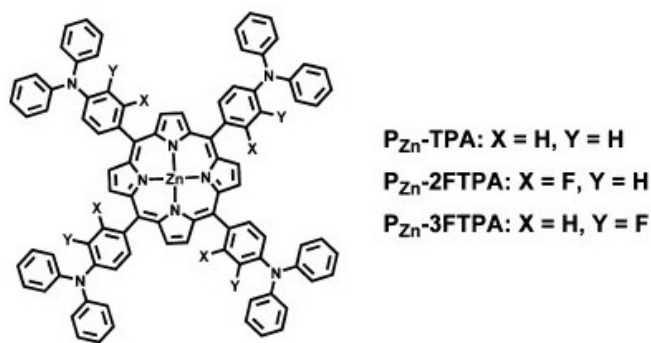
Σχήμα 1.23 Δομές δυάδων πορφυρινών και αναφορικής πορφυρίνης.

Μια πορφυρίνη από την ομάδα του Liu αυτή τη φορά έφτασε πολύ κοντά στην κυψελίδα αναφοράς του spiro-OMeTAD με απόδοση 17,82% απέναντι στο 18,61% αλλά δεν κατάφερε να την ξεπεράσει. Παρόλα αυτά αξίζει να αναφερθεί πως η σταθερότητα της παραπάνω συσκευής ήταν αισθητά μεγαλύτερη από την σταθερότητα της κυψελίδας αναφοράς.⁴⁶



Σχήμα 1.24 (α) Δομή πορφυρίνης, (β) Συνάρτηση απόδοσης συσκευής με χρόνο στους 85 °C.

Η ομάδα του Jung ήταν η τρίτη ομάδα που συνέθεσε μία οικογένεια από πορφυρίνες με παρόμοιες περιφερειακές ομάδες του spiro-OMeTAD. Η καλύτερη συσκευή με πορφυρίνη έφτασε απόδοση 18,85% πολύ κοντά σε αυτή του κελιού αναφοράς (19,23%). Η χρήση προσμίξεων ήταν απαραίτητη και στις δύο συσκευές. Η πορφυρίνη αυτή (P_{Zn} -2FTPA) έχει την καλύτερη απόδοση μεταξύ όλων των πορφυρινών που έχουν χρησιμοποιηθεί σαν HTM μέχρι και σήμερα στη βιβλιογραφία.⁴⁷



Σχήμα 1.25 Δομές πορφυρινών.

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

- 1 <http://web.mit.edu/fnl/volume/196/schreiber.html>
- 2 M. Tripathy, P.K.Sadhu, S.K.Panda, A critical review on building integrated photovoltaic products and their applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **61**, 451–465, (2016).
- 3 https://www.eia.gov/energyexplained/index.php?page=environment_how_ghg_affect_climate
- 4 <http://science.sciencemag.org/content/309/5734/548>
- 5 A.E. Becquerel, *C. R. Acad. Sci.* **9**, 145, (1839).
- 6 A.E. Becquerel, *C. R. Acad. Sci.* **9**, 561, (1839).
- 7 <https://ieeexplore.ieee.org/document/111582>
- 8 J. Perlin, The Silicon Solar Cell Turns 50, National Renewable Energy Laboratory
- 9 A.M.Bagher, M. M. A. Vahid, M. Mohsen, Types of Solar Cells and Application, *American Journal of Optics and Photonics* **3,5**, 94 (2015).
- 10 S. Sharma, K.K Jain and A. Sharma, Solar Cells: In Research and Applications, A Review. *Materials Sciences and Applications* **6**, 1145 (2015).
- 11 K. L. Chopra, P. D. Paulson, and V. Dutta, Thin-Film Solar Cells: An Overview, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **12**, 69–92 (2004).
- 12 B. O'Regan and M. Graetzel, A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature* **353**, 737 (1991).
- 13 Michael Grätzel, Dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **4**, 145–153 (2003).
- 14 Michael Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature* **414**, 338 (2001).
- 15 Serap Gunes, Niyazi Serdar Sariciftci, Hybrid solar cells, *Inorganica Chimica Acta* **361**, 581–588 (2008).
- 16 M. R. Narayan, Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers, *Renew. Sustainable Energy Rev.* **16**, 208 (2012).
- 17 M. A. Reed, Quantum Dots, *Sci. Am.* **268**, 118 (1993).
- 18 <http://webmineral.com/data/Perovskite.shtml#.XG3Ng-gzbDd>
- 19 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).
- 20 Xichuan Yang, Haoxin Wang, Bin Cai, Ze Yu, Licheng Sun, Progress in hole-transporting materials for perovskite solar cells, *Journal of Energy Chemistry* **27**, 650–672 (2018).
- 21 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).
- 22 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).
- 23 Julian Burschka *et. al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *nature* **499**, 316 (2013).

- 24 Mingzhen Liu, Michael B. Johnston and Henry J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, *Nature* **501**, 395 (2013).
- 25 Nam Joong Jeon *et. al.*, Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells, *Nature Mater.* **13**, 897–903 (2014).
- 26 Huanping Zhou *et. al.*, Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells, *Science* **345**, 542 (2014).
- 27 Michael Saliba *et. al.*, Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency, *Energy Environ. Sci.* **9**, 1989–1997 (2016).
- 28 Dongqin Bi *et. al.*, Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21%, *Nature Energy* **1**, 16142 (2016).
- 29 <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- 30 Lei Meng, Jingbi You, Tzung-Fang Guo and Yang Yang, Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells, *Acc. Chem. Res.* **49**, 155–165 (2016).
- 31 Guangda Niu, Xudong Guo and Liduo Wang, Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A.* **3**, 8970–8980 (2015).
- 32 Zinab H. Bakra *et. al.*, Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells, *Nano Energy* **34**, 271–305 (2017).
- 33 Satoru Hiroto, Yoshihiro Miyake and Hiroshi Shinokubo, Synthesis and Functionalization of Porphyrins through Organometallic Methodologies, *Chem. Rev.* **117**, 2910–3043 (2017).
- 34 Buchler J. W. Porphyrins and Metalloporphyrins, Smith KM, Ed., Elsevier, Amsterdam, pp. 157 (1975).
- 35 Soret, J. L. *Compt. Rend.* **97**, 1267 (1883).
- 36 Mengzhen Li *et. al.*, Dopant-Free Zinc Chlorophyll Aggregates as an Efficient Biocompatible Hole Transporter for Perovskite Solar Cells, *ChemSusChem* **9**, 2862 – 2869 (2016).
- 37 Bobo Li *et. al.*, Large Planar π -Conjugated Porphyrin for Interfacial Engineering in p-i-n Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 27438–27443 (2016).
- 38 Hsien-Hsin Chou *et. al.*, Zinc Porphyrin–Ethyneylaniline Conjugates as Novel Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 16.6%, *ACS Energy Lett.* **1**, 956–962 (2016).
- 39 Song Chen *et. al.*, Study of Arylamine-Substituted Porphyrins as Hole-Transporting Materials in High-Performance Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 13231–13239 (2017).
- 40 Un-Hak Lee *et. al.*, Diphenyl-2-pyridylamine-Substituted Porphyrins as Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells, *ChemSusChem* **10**, 3780 – 3787 (2017).
- 41 Ke Gao *et. al.*, Highly Efficient Porphyrin-Based OPV/Perovskite Hybrid Solar Cells with Extended Photoresponse and High Fill Factor, *Adv. Mater.* **29**, 1703980 (2017).

- 42 Dimitra Sygkridou *et. al.*, New MetalFree Porphyrins as Hole-Transporting Materials in Mesoporous Perovskite Solar Cells., *ChemistrySelect* **3**, 2536-2541 (2018).
- 43 Jing Cao *et. al.*, Plant Sunscreen and Co(II)/(III) Porphyrins for UV-Resistant and Thermally Stable Perovskite Solar Cells: From Natural to Artificial, *Adv. Mater.* **30**, 1800568 (2018).
- 44 Yong Liu, Jun Qi, Xiaobin Peng, Yong Cao, Alcohol soluble porphyrin for the cathode buffer layers of fullerene/perovskite planar heterojunction solar cells, *Organic Electronics* **59**, 414–418 (2018).
- 45 Yu-Hsien Chiang *et. al.*, Porphyrin Dimers as Hole-Transporting Layers for High-Efficiency and Stable Perovskite Solar Cells, *ACS Energy Lett.* **3**, 1620-1626 (2018).
- 46 Xudong Lv *et. al.*, Acylhydrazone-based porphyrin derivative as hole transport material for efficient and thermally stable perovskite solar cells, *Dyes and Pigments* **160**, 957-961 (2019).
- 47 Randi Azmi *et. al.*, Performance Improvement in Low-Temperature-Processed Perovskite Solar Cells by Molecular Engineering of Porphyrin-Based Hole Transport Materials, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 35404-35410 (2018).

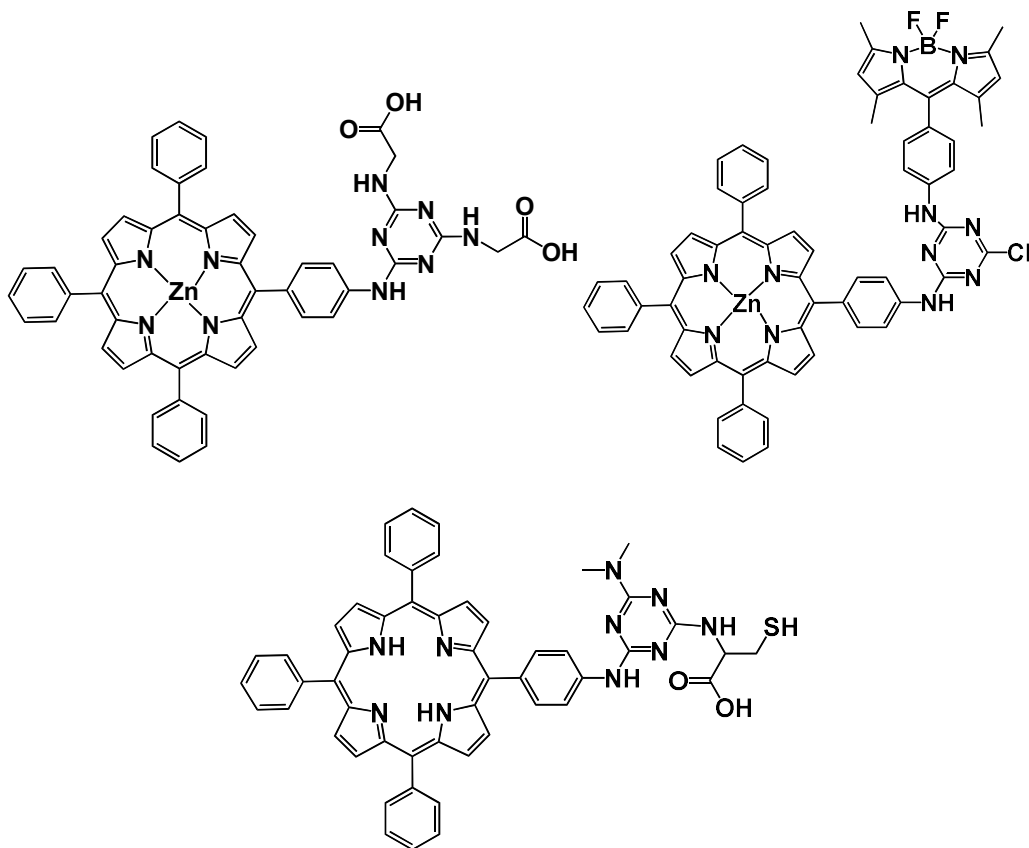
Κεφάλαιο 2^ο: Σκοπός

Η ανάπτυξη του σύγχρονου πολιτισμού είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την παραγωγή και την κατανάλωση σε ενέργεια. Η απαιτούμενη αυτή ενέργεια, προέρχεται πρωτίστως από τα ορυκτά καύσιμα, των οποίων η εκτεταμένη χρήση τους έχει οδηγήσει τόσο στη μείωση των αποθεμάτων τους όσο και στη ρύπανση του περιβάλλοντος. Κρίνεται απαραίτητη λοιπόν, η ανάπτυξη καινοτόμων συστημάτων αξιοποίησης εναλλακτικών πηγών ενέργειας. Από τα συστήματα αυτά, τα πιο υποσχόμενα είναι τα φωτοβολταϊκά κελιά τα οποία εκμεταλλεύονται την ηλιακή ενέργεια και την μετατρέπουν σε ηλεκτρική δίδως να επιβαρύνουν τον πλανήτη. Μέχρι σήμερα, έχουν αναπτυχθεί τρεις γενιές φωτοβολταϊκών διατάξεων, οι οποίες διαφέρουν τόσο στα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται σε αυτές 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 ημιαδιαπεράτο ηλεκτρόδιο (κάθοδος), ένα στρώμα ημιαγωγού (ETL), ένα στρώμα περοβσκίτη ,ένα στρώμα μεταφοράς οπών και ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο (άνοδος). Ωστόσο, οι συσκευές αυτές εμφανίζουν μικρό χρόνο ζωής λόγω της κακής σταθερότητας των επιμέρους στρωμάτων τους η οποία οφείλεται κυρίως στην ευαισθησία τους στην υγρασία.

Η εισαγωγή διαφόρων κατάλληλα τροποποιημένων πορφυρινών έχει αποδειχτεί ότι μπορεί να βελτιώσει τη σταθερότητα της συσκευής καθώς «θωρακίζουν» τη συσκευή από την υγρασία. Σκοπός της παρούσας Μεταπτυχιακής εργασίας είναι η σύνθεση και η μελέτη τριών ομάδων πορφυρινών για την χρήση τους σε ηλιακά κελιά περοβσκίτη.

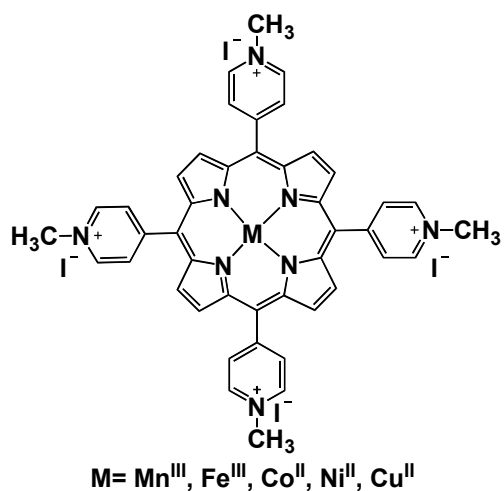
Η πρώτη ομάδα αφορά τη σύζευξη πορφυρινών με τα αμινοξέα γλυκίνη και κυστεΐνη καθώς και με ένα χρωμοφόρο (BODIPY) μέσω μιας γέφυρας τριαζίνης (σχήμα 2.1). Οι πορφυρίνες αυτές θα χρησιμοποιηθούν σαν ένα ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων και του περοβσκίτη, με

σκοπό την προστασία της συσκευής από την υγρασία και την αποδοτικότερη μεταφορά ηλεκτρονίων προς το ETL.



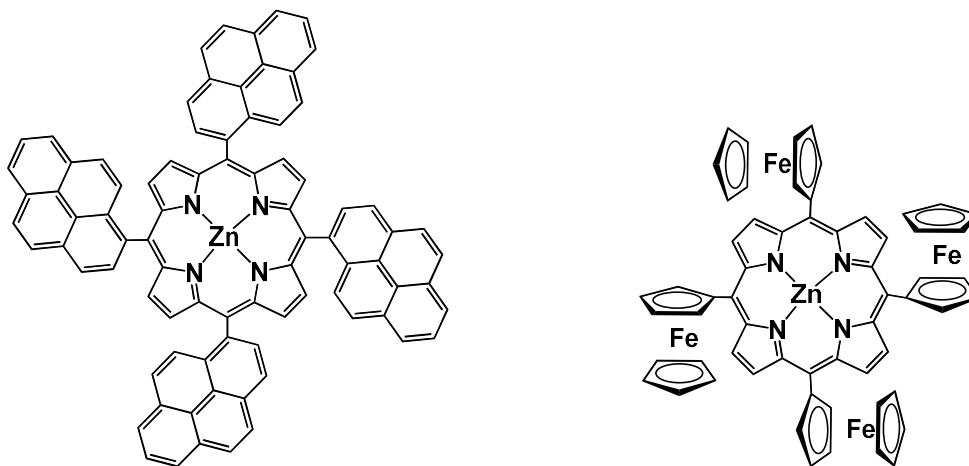
Σχήμα 2.1 Δομή πορφυρινών με την γέφυρα τριαζίνης.

Η δεύτερη ομάδα πορφυρινών αποτελείται από την τετρα-μεθυλιωμένη πυριδίο πορφυρίνη μεταλλωμένη με παραμαγνητικά μέταλλα μετάπτωσης της πρώτης σειράς (σχήμα 2.2) . Οι πορφυρίνες θα επιστρωθούν ως μια διεπιφάνεια μεταξύ των στρωμάτων του ETL και του περοβσκίτη με στόχο τη μελέτη της επίδρασης του παραμαγνητισμού στη συσκευή.



Σχήμα 2.2 Δομή τετρα πυρίδιλο πορφυρινών με διαφορετικά μεταλλικά κέντρα.

Τέλος, η τρίτη ομάδα περιλαμβάνει δύο πορφυρίνες του ψευδαργύρου με περιφερειακές ομάδες οι οποίες αποτελούν δότες ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Οι πορφυρίνες θα εφαρμοστούν σαν στρώμα μεταφοράς οπών και θα μελετηθεί η επίδραση τους σε απόδοση και σταθερότητα σε ηλιακά κελιά περοβσκίτη.



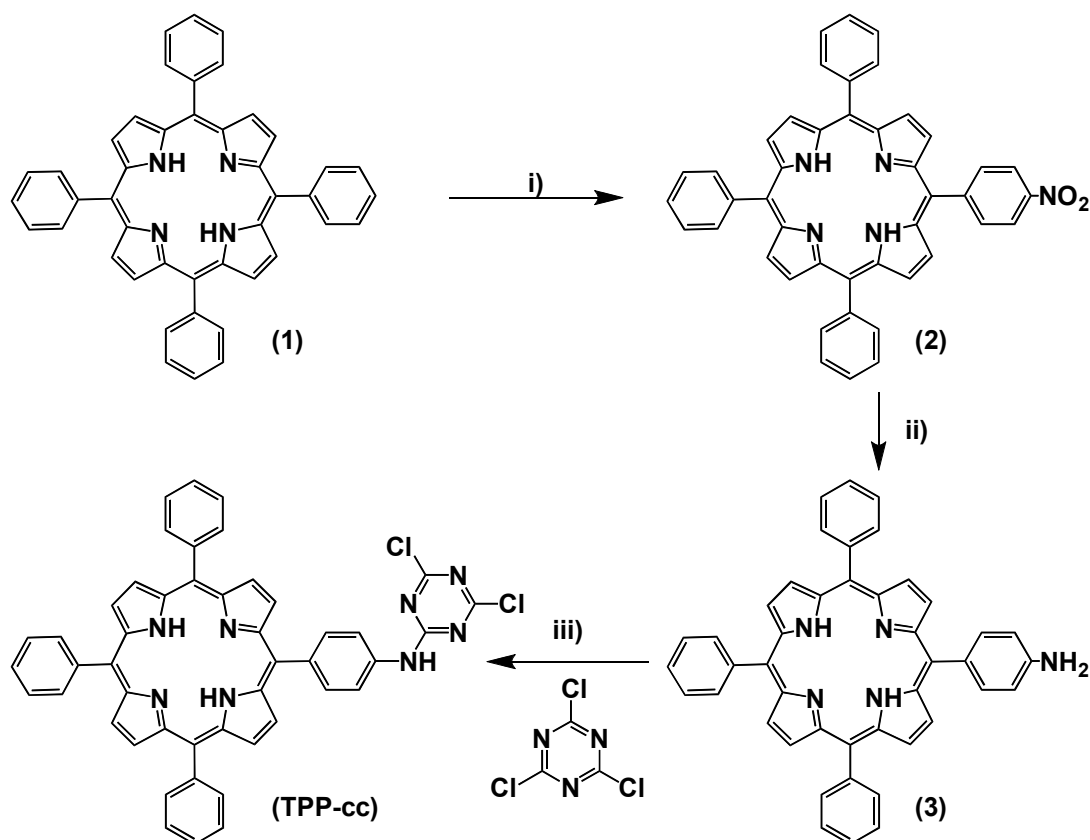
Σχήμα 2.3 Δομή πορφυρινών με δότες ηλεκτρονιακής πυκνότητας σαν περιφερειακές ομάδες.

Κεφάλαιο 3^ο: Συνθετικές προσεγγίσεις

3.1 Γενική συνθετική πορεία πορφυρινικών ενώσεων

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

3.2 Συνθετική πορεία TPP-cc



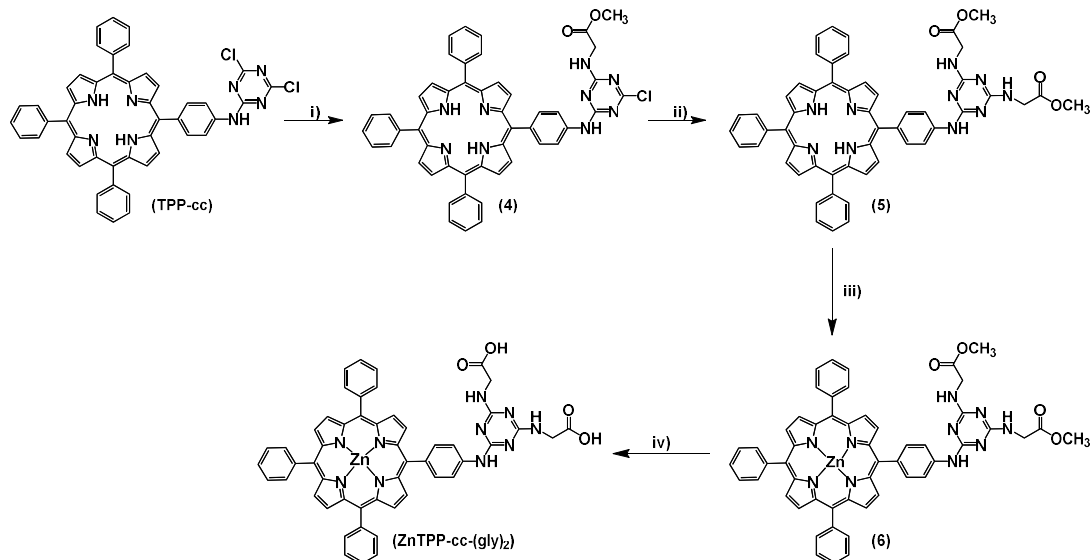
Σχήμα 3.1 Συνθετική πορεία TPP-cc.

i) HNO_3 65%, ii) HCl , SnCl_2 , iii) άνυδρο THF , K_2CO_3

Η πορφυρίνη **TPP-cc** αποτέλεσε πρόδρομη ένωση για την σύνθεση της πρώτης ομάδας πορφυρινών με τη γέφυρα τριαζίνης. Η σύνθεση ξεκινάει από την νίτρωση στην para θέση του φαινυλίου της πορφυρίνης **1** και έπειτα

αναγωγή της $-NO_2$ ομάδας σε $-NH_2$. Τέλος το cyanuric chloride αντιδράει με την πορφυρίνη για τον σχηματισμό την **TPP-cc**.¹

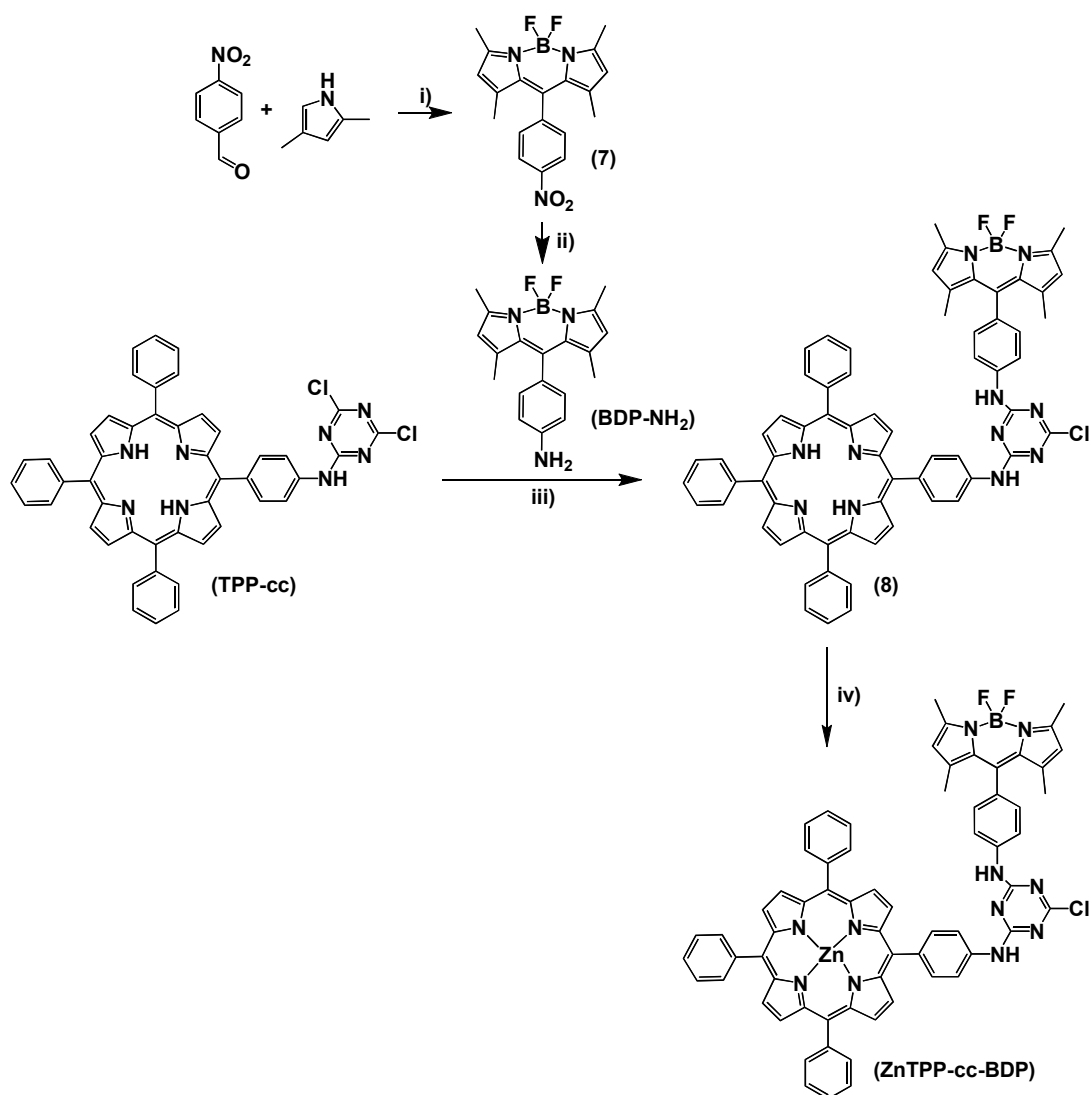
3.3 Συνθετική πορεία **ZnTPP-cc-(gly)**₂



Σχήμα 3.2 Συνθετική πορεία **ZnTPP-cc-(gly)**₂. *i)* glycine methylester hydrochloride, dry THF, DIPEA *ii)* excess glycine methylester hydrochloride, dry THF, DIPEA, *iii)* Zn(CH₃COO)₂, MeOH, CH₂Cl₂ *iv)* KOH, H₂O, MeOH, THF.

