

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΤΙΤΛΟΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**



**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**Τριαδική Οργανική Διάταξη Ανεστραμμένης Δομής, Βελτιωμένης  
Απόδοσης με Ενσωματωμένο ένα Καινοτόμο Μικρό Μόριο  
Βασισμένο σε Γραφένιο και Τρινιτροφλουορενόνη**

**ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΦΟΥΣΤΑΝΑΚΗ**

**Επιβλέπων: Καθ. Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2017**

**UNIVERSITY OF CRETE  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**TITLE OF POSTGRADUATE PROGRAMME  
LABORATORY OF BIOINORGANIC CHEMISTRY**



**Master Thesis**

**Ternary Inverted OSCs of Improved Performance Incorporating  
a Novel Graphene – Based / Trinitrofluorenone Small Molecule**

**Evangelia Foustanaki**

**Supervisor: Prof. Athanasios G. Coutsolelos**

**HERAKLION 2017**

*Στο Φίλιππο.....*

**Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή (αλφαβητικά)**

**Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος**

*Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (Επιβλέπων)*

**Εμμανουήλ Κυμάκης**

*Καθηγητής Τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών Τ.Ε. Τ.Ε.Ι. Κρήτης*

**Κωνσταντίνος Πετρίδης**

*Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Ηλεκτρονικών Τ.Ε. Τ.Ε.Ι. Κρήτης*

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Αθανάσιο Γ. Κουτσολέλο, Καθηγητή του Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης για την υποστήριξη και την εμπιστοσύνη του καθ' όλη τη διάρκεια της μεταπτυχιακής μου διατριβής. Εν συνεχεία θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Εμμανουήλ Κυμάκη, Καθηγητή του Τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών, Τ.Ε.Ι. Κρήτης, που μου έδωσε την ευκαιρία να ενταχθώ στην ομάδα του εργαστηρίου του και να υλοποιήσω τη διατριβή μου. Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στον κ. Κωνσταντίνο Πετρίδη, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Ηλεκτρονικών Τ.Ε. Τ.Ε.Ι. Κρήτης, που δέχτηκε να είναι μέλος της εξεταστικής μου επιτροπής και για την υποστήριξη του.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ οφείλω και στα μέλη του εργαστηρίου, Ομάδα Νανοϋλικών & Οργανικών Ηλεκτρονικών του Κέντρου Τεχνολογίας Υλικών και Φωτονικής, του τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος, (ΤΕΙ) Κρήτης, και συγκεκριμένα τους Δρ. Μηνά Στυλιανάκη, Δρ. Δημήτριο Κωνιό, τον Μύρων Κρασσά, τον Γεώργιο Κακαβελάκη, τον Παύλο Τζουρμπάκη, τον Τιμούρ Μαξούντοβ, τον Κυριάκο Μουράτη, την Άννα – Ευαγγελία Ορφανουδάκη, καθώς και την Ελένη Μαντζοπούλου. Τους ευχαριστώ για την συμπαράστασή τους, για το ευχάριστο κλίμα, για όσα έκαναν για μένα.....

Ευχαριστώ εγκάρδια τη φίλη και συμφοιτήτρια μου Τζίνα Καλαφατάκη για το χρόνο που αφιέρωσε για μένα, τις συμβουλές, την υπομονή και τη συμπαράσταση...

Πρώτα από όλα οφείλω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου Μανώλη, Μαρία και Ραφαηλία που είναι πάντα δίπλα μου σε κάθε μου βήμα, για τα υλικά και πνευματικά αγαθά που μου χάρισαν όλα αυτά τα χρόνια. Το ευχαριστώ μου, θα είναι πάντα πολύ μικρό... μπροστά σε όλα αυτά που έχουν κάνει για μένα, ελπίζω να τους κάνω πάντα υπερήφανους. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Carlo, την κ. Ρούλα και την Κεύη, που έχουν σταθεί δίπλα μου σαν δεύτερη οικογένεια μου. Ευχαριστώ τις φίλες μου Ανθή, Έφη, Ιωάννα, Κατερίνα και Πηνελόπη για το κουράγιο και τη συμπαράσταση που μου έχουν δώσει. Και φυσικά τον Φίλιππο, για την κατανόηση, την υπομονή, την συμπαράσταση και την αγάπη του όλα αυτά τα χρόνια.....

## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

**Επικοινωνία - email:** [Chem\\_1154@yahoo.gr](mailto:Chem_1154@yahoo.gr)

### Προσωπικές Πληροφορίες:

**Ημερομηνία Γέννησης:** 01/06/1989

**Τόπος Γέννησης:** Ηράκλειο Κρήτης

### Εκπαίδευση:

#### **Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας**

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης (M.Sc.)

Τίτλος Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης:

Τριαδική Οργανική Διάταξη Ανεστραμμένης

Δομής, Βελτιωμένης Απόδοσης με Ενσωματωμένο

ένα Καινοτόμο Μικρό Μόριο Βασισμένο σε

Γραφένιο και Τρινιτροφλουορενόνη.

Επιβλέπων Καθηγητής: Αθανάσιος Κουτσολέλος

#### **Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας,**

Βασικό Πτυχίο (B.Sc.)

Βαθμός: 6.75 / 10 - Λίαν Καλώς

Τίτλος Διπλωματικής Εργασίας: Συναρμολόγηση

Συστήματος Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης

(HPLC) Αντίστροφης Φάσης και Βελτιστοποίηση

Αναλυτικών Χαρακτηριστικών της Στήλης

Βαθμός: 7/10

Επιβλέπων Καθηγητής: Νικόλαος Χανιωτάκης

### Γλώσσες:

Αγγλικά: κάτοχος πιστοποιητικού First Certificate in English ( Lower Michigan)

## Γνώσεις

**Ηλ/κού Υπολογιστή:** Βασικές γνώσεις

Μέλος της ερευνητικής ομάδας Νανοϋλικών και Προηγμένων Ηλεκτρονικών του Κέντρου Τεχνολογίας Υλικών και Φωτονικής, Τ.Ε.Ι. Ηρακλείου.

## Επαγγελματική Εμπειρία

Σεπτέμβριο 2013 – Ιούνιος 2014: καθηγήτρια Χημείας στο φροντιστήριο *Μαθηματικό Εργαστήριο*  
Οκτώβριος 2013 – Φεβρουάριος 2014 :  
Αναπληρώτρια καθηγήτρια Χημείας σε δημόσιο ΙΕΚ  
Σεπτέμβριος 2014 – Ιανουάριος 2015 και  
Σεπτέμβριος 2015 – Ιανουάριος 2016: Διδακτικός Συνεργάτης, ΤΕΙ Κρήτης, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών, Εργαστήριο Προηγμένων Υλικών & Μικροηλεκτρονικής  
Σεπτέμβριος 2014 έως Ιούνιο 2017: καθηγήτρια Χημείας στο φροντιστήριο *Ιδιαίτερον*

## CURICULUM VITAE

**Contact Information** - [chem\\_1154@yahoo.gr](mailto:chem_1154@yahoo.gr)  
**email:**

### **Personal Information:**

**Date of birth** 01/06/1989  
**Place of birth** Heraklion, Crete, Greece

### **Education**

**University of Crete, Department of Chemistry**  
Master of Science (M.Sc.)  
Master Thesis: Ternary Inverted OSCs of Improved  
Performance Incorporating a Novel Graphene -  
Based / Trinitrofluorenone Small Molecule  
Supervisor: Prof. Athanasios G. Coutsolelos

**University of Crete, Department of Chemistry**  
Bachelor of Science (B.Sc.)  
Degree: 6,75 / 10  
Diploma Theses: Assembling Reverse High  
Performance Liquid Chromatography (HPLC) and  
Column Analytical Optimization  
Degree: 07/10  
Supervisor: N. Chaniotakis

**Language skills:** English Certificate: First Certificate in English  
(Lower Michigan)

**Computer skills:** Basic knowledge



**Fellowships / Funding Received** Research assistant, Center of Materials Technology & Photonics, Nanomaterials & Organic Electronics Research Group T.E.I. of Crete

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Συντέθηκε ένα καινοτόμο μόριο, δύο διαστάσεων, βασισμένο σε γραφένιο και Τρινιτροφλουορενόνη (GO-TNF). Η ένωση στηρίζεται σε ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ του οξειδίου του γραφενίου (GO) και της 2,5,7 - Τρινιτροφλουορενόνης - 4 - καρβοξυλικό οξύ (TNF-COOH). Το παραγόμενο προϊόν χαρακτηρίστηκε διεξοδικά και αποδείχθηκε ότι τα ενεργειακά του επίπεδα είναι κατάλληλα ώστε να μπορεί να λειτουργήσει ως γέφυρα ανάμεσα σε ένα πολυμερές - δότη και ένα φουλερένιο - δέκτη. Για την απόδειξη του ρόλου του GO-TNF ως υλικό που διευκολύνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τον δότη στον δέκτη, κατασκευάστηκε ανεστραμμένη οργανική φωτοβολταϊκή διάταξη (ΟΦΒ) που αποτελείται από ένα τριαδικό μείγμα διεσπαρμένης ετεροεπαφής στο φωτοενεργό στρώμα. Συγκεκριμένα η ένωση [6,6]-phenyl-C<sub>71</sub>-butyric-acid-methyl-ester (PC<sub>71</sub>BM) χρησιμοποιήθηκε ως υλικό δέκτης ηλεκτρονίων, ενώ ως δότης ηλεκτρονίων το poly({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo [1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl) carbonyl] thieno[3,4-b]thiophenediyl} (PTB7). Η προσθήκη του GO-TNF στο φωτοενεργό στρώμα της ανεστραμμένης διάταξης δημιούργησε αγωγή μονοπάτια μεταφοράς ηλεκτρονίων από τον δότη στον δέκτη, διευκολύνοντας τη μεταφορά φορέων, μειώνοντας την επανασύνδεση οπών και ηλεκτρονίων βελτιώνοντας την απόδοση της διάταξης. Η αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος ( $J_{sc}$ ) και του παράγοντα πλήρωσης (FF) οδήγησε σε βελτιωμένη απόδοση μετατροπής ενέργειας (PCE) της τάξης του 8.71% για τη διάταξη ITO/PFN/ PTB7:GO-TNF:PC<sub>71</sub>BM/MoO<sub>3</sub>/Al, όπου αυξήθηκε κατά 10% συγκριτικά με το δυαδικό μείγμα (PTB7:PC<sub>71</sub>BM) αναφοράς. Η αύξηση οφείλεται στην εξισορρόπηση μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων των υλικών.