Η συνθετική πορεία για την σύνθεση της **ZnTPP-cc-(gly)**₂ παρουσιάζεται στο **σχήμα 3.2**. Ξεκινώντας από την **TPP-cc** πραγματοποιείται μια αντίδραση προσθήκης/απόσπασης για την σύζευξη της πορφυρίνης με ένα μόριο γλυκίνης μεθυλεστέρα σχηματίζοντας την πορφυρίνη **4**. Με την επανάληψη της ίδιας αντίδρασης παράγεται το πορφυρινικό παράγωγο **5** το οποίο φέρει δύο μόρια γλυκίνης μεθυλεστέρα και μέσω μίας αντίδρασης μετάλλωσης με ψευδάργυρο μετατρέπεται στην πορφυρίνη **6**. Η τελική υβριδική πορφυρίνη **ZnTPP-cc-(gly)**₂ σχηματίζεται από την βασική υδρόλυση των μεθυλεστέρων των μορίων γλυκίνης σε οξέα.¹

3.4 Συνθετική πορεία ZnTPP-cc-BDP



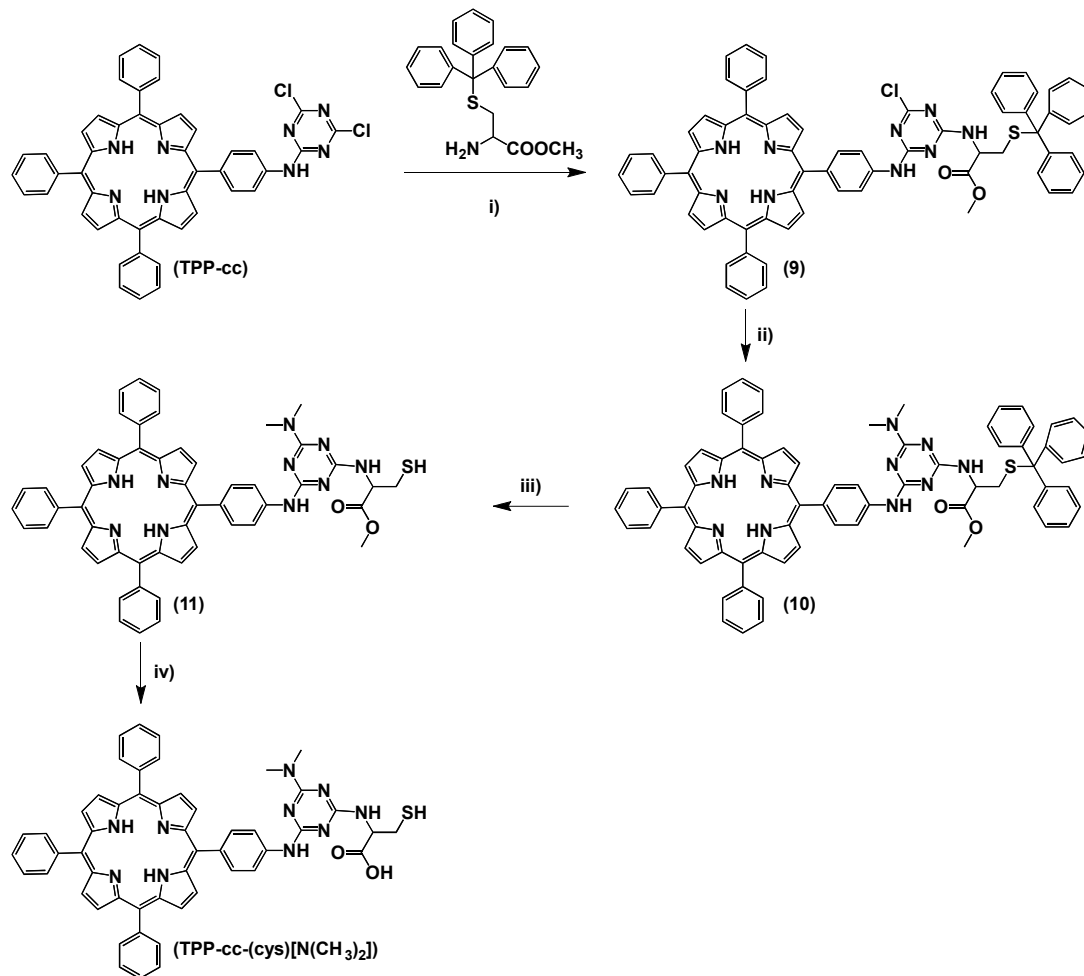
Σχήμα 3.3 Συνθετική πορεία ZnTPP-cc-BDP.

*i) TFA, p-chloranil, BF₃OEt₂, Et₃N, CH₂Cl₂, ii) Pd/C, Et₃N, H₂ (g), dry THF iii) dry THF, K₂CO₃
iv) Zn(CH₃COO)₂, MeOH, CH₂Cl₂.*

Η πορεία σύνθεσης της **ZnTPP-cc-BDP** εμφανίζεται στο *σχήμα 3.3*. Πρώτα ακολουθεί η συμπύκνωση πυρρολίου και 4-νιτροβενζαλδεΐδης στο παράγωγο **7**. Στη συνέχεια μέσω αναγωγής με αέριο υδρογόνο σχηματίζεται το μόριο **BDP-NH₂**. Αυτό με τη σειρά του συνδέεται με την **TPP-cc** μέσω του δακτυλίου της τριαζίνης για το σχηματισμό του πορφυρινικού παραγώγου **8**. Η τελική

δυάδα **ZnTPP-cc-BDP** συντίθεται από την μετάλλωση με ψευδάργυρο του παραγώγου **8**.²

3.5 Συνθετική πορεία TPP-cc-(cys)[N(CH₃)₂]

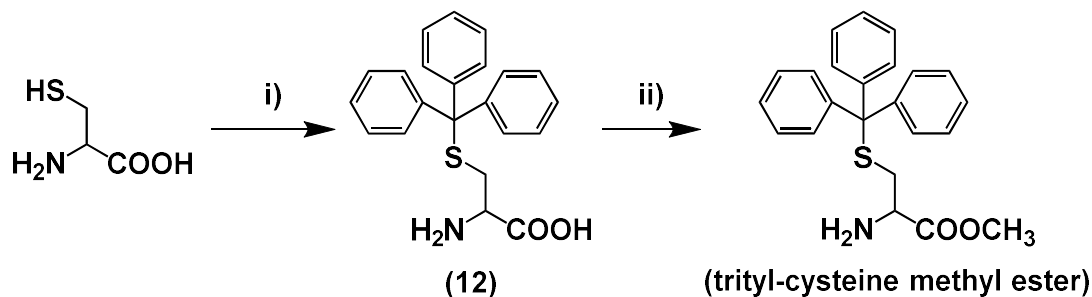


Σχήμα 3.4 Συνθετική πορεία TPP-cc-(cys)[N(CH₃)₂].

i) dry THF, DIPEA, ii) dimethylamine hydrochloride, dry THF, DIPEA iii) TFA, CH₂Cl₂ iv) KOH, H₂O, MeOH, THF.

Η συνθετική προσέγγιση της δυάδας **TPP-cc-(cys)[N(CH₃)₂]** φαίνεται στο σχήμα 3.4. Αρχικά, η **TPP-cc** συνδέεται με την **trityl-cysteine methyl ester**. Στη συνέχεια το χλώριο του δακτυλίου της τριαζίνης αντικαθίσταται από την dimethyl amine για τον σχηματισμό του πορφυρινικού παραγώγου **10**. Ακολουθεί η απομάκρυνση της trityl ομάδας από την κυστεΐνη για το

σχηματισμό του παραγώγου **11**. Τέλος, η βασική υδρόλυση του μεθυλεστέρα της κυστεΐνης οδηγεί στο σχηματισμό της **TPP-cc-(cys)[N(CH₃)₂]**.

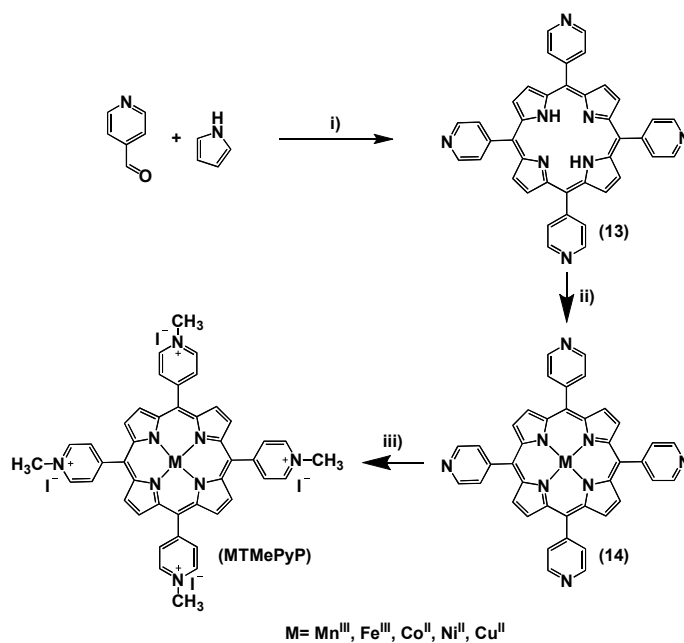


Σχήμα 3.5 Συνθετική πορεία *trityl-cysteine methyl ester*.

i) triphenyl methanol, TFA ii) MeOH, H₂SO₄

Η σύνθεση της **trityl-cysteine methyl ester** περιγράφεται στο *σχήμα 3.5*. Ξεκινώντας από την προστασία του της θειόλης της κυστεΐνης με την trityl ομάδα σχηματίζεται το παράγωγο **12**. Μία ακόμα προστασία με την μορφή εστοροποίησης της καρβόξυ ομάδας συντίθεται η **trityl-cysteine methyl ester**.³

3.6 Συνθετική πορεία MTMePyP



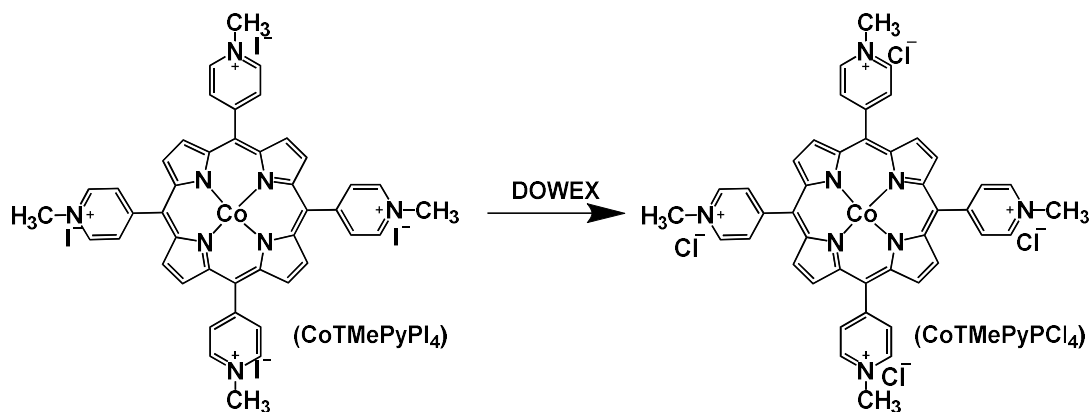
Σχήμα 3.5 Συνθετική πορεία *MTMePyP*.

i) propionic acid ii)

$Mn(CH_3COO)_2/FeCl_2 \cdot 4H_2O/Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O/Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O/CuCl_2 \cdot 2H_2O$, DMF iii)

CH_3I , DMF

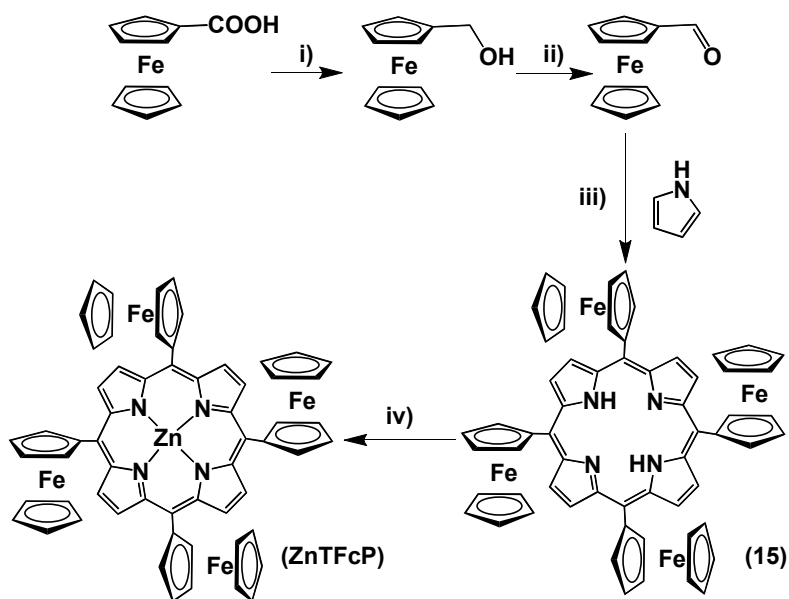
Η σύνθεση των μεταλλοπορφυρινών ξεκινάει από την συμπύκνωση πυρρολίου της 4-πυριδιλοαλδεΐδης με προπιονικό οξύ για τη σύνθεση της πορφυρίνης **13**. Στη συνέχεια ακολουθεί μετάλλωση (το κατάλληλο μεταλλικό αλάτι χρησιμοποιείται για την κάθε μεταλλοπορφυρίνη) δίνοντας έτσι την οικογένεια των πορφυρινών **14**. Η τελική οικογένεια πορφυρινών δημιουργείται από την μεθυλίωση τους με ιωδομεθάνιο.⁴



Σχήμα 3.6 Συνθετική πορεία $CoTMePyPCL_4$.

Για την αλλαγή των αντισταθμιστικών ιόντων ιωδίου με χλώρια στην μεταλλοπορφυρίνη του κοβαλτίου περνάει μέσα από μια κολώνα χρωματογραφίας με υλικό πλήρωσης μια ιοντοανταλλακτική ρητίνη DOWEX.

3.7 Συνθετική πορεία ZnTFcP

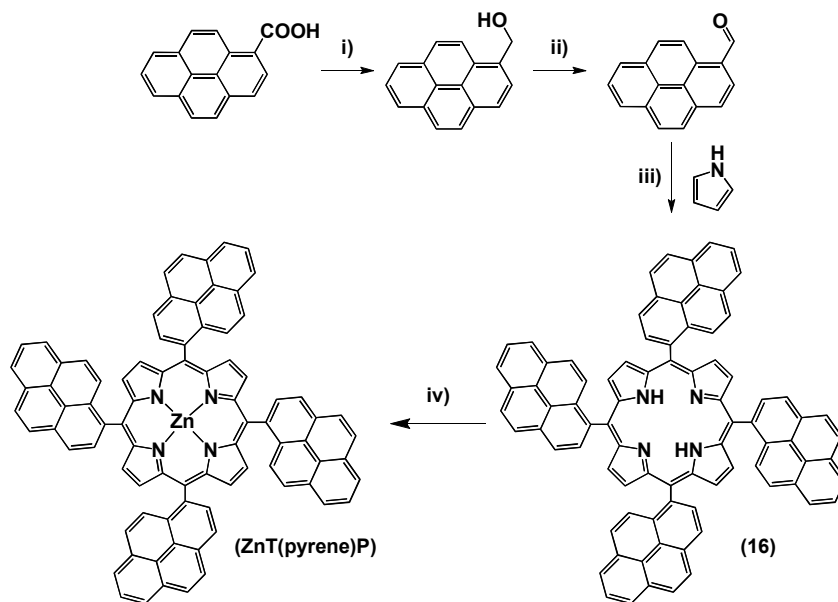


Σχήμα 3.7 Συνθετική πορεία ZnTFcP.

i) LiAlH_4 , dry THF ii) MnO_2 , CHCl_3 iii) BF_3OEt_2 , *p*-chloranil, CH_2Cl_2 iv) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MeOH , CH_2Cl_2

Η σύνθεση της **ZnTFcP** εμφανίζεται στο σχήμα 3.7. Ξεκινώντας από το ferrocene carboxylic acid μέσω μιας αντίδρασης αναγωγής μετατρέπεται στην αντίστοιχη αλκοόλη. Στη συνέχεια με μια αντίδραση οξείδωσης σχηματίζεται η αντίστοιχη αλδεΐδη. Με την συμπύκνωση αυτής με πυρρόλιο παράγεται η πορφυρίνη **15**. Τέλος μέσω μετάλλωσης με ψευδάργυρο έχουμε την τελική πορφυρίνη **ZnTFcP**.⁵

3.8 Συνθετική πορεία ZnT(pyrene)P



Σχήμα 3.8 Συνθετική πορεία ZnT(pyrene)P.

i) LiAlH_4 , dry THF ii) MnO_2 , CHCl_3 iii) propionic acid iv) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MeOH, CH_2Cl_2

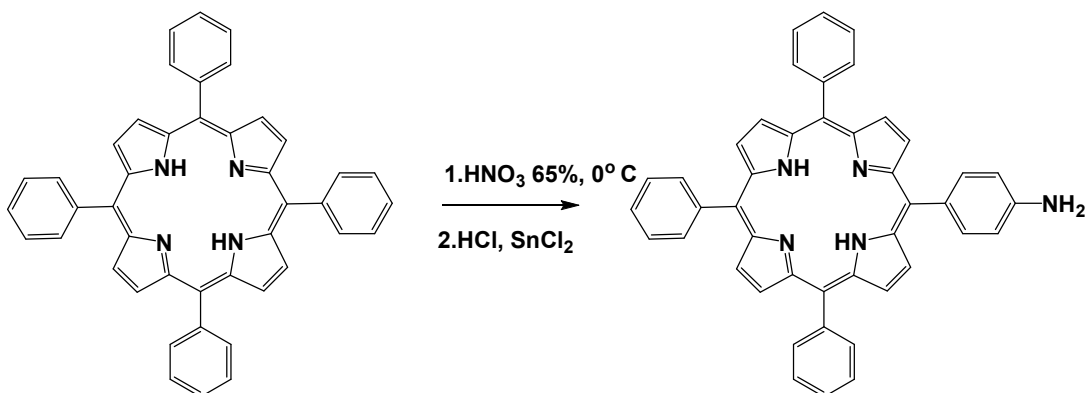
Η σύνθεση της **ZnT(pyrene)P** εμφανίζεται στο σχήμα 3.8. Ξεκινώντας από το pyrene carboxylic acid μέσω μιας αντίδρασης αναγωγής μετατρέπεται στην αντίστοιχη αλκοόλη. Στη συνέχεια με μια αντίδραση οξειδωσης σχηματίζεται η 1-pyrenecarboxaldehyde. Με την συμπύκνωση αυτής με πυρρόλιο παράγεται η πορφυρίνη **16**. Τέλος μέσω μετάλλωσης με ψευδάργυρο έχουμε την τελική πορφυρίνη **ZnT(pyrene)P**.⁶

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

- 1 Ganesh D. Sharma *et. al.*, Efficient co-sensitization of dye-sensitized solar cells by novel porphyrin/triazine dye and tertiary aryl-amine organic dye, *Organic Electronics* **25**, 295-307 (2015)
- 2 Theodore Lazarides *et. al.*, Promising Fast Energy Transfer System via an Easy Synthesis: Bodipy-Porphyrin Dyads Connected via a Cyanuric Chloride Bridge, Their Synthesis, and Electrochemical and Photophysical Investigations, *Inorg. Chem.* **50**, 8926-8936 (2011).
- 3 Vertuani Silvia *et. al.*, Novel molecular combination deriving from natural aminoacids and polyphenols: Design, synthesis and free-radical scavenging activities, *European Journal of Medicinal Chemistry* **50**, 383-392 (2012).
- 4 M. W. Smith, L. G. Lawton and J. Checkoff, *Syn React Inorg Met* **23**, 639-651 (1993).
- 5 Victor N. Nemykin *et. al.*, Metal-free and transition-metal tetraferrocenylporphyrins part 1: synthesis, characterization, electronic structure, and conformational flexibility of neutral compounds, *Dalton Trans.* **32**, 4233–4246 (2008).
- 6 Tamara Zoltan *et. al.*, Synthesis, Photochemical and Photoinduced Antibacterial Activity Studies of meso-Tetra(pyren-1-yl)porphyrin and its Ni, Cu and Zn Complexes, *Sci Pharm.* **78**, 767-789 (2010).

Κεφάλαιο 4^ο: Πειραματικό μέρος

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



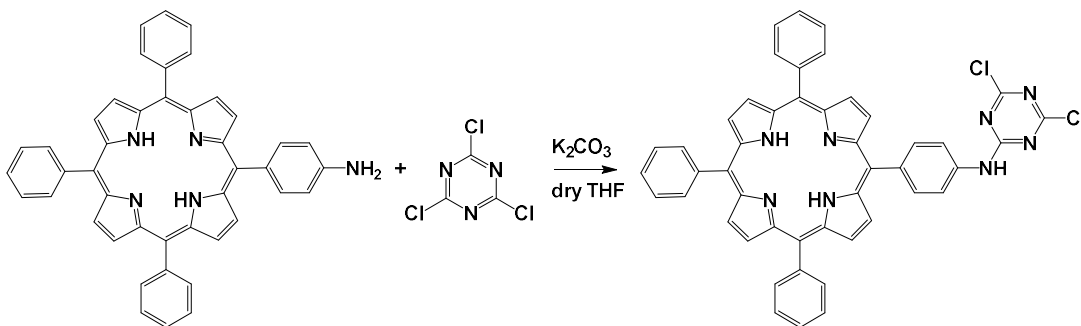
Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 500 mL προστίθενται 300 mL διχλωρομεθανίου και 2 gr tetraphenyl porphyrin (3.25 mmol) και η φιάλη τοποθετείται σε παγόλουτρο. Στη συνέχεια, υπό ανάδευση προστίθενται σταγόδην 8.2 mL νιτρικού οξέος 65% (123.5 mmol) σε διάστημα περίπου 2 ωρών. Όταν τελειώσει η προσθήκη, αφαιρείται το παγόλουτρο. Η πορεία της αντίδρασης ελέγχεται μέσω χρωματογραφίας λεπτής στοιβάδας (TLC) χρησιμοποιώντας διαλύτη διχλωρομεθάνιο/εξάνιο 6:4. Στη συνέχεια, πραγματοποιούνται εκχυλίσσεις αρχικά με όξινο ανθρακικό νάτριο και στη συνέχεια με απιονισμένο νερό. Η οργανική φάση συλλέγεται σε σφαιρική φιάλη των 500 mL και αποστάζεται μέχρι ξηρού. Κατόπιν, στη φιάλη προστίθενται 65 mL υδατικού διαλύματος HCl (37% w/w) και 2 gr SnCl₂ (10.5 mmol). Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση και υπό συνθήκες αναρροής για 12 ώρες. Μετά το πέρας των 12 ωρών, πραγματοποιείται εξουδετέρωση του οξέος με υδατικό διάλυμα αμμωνίας (25%) (έως ότου το pH να γίνει περίπου 7). Προστίθενται 150 mL ethyl acetate και πραγματοποιείται εκχύλιση. Στη συνέχεια συλλέγεται η οργανική φάση και αποστάζεται. Τέλος, το επιθυμητό προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO₂ και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/εξάνιο 6:4. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,87 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 42,4%.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.96 (d, J = 4.5 Hz, 2 H), 8.86 (s, 6 H), 8.24 (m, 6 H), 8.00 (d, J = 8.5, 2 H), 7.77 (m, 9H), 7.05 (d, J = 8.5, 2 H), 3.99

(s, 2H), -2.71 (s, 2 H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 146.2, 142.4, 135.8, 134.7, 132.5, 131.2, 127.8, 126.8, 121.0, 120.1, 119.9, 113.6.

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

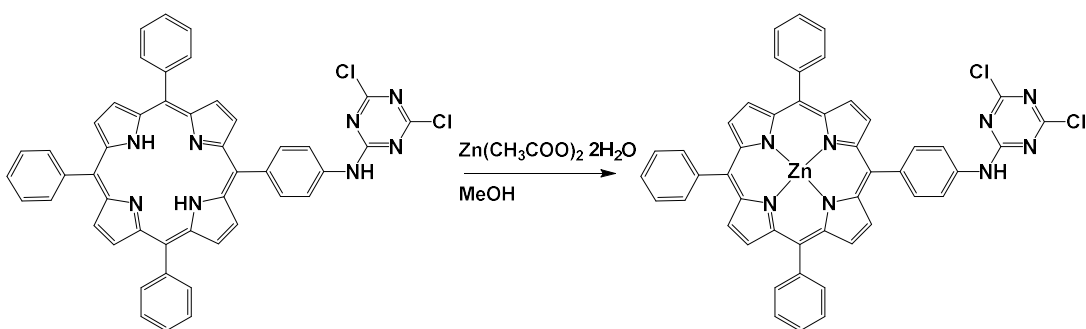


Σε φιάλη schlenk υπό ατμόσφαιρα N_2 , προστίθενται 70 mgr της πορφυρίνης (1) (0.11 mmol), 76 mgr άνυδρου K_2CO_3 (0.55 mmol), 24 mgr 2,4,6-τριχλώρο-1,3,5-τριαζίνης (0.13 mmol) και 10 mL άνυδρου THF. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 2,5 ώρες. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύτη και το προϊόν διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO_2 και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/εξάνιο 6:4. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,085 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 99%.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.87 (m, 8H), 8.23 (m, 8H), 7.88 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.82-7.74 (m, 10H), -2.74 (s, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 164.2, 142.1, 139.6, 135.6, 135.3, 134.6, 131.3, 127.8, 126.7, 120.4, 120.3, 119.1, 118.7.

4.3. Σύνθεση της {5-[4-(4,6-Dichloro-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrinato} zinc(II) (3)

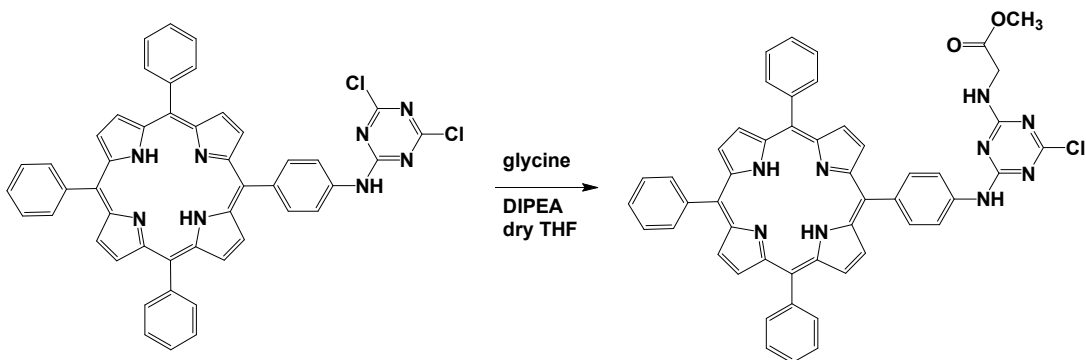


Σε μονόλιμη σφαιρική φιάλη των 50 mL προστίθενται 30 mgf της πορφυρίνης (2) (0.039 mmol), 85 mgr $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.39 mmol), 3 mL MeOH και 15 mL διχλωρομεθανίου. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια ο διαλύτης αποστάζεται και το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO_2 και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/εξάνιο 6:4. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,028 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 84%.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 8.78 (m, 8H), 8.11 (m, 8H), 7.73 (s br, 2H), 7.57 (m, 10H).

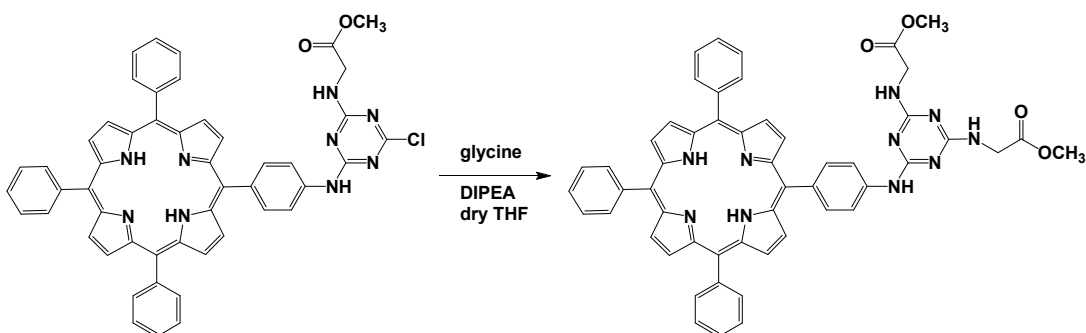
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 149.7, 142.9, 136.0, 134.5, 131.8, 127.2, 126.4, 120.6, 119.6.

4.4. Σύνθεση της 5-[4-(4-chloro,6-methylester glycine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin (4)



Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη των 50 mL υπό ατμόσφαιρα N₂, προστίθενται 62 mgr της πορφυρίνης (2) (0.079 mmol), 33 μL DIPEA (0.19 mmol) 20 mgr glycine methylester hydrochloride (0.16 mmol) και 15 mL άνυδρου THF. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια ο διαλύτης αποστάζεται και το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO₂ και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/αιθανόλη 98:2. Η σύνθεση της πορφυρίνης 5 ακολουθεί χωρίς καμία περαιτέρω διεργασία.

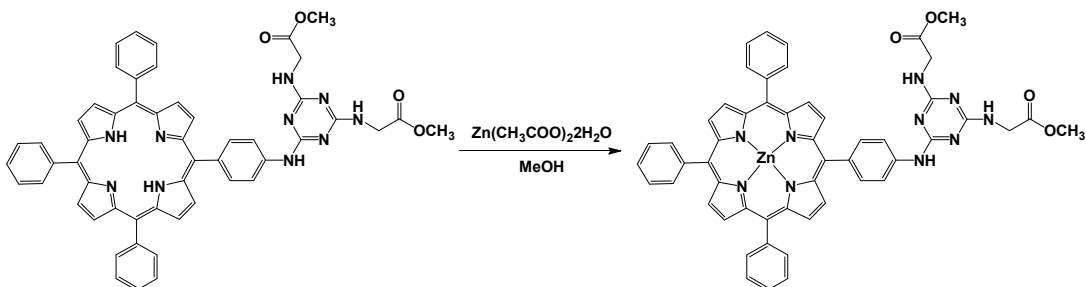
4.5. Σύνθεση της 5-[4-(4,6-di-glycine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin (5)



Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη των 50 mL υπό ατμόσφαιρα N₂, προστίθενται 50 mgr της πορφυρίνης (4) (0.06 mmol), 0.3 mL DIPEA (1.72 mmol), 100 mgr glycine methylester hydrochloride (0.796 mmol) και 15 mL άνυδρου THF. Το διάλυμα υπό ανάδευση υπόκειται σε συνθήκες αναρροής για 48 ώρες. Μετά το πέρας των 48 ωρών, πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύτη και το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO₂ και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/μεθανόλη 98:2. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,030 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 56%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.94 (m, 3H), 8.85 (s, 5H), 8.22 (m, 6H), 8.16 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.00 (s br, 3H), 7.76 (s, 9H), 5.93 (s br, 2H), 4.28 (s br, 4H), 3.80 (s, 6H), -2.76 (s, 2H).

4.6. Σύνθεση της 5-[4-(4,6-di-methylester glycine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin zinc(II) (6)

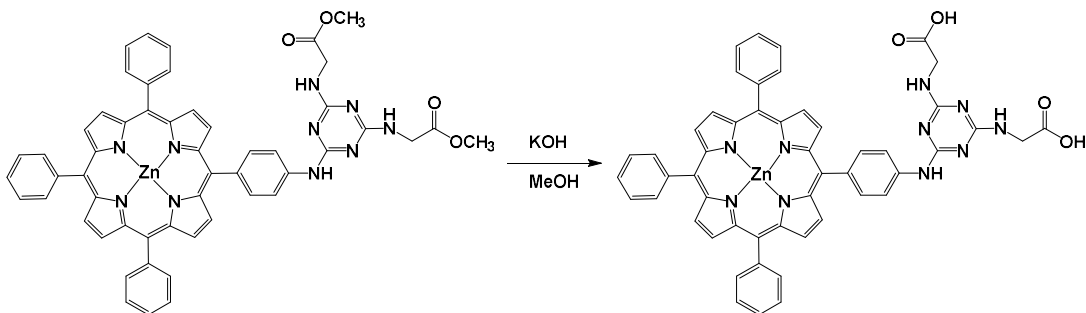


Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL προστίθενται 50 mgr της πορφυρίνης (5) (0.056 mmol), 125 mgr $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.56 mmol), 3 mL MeOH και 15 mL διχλωρομεθάνιο. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Στη συνέχεια ο διαλύτης αποστάζεται και το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO_2 και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/μεθανόλη 98:4. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,051 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 97%.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 9.02 (s br, 2H), 8.95 (m, 6H), 8.22 (s br, 6H), 8.13 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.88 (s br, 2H), 7.75 (s, 9H), 7.13 (s br, 1H), 5.43 (s br, 2H), 4.08 (m, 4H), 3.72 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 171.0, 165.5, 164.1, 150.6, 150.3, 143.0, 138.6, 137.3, 135.0, 134.6, 132.2, 127.7, 126.7, 121.3, 118.1, 52.4, 42.8.

4.7. Σύνθεση της 5-[4-(4,6-di-glycine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin zinc(II) (7)



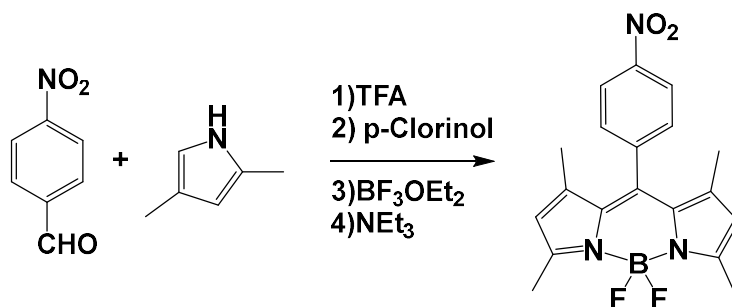
Σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη των 50 mL προστίθενται 40 mgr της πορφυρίνης (6) (0.042 mmol), 300 mgr KOH (5.35 mmol), 6 mL MeOH, 7 mL απιονισμένου

νερού και 10 mL THF. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών, αποστάζονται οι οργανικοί διαλύτες και στο μίγμα της αντίδρασης προστίθεται ποσότητα υδατικού διαλύματος 1N HCl μέχρι το pH να είναι περίπου 6. Κατά την εξουδετέρωση παρατηρείται καταβύθιση του επιθυμητού προϊόντος. Τέλος, πραγματοποιείται διήθηση και το στερεό ξεπλένεται αρχικά με 50 mL διχλωρομεθάνιο και στη συνέχεια με 20 mL εξάνιο. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,032 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 82%.

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 12.52 (s br, 2H), 8.89 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H), 8.77 (s, 6H), 8.19 (m, 8H), 8.02 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.80 (m, 10H), 6.87 (s, 2H), 3.98 (s br, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 172.3, 166.0, 164.2, 151.5, 149.7, 149.2, 145.7, 142.8, 140.0, 139.2, 135.5, 134.1, 132.0, 131.7, 128.2, 127.5, 126.6, 124.9, 120.9, 120.2, 117.6, 67.1, 66.0, 34.3, 30.5, 29.3.

4.8. Σύνθεση της 5,5-difluoro-1,3,7,9-tetramethyl-10-(4-nitrophenyl)-5H-4λ⁴,5λ⁴-dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinine (8)

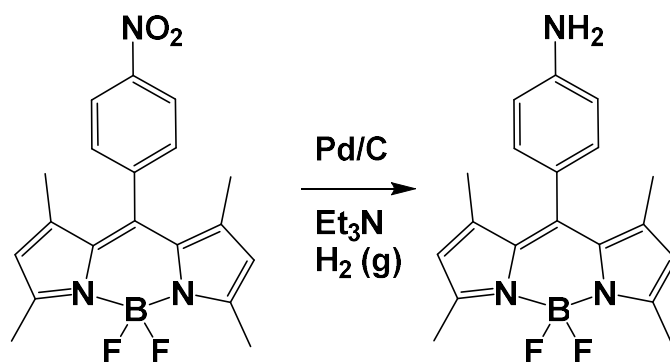


Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 250 mL προστίθενται 500 mgr 4-nitrobenzaldehyde (3.31 mmol), 700 mgr 2,4-dimethylpyrrole (7.28 mmol) και 100 mL διχλωρομεθάνιο. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται απαέρωση του διαλύματος με ροή N_2 για 15 λεπτά και έπειτα μεταφέρονται 25 μL TFA (0.65 mmol) και το σύστημα πωματίζεται. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Κατόπιν, προστίθενται 814 mgr p-chloranil (3.31 mmol) και 10 mL διχλωρομεθανίου και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται

υπό ανάδευση για περίπου 5 λεπτά. Ακολούθως, προστίθενται 7.6 mL BF₃OEt₂ (61.57 mmol) και μετά από μισή ώρα 7.8 mL Et₃N (56.27 mmol). Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για ακόμα 6 ώρες. Μετά το πέρας των 6 ωρών, πραγματοποιούνται εκχυλίσεις με απιονισμένο νερό (3 x 100 mL). Η οργανική φάση συλλέγεται και αποστάζεται. Το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO₂ και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/εξάνιο 1:1. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,183 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 15%.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.39 (d, J=8.7 Hz, 2H), 7.54 (d, J=8.7 Hz, 2H), 6.01 (s, 2H), 2.56 (s, 6H), 1.36 (s, 6H).

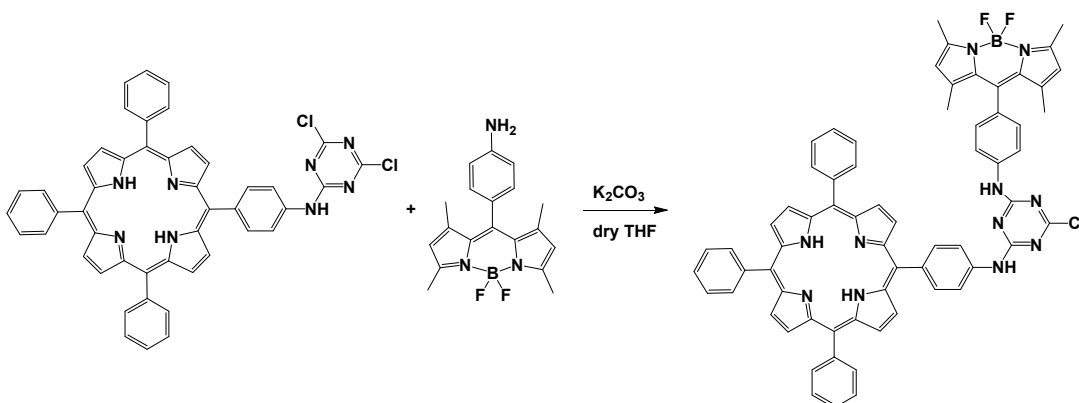
4.9. Σύνθεση της 4-(5,5-difluoro-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4λ⁴,5λ⁴-dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-10-yl)aniline (9)



Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη των 250 mL, υπό ατμόσφαιρα N₂ προστίθενται 200 mgr του μορίου (8) (0,54 mmol), 41.5 mgr 10% Pd σε ενεργό άνθρακα (0.39 mmol), 130 μL Et₃N (0.93 mmol) και 40 mL άνυδρου THF. Το διάλυμα απαερώνεται και προστίθεται ροή H₂. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια πραγματοποιείται διήθηση του μίγματος της αντίδρασης σε Celite. Το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO₂ και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/εξάνιο 6:4. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,183 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 60%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.06 (d, J=8.3 Hz, 2H), 6.88 (d, J=8.3 Hz, 2H), 5.97 (s, 2H), 4.86 (s br, 2H), 2.56 (s, 6H), 1.36 (s, 6H).

4.10. 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 (10)

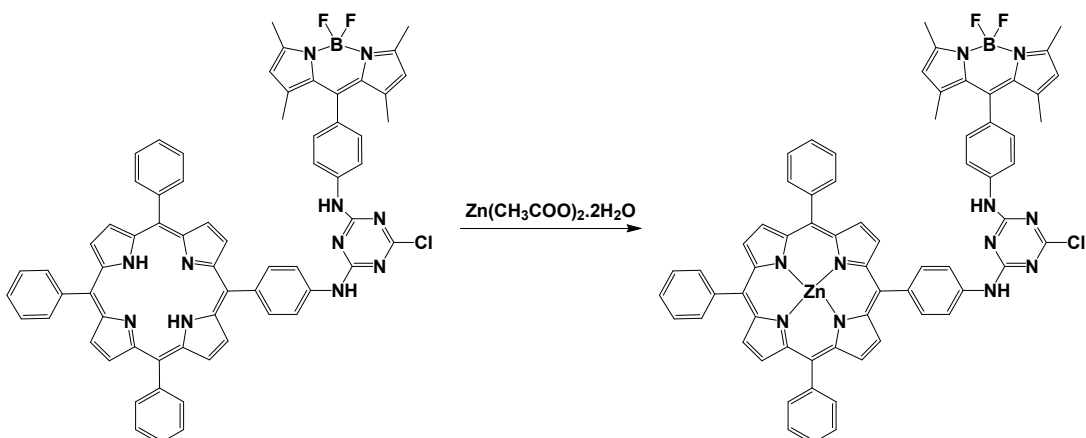


Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη των 25 mL, υπό ατμόσφαιρα N₂ προστίθενται 55 mgr της πορφυρίνης (2) (0.071 mmol), 39 mgr K₂CO₃ (0.282 mmol), 24 mgr του μορίου (9) (0.071 mmol) και 10 mL άνυδρου THF. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, ο διαλύτης αποστάζεται και το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO₂ και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,043 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 56%.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.85 (s, 8H), 8.22 (s, 8H), 7.97 (s, 2H), 7.76 (s, 12H), 7.58 (s, 1H), 7.26 (s, 2H), 5.99 (s br, 1H), 5.65 (s br, 1H), 2.57 (s br, 3H), 2.27 (s br, 3H), 1.41 (s, 6H), -2.76 (s, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 164.5, 155.6, 143.0, 142.3, 138.6, 137.1, 135.2, 134.7, 131.6, 129.0, 127.9, 126.9, 121.4, 120.5, 120.4, 118.9, 14.8, 14.6.

4.11. 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) (11)

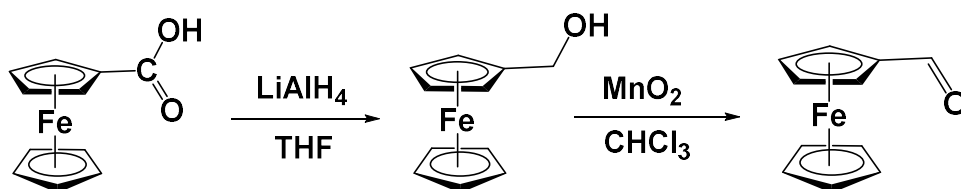


Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL προστίθενται 39 mgr της πορφυρίνης (10) (0.036 mmol), 80 mgr $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.36 mmol), 3 mL MeOH και 15 mL διχλωρομεθάνιο. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Στη συνέχεια πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύτη και το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης (SiO_2) και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,022 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 52,7%.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 8.95 (s, 8H), 8.22 (m, 8H), 7.96 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.77 (m, 12H), 7.59 (s br, 1H), 7.23 (m, 2H), 5.96 (s br, 1H), 5.67 (s br, 1H), 2.55 (s br, 3H), 2.25 (s br, 3H), 1.42 (m, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 164.6, 155.6, 150.4, 142.9, 138.1, 136.9, 135.0, 134.6, 132.2, 129.0, 127.7, 126.7, 121.3, 118.9, 14.8.

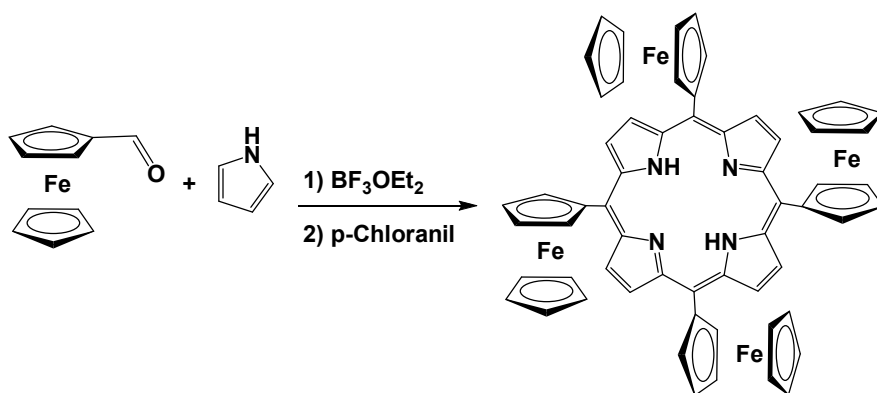
4.12. Σύνθεση ferrocene carboxylaldehyde (12)



Σε φιάλη schlenk υπό ατμόσφαιρα N_2 , προστίθενται 50 mgr ferrocene carboxylic acid (0.232 mmol), 100 mgr LiAlH_4 (0.36 mmol) και 4 mL άνυδρου THF. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια γίνεται εξουδετέρωση του LiAlH_4 με υδατικό διάλυμα NaOH 1M. Το διάλυμα διηθείται και το διήθημα εκχυλίζεται με κορεσμένο διάλυμα NaHCO_3 . Η οργανική φάση συλλέγεται και αποστάζεται. Το στερεό που απομένει μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη των 100 mL όπου προστίθενται 327 mgr MnO_2 (3.76 mmol) και 30 mL χλωροφορμίου. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 2.5 ώρες και στη συνέχεια διηθείται σε Celite. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,037 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 79,3%.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 10.03 (s, CH), 4.80 (s, a-Cp), 4.61 (s, b-Cp), 4.28 (s, CpH).

4.13. Σύνθεση 5,10,15,20-tetra ferrocenyl porphyrin (13)

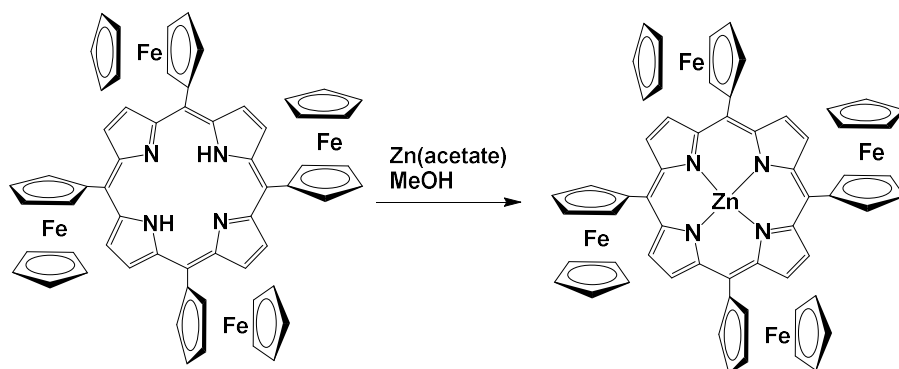


Σε δίκλιμη σφαιρική φιάλη των 500 mL προστίθενται 1200 mgr ferrocene carboxylaldehyde (5.6 mmol), 400 mgr pyrrole (5.92 mmol), 38 μL $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ και 150 mL διχλωρομεθανίου. Το διάλυμα απαερώνεται με ροή N_2 για 15 λεπτά και στη συνέχεια καλύπτεται και αφήνεται υπό ανάδευση για 20 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά το πέρας των 20 ωρών προστίθενται 980 mgr *p*-Chloranil (3.98 mmol) και το διάλυμα αφήνεται ξανά υπό ανάδευση για άλλες 4 ώρες. Τέλος ο διαλύτης αποστάζεται και το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης Al_2O_3 και διαλύτη έκλουσης τολουόλιο/ Et_3N 1%. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,180 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 3,07%.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 9.61 (s, 8H, *b*-pyrr), 5.32 (m, 8H, *a*-Cp), 4.75 (m, 8H, *b*-Cp), 3.97 (s, 20H, CpH), -0.49 (s, 2H, NH).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 145.9, 131.0, 117.5, 89.4, 77.1, 70.5, 69.2.

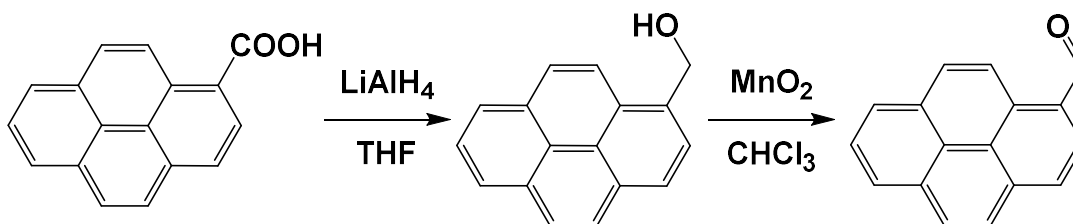
4.14. Σύνθεση 5,10,15,20-tetra ferrocenyl porphyrin zinc(II) (14)



Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL προστίθενται 40 mgr της πορφυρίνης (13) (0.038 mmol), 84 mgr $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.38 mmol), 3 mL MeOH και 10 mL διχλωρομεθάνιο. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια ο διαλύτης αποστάζεται και το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης Al_2O_3 και διαλύτη έκλουσης τολουόλιο/ Et_3N 1%. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,039 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 92,5%.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 9.84 (s, 8H, b-pyrr), 5.37 (m, 8H, a-Cp), 4.80 (m, 8H, b-Cp), 4.07 (s, 20H, CpH).

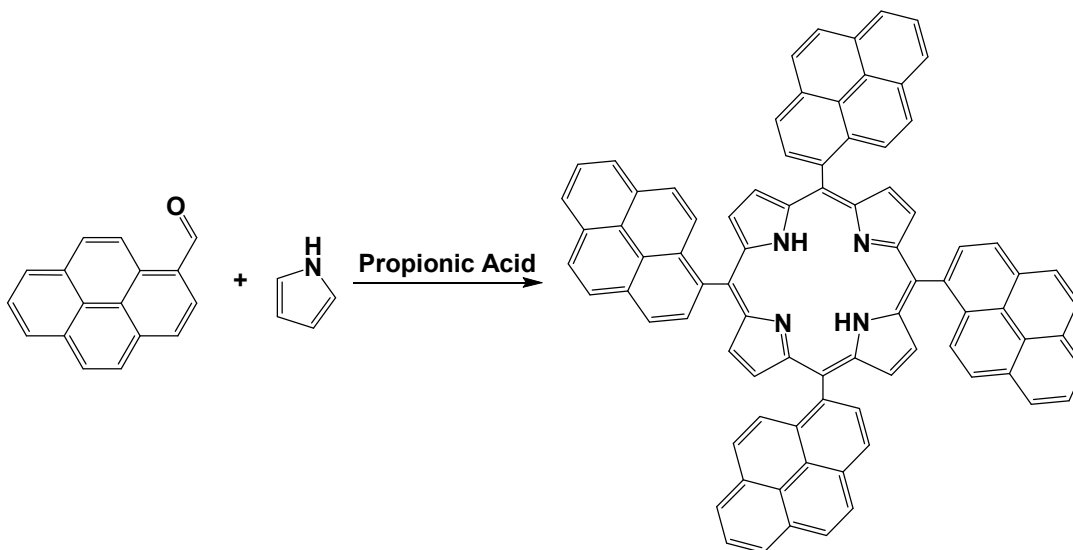
4.15. Σύνθεση 1-pyrenecarboxylaldehyde (15)



Σε φιάλη schlenk υπό ατμόσφαιρα αζώτου προστίθενται 100 mgr 1-pyrenecarboxylic acid (0.406 mmol), 155 mgr LiAlH₄ (4.06 mmol) και 10 mL άνυδρου THF. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια γίνεται εξουδετέρωση του LiAlH₄ με υδατικό διάλυμα NaOH 1M. Το διάλυμα διηθείται και το διήθημα εκχυλίζεται με κορεσμένο διάλυμα NaHCO₃. Η οργανική φάση συλλέγεται και αποστάζεται. Το στερεό που απομένει μεταφέρεται σε μία σφαιρική φιάλη των 100 ml όπου προστίθενται 580 mgr MnO₂ (6.66 mmol) και 24 mL χλωροφορμίου. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 2,5 ώρες που?? και στη συνέχεια διηθείται σε Celite. Το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης (SiO₂) και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/εξάνιο 6:4. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,008 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 16,2%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 10.76 (s, 1H), 9.41 και 9.38 (d, 1H), 8.43-8.06 (m, 8H).

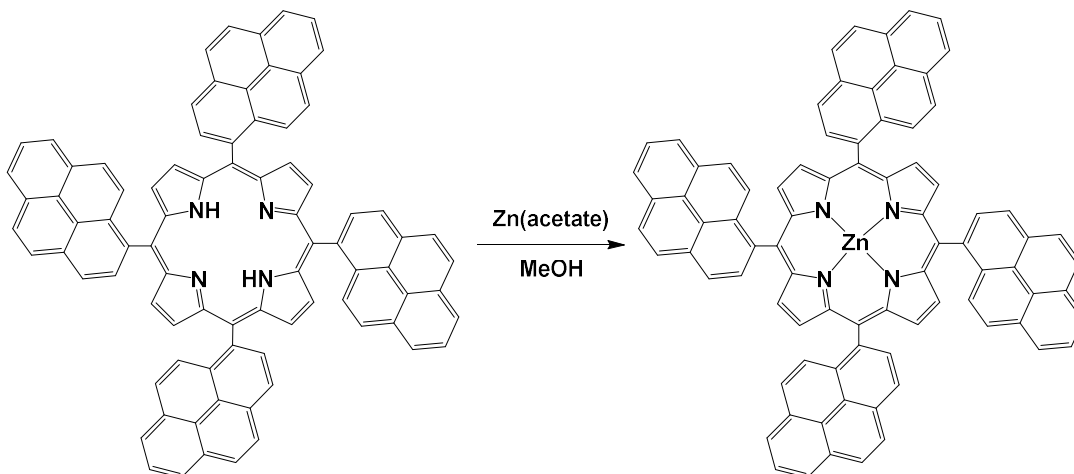
4.16. Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(pyren-1-yl) porphyrin (16)



Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστίθενται 500 mgr 1-pyrenecarboxylaldehyde (2,17 mmol), 145 mgr pyrrole (2,17 mmol) και 20 ml propionic acid. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση και υπό συνθήκες αναρροής για 1 ώρα. Κατόπιν, πραγματοποιείται απόσταξη του προπιονικού οξέος και το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης (SiO_2) και διαλύτη έκλουσης τολουόλιο/ Et_3N 1%. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,111 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 4,6%.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.70 (m, 4H), 8.50–8.10 (m, 24H), 7.63 (m, 8H), 7.50 και 6.80 (m, 8H), -1,98 (s, 2H).

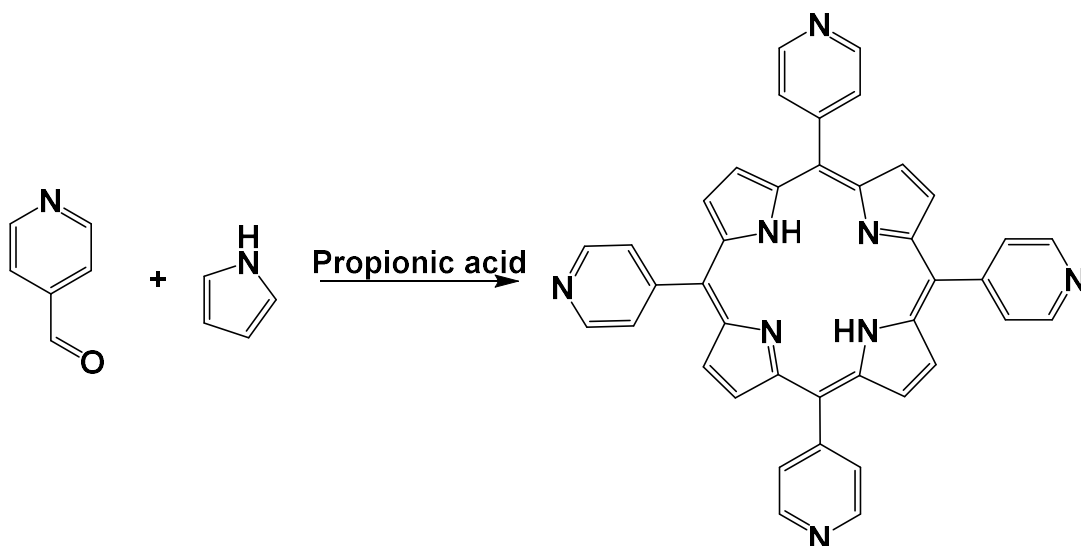
4.17. Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(pyren-1-yl) porphyrin zinc(II) (17)



Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL προστίθενται 40 mgr της πορφυρίνης (16) (0.036 mmol), 80 mgr $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.36 mmol), 3 mL MeOH και 15 mL διχλωρομεθάνιο. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια ο διαλύτης αποστάζεται και το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO_2 και διαλύτη έκλουσης τολουόλιο/ Et_3N 1%. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,037 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 87,5%.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.80 (m, 4H), 8.40–8.10 (m, 24H), 8.00 (m, 8H), 7.80 και 7.40 (m, 8H).

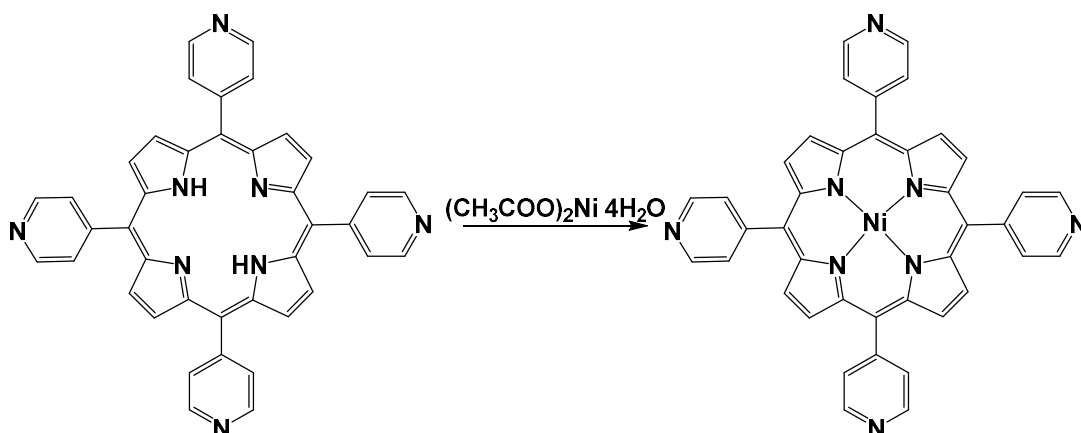
4.18. Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl) porphyrin (18)



Σε σφαιρική φιάλη των 250 mL προστίθενται 4.05 gr 4-pyridyl-carboxylaldehyde (0.038 mol), 2.540 gr pyrrole (0.038 mol) και 125 ml mL propionic acid. Το διάλυμα υπόκειται σε συνθήκες αναρροής για 1 ώρα. Μετά προστίθεται 70 mL DMF και το διάλυμα διηθείται. Το ίζημα ξεπλένεται με νερό, παγωμένο διαιθυλαιθέρα και μεθανόλη. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 1.043 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 4,45%.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 9.07-9.06 (dd, 8H), 8.87 (s, 8H), 8.17-8.15 (dd, 8H, -2.93 (s, 2H).

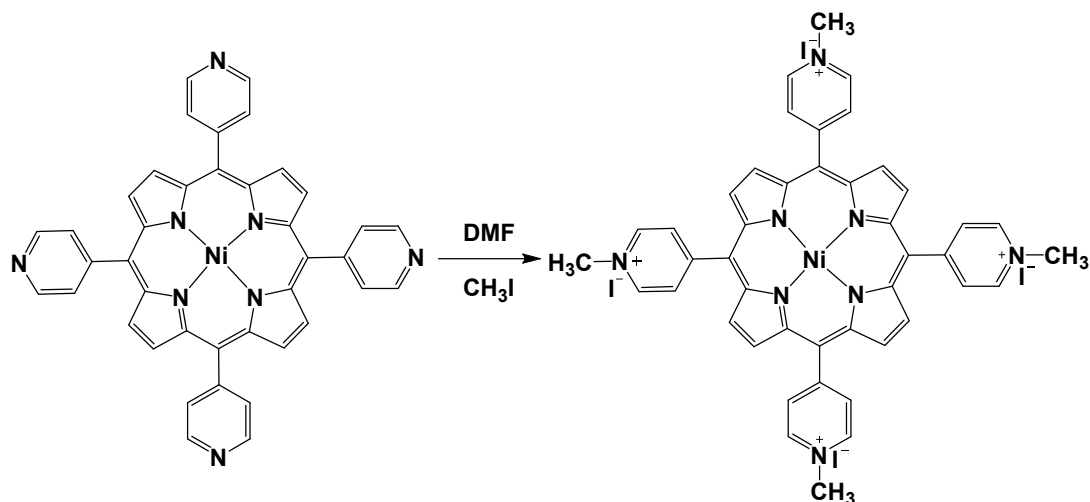
4.19. Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl) porphyrin nickel (II) (19)



Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL προστίθενται 70 mgr της πορφυρίνης (18) (0.11 mmol), 280 mgr $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.1 mmol) και 12 mL φορμικού οξέος. Το διάλυμα υπόκειται σε συνθήκες αναρροής για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών, ο διαλύτης αποστάζεται και προστίθεται 20 mL κορεσμένου διαλύματος NaHCO_3 για την εξουδετέρωση του φορμικού οξέος. Τέλος, το διάλυμα διηθείται και το ίζημα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και διαιθυλαιθέρα. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,059 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 85%.