**Λέξεις κλειδιά:** γραφένιο, τρινιτροφλουορενόνη, οργανικό φωτοβολταϊκό, ανεστραμμένη διάταξη, τριαδικό μείγμα, διεσπαρμένης ετεροεπαφής

## ABSTRACT

A novel solution-processed graphene-based nanomaterial was synthesized by treating graphene oxide (GO) with 2,5,7-trinitro-9-fluorenone-4-carboxylic acid (TNF) moieties, via simple synthetic procedures. The yielded GO-TNF was thoroughly characterized and it was shown that GO-TNF presents favorable highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy levels to function as a bridge structure between the polymer donor poly({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl}) (PTB7) and the fullerene derivative acceptor [6,6]-phenyl-C<sub>71</sub>-butyric-acid-methylester (PC<sub>71</sub>BM). In this context, GO-TNF was incorporated within the binary photoactive layer, in different ratios (1-3% ratio to the polymer), for the effectual ternary organic solar cells (OSCs) fabrication of the inverted structure ITO/PFN/PTB7:GO-TNF:PC<sub>71</sub>BM/MoO<sub>3</sub>/Al, entirely in inert atmosphere. The addition of 2% GO-TNF led to an overall device performance improvement, achieving a champion power conversion efficiency (PCE) of 8.71%, which was enhanced by ~10%, compared to the reference cell.

**Keywords:** graphene oxide, trinitrofluorenone, ternary organic solar cell, bulk heterojunction

## Περιεχόμενα

Συντομογραφίες.....	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΆΝΘΡΑΚΑ.....	17
1.1    Εισαγωγή.....	17
1.1.1    Θεωρία μοριακών τροχιακών.....	18
1.1.2    Ο υβριδισμός του άνθρακα.....	24
1.2    Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.....	28
1.2.1    Γραφίτης.....	29
1.2.2    Φουλερένια.....	30
1.2.3    Το γραφένιο και τα παράγωγά του.....	31
1.2.4    Οξείδιο Του Γραφενίου.....	33
1.2.    Ανηγμένο Οξείδιο του Γραφενίου.....	36
1.3    Αρωματικοί Δακτύλιοι [45].....	37
1.3.1    Χημεία Βενζολίου.....	39
1.3.2    Αρωματική Νίτρωση.....	39
1.3.3    Επίδραση Υποκαταστατών σε Υποκατεστημένους Αρωματικούς Δακτυλίους [46].....	41
1.4    Χημεία Καρβοξυλικών Οξέων και Αμιδικού Δεσμού [46].....	43
1.4.1    Αντιδράσεις Πυρηνόφιλης Άκυλο Υποκατάστασης.....	44
1.4.2    Μετατροπή καρβοξυλικών οξέων σε χλωρίδια οξέων.....	47
1.5    Βιβλιογραφία.....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ.....	53
2.1    Ηλιακή Ενέργεια.....	53
2.1.1    Το Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο.....	56
2.1.2    Ιστορική Αναδρομή Εξέλιξης Φωτοβολταϊκών Διατάξεων.....	57
2.2    Οργανικά Φωτοβολταϊκά.....	58
2.2.1    Αρχιτεκτονική Οργανικών Φωτοβολταϊκών Συσκευών.....	60
2.2.2    Αρχή Λειτουργίας των OPVs.....	62
2.2.3    Κατηγορίες Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων.....	66
2.2.4    Τριαδικά Μίγματα Στο Ενεργό Στρώμα του BHJ (Ternary blend) [44].....	70
2.3    Οργανικά Υλικά.....	74
2.3.1    Χαρακτηριστικά πολυμερικών δοτών.....	75

2.3.2	Χαρακτηριστικά πολυμερικών δεκτών .....	78
2.4	Φωτοβολταϊκός Χαρακτηρισμός [61] .....	79
2.4.1	Ενεργειακή Απόδοση .....	79
2.4.2	Ανάλυση της Γραφικής Παράστασης Ρεύματος-Τάσης.....	82
2.4.3	Μέγιστη Θεωρητική Ενεργειακή Απόδοση .....	84
2.4.4	Εξωτερική Κβαντική Απόδοση (EQE) [63] .....	85
2.5	Βιβλιογραφία.....	86
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....</b>		<b>88</b>
3.1	Φασματοσκοπία Υπεριώδους – Ορατού (UV – vis) .....	88
3.1.1	Οργανολογία Φασματομετρίας Υπεριώδους – Ορατού .....	90
3.1.2	Αρχές Ποσοτικής Φασματομετρίας.....	91
3.2	Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT- IR, Fourier Transform Infrared) .....	94
3.2.1	Οργανολογία Φασματομετρίας Υπερύθρου .....	95
3.3	Φασματοσκοπία Raman .....	96
3.3.1	Μηχανισμός Σκέδασης Raman και Rayleigh .....	97
3.3.2	Οργανολογία Raman .....	98
3.4	Κυκλική Βολταμμετρία (CV).....	99
3.4.1	Υπολογισμός Ενεργειακών Επιπέδων .....	100
3.5	Περίθλαση Ακτινών X (X- ray Diffraction).....	102
3.5.1	Αρχή Λειτουργίας XRD – Bragg Law .....	102
3.6	Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (PL) .....	103
3.6.1	Οργανολογία Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας .....	104
3.7	Βιβλιογραφία.....	106
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>		<b>107</b>
4.1	Συνθετική πορεία αντίδρασης .....	107
4.1.1	Σύνθεση της 2,5,7 -Trinitrofluorene – 4 –Carboxylic acid (TNF-COOH).....	109
4.1.2	Ανακρυστάλλωση του TNF-COOH.....	111
4.1.3	Σύνθεση του Οξειδίου του Γραφένιου (GO).....	111
4.1.4	Ακυλίωση του TNF-COOH .....	112
4.1.5	Ακυλίωση του GO (GO-COCl).....	112
4.1.6	Σύνθεση TNF – EDA .....	113
4.1.7	Σύνθεση GO – TNF.....	114
4.2	Κατασκευή Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων.....	114
4.2.1	Παρασκευή Διαλυμάτων PFN και μίγματος Πολυμερούς : Φουλερενίου .....	115

4.2.2 Κατασκευή Ανεστραμμένης Φωτοβολταϊκής Διάταξης με το Τριαδικό Μίγμα (PTB7:GO – TNF: PC <sub>71</sub> BM) .....	115
4.3 Όργανα και μετρήσεις .....	116
4.4 Βιβλιογραφία.....	118
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	119
5.1 Χημικός Χαρακτηρισμός την ένωσης GO – TNF.....	119
5.2 Ηλεκτρικές μετρήσεις και Χαρακτηρισμός Ανεστραμμένης Οργανικής Φωτοβολταϊκής Διάταξης με τριαδικό μείγμα.....	126
5.3 Βιβλιογραφία.....	133
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	134

## Συντομογραφίες

AFM (atomic force microscopy): Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης

BHJ (Bulk heterojunction): διεσπαρμένη ετεροεπαφή

CV (cyclic voltammetry): κυκλική βολταμετρία

DMF (Dimethylformamide): Διμεθυλοφορμαμίδιο

EDA: αιθυλενοδιαμίνη

EL (Electroluminescence): Ηλεκτροφωταύγεια

ETL (Electron Transporting Layer): Στοιβάδα Μεταφοράς Ηλεκτρονίων

Et<sub>3</sub>N (triethylamine): τριαιθυλαμίνη

FT –IR (Fourier Transform Infrared): Φασματοσκοπία Υπερύθρου

FF (fill factor): παράγοντας πλήρωσης

GO-TNF: ένωση οξειδίου γραφενίου - Τρινιτροφλουορενόνης

GO – COCl: Ακυλιωμένο οξύδιο γραφενίου

HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital): Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό

HTL (Hole Transporting Layer): Στοιβάδα Μεταφοράς Οπών

I-V (Intensity-Voltage): Καμπύλη της Έντασης έναντι της Τάσης του ρεύματος.

ITO (Indium-Tin Oxide): Οξύδιο Ινδίου-Κασσιτέρου

LBG (Low Band Gap): Χαμηλό Ενεργειακό Χάσμα

LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital): το Χαμηλότερο Μη Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό

Mw (Weight Molecular Weight): Μοριακό Βάρος κατά βάρος

OPV (Organic Photovoltaic): Οργανικά Φωτοβολταϊκά

P3HT [poly(3-hexylthiophene)]: πολυ(3-εξυλοθειοφαίνιο)

PCE (power conversion efficiency): απόδοση μετατροπής ενέργειας

PC<sub>71</sub>BM [6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester: [6,6]-φαινυλο C71 βουτυρικός μεθυλεστέρας

PEDOT {poly[3,4-(ethylenedioxy)thiophene]}: πολυ[3,4-(αιθυλενοδιοξυ)θειο-φαίνιο]