Maldi-TOF υπολογισμένο για $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{Ni}$ $M^+ = 674.15$ βρέθηκε 675.45.

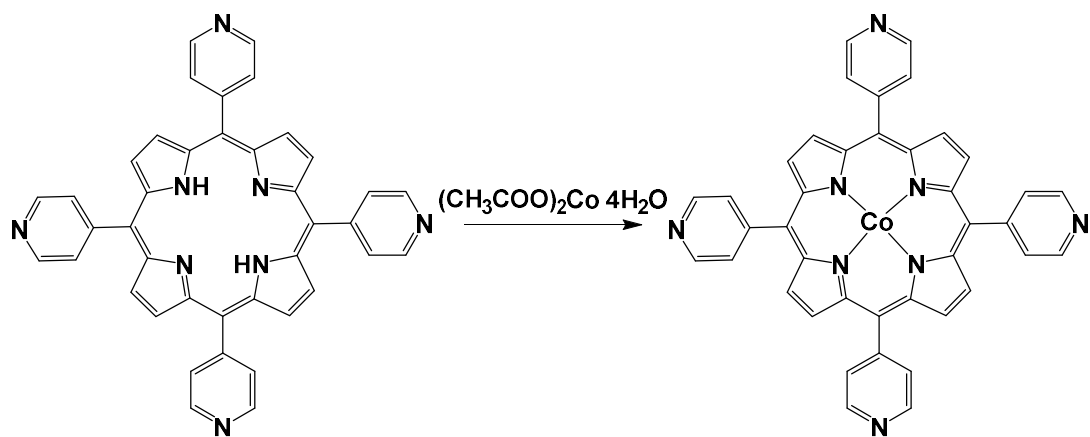
4.20. Σύνθεση meso-tetrakis (1-methylpyridinium-4-yl) porphyrin nickel (II) iodine (20)



Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστίθενται 84 mg της πορφυρίνης (19) (0.125 mmol), 14 mL CH_3I και 14 mL DMF. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 10 μέρες. Έπειτα, προστίθεται 50 mL διαιθυλαιθέρα και το διάλυμα διηθείται. Το ίζημα ξεπλένεται με διαιθυλαιθέρα και εξάνιο. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,154 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 99%.

Maldi-TOF υπολογισμένο για $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{Ni}$ 689.17 βρέθηκε 689.17 (με ένα μεθύλιο).

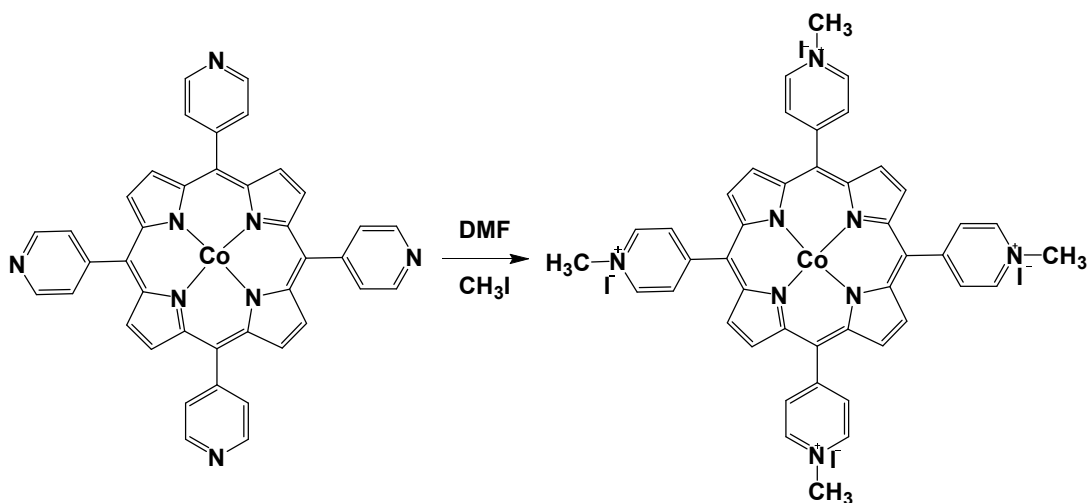
4.21. Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl) porphyrin cobalt (II) (21)



Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml προστίθενται 70 mg της πορφυρίνης (18) (0.11 mmol), 427 mg $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.72 mmol) και 7 mL DMF. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση και σε συνθήκες αναρροής για 24 ώρες. Ακολούθως, προστίθεται 30 mL διαιθυλαιθέρα. Τέλος το διάλυμα διηθείται και το ίζημα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και διαιθυλαιθέρα και μικρή ποσότητα DMF. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,069 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 92%.

Maldi-TOF υπολογισμένο για $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{Co}$ 675.15 βρέθηκε 675.36.

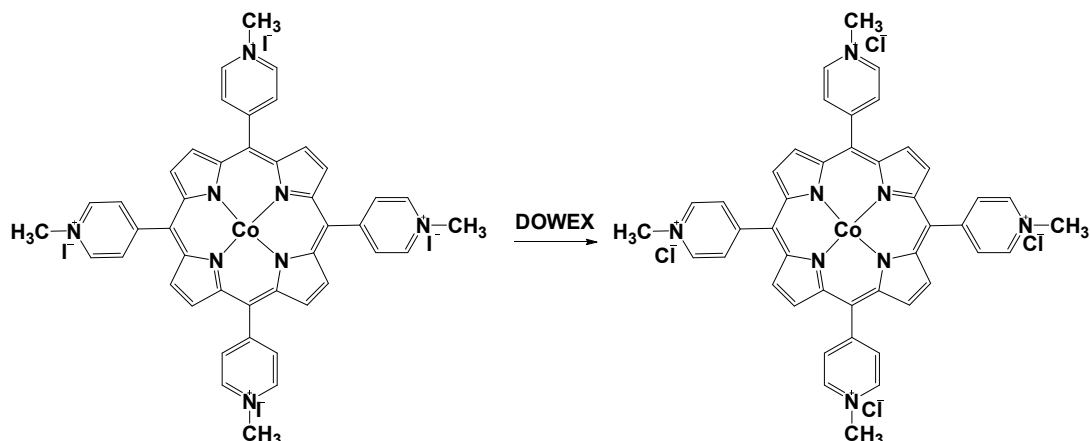
4.22. Σύνθεση meso-tetrakis (1-methylpyridinium-4-yl) porphyrin cobalt (II) iodine (22)



Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστίθενται 240 mg της πορφυρίνης (21) (0.335 mmol), 25 mL CH_3I και 25 mL DMF. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 10 μέρες. Μετά προστίθεται 50 mL διαιθυλαιθέρα και το διάλυμα διηθείται. Το ίζημα ξεπλένεται με διαιθυλαιθέρα και εξάνιο. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,154 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 99%.

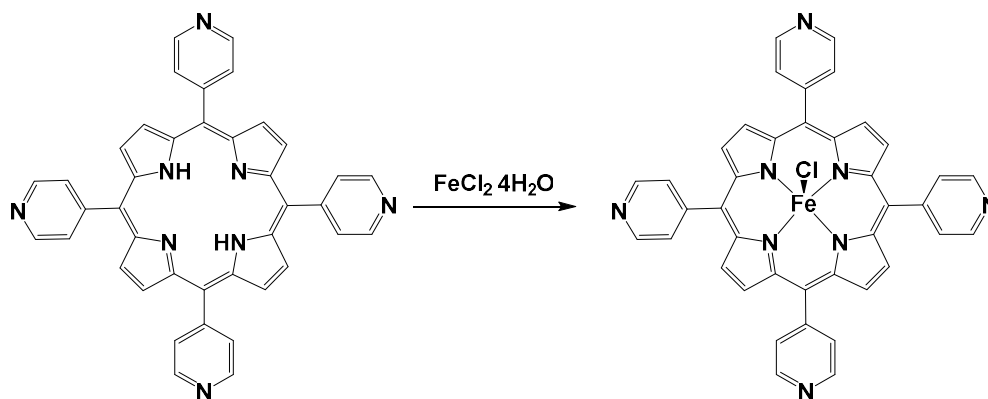
Maldi-TOF υπολογισμένο για $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{Co}$ 690.17 βρέθηκε 690.17 (με ένα μεθύλιο).

4.23. Σύνθεση meso-tetrakis (1-methylpyridinium-4-yl) porphyrin cobalt (II) chloride (23)



Για την ανταλλαγή των ιόντων ιωδίου με ιόντα χλωρίου ποσότητα της πορφυρίνης (22) εισάγεται σε μια χρωματογραφία στήλης με υλικό πλήρωσης ιοντοανταλακτική ρητίνη DOWEX και διαλύτη νερό.

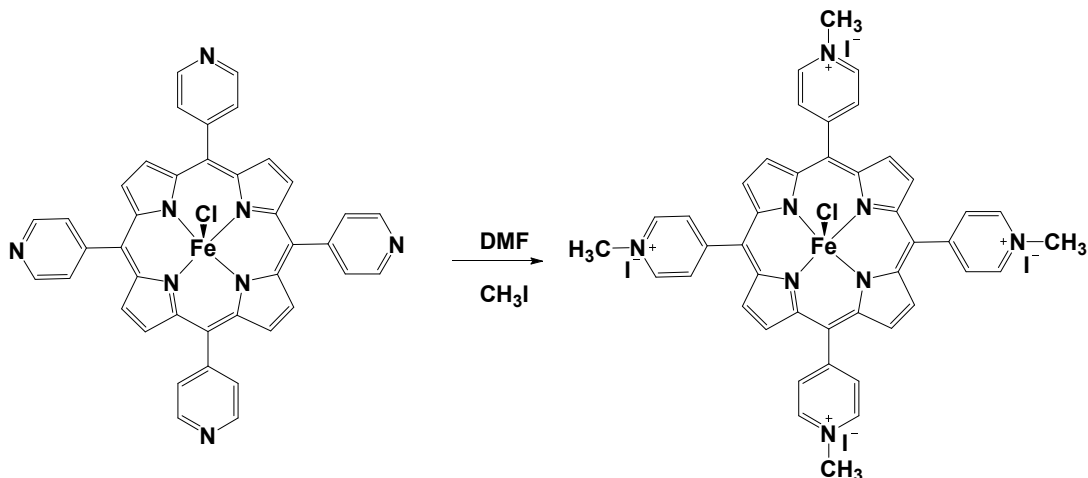
4.24. Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl) porphyrin iron (III) (24)



Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL προστίθενται 70 mgr της πορφυρίνης (18) (0.11 mmol), 225 mgr FeCl₂·4H₂O (1.1 mmol) και 7 mL αιθανόλη. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε συνθήκες αναρροής για 48 ώρες. Μετά το πέρας των 48 ωρών, ο διαλύτης αποσπάζεται και το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης Al₂O₃ και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/μεθανόλη 4%. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,048 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 62%.

Maldi-TOF υπολογισμένο για C₄₀H₂₄N₈ClFe 707.98 βρέθηκε 707.12.

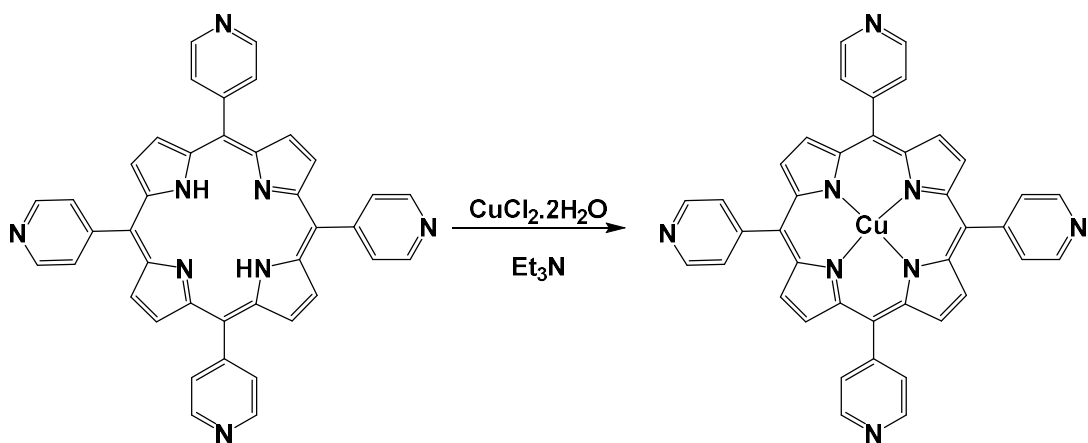
4.25. Σύνθεση meso-tetrakis (1-methylpyridinium-4-yl) porphyrin iron (III) iodine (25)



Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL προστίθενται 28 mg της πορφυρίνης (24) (0.041 mmol), 2,97 mL CH₃I και 2,97 ml mL DMF. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 10 μέρες. Στη συνέχεια, προστίθονται 25 mL διαιθυλαιθέρα και το διάλυμα διηθείται. Το ίζημα ξεπλένεται με διαιθυλαιθέρα και εξάνιο. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,052 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 99%.

Maldi-TOF υπολογισμένο για C₄₄H₃₆ClN₈Fe 768.12 βρέθηκε 722.14 (με ένα μεθύλιο).

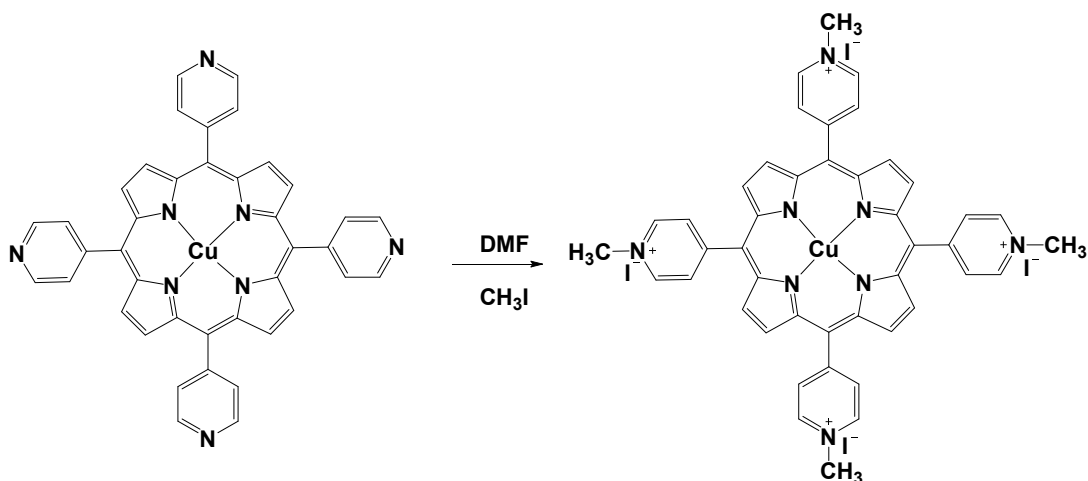
4.26. Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl) porphyrin copper (II) (26)



Σε σφαιρική φιάλη των 250 mL προστίθενται 100 mg της πορφυρίνης (18) (0.162 mmol), 138 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.81 mmol) 0,5 mL Et_3N και 50 mL DMF. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε συνθήκες αναρροής για 24 ώρες. Ακολούθως, προστίθενται 200 mL απιονισμένου νερού και το διάλυμα τοποθετείται στο ψυγείο για 24 ώρες. Τέλος, το διάλυμα διηθείται και το ίζημα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και διαιθυλαιθέρα και μικρή ποσότητα DMF. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,079 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 72%.

Maldi-TOF υπολογισμένο για $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{Cu}$ 680.23 βρέθηκε 679.14.

**4.27. Σύνθεση meso-tetrakis (1-methylpyridinium-4-yl) porphyrin
copper (II) iodine (27)**

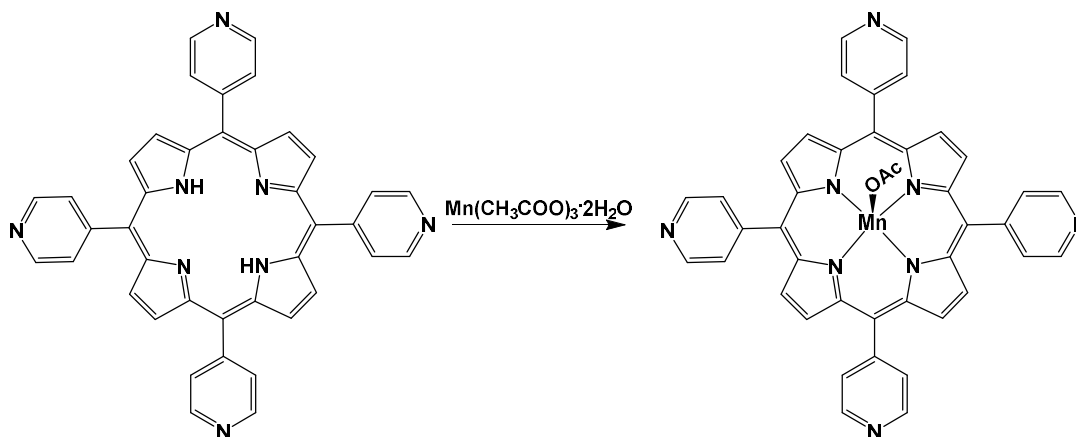


Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστίθενται 110 mg της πορφυρίνης (26) (0.161 mmol), 17 mL CH_3I και 17 mL DMF. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 10 μέρες. Κατόπιν, προστίθενται 50 mL διαιθυλαιθέρα και το διάλυμα διηθείται. Το ίζημα ξεπλένεται με διαιθυλαιθέρα και εξάνιο. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,199 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 99%.

Maldi-TOF υπολογισμένο για $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{Cu}$ 740.37 βρέθηκε 694.17 (με ένα μεθύλιο).

4.28. Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl) porphyrin manganese (III)

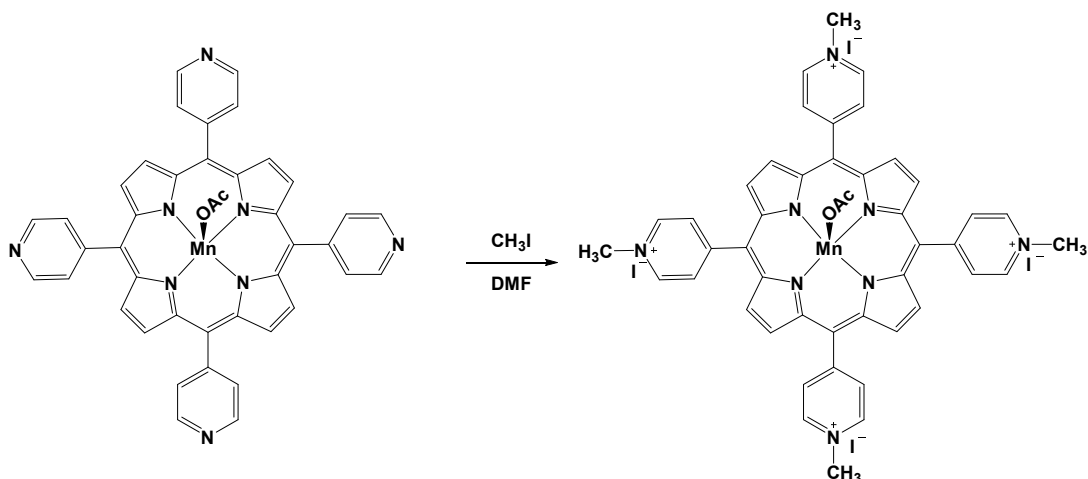
(28)



Σε σφαιρική φιάλη των 250 mL προστίθενται 100 mgr της πορφυρίνης (18) (0.162 mmol), 434 mgr $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.62 mmol) και 50 mL DMF. Το διάλυμα υπόκειται σε συνθήκες αναρροής για 24 ώρες. Ακολούθως, προστίθεται 100 mL διαιθυλαιθέρα. Τέλος το διάλυμα διηθείται και το ίζημα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και διαιθυλαιθέρα και μικρή ποσότητα DMF. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,103 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 87%.

Maldi-TOF υπολογισμένο για $\text{C}_{42}\text{H}_{27}\text{N}_8\text{O}_2\text{Mn}$ 730.67 βρέθηκε 730.16.

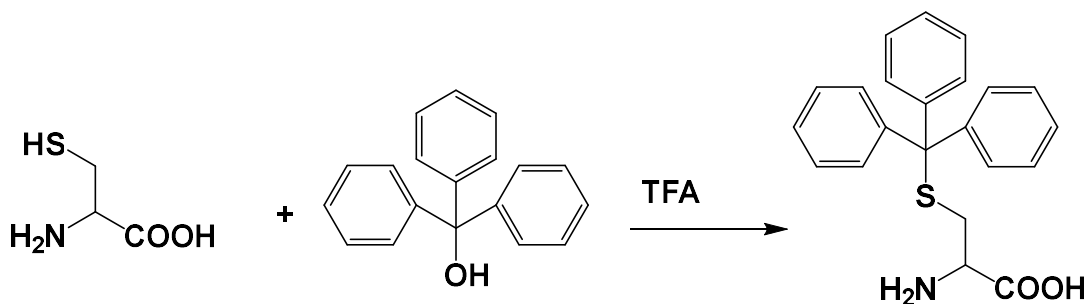
4.29. Σύνθεση meso-tetrakis (1-methylpyridinium-4-yl) porphyrin manganese (III) iodine (29)



Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστίθενται 100 mgr της πορφυρίνης (28) (0.137 mmol), 9,7 mL CH_3I και 9,7 ml mL DMF. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 10 μέρες. Μετά προστίθεται 50 mL διαιθυλαιθέρα και το διάλυμα διηθείται. Το ίζημα ξεπλένεται με διαιθυλαιθέρα και εξάνιο. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,176 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 99%.

Maldi-TOF υπολογισμένο για $\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{N}_8\text{O}_2\text{Mn}$ 790.81 βρέθηκε 745.19 (με ένα μεθύλιο).

4.30. Σύνθεση trityl-cysteine (30)

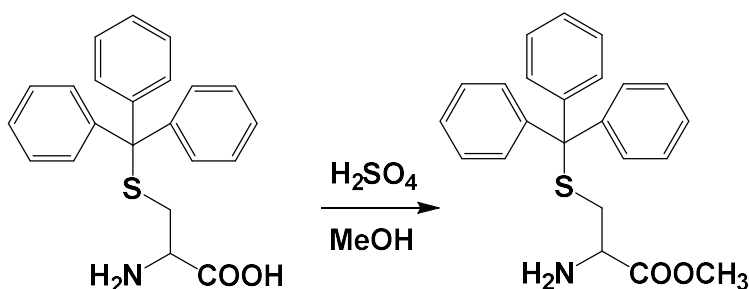


Σε σφαιρική φιάλη την 100 mL προστίθενται 500 mgr cysteine (4.125 mmol), 1073 mgr triphenyl methanol (4,125 mmol) και 6.25 mL TFA. Το διάλυμα αναδεύεται για 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά το πέρας των 2 ωρών προστίθενται 10 mL διαιθυλαιθέρα και το pH ρυθμίζεται κοντά στο 5 με υδατικό

διάλυμα KOH 4N. Στη συνέχεια με προσθήκη υδατικού διαλύματος CH₃COOK 10% w/v το pH ρυθμίζεται πάλι κοντά στο 6. Το διάλυμα διηθείται και το ίζημα ξεπλένεται με διαιθυλαιθέρα και εξάνιο. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 1,2 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 80%.

¹H NMR (300 MHz, DMSO): δ (ppm) 7.2-7.45 (m, 15H, trityl-H), 2.98-2.85 (m, 1H, CH) 2.61-2.35 (m, 2H, CH₂).

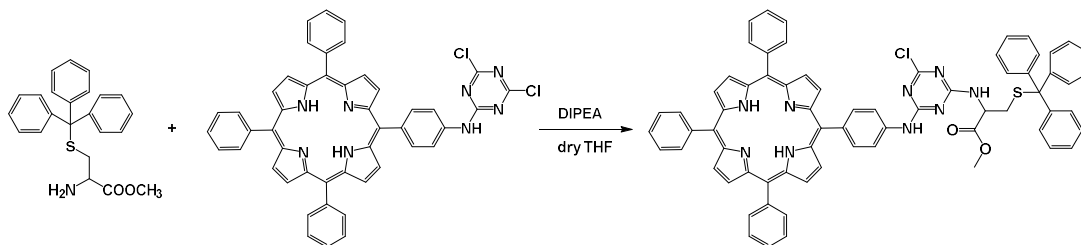
4.31. Σύνθεση trityl-cysteine methyl ester (31)



Σε σφαιρική φιάλη των 25 mL προστίθενται 285 mgr trityl-cysteine, 100 μL 37% H₂SO₄ και 2,5 mL μεθανόλη. Το διάλυμα υπόκειται σε συνθήκες αναρροής για 12 ώρες. Στη συνέχεια ο διαλύτης αποστάζεται και το ίζημα επαναδιαλύεται σε νερό και εκχυλίζεται με ethyl acetate (3 x 50 mL). Η οργανική φάση συλλέγεται και αποστάζεται. Το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO₂ και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/μεθανόλη 3%. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,110 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 37,4%.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.35-7.24 (m, 15H, trityl-H), 3.57 (s, 3H, OCH₃), 3.20-3.15 (m, 1H, CH), 2.41-2.30 (m, 2H, CH₂).

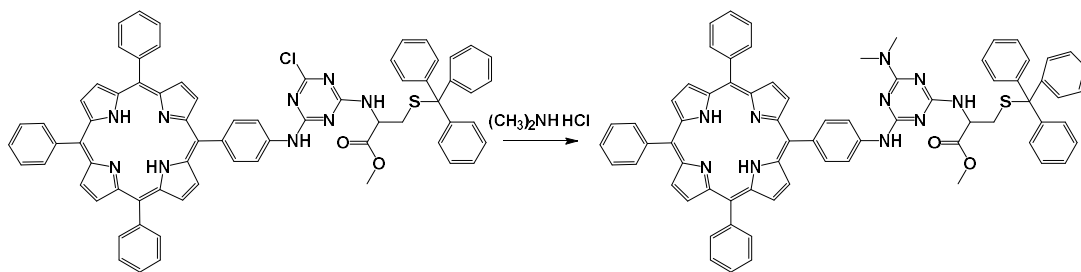
4.32. Σύνθεση 5-[4-(4-chloro,6-methylester trityl-cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin (32)



Σε δίκλιμη σφαιρική φιάλη των 50 mL υπό ατμόσφαιρα N₂, προστίθενται 60 mgr της πορφυρίνης (2) (0.077 mmol), 40 μL DIPEA (0.232 mmol) 52 mgr trityl-cysteine methyl ester (0.138 mmol) και 10 mL άνυδρου THF. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, ο διαλύτης αποστάζεται και το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO₂ και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/αιθανόλη 98:2. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,079 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 92%.

Maldi-TOF υπολογισμένο για C₇₀H₅₂N₉O₂SCl 1118.76 βρέθηκε 1118.26.

4.33. Σύνθεση της 5-[4-(4-dimethylamino,6-methylester trityl-cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin (33)

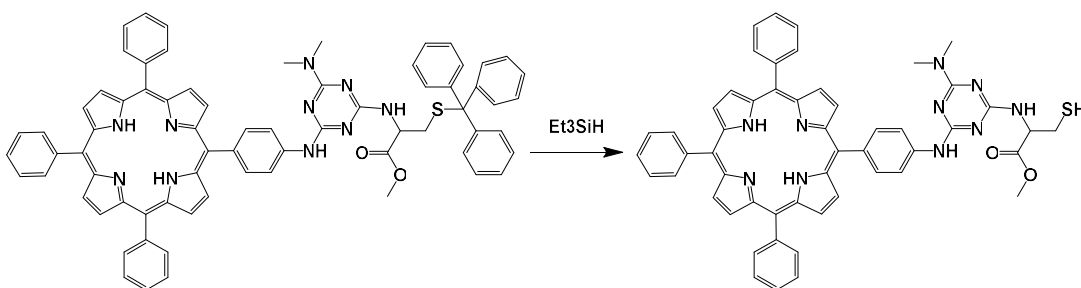


Σε δίκλιμη σφαιρική φιάλη των 50 mL υπό ατμόσφαιρα N₂, προστίθενται 30 mgr της πορφυρίνης (32) (0.027 mmol), 71 μL DIPEA (0,405 mmol), 22 mgr dimethylamine hydrochloride (0.27 mmol) και 10 mL άνυδρου THF. Το διάλυμα υπόκειται σε συνθήκες αναρροής για 48 ώρες. Μετά το πέρας των 48 ωρών,

πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύτη και το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO₂ και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/μεθανόλη 98:2. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,029 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 95%.

Maldi-TOF υπολογισμένο για C₇₂H₅₈N₁₀O₂S 1126.38 βρέθηκε 1126.25.