PL (Photoluminescence): Φωτοφωταύγεια

PPP [poly(p-phenylene)]: πολυ(p-φαινυλένιο)

PPV [poly(p-phenylenevinylene)]: πολυ(p-φαινυλενοβινυλένιο)

PTB7 (poly ({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl} {3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl) carbonyl]thieno [3,4-b]thiophenediyl} )

PV (Photovoltaic): φωτοβολταϊκό

THF (Tetrahydrofuran): Τετραϋδροφουράνιο

TNF – EDA: η ένωση της Τρινιτροφλουορενόνης με την αιθυλενοδιαμίνη

UV-vis (Ultra-Violet visible): Υπεριώδες ορατό

V<sub>oc</sub> (open circuit voltage) τάση ανοιχτού κυκλώματος

λ<sub>a, max</sub> (absorption maximum): μέγιστο απορρόφησης

λ<sub>f, max</sub>, λ<sub>PL, max</sub> (PL maximum): μέγιστο PL εκπομπής

XRD περίθλαση ακτινών - X



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΆΝΘΡΑΚΑ

## 1.1 Εισαγωγή

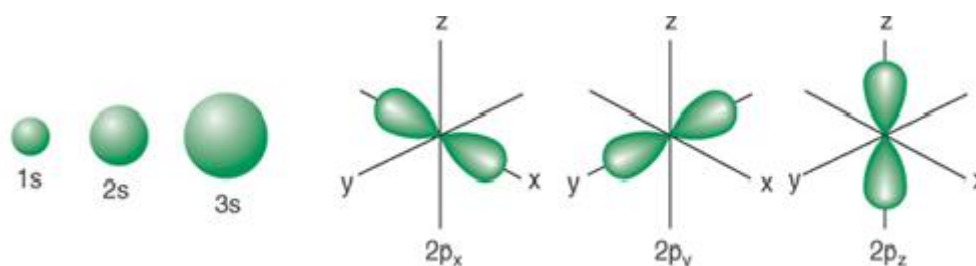
Ο άνθρακας είναι αμέταλλο χημικό στοιχείο και συμβολίζεται με C. Έχει ατομικό αριθμό 6 και βρίσκεται στη δεύτερη περίοδο και στη 14<sup>η</sup> ομάδα του Περιοδικού Πίνακα. Είναι τετρασθενές στοιχείο, δηλαδή διαθέτει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, για τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών. Λόγω της ικανότητας του κάθε ατόμου άνθρακα να σχηματίζει μέχρι και τέσσερις ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς, με άλλα άτομα άνθρακα ή με άλλα χημικά στοιχεία, ο άνθρακας μπορεί να δημιουργήσει μια τεράστια ποικιλία οργανικών ενώσεων και έτσι το καθιστούν τη βάση κάθε γνωστής μορφής ζωής. Υπάρχουν τρία φυσικά ισότοπα του άνθρακα, από τα οποία ο <sup>12</sup>C και ο <sup>13</sup>C είναι σταθερά, ενώ ο <sup>14</sup>C είναι ραδιενεργός, με ημιζωή περίπου 5.730 έτη, ενώ αποτελεί ένα από τα λίγα χημικά στοιχεία που είναι γνωστά από την αρχαιότητα.

Για πολύ καιρό θεωρήθηκε πως η καθαρή δομή του άνθρακα περιορίζεται σε δυο κρυσταλλικές τροποποιήσεις του διαμαντιού και του γραφίτη, το οποίο στη συνέχεια απορρίφθηκε.[1] Οι φυσικές ιδιότητες του άνθρακα ποικίλλουν ευρέως ανάλογα με τη μορφή του. Για παράδειγμα ο γραφίτης είναι αδιαφανής και με μαύρο χρώμα, ενώ το διαμάντι είναι άκρως διαφανές. Ο γραφίτης είναι αρκετά μαλακός ενώ το διαμάντι είναι το πιο σκληρό φυσικό υλικό που είναι γνωστό. Ο γραφίτης έχει πολύ υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα ενώ το διαμάντι έχει χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Υπό κανονικές συνθήκες, το διαμάντι, οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο έχουν τις υψηλότερες θερμικές αγωγιμότητες από όλα τα γνωστά υλικά.