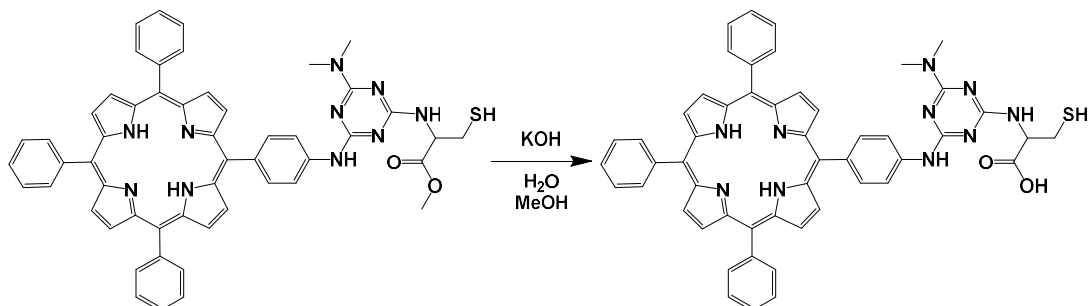
4.34. Σύνθεση της 5-[4-(4-dimethylamino,6-methylester cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin (34)



Σε σφαιρική των 100 mL προστίθενται 30 mg της πορφυρίνης (33), 10 mL διαλύματος διχλωρομεθανίου/triethylsilane/TFA 92/4/4 v/v %. Το διάλυμα αναδεύεται για 6 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια προστιθεται κορεσμένο διάλυμα NaHCO₃. Στη συνέχεια, γίνονται εκχυλίσσεις με διχλωρομεθάνιο (3 x 50 mL). Η οργανική φάση συλλέγεται και αποστάζεται. Το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO₂ και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο/μεθανόλη 98:4. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,023 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 98%.

Maldi-TOF υπολογισμένο για C₅₃H₄₄N₁₀O₂S 885.06 βρέθηκε 884.90.

4.35. Σύνθεση της 5-[4-(4-dimethylamino,6-methylester cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin (35)



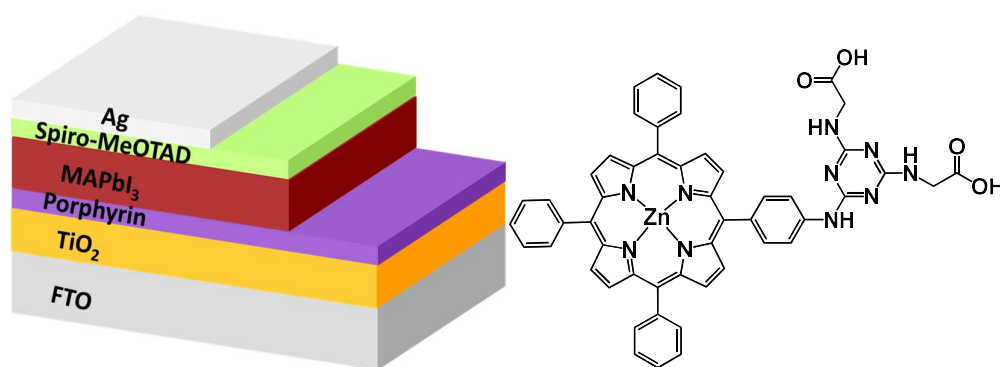
Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL προστίθενται 40 mgr της πορφυρίνης (6) (0.045 mmol), 150 mgr KOH (2.675 mmol), 4 mL MeOH, 5 mL απιονισμένου νερού και 10 mL THF. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών, αποστάζονται οι οργανικοί διαλύτες και στο μίγμα της αντίδρασης προστίθεται ποσότητα υδατικού διαλύματος 1N HCl μέχρι το pH να είναι περίπου 6. Κατά την εξουδετέρωση παρατηρείται καταβύθιση του επιθυμητού προϊόντος. Τέλος, πραγματοποιείται διήθηση και το στερεό ξεπλένεται αρχικά με 50 mL διχλωρομεθάνιο, 100 mL απιονισμένου νερού και στη συνέχεια με 20 mL εξάνιο. Η μάζα του απομονωμένου προϊόντος είναι 0,033 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 84%.

Maldi-TOF υπολογισμένο για C₅₂H₄₂N₁₀O₂S 885.06 βρέθηκε 1740.09 (διμερές λόγω δισουλφιδικών δεσμών).

Κεφάλαιο 5^ο: Ανάλυση αποτελεσμάτων

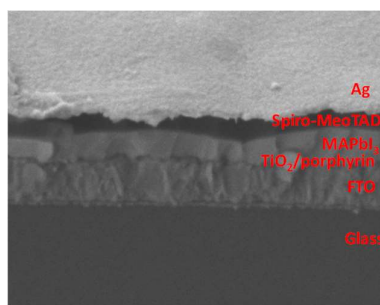
5.1 Μελέτη ZnTPP-cc-(gly)₂ σε ηλιακά κελιά περοβσκίτη

Η πορφυρίνη ZnTPP-cc-(gly)₂ επιστρώθηκε σε ηλιακές κυψελίδες περοβσκίτη σαν ένα ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ TiO₂ και του περοβσκίτη.¹ Για το στρώμα της πορφυρίνης δοκιμάστηκαν 5 διαφορετικές συγκεντρώσεις σε διάλυμα μεθανόλης (2.0, 1.0, 0.5, 0.3 και 0.1 mg/mL) εκ των οποίων η 0.3 mg/mL έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα. Για αυτό το λόγο στην ολοκληρωμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε διάλυμα πορφυρίνης με αυτή τη συγκέντρωση για τις εξεταζόμενες κυψελίδες.



Σχήμα 5.1 Δομή κυψελίδων υπό μελέτη και δομή ZnTPP-cc-(gly)₂.

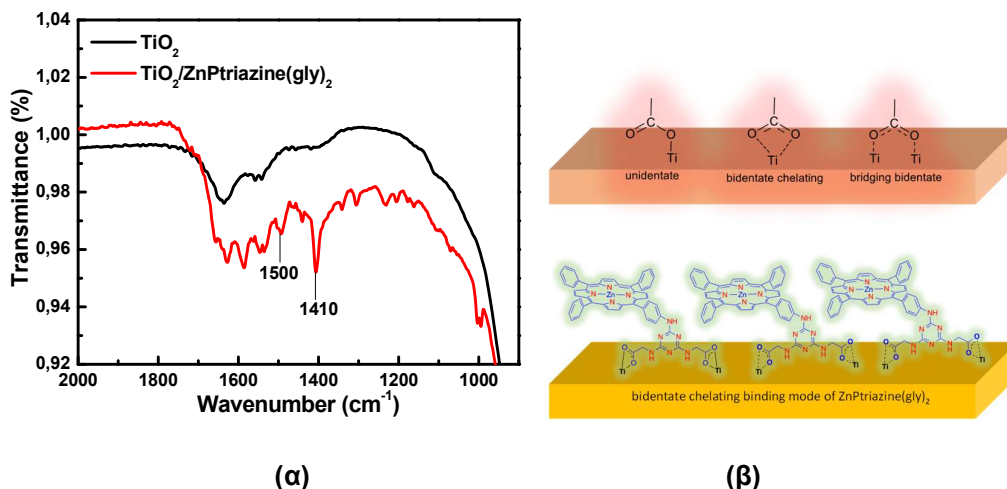
Τα κελιά αποτελούνται από ένα ηλεκτρόδιο FTO, το στρώμα του TiO₂, το στρώμα της πορφυρίνης, το στρώμα του CH₃NH₃PbI₃ περοβσκίτη, το spiro-OMeTAD σαν στρώμα του HTM και τέλος το ηλεκτρόδιο του αργύρου.



Σχήμα 5.2 Στρώματα συσκευής από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

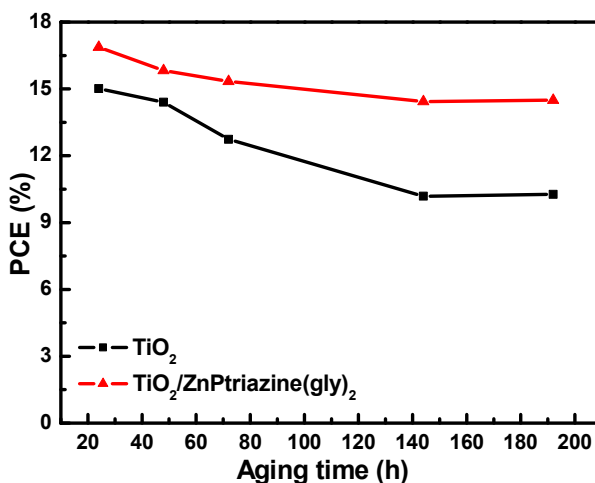
Μέσω των καρβόξυ ομάδων των δύο μορίων γλυκίνης η πορφυρίνη αγκιστρώνεται πάνω στο TiO₂ (σχήμα 5.3 β). Ο ισχυρισμός αυτός επιβεβαιώνεται από το φάσμα

διαπερατότητας FTIR. Οι κορυφές στα 1500 και 1410 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις των ανιόντων (COO^-) που έχουν συναρμοστεί στο τιτάνιο.



Σχήμα 5.3 (α) Φάσμα FTIR, (β) Πιθανοί τρόποι σύνδεσης καρβόξυ ομάδων σε επιφάνεια με τιτάνιο (πάνω) και προτεινόμενος τρόπος σύνδεσης πορφυρίνης στην επιφάνεια του TiO_2 (κάτω).

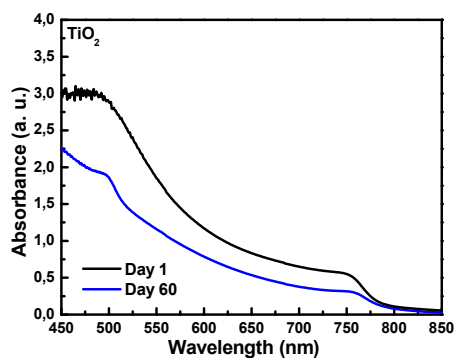
Το σημαντικό μειονέκτημα των ηλιακών κυψελίδων περοβσκίτη όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 1 είναι η σταθερότητα τους. Τα κελιά με το στρώμα της πορφυρίνης έδειξαν καλή σταθερότητα σε σχέση με τα αναφορικά (σχήμα 5.4).



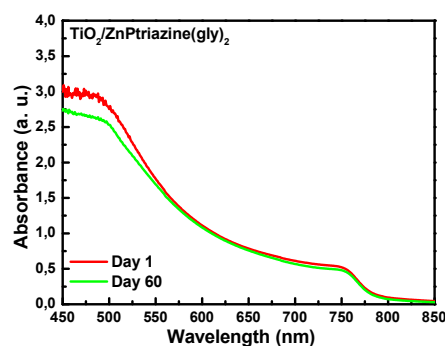
Σχήμα 5.4 Συνάρτηση απόδοσης με χρόνο ζωής συσκευής.

Οι συσκευές με την πορφυρίνη κράτησαν το 86% της απόδοσης τους μετά από 200 ώρες κατασκευής, ενώ οι αναφορικές υποβαθμίστηκαν στο 67% την αρχικής τους απόδοσης. Για τον έλεγχο της σταθερότητας των κελιών μελετήθηκε η απορρόφηση

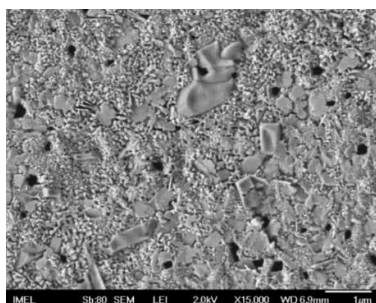
τους αμέσως μετά την εναπόθεση του περοβσκίτη και μετά από 60 ημέρες στις οποίες είχαν αποθηκευτεί σε περιβάλλον με υγρασία 30% και θερμοκρασία 20 °C. Η διάβρωση του περοβσκίτη είναι εμφανή από την μείωση της απορρόφησης του (σχήμα 5.5 α, β). το ίδιο είναι εμφανές από τις εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (scanning electron microscopy ή SEM) οι οποίες δείχνουν την διάβρωση του στρώματος του περοβσκίτη 60 μέρες μετά την εναπόθεση του (σχήμα 5.5 γ, δ). και από τις δύο αυτές μελέτες φαίνεται ότι η πορφυρίνη θωρακίζει το στρώμα του περοβσκίτη και επιβραδύνει αρκετά τη διάβρωσή του.



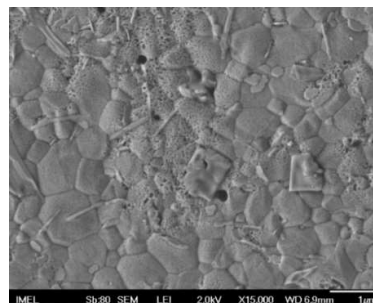
(α)



(β)



(γ)



(δ)

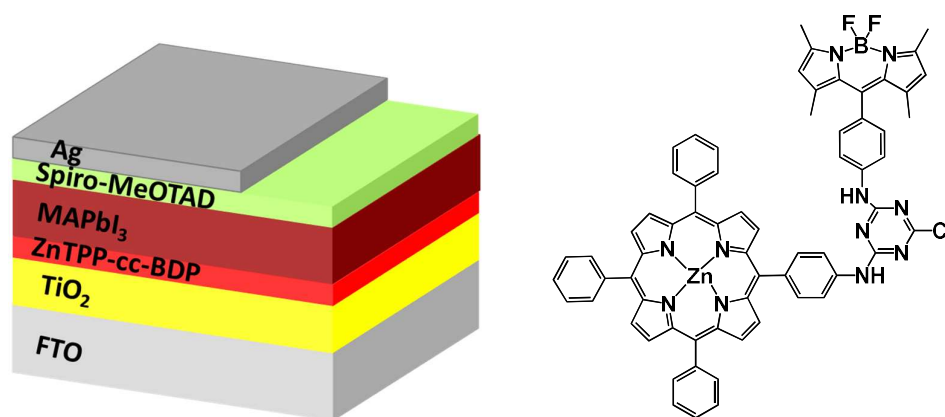
Σχήμα 5.5 α) Φάσμα απορρόφησης αναφορικού κελιού περοβσκίτη την πρώτη μέρα και της εξηκοστή μέρα μετά την κατασκευή, **β)** Φάσμα απορρόφησης κελιού περοβσκίτη με το στρώμα της πορφυρίνης την πρώτη μέρα και της εξηκοστή μέρα μετά την κατασκευή, **γ)** Εικόνα SEM στο φιλμ του περοβσκίτη 60 μέρες μετά την εναπόθεση του, **δ)** Εικόνα SEM στο φιλμ του περοβσκίτη με το στρώμα της πορφυρίνης 60 μέρες μετά την εναπόθεση του.

Τα πειράματα αυτά απέδειξαν ότι η προσθήκη του επιπλέον στρώματος με την **ZnTPP-cc-(gly)₂** πορφυρίνη βελτιώνει την λειτουργία της συσκευής. Η μέση απόδοση για τις

κυψελίδες αναφοράς ήταν 12,53% (καλύτερη απόδοση 15,01%) ενώ για αυτές με το στρώμα της πορφυρίνης ήταν 14,33% (καλύτερη απόδοση 16,87%). Σημαντικό είναι να αναφερθεί και το γεγονός ότι βελτιώθηκε κατά πολύ η σταθερότητα των συσκευών δίνοντας αρκετά μεγαλύτερο χρόνο ζωής στα κελιά καθυστερώντας την αποδόμηση του περοβσκίτη από την υγρασία.

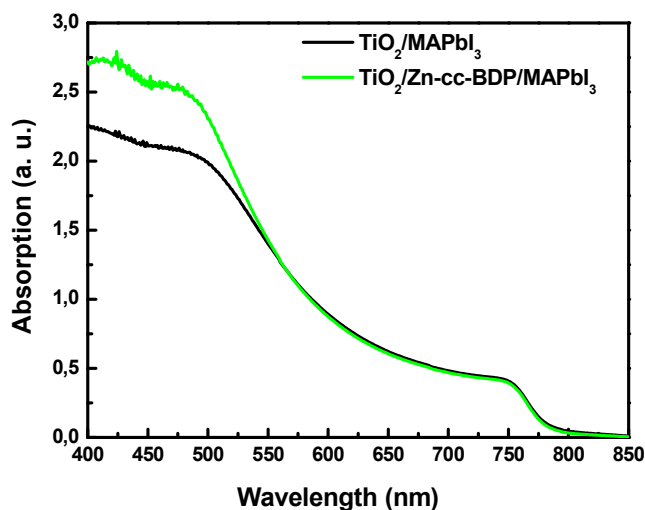
5.2 Μελέτη ZnTPP-cc-BDP σε ηλιακά κελιά περοβσκίτη

Ομοίως με την ZnTPP-cc-(gly)₂, η πορφυρίνη ZnTPP-cc-BDP επιστρώθηκε και αυτή σε ηλιακές κυψελίδες περοβσκίτη σαν ένα ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ TiO₂ και του περοβσκίτη. Για το στρώμα της πορφυρίνης δοκιμάστηκαν 2 διαφορετικές συγκεντρώσεις σε διάλυμα μεθανόλης (1.0 και 0.5 mg/mL) εκ των οποίων η 0.5 mg/mL έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα. Οι μελέτη της επίδρασης της πορφυρίνης στις κυψελίδες περοβσκίτη δεν έχει ολοκληρωθεί, για το λόγο αυτό θα παρουσιαστούν μερικά από τα αποτελέσματα.



Σχήμα 5.6 Δομή κυψελίδων υπό μελέτη και δομή ZnTPP-cc-BDP.

Το κελιά που κατασκευάστηκαν είχαν ισχυρότερη απορρόφηση στην περιοχή 400 με 550 nm (σχήμα 5.7). Η καλύτερη απορρόφηση μπορεί να εξηγήσει και την βελτίωση στην απόδοση με τα αναφορικά κελιά να φτάνουν κατά μέσω όρο 14,56% (16,62% η καλύτερη απόδοση) και τα κελιά που περιέχουν το στρώμα της πορφυρίνης 15,67% (17,33% η καλύτερη απόδοση).

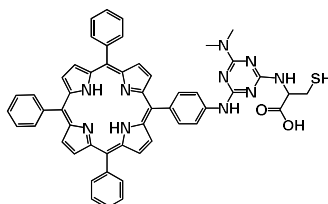


Σχήμα 5.7 Φάσμα απορρόφησης αναφορικού κελιού περοβσκίτη και κελιού με το στρώμα της πορφυρίνης.

Πρέπει να ολοκληρωθούν οι μελέτες σε αυτά τα κελιά και να πραγματοποιηθούν πρωτόκολλα για τον έλεγχο σταθερότητας των καινούργιων συσκευών, για να μπορεί να δοθεί μία εξήγηση στην συμπεριφορά και τις ενέργειες που πραγματοποιεί η πορφυρίνη όταν επιστρώνεται σαν ένα επιπρόσθετο στρώμα στα κελιά περοβσκίτη.

5.3 Μελέτη TPP-cc-(cys)[N(CH₃)₂] σε ηλιακά κελιά περοβσκίτη

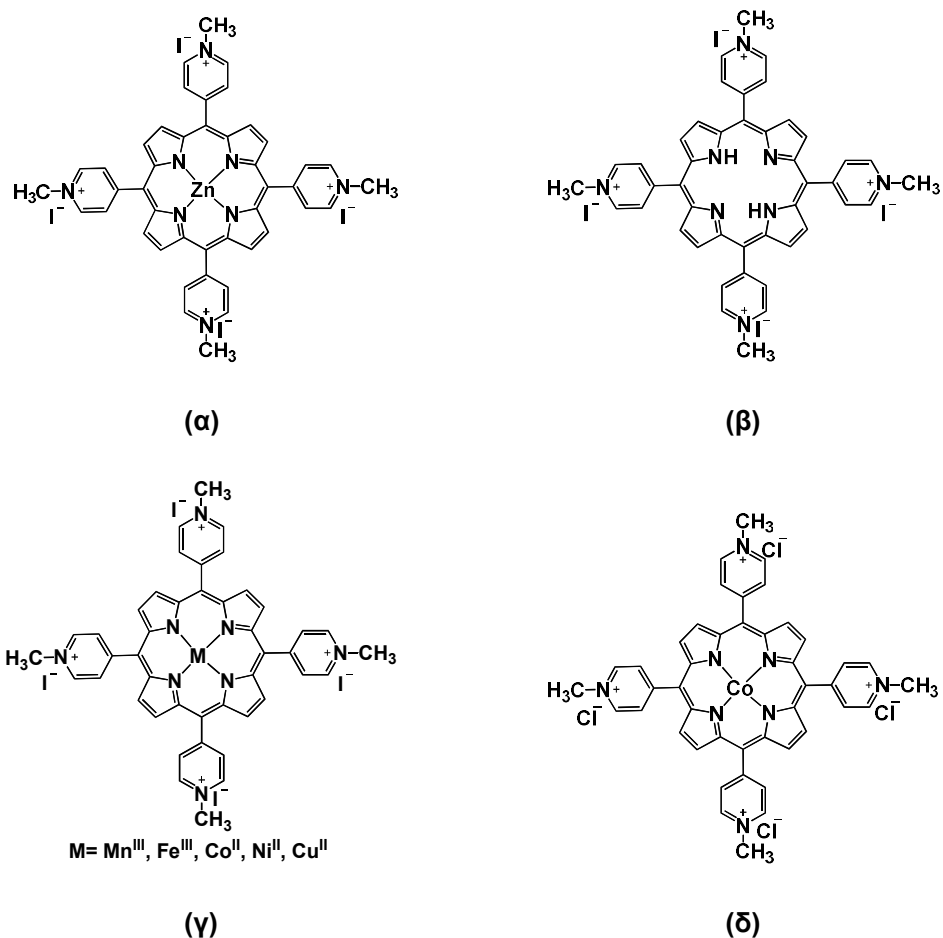
Η πορφυρίνη **TPP-cc-(cys)[N(CH₃)₂]** συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε πλήρως. Η πορφυρίνη αυτή θα επιστρωθεί σαν ένα ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ του ημιαγωγού και του στρώματος του περοβσκίτη. Φέρει μια ομάδα θειόλης (-SH) και μια καρβόξυ ομάδα (-COOH). Οι θειόλες είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία^{2,3} ότι βελτιώνουν την μεταφορά ηλεκτρονίων από το στρώμα του περοβσκίτη στο στρώμα του ημιαγωγού. Τέλος, η καρβόξυ ομάδα μπορεί να συναρμοστεί στον ημιαγωγό για μία πιο σταθερή προσρόφηση και μια ομαλότερη αλληλεπίδραση των δύο αυτών στρωμάτων. Αναμένονται όμως, η μελέτη της επίδρασης της **TPP-cc-(cys)[N(CH₃)₂]** σε κυψελίδες περοβσκίτη.



Σχήμα 5.8 Δομή $TPP-cc-(cys)[N(CH_3)_2]$.

5.4 Μελέτη M-TMePyPI₄ σε ηλιακά κελιά περοβσκίτη

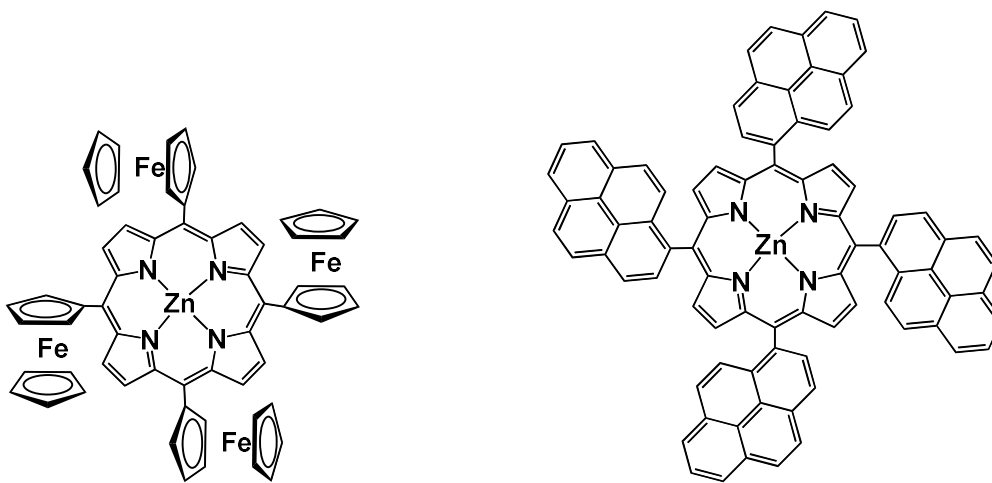
Η οικογένεια των πορφυρινών με τα 5 διαφορετικά μέταλλα θα επιστρωθούν σε ηλιακές κυψελίδες περοβσκίτη σαν ένα τροποποιητικό στρώμα στον ημιαγωγό. Αρχικά, θα γίνουν πραγματοποιηθεί μελέτη με δύο αναφορικές πορφυρίνες μια που δεν φέρει κάποιο μέταλλο και μία μεταλλωμένη με ψευδάργυρο για την διαπίστωση αν το μεταλλικό κέντρο της πορφυρίνης είναι καλύτερο από την ίδια πορφυρίνη ελεύθερης βάσης. Στη συνέχεια, θα μελετηθεί η επίδραση της παραμαγνητικότητας του εκάστοτε μετάλλου για την διερεύνηση την επίδρασης των μονήρη ηλεκτρονίων και αν αυτά επιφέρουν κάποια βελτίωση στο σύνολο των κελιών περοβσκίτη. Τέλος, θα εξεταστεί αν υπάρχει κάποια επίδραση στα αντισταθμιστικά ιόντα την πορφυρίνης του κοβαλτίου μελετώντας την πορφυρίνη αυτή με ιόντα ιωδίου και ιόντα χλωρίου.



Σχήμα 5.9 Δομές α) TMePyPI₄, β) ZnTMePyPI₄, γ) M-TMePyPI₄, δ) CoTMePyPI₄.

5.5 Μελέτη ZnTFcP & ZnT(pyrene)P σε ηλιακά κελιά περοβσκίτη

Οι πορφυρίνες **ZnTFcP** και **ZnT(pyrene)P** που φέρουν γνωστούς δότες ηλεκτρονιακής πυκνότητας θα αντικαταστήσουν το spiro-OMeTAD σε ηλιακή κυψελίδα περοβσκίτη για να εξεταστεί η δράση τους σαν hole transport materials.



Σχήμα 5.10 Δομές ZnTFcP (αριστερά) και ZnT(pyrene)P (δεξιά).

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

- 1** Balis, N. *et al.* Triazine-Substituted Zinc Porphyrin as an Electron Transport Interfacial Material for Efficiency Enhancement and Degradation Retardation in Planar Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials* **1**, 3216-3229, (2018).
- 2** Singh, T. *et al.* Sulfate-Assisted Interfacial Engineering for High Yield and Efficiency of Triple Cation Perovskite Solar Cells with Alkali-Doped TiO₂ Electron-Transporting Layers. *Advanced Functional Materials* **28**, 1706287, (2018).
- 3** Azmi, R., Lee, C.-L., Jung, I. H. & Jang, S.-Y. Simultaneous Improvement in Efficiency and Stability of Low-Temperature-Processed Perovskite Solar Cells by Interfacial Control. *Advanced Energy Materials* **8**, 1702934, (2018).

Κεφάλαιο 6^ο: Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής συντέθηκαν τρεις ομάδες πορφυρινών για τη χρήση τους σε ηλιακές κυψελίδες περοβσκίτη.

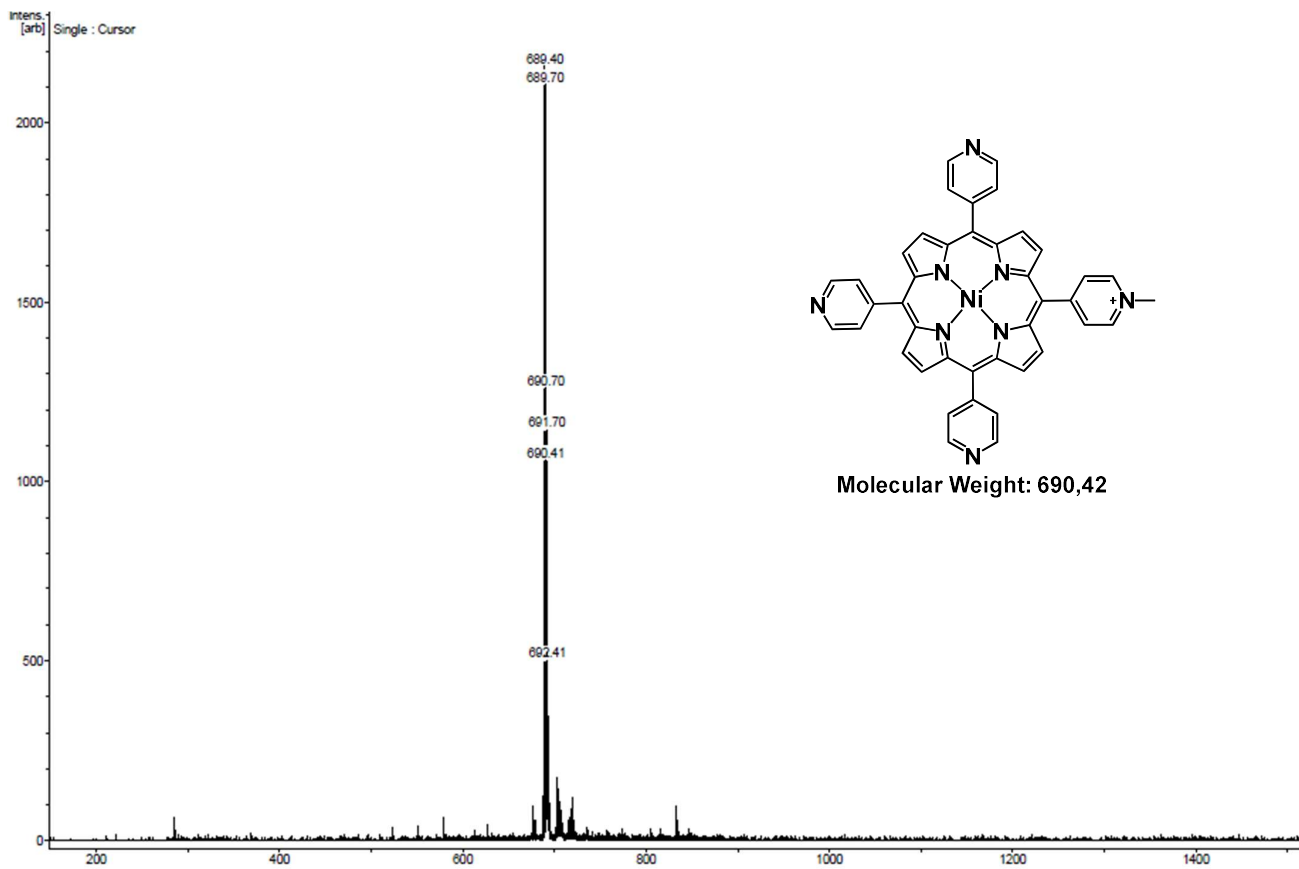
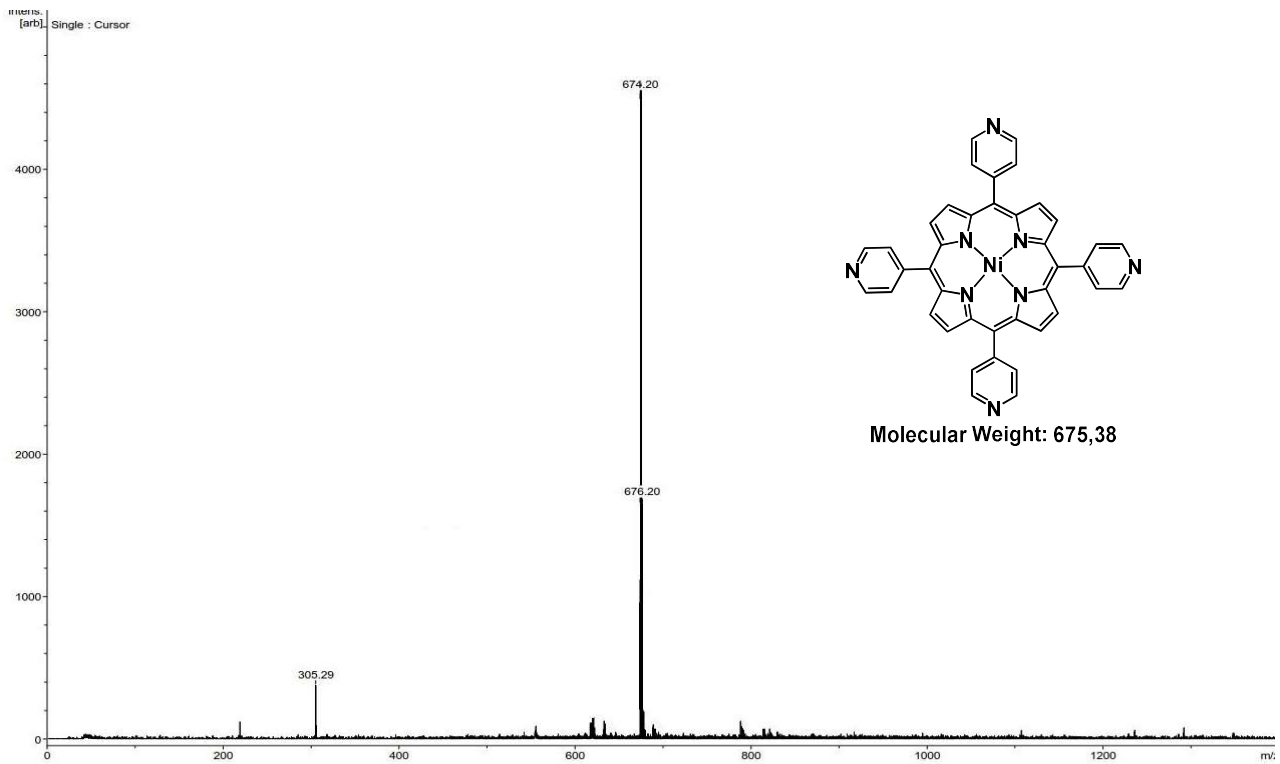
Η πρώτη ομάδα πορφυρινών φέρουν με ένα δακτύλιο τριαζίνης ως γέφυρα με τα αμινοξέα γλυκίνη και κυστεΐνη και ένα μόριο bodipy. Πιο συγκεκριμένα, το πορφυρινικό υβρίδιο με τα δύο μόρια γλυκίνης (**ZnTPP-cc-(gly)₂**) χρησιμοποιήθηκε σαν ένα ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ του TiO₂ (ETL) και του περοβσκίτη. Η χρήση του στρώματος αυτού οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης των κελιών αυτών και στην βελτίωση του χρόνου ζωής τους. Παρόμοια αποτελέσματα έχει αποδώσει και το υβρίδιο πορφυρίνης bodipy (**ZnTPP-cc-BDP**) χωρίς να έχουν ολοκληρωθεί οι μετρήσεις για την σταθερότητα των κελιών. Μένουν ακόμα να πραγματοποιηθούν τα πειράματα για την υβριδική πορφυρίνη με το αμινοξύ της κυστεΐνης (**TPP-cc-(cys)[N(CH₃)₂]**).

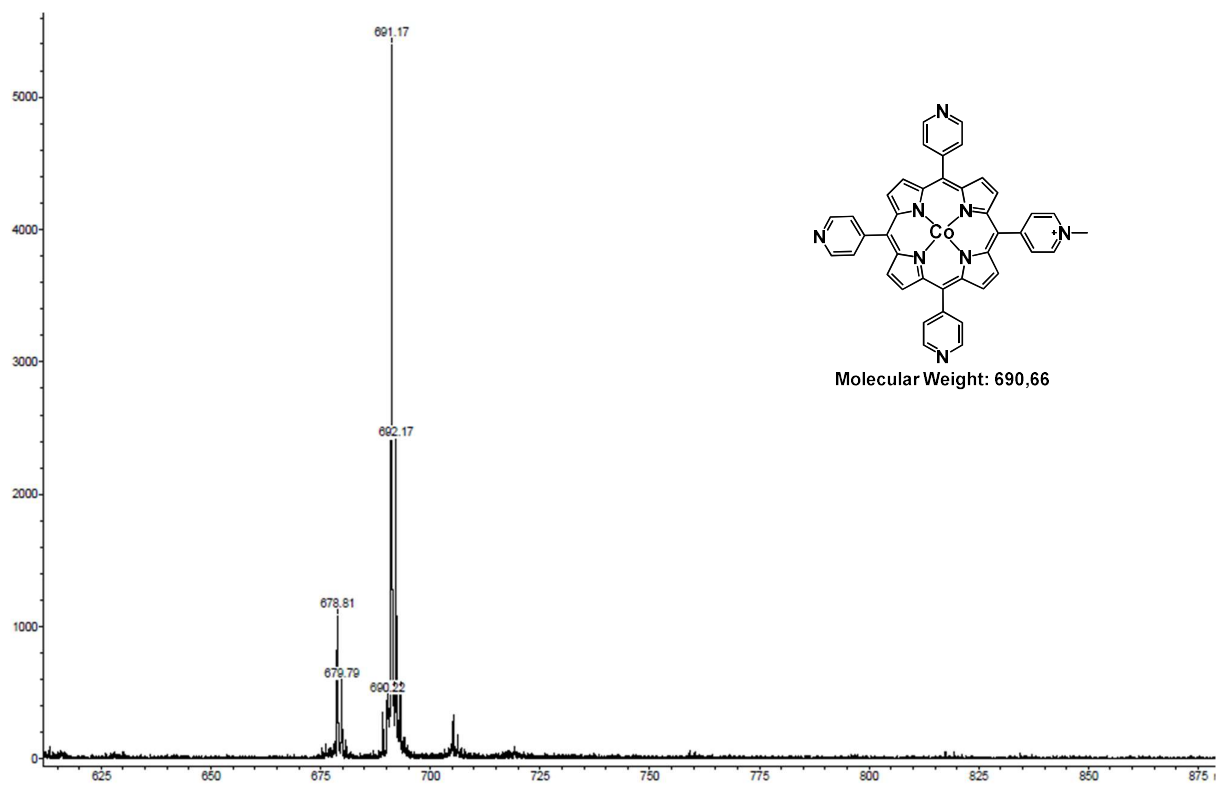
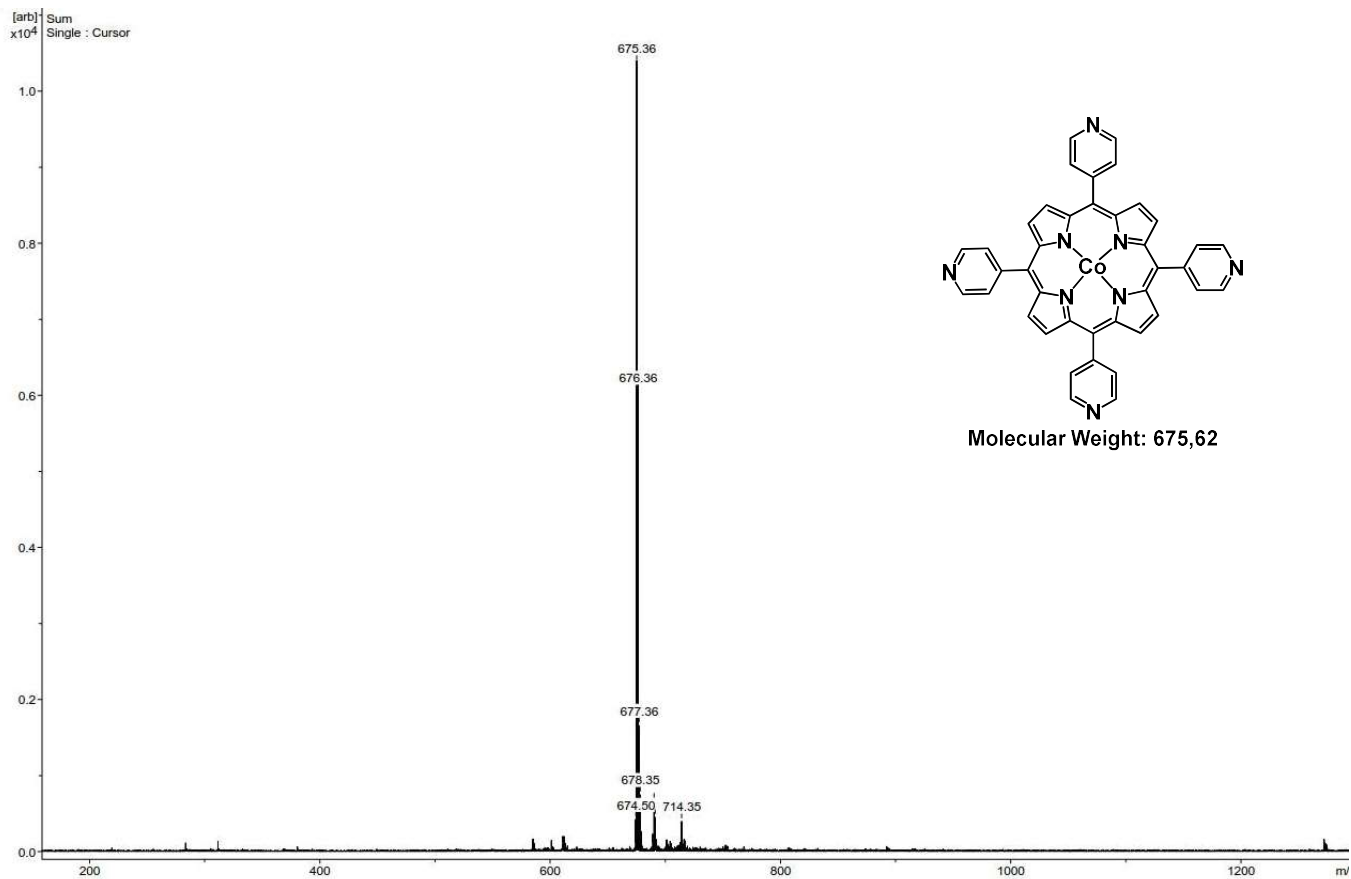
Έχει ακόμα, συντεθεί και χαρακτηριστεί μια ομάδες πορφυρινών μεταλλωμένες με μέταλλα μετάπτωσης της πρώτης σειράς οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν σαν ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ οξειδίου του ψευδαργύρου (ETL) και περοβσκίτη για την εξέταση της επίδρασης του παραμαγνητισμού σε κελιά περοβσκίτη.

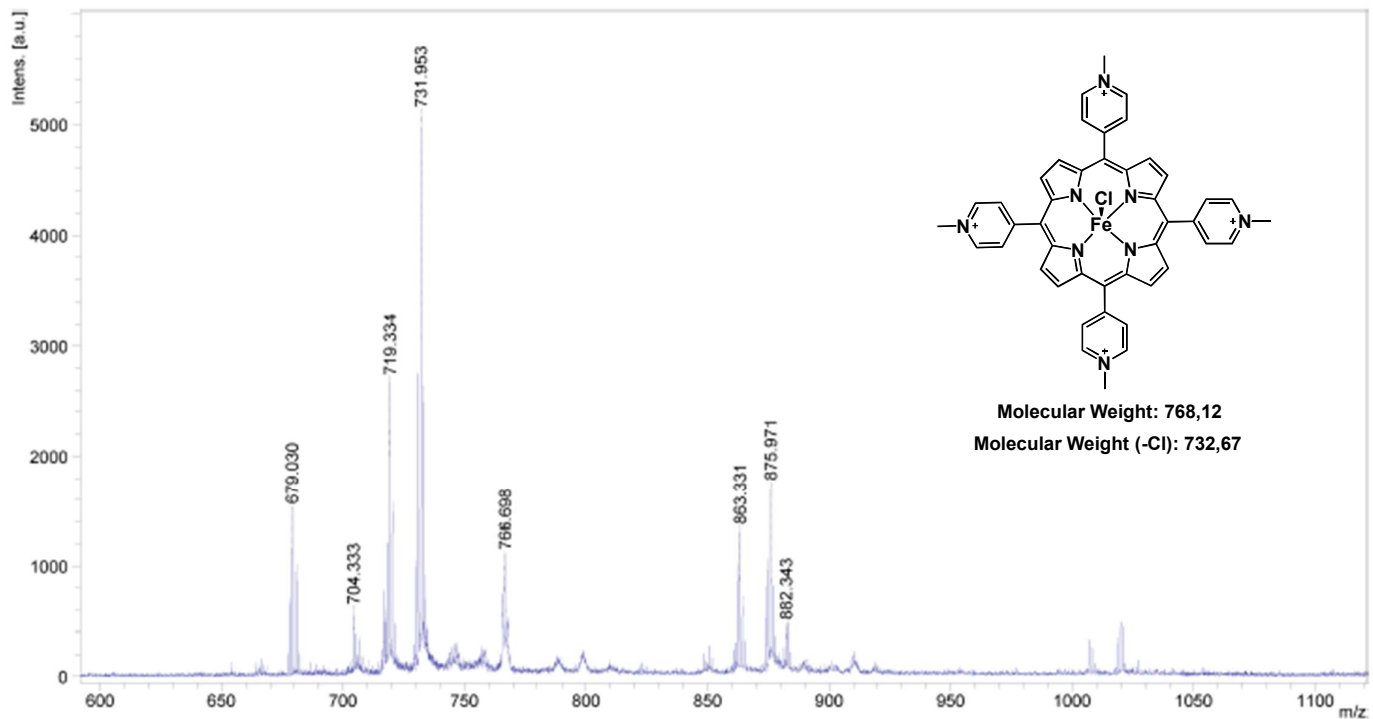
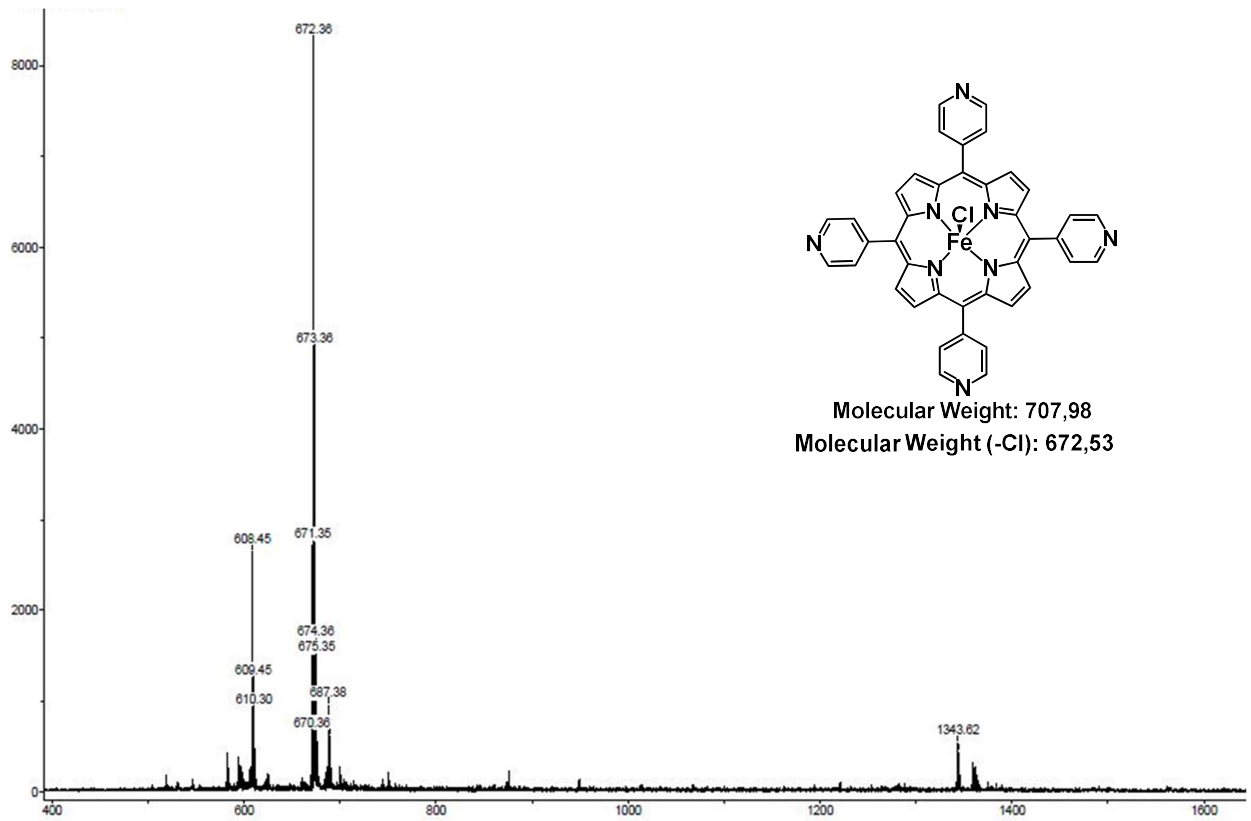
Τέλος, έχουν συντεθεί και χαρακτηριστεί πλήρως δύο πορφυρίνες με meso υποκαταστάτες πυρένιο και φεροκένιο. Οι ομάδες αυτές είναι γνωστοί δότες ηλεκτρονιακής πυκνότητας, και για αυτό το λόγο θα πραγματοποιηθούν πειράματα στα οποία θα επιστρωθούν και θα μελετηθούν ως hole transport layer (HTM) για ηλιακά κελιά περοβσκίτη.

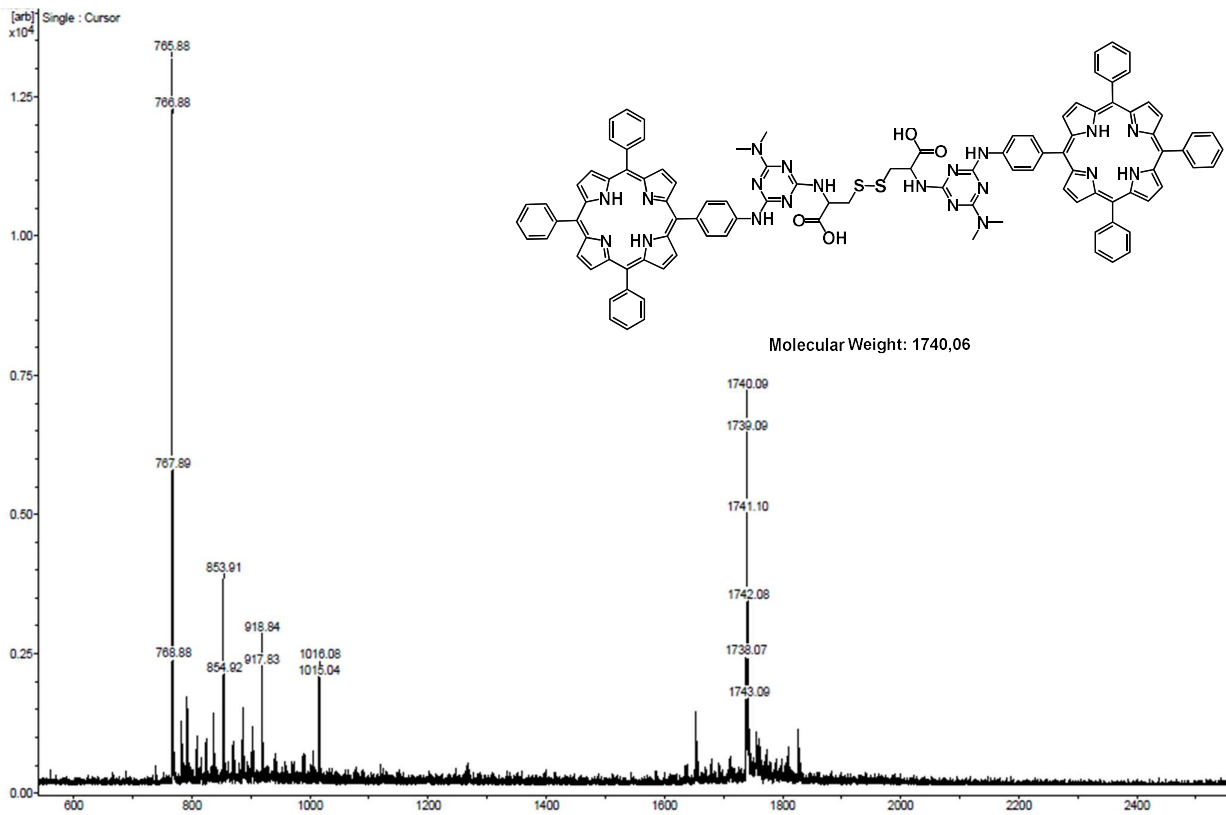
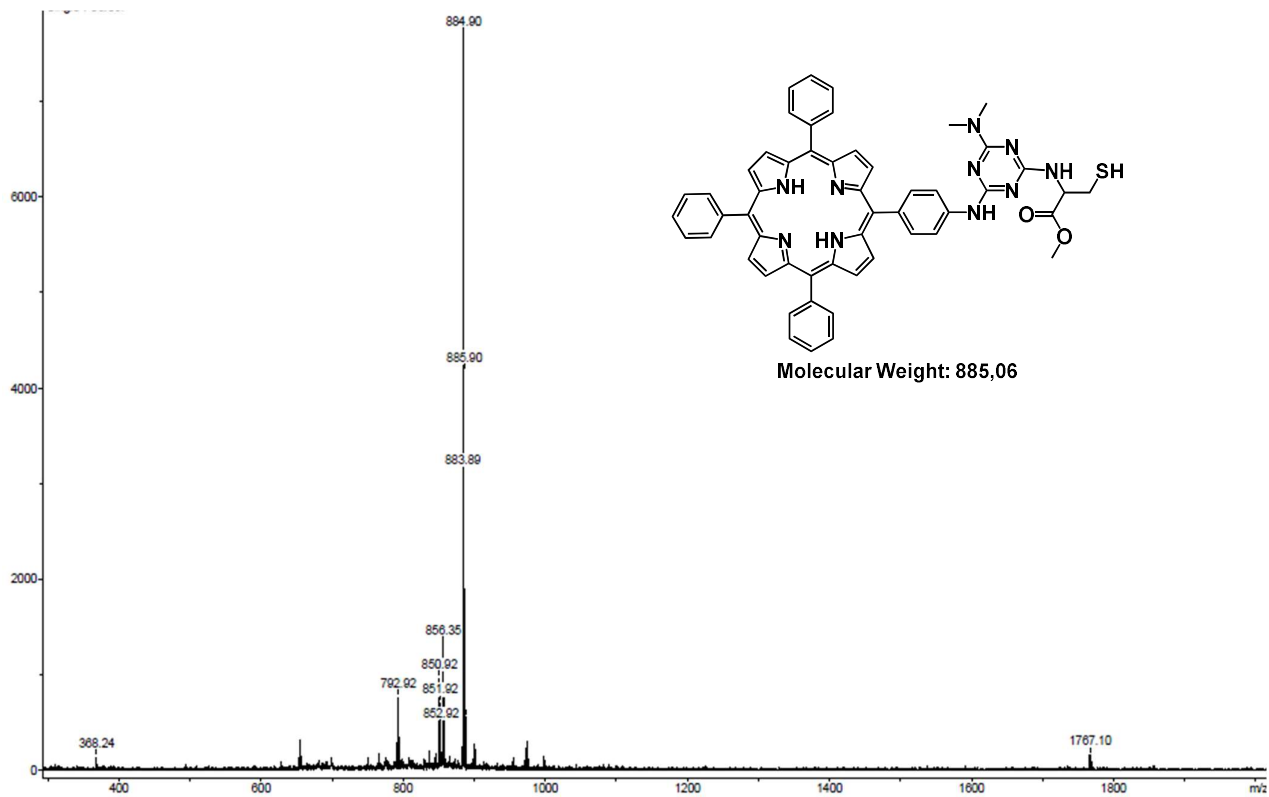
Παράρτημα