Ο άνθρακας είναι το δέκατο πέμπτο (κατά μάζα) σε αφθονία στοιχείο στον μανδύα της γης και το τέταρτο σε ολόκληρο το σύμπαν, ενώ συμμετέχει σε όλες τις γνωστές μορφές ζωής.[2]

### 1.1.1 Θεωρία μοριακών τροχιακών

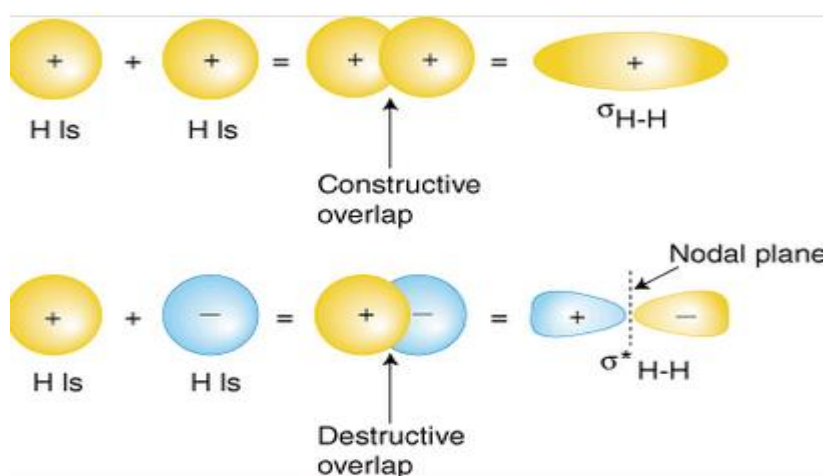
Η περιγραφή της κίνησης των ηλεκτρονίων στα άτομα περιγράφεται μαθηματικά από την εξίσωση Schrödinger, όπου προσδιορίζει την πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου σε ορισμένο χώρο.[3] Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger, οδηγεί σε κυματοσυναρτήσεις  $\Psi$ , όπου περιγράφουν την κατάσταση του ηλεκτρονίου με ορισμένη ενέργεια ( $E_n$ ) και ονομάζονται ατομικά τροχιακά (ΑΟ). Τα ατομικά τροχιακά αποτελούν συναρτήσεις θέσης του ηλεκτρονίου στο άτομο. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να θεωρηθούν ως ένα νέφος με διαφορετική πυκνότητα το οποίο καθορίζεται από τη κυματοσυνάρτηση. Υπάρχουν τέσσερα διαφορετικά τροχιακά που συμβολίζονται με γράμματα  $s$ ,  $p$ ,  $d$  και  $f$  στα οποία κατανομονται τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια σύμφωνα με τους καθορισμένους κανόνες. Το τροχιακό  $s$  έχει σφαιρική συμμετρία, που σημαίνει ότι η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε μια ορισμένη απόσταση από τον πυρήνα είναι ανεξάρτητη από την κατεύθυνση. Στα τροχιακά  $p$ ,  $d$  και  $f$ , η κατάσταση είναι πιο πολύπλοκη καθώς μπορούν να συμπληρωθούν με 6, 10 και 14 ηλεκτρόνια αντίστοιχα, λαμβάνοντας υπόψιν και το σπιν. Το τροχιακό  $p$  έχει σχήμα διπλού λοβού και σε αντίθεση με το τροχιακό  $s$ , υπάρχει μηδενική πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου στον πυρήνα. Ως εκ τούτου τα  $p$  τροχιακά με τον πυρήνα στο κέντρο, βρίσκονται σε τρεις κάθετους καρτεσιανούς άξονες  $p_x$ ,  $p_z$  και  $p_y$ , τονίζοντας τον κατευθυντικό τους χαρακτήρα. (Εικόνα 1.1)



Εικόνα 1.1. Αναπαράσταση ατομικών τροχιακών  $s$  και  $p$ . [4]

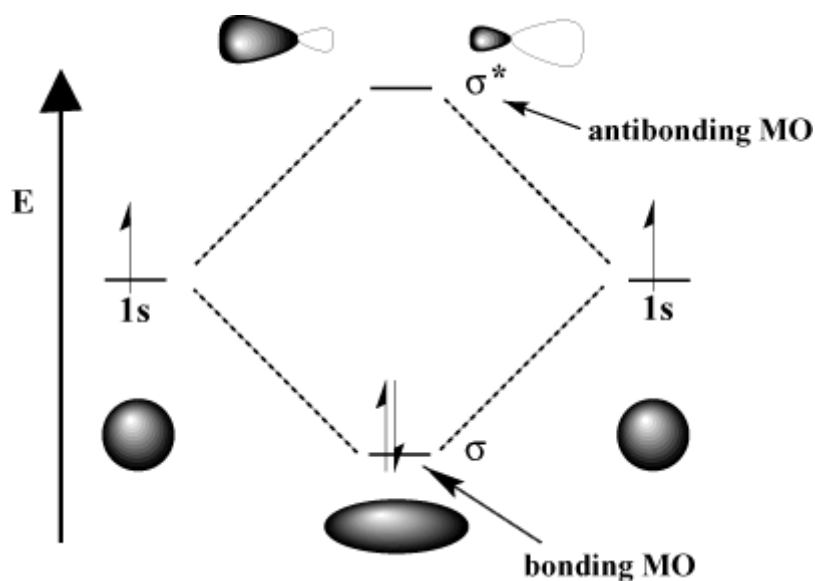
Εάν η εξίσωση Schrödinger τροποποιηθεί καταλλήλως ώστε να μπορεί να εφαρμοστεί στα μόρια τότε ανάλογα προς τα ατομικά τροχιακά λαμβάνονται τα μοριακά τροχιακά MO (Molecular Orbitals), τα οποία είναι ενεργειακές καταστάσεις. Σε ένα μόριο συνεισφέρουν τα MO είναι ο χώρος παραμονής των ηλεκτρονίων τους. Το MO περιβάλλει και τους δυο πυρήνες που συμμετέχουν σε ένα δεσμό.[5]