Φάσματα Maldi-TOF

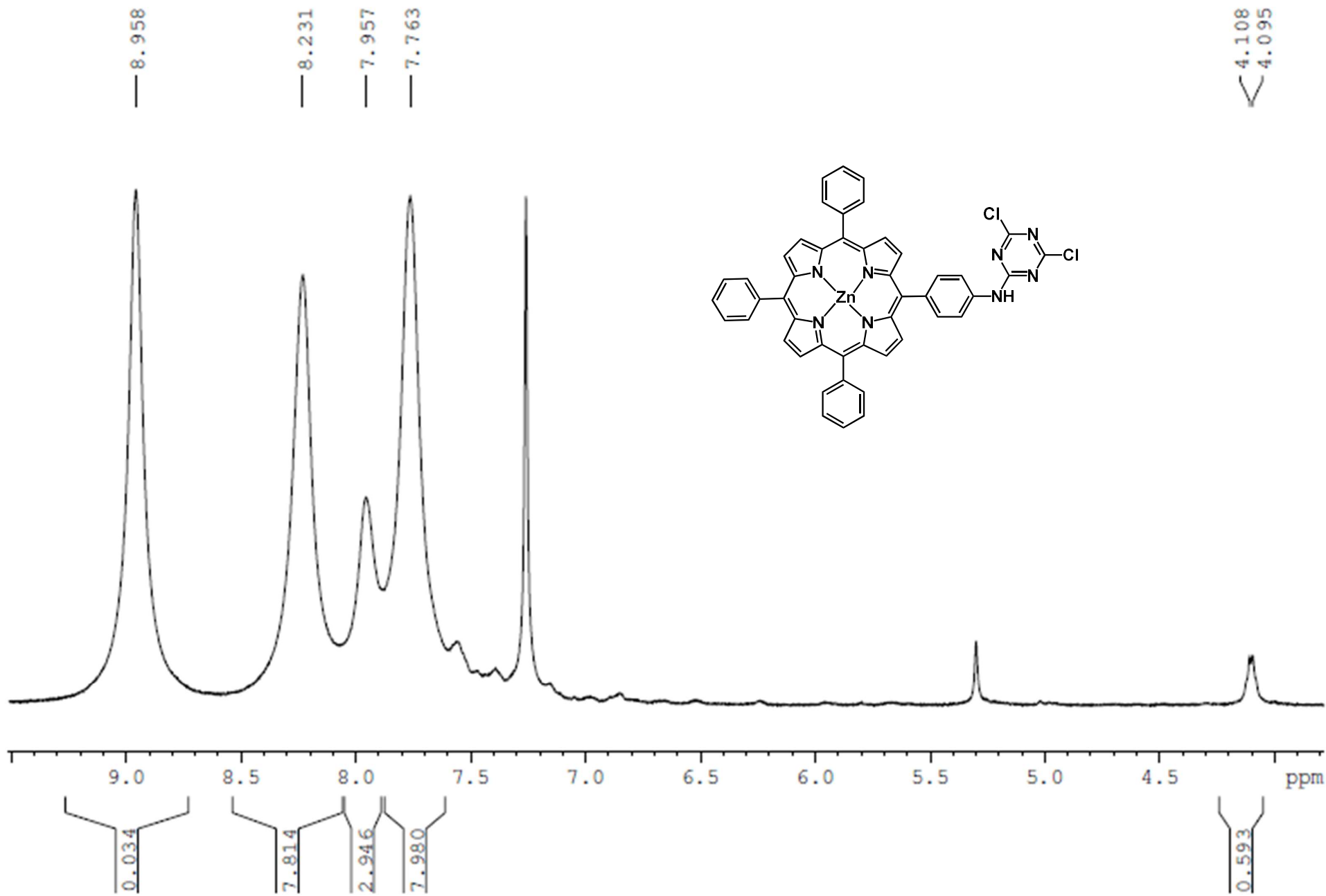


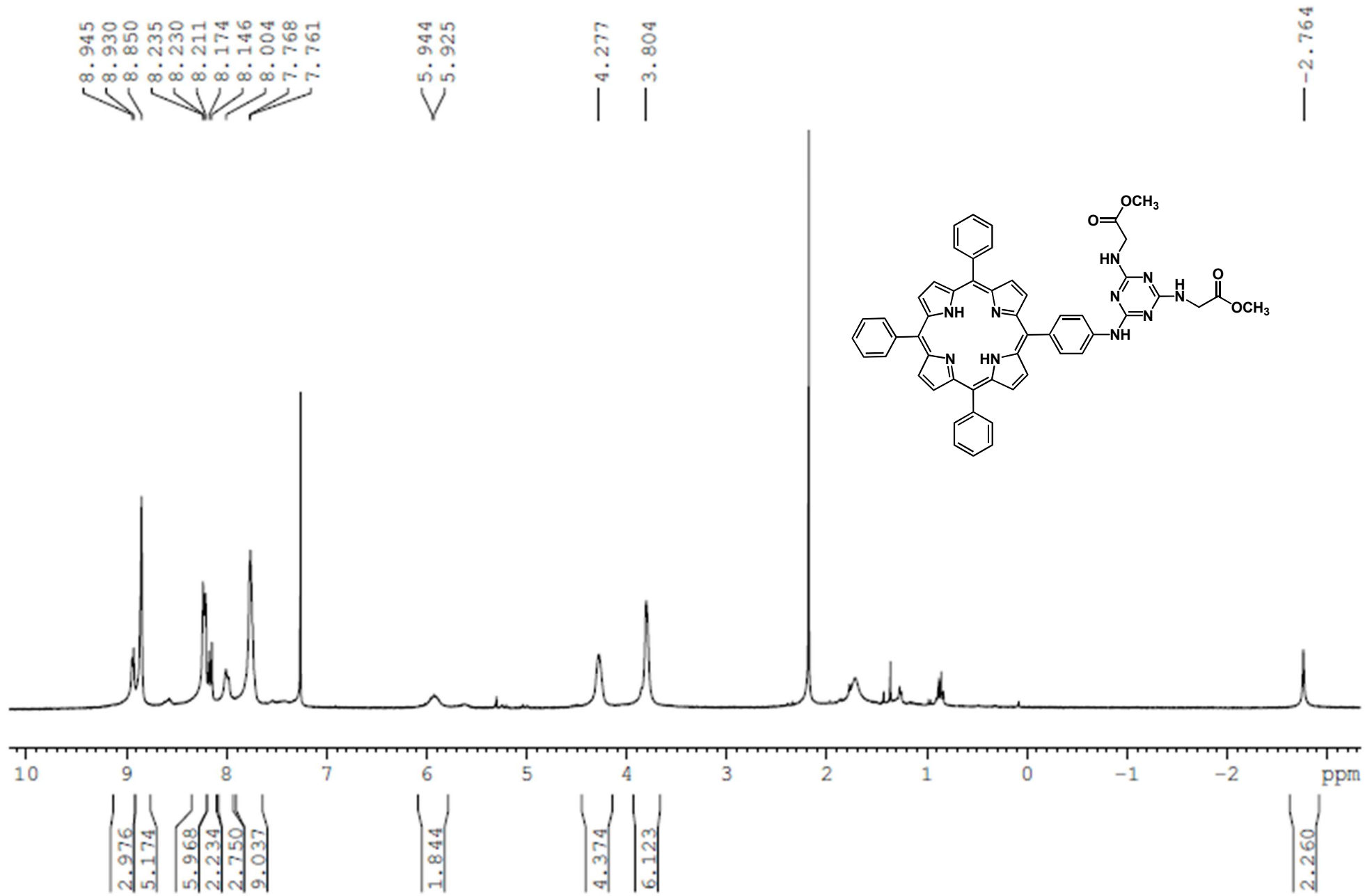


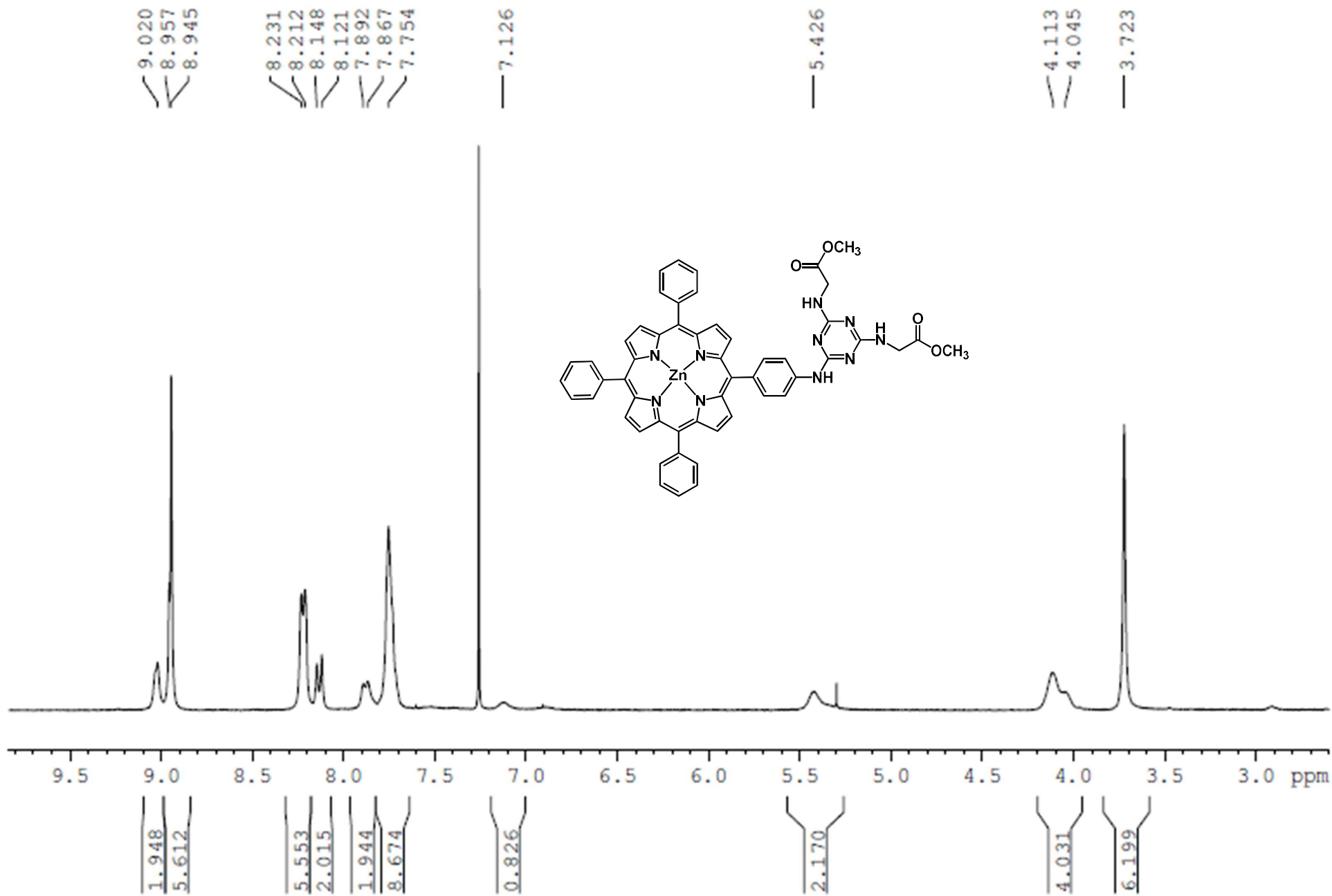
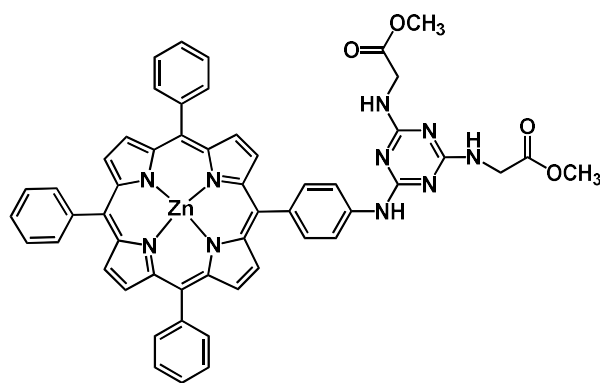


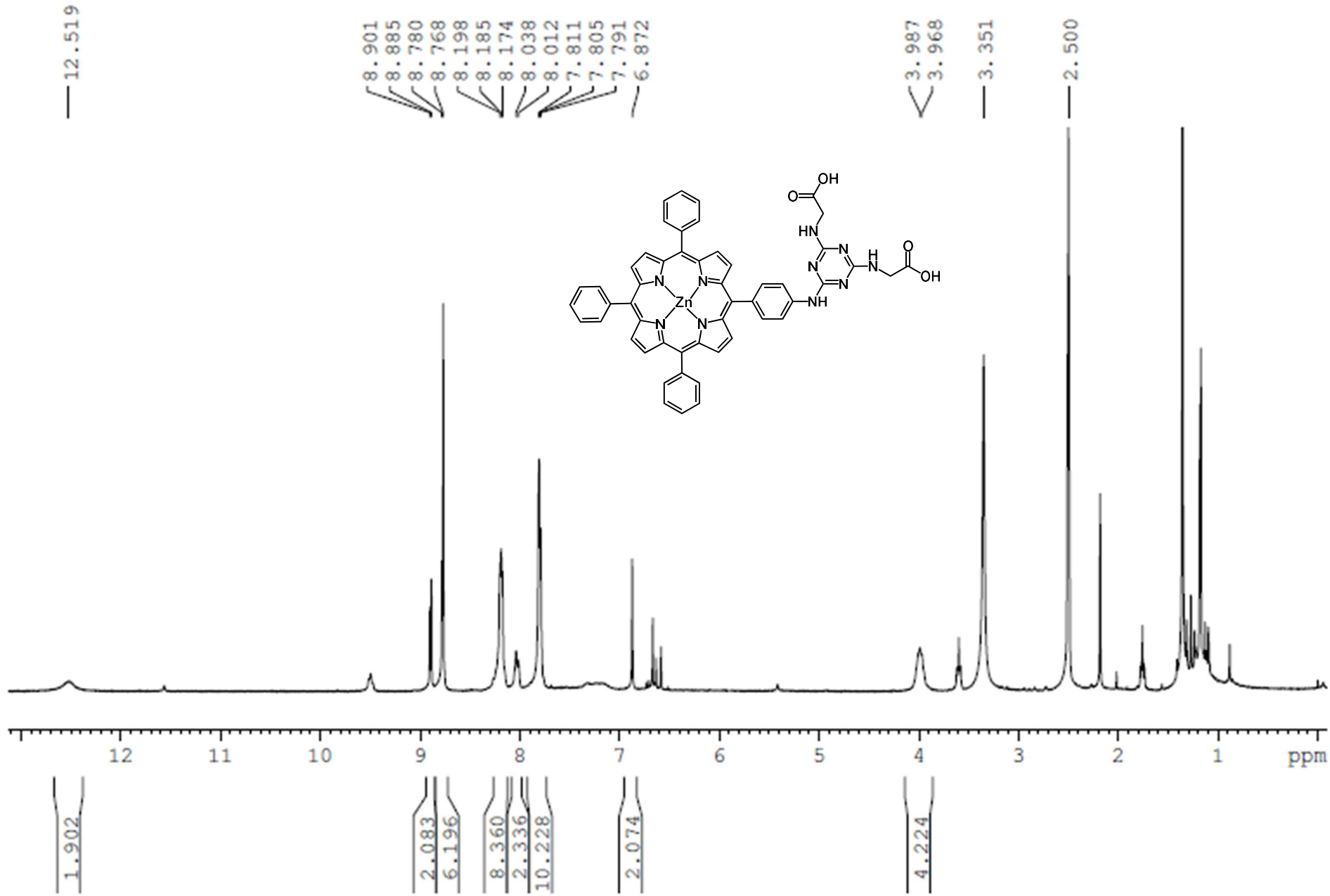


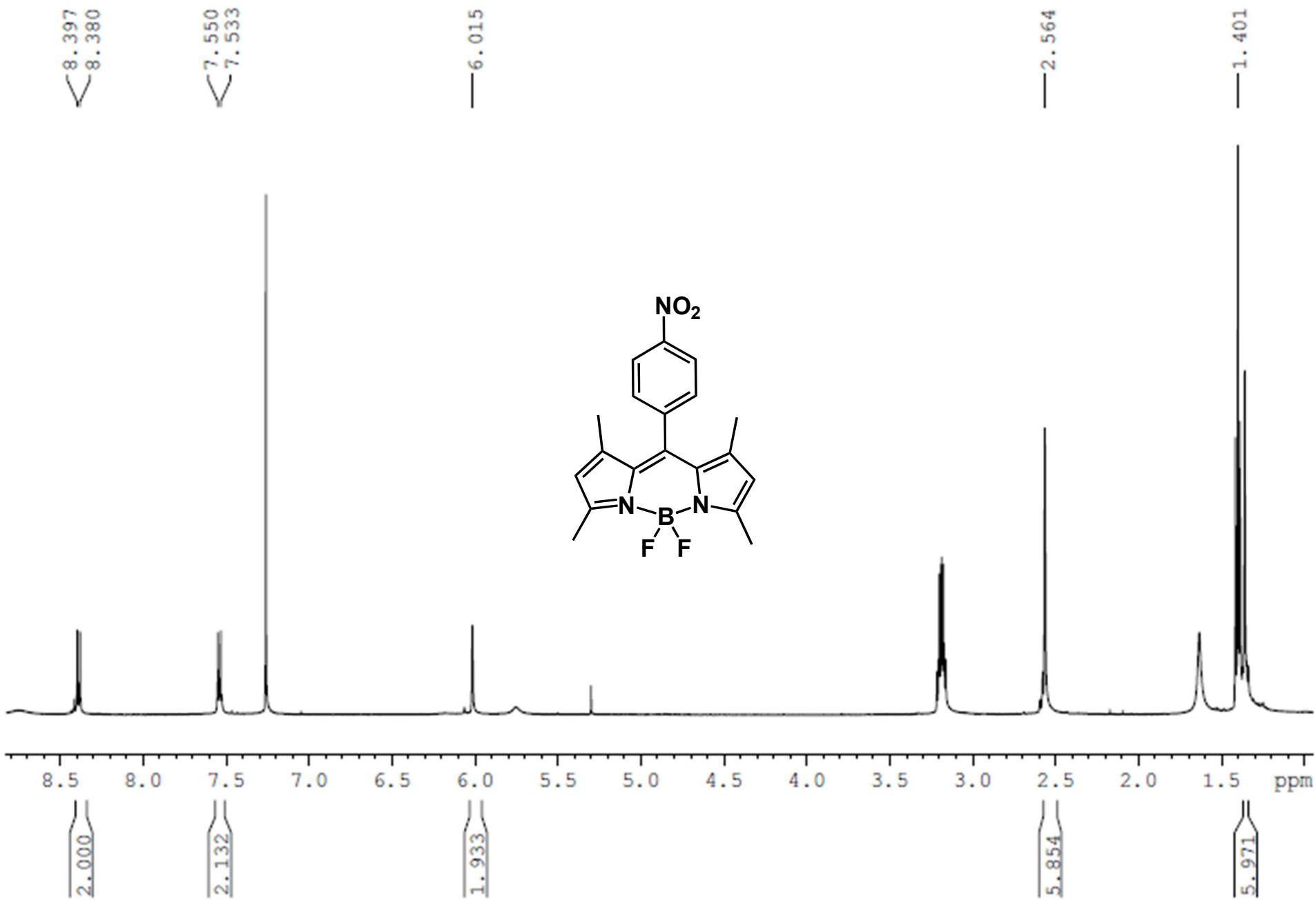
Φάσματα NMR

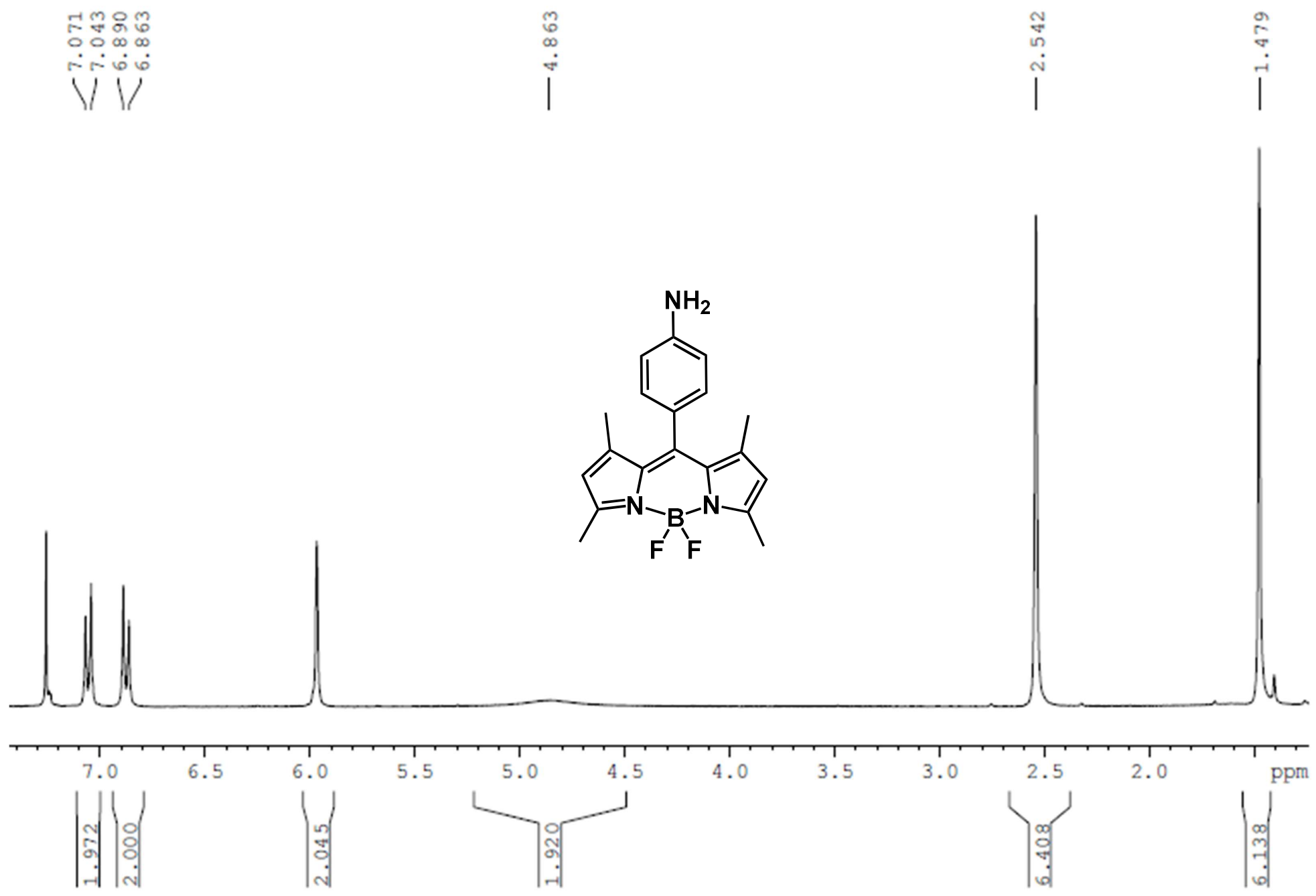


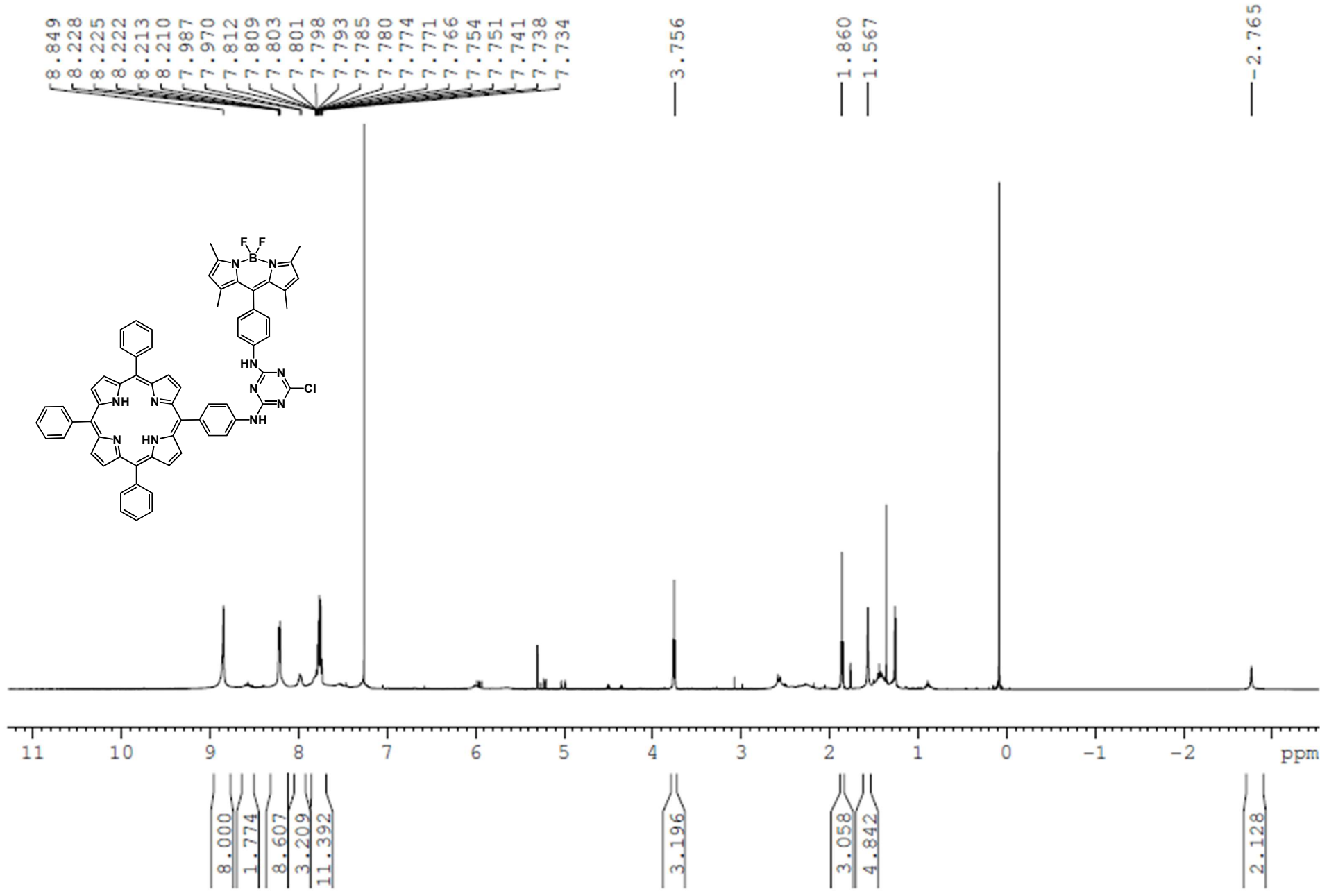


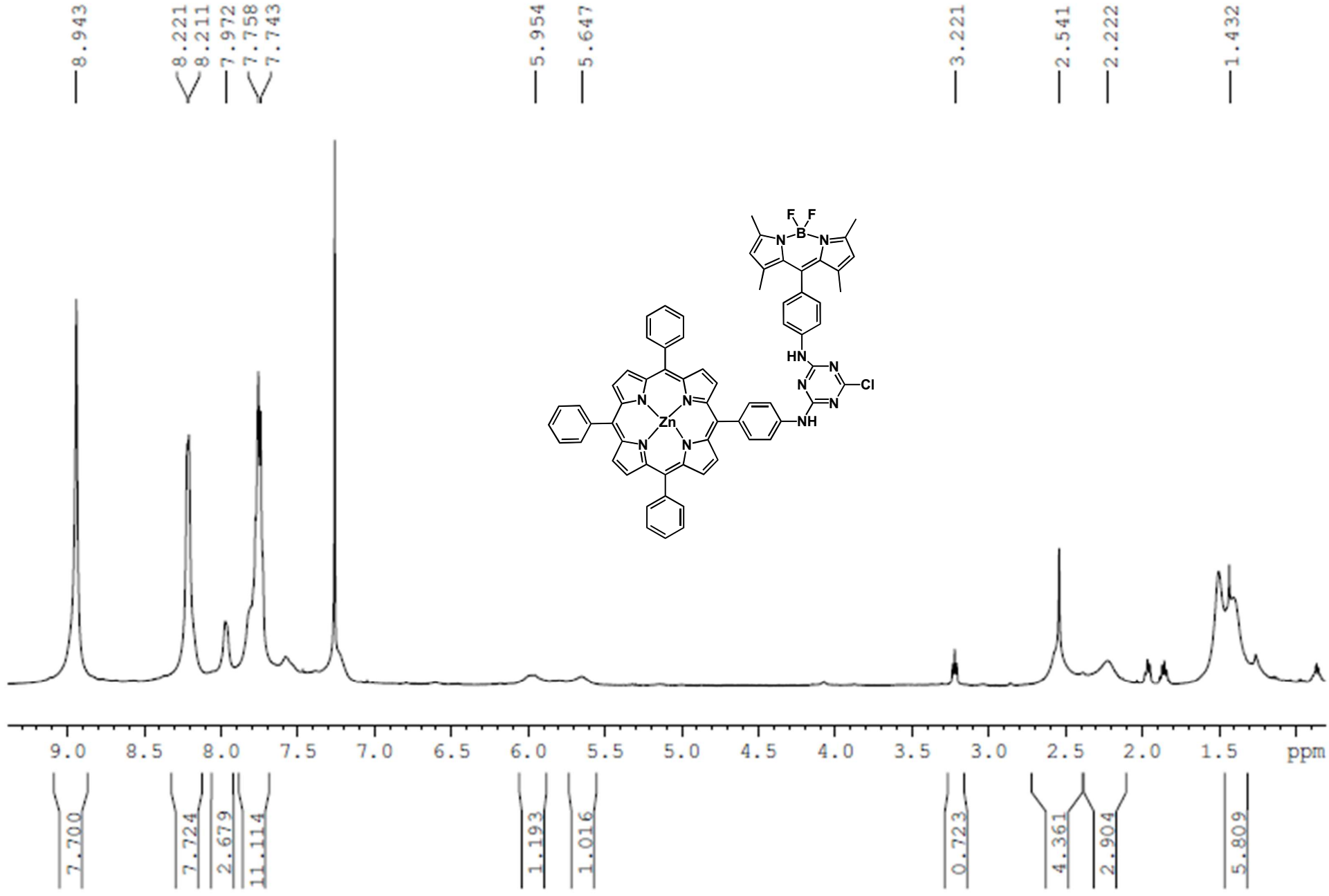
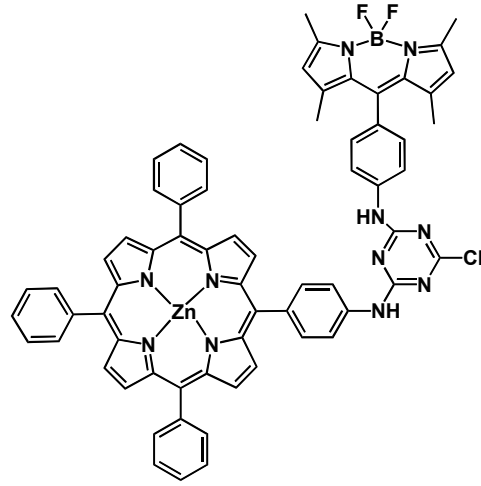


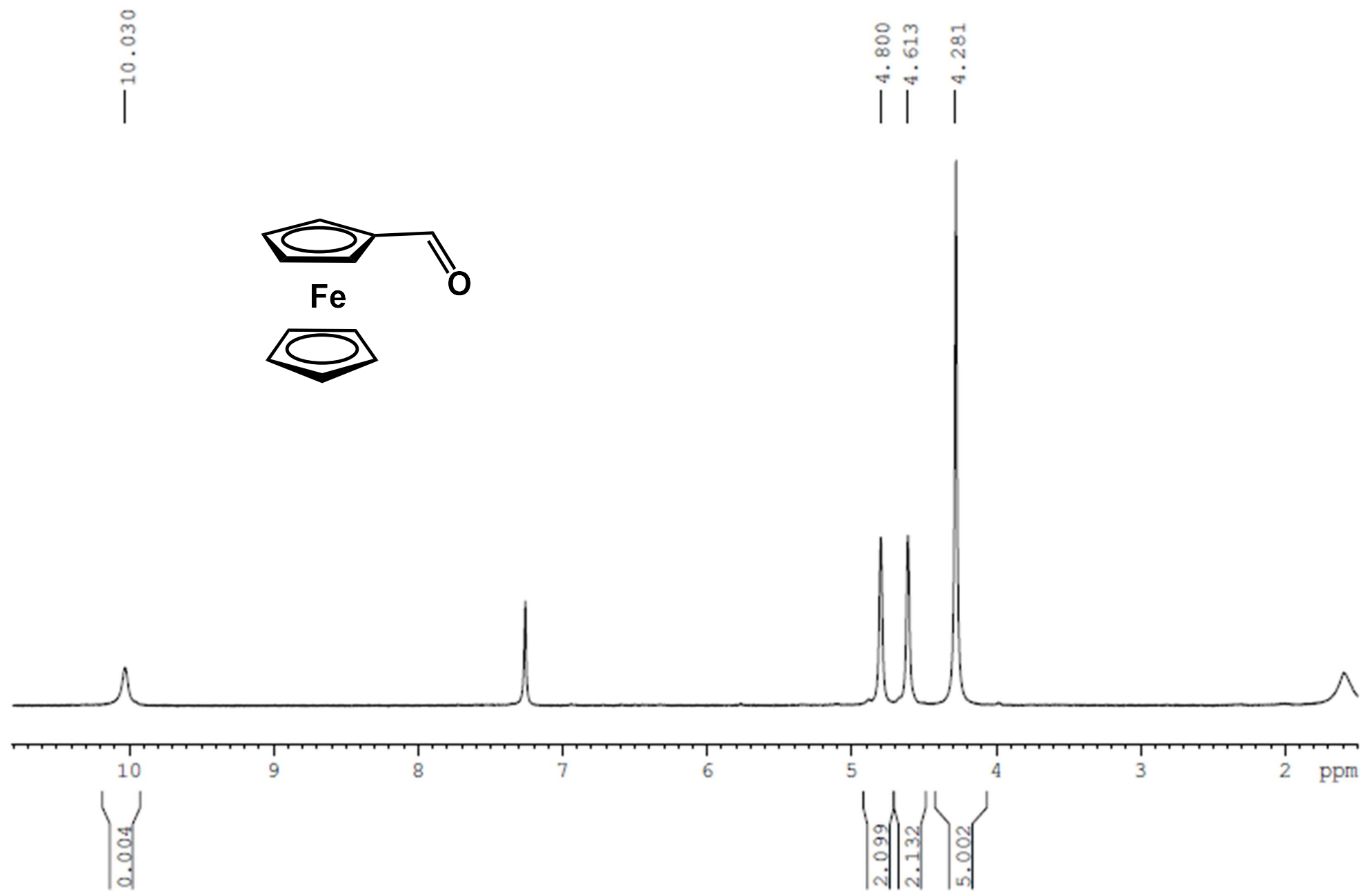
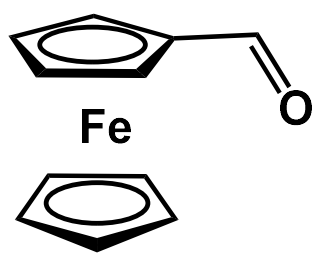


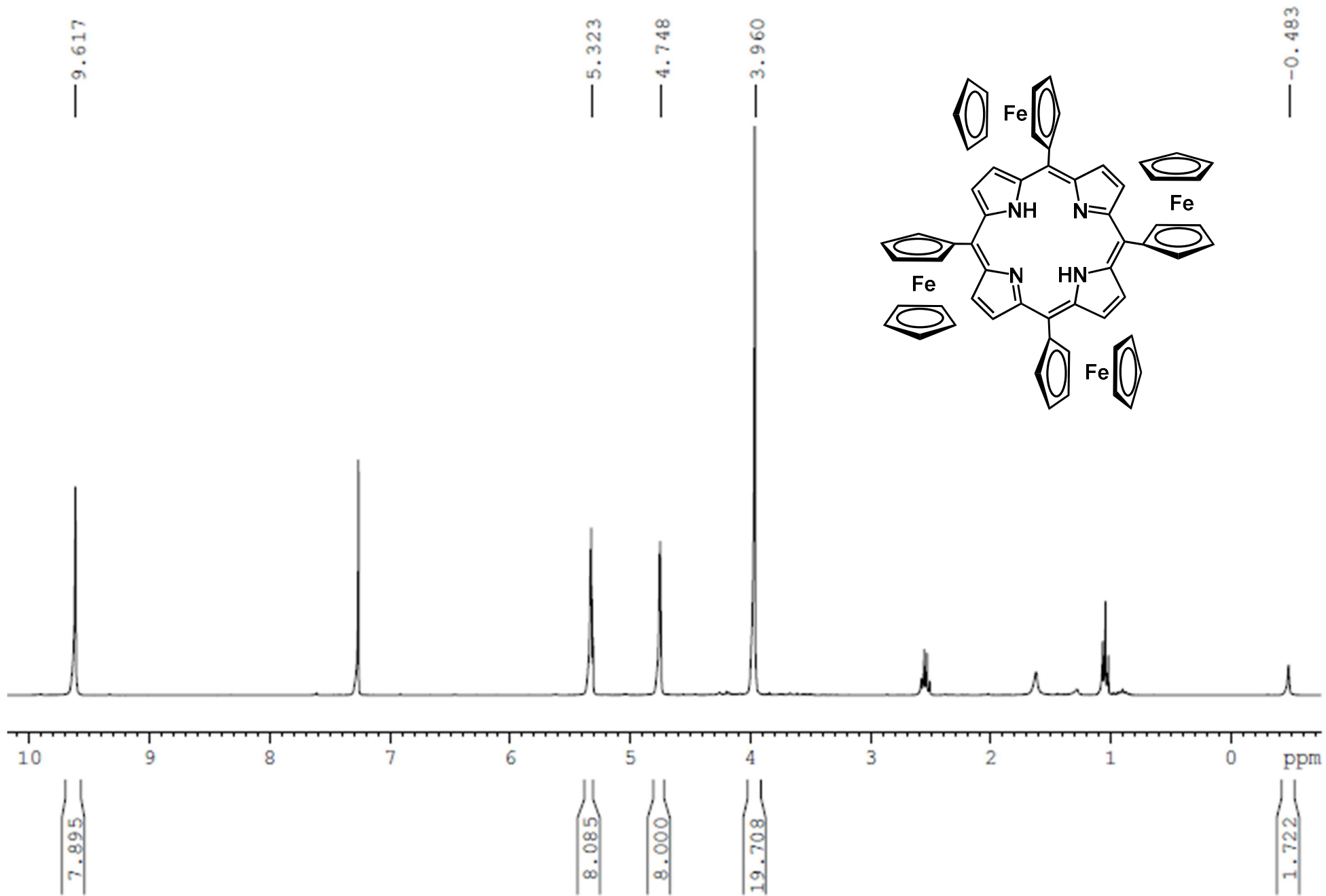


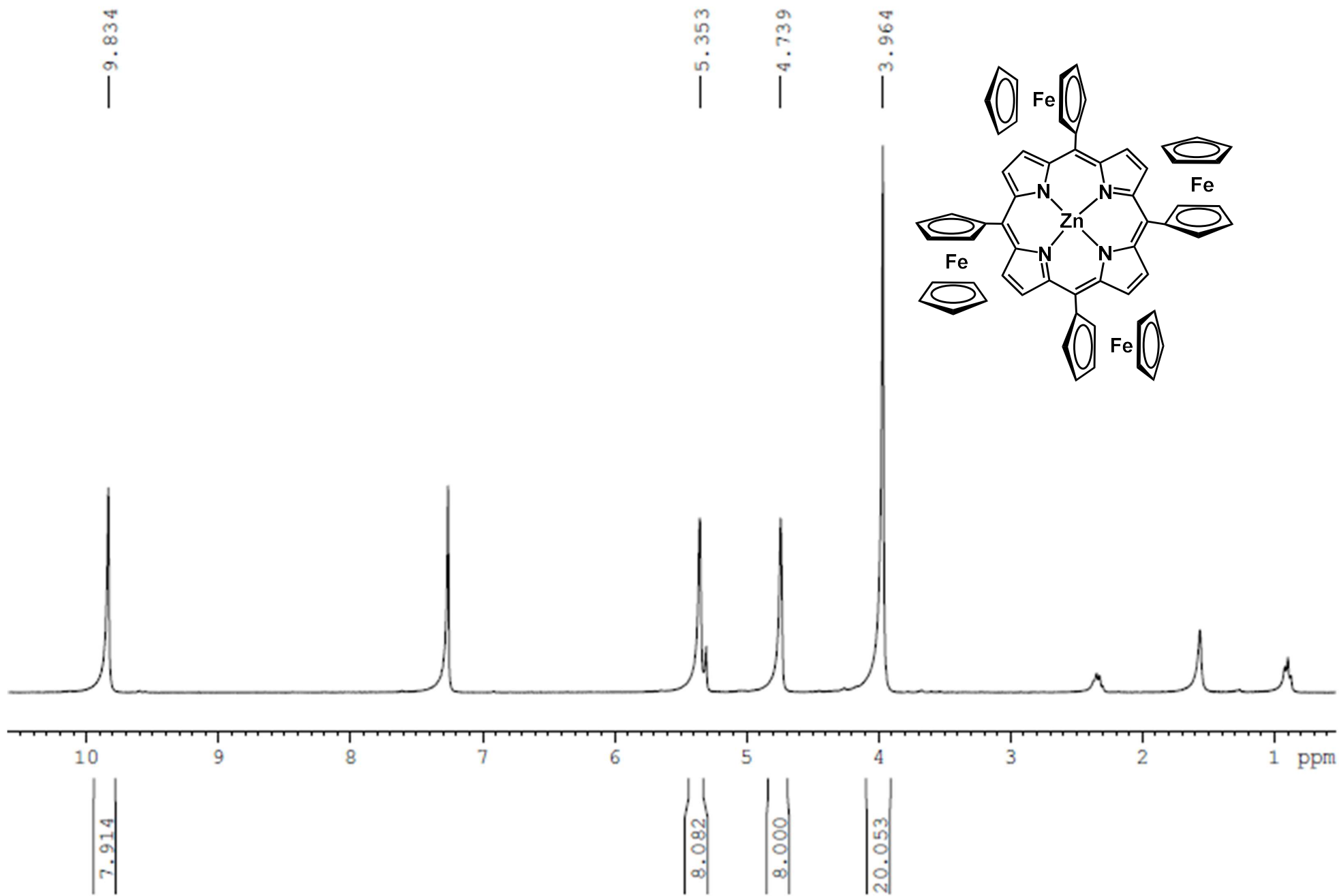


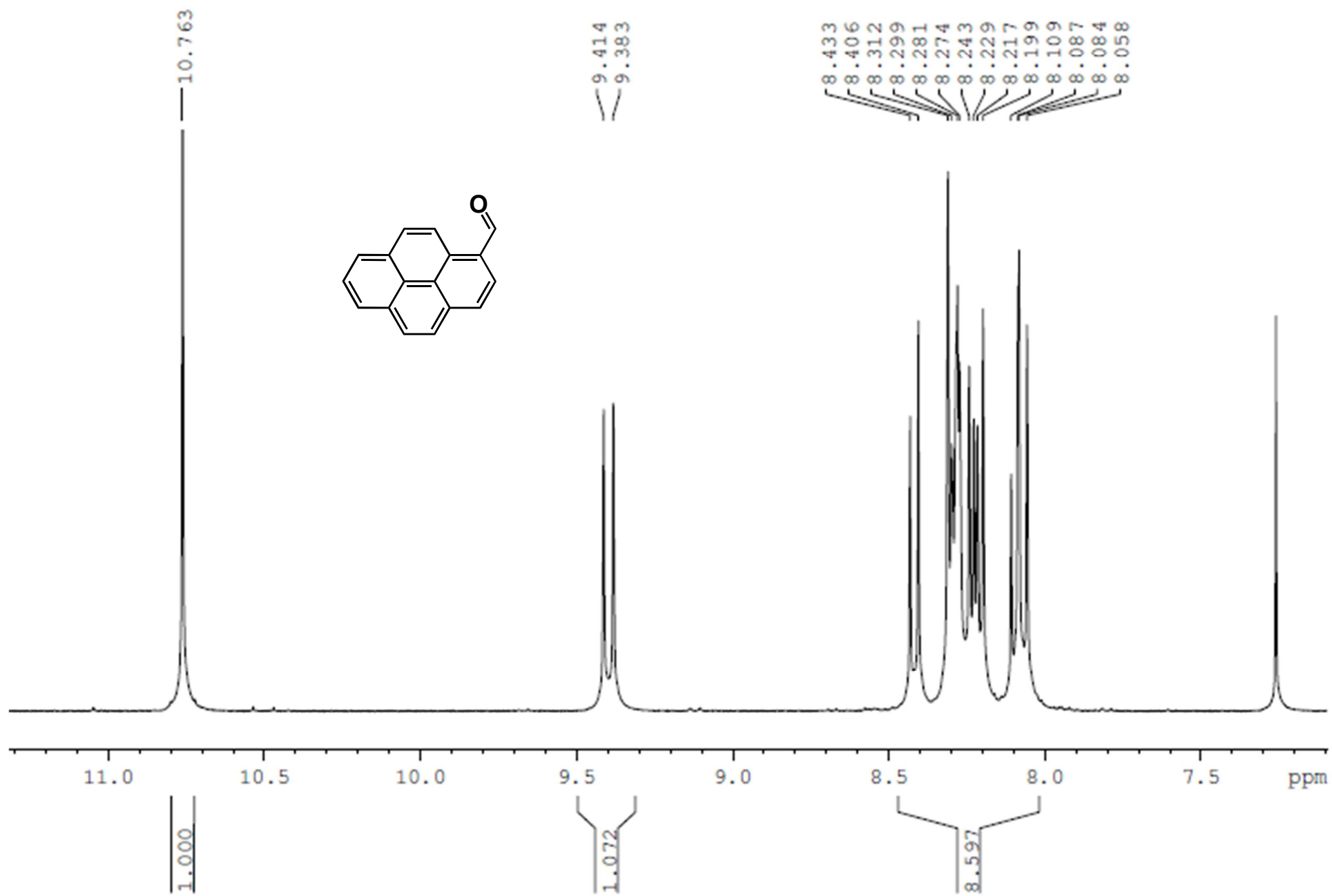
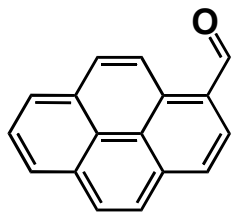


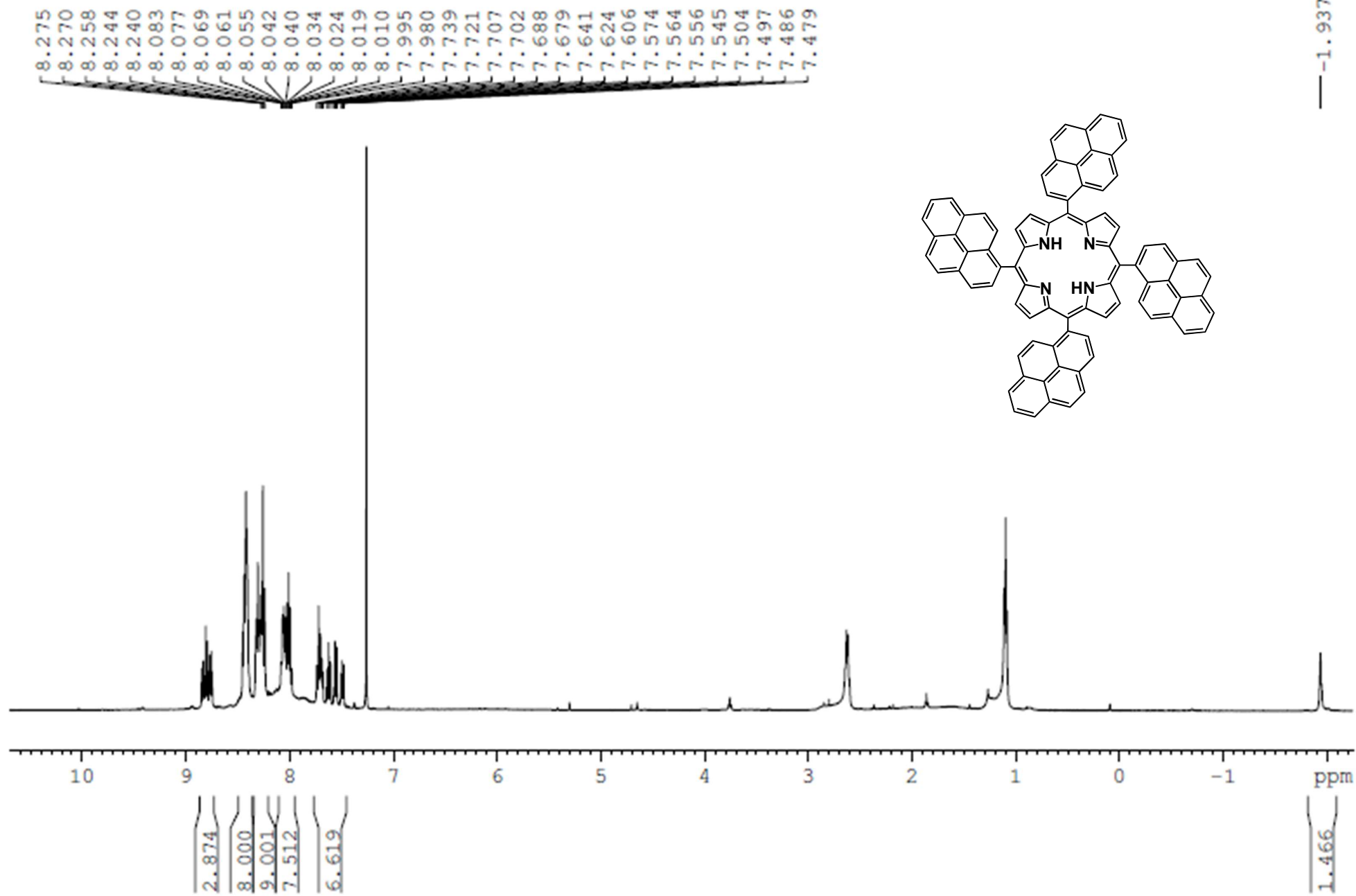




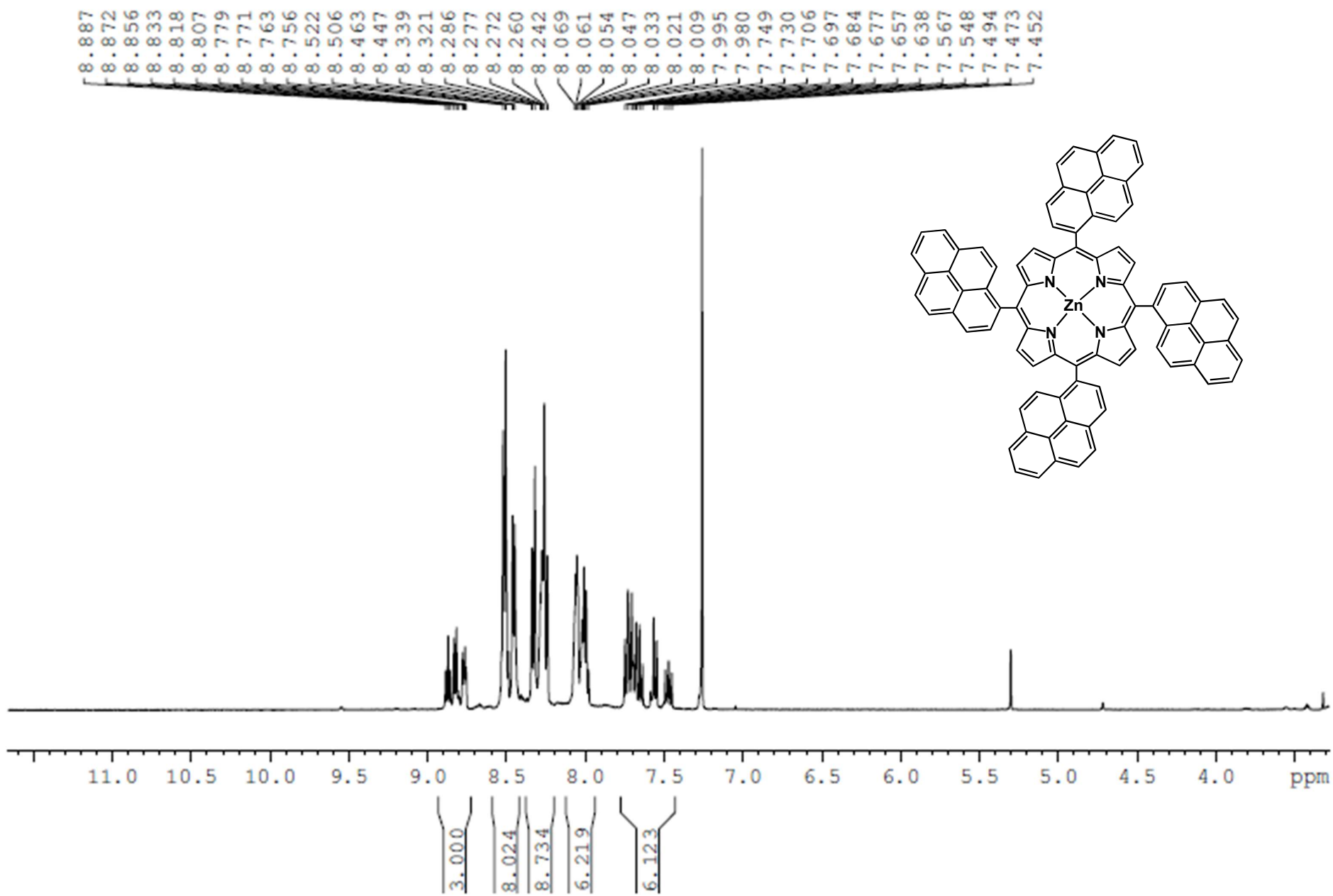






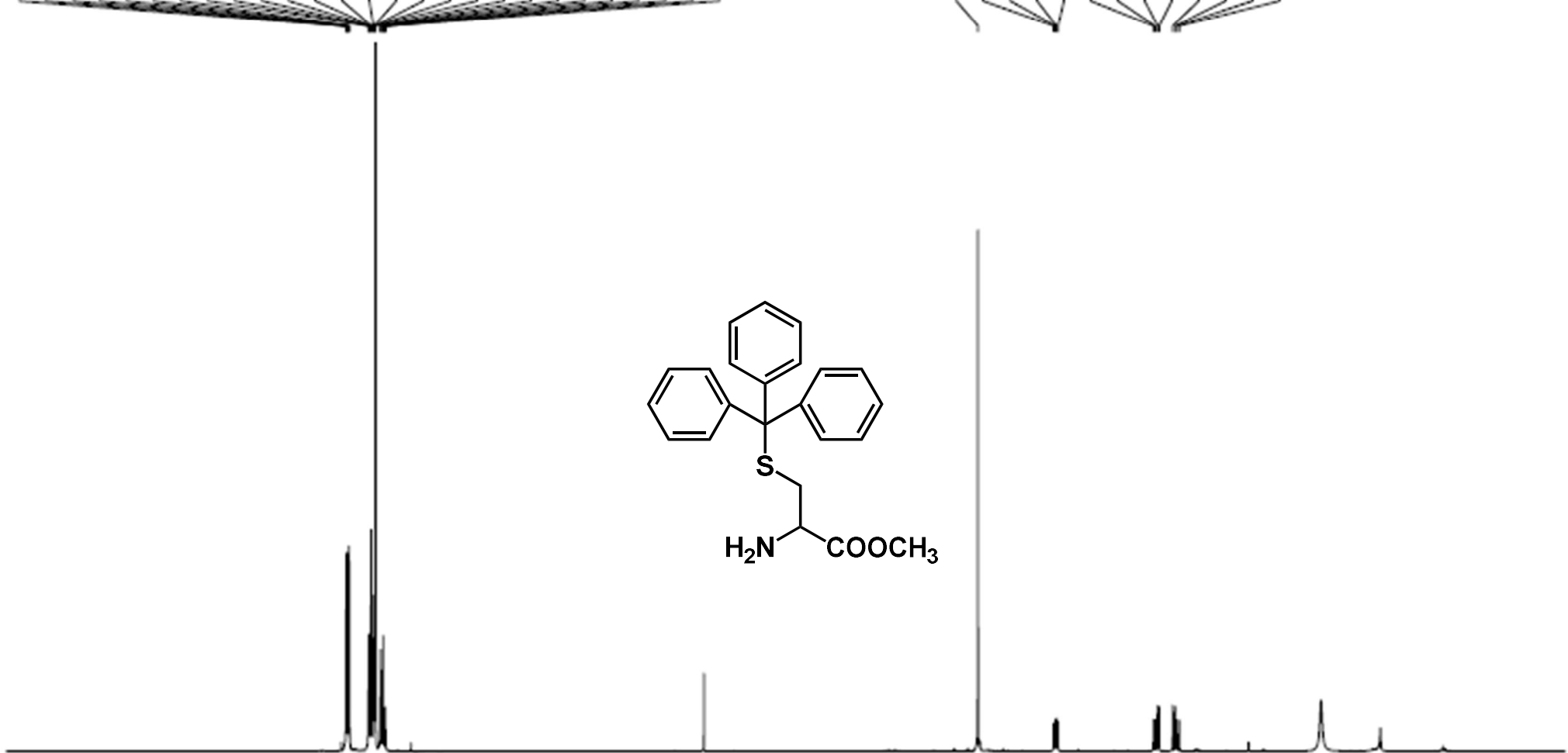
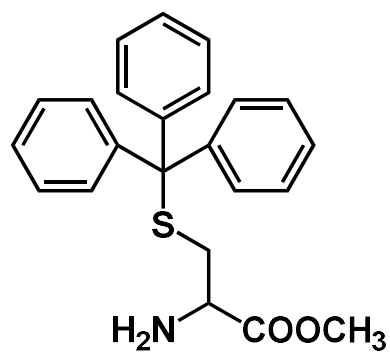


— -1.937



7.438
7.436
7.434
7.430
7.421
7.419
7.417
7.302
7.300
7.297
7.290
7.286
7.283
7.273
7.270
7.265
7.265
7.264
7.233
7.230
7.228
7.219
7.215
7.211
7.203
7.201
7.198

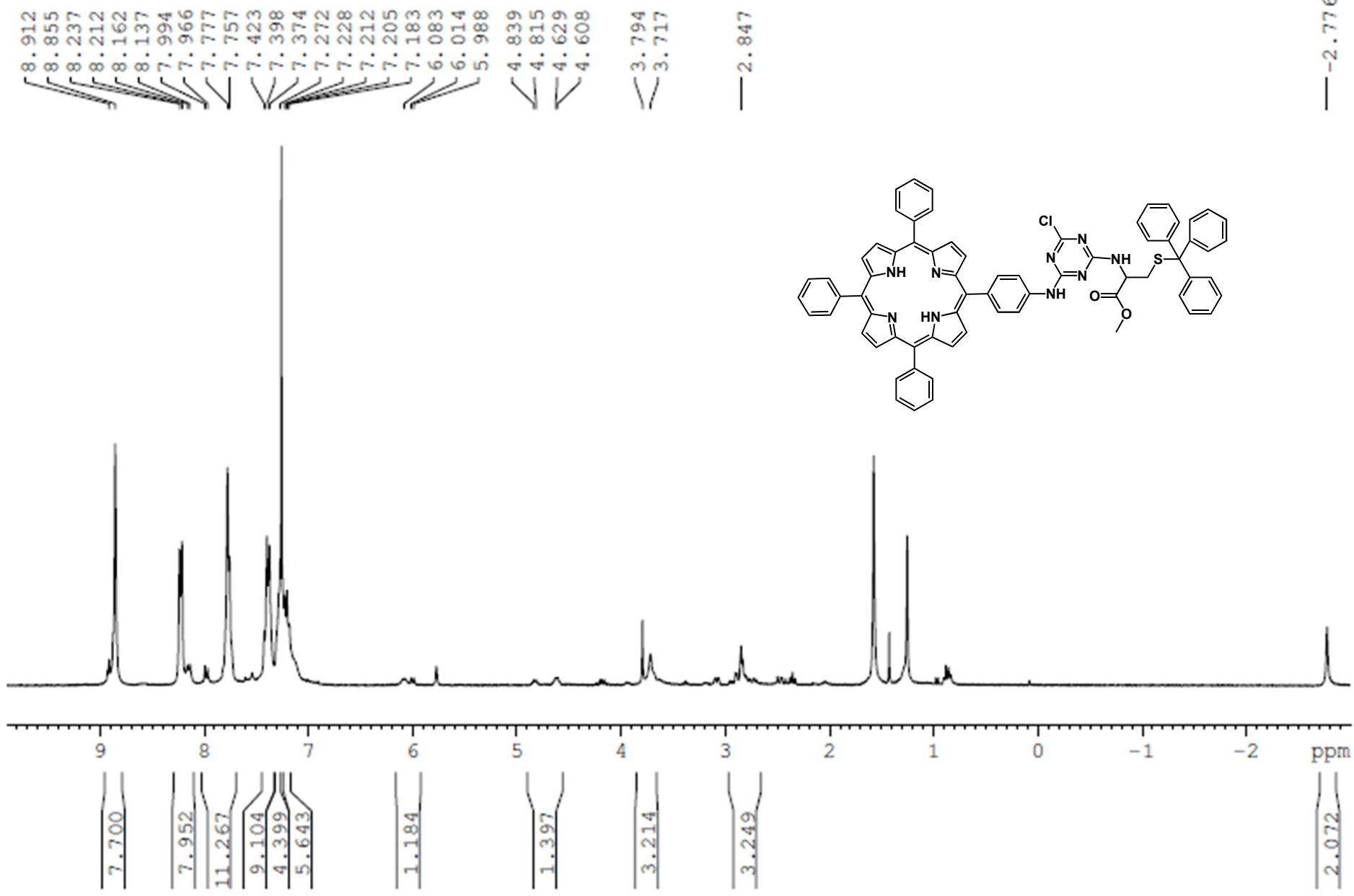
3.658
3.205
3.195
3.189
3.180
2.609
2.600
2.584
2.575
2.494
2.479
2.469
2.454



9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 ppm

5.964
6.212
2.967

3.000
0.971
2.124



— -2.776