Το μοριακό τροχιακό προκύπτει από την αλληλοεπικάλυψη και τη συγχώνευση δυο ατομικών τροχιακών, όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.2, όπου παριστάνεται η αλληλοεπικάλυψη και συγχώνευση δυο s ατομικών τροχιακών δυο ατόμων υδρογόνου.



**Εικόνα 1.2.** Σχηματισμός  $\sigma$  και  $\sigma^*$ - MO από s –AO, στην περίπτωση του μορίου του υδρογόνου [6]

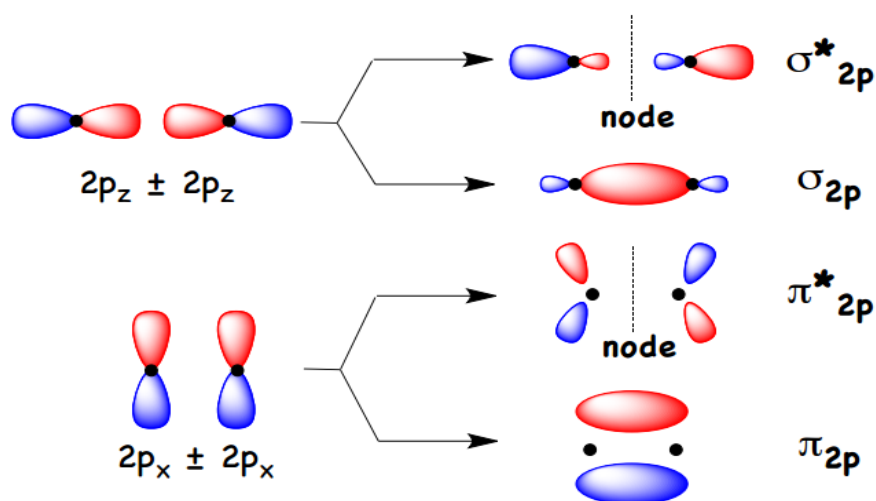
Ο όρος αλληλοεπικάλυψη τροχιακών αναφέρεται στην κατάσταση εκείνη, κατά την οποία το τροχιακό του ενός ατόμου εισχωρεί στο τροχιακό του άλλου ατόμου, που σημαίνει ότι μεταξύ δυο ατόμων υπάρχει χώρος, στον οποίο μπορεί να βρεθεί ηλεκτρόνιο είτε του ενός είτε του άλλου ατόμου. Κβαντομηχανικοί υπολογισμοί δείχνουν ότι από τη συγχώνευση δυο ατομικών τροχιακών προκύπτουν δυο MO, τα οποία διακρίνονται από την ενέργεια και τη γεωμετρία τους. Το ένα είναι χαμηλότερης ενέργειας από ότι από την ενέργεια των AO από τα οποία προέκυψαν και η ηλεκτρονική πυκνότητα περιβάλλει και τους δυο πυρήνες με μορφή περιστρεφόμενης ελλείψεως και χαρακτηρίζεται ως  $\sigma$ - δεσμικό MO. Το δεύτερο είναι υψηλότερης ενέργειας και η ηλεκτρονική πυκνότητα δεν περιβάλλει τους δυο πυρήνες αλλά μηδενίζεται μεταξύ αυτών και χαρακτηρίζεται ως  $\sigma^*$ - αντιδεσμικό, εικόνα 1.3.



Εικόνα 1.3. Ποιοτικό και ποσοτικό διάγραμμα σχηματισμού  $\sigma$ - και  $\sigma^*$ - MO στο μόριο του υδρογόνου.[6]

Στα μοριακά τροχιακά, που προκύπτουν από την αλληλοεπικάλυψη δυο s ατομικών τροχιακών, η συνάρτηση  $\Psi$  δεν αλλάζει πρόσημο κατά τη μετάβαση από ένα σημείο στο συμμετρικό του ως προς το κέντρο συμμετρίας του μοριακού τροχιακού, γι' αυτό και χαρακτηρίζεται ως g (gerade) συνάρτηση.

Η αλληλοεπικάλυψη δυο p ατομικών τροχιακών μπορεί να γίνει είτε κατά άξονες, οπότε προκύπτει  $\sigma$ - MO, είτε παράλληλα προς τους άξονες οπότε προκύπτει το  $\pi$  - MO, εικόνα 1.4.

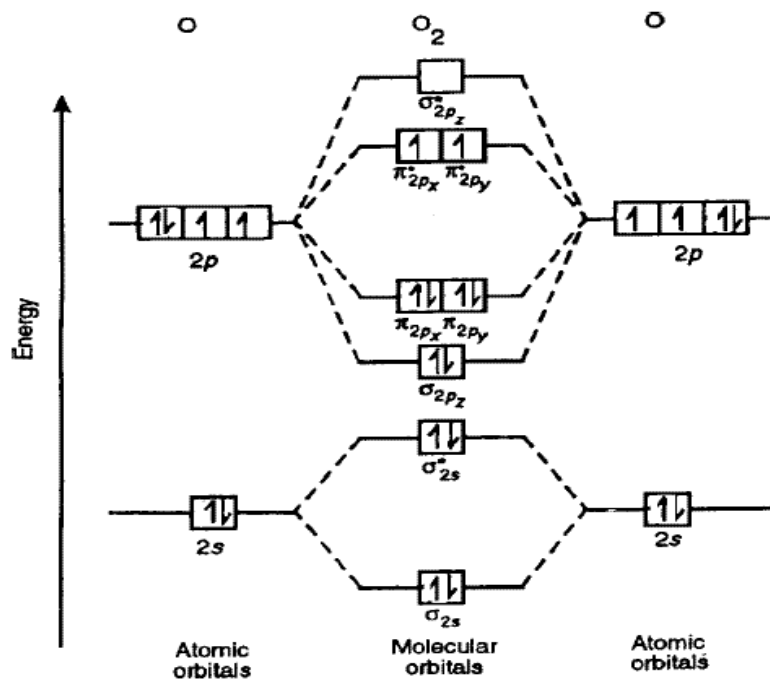


**Εικόνα 1.4.** Συνδυασμός δυο  $p$  ΑΟ (a) κατά τους άξονες τους προς σχηματισμό  $\sigma$  ΜΟ και  $\sigma^*$  ΜΟ και (b) παράλληλα προς τους άξονες τους προς σχηματισμό  $\pi$  ΜΟ και  $\pi^*$  ΜΟ. [7]

Στην περίπτωση του  $\pi$  MO η συνάρτηση  $\Psi$  αλλάζει πρόσημο κατά τη μετάβαση από ένα σημείο στο συμμετρικό του, ως προς το κέντρο συμμετρίας του μοριακού τροχιακού, γι' αυτό και η συνάρτηση χαρακτηρίζεται ως  $u$  (ungerade) συνάρτηση. Επομένως οι συναρτήσεις  $\sigma$  και  $\pi^*$  MO είναι  $g$  συναρτήσεις, ενώ των  $\sigma^*$  και  $\pi$  MO είναι  $u$  συναρτήσεις.

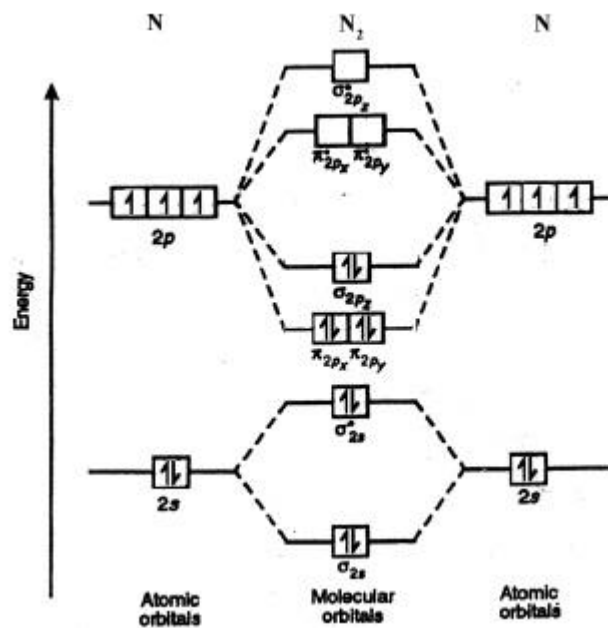
Εάν τα  $p$  AO δυο ατόμων πλησιάσουν κατά τους άξονες  $p_x$  θα γίνει αλληλοεπικάλυψη των  $p_x$  AO, ώστε να σχηματισθεί ένα  $\sigma$  δεσμικό και ένα  $\sigma^*$  αντιδεσμικό MO. Παράλληλα όμως τα  $p_y$  και  $p_z$  AO με πλάγια αλληλοεπικάλυψη θα δώσουν ανά ένα  $\pi$  δεσμικό και  $\pi^*$  αντιδεσμικό MO. Η ενέργεια των  $\pi$  και  $\pi^*$  MO βρίσκεται μεταξύ της ενέργειας των  $\sigma$  και  $\sigma^*$  που προέκυψαν από τα  $p_x$  AO. Εάν τα αλληλοεπικαλυπτόμενα  $p$  AO είναι της στιβάδας  $L$  ( $n=2$ ), τότε τα MO που προκύπτουν είναι τα  $3\sigma_g$ ,  $1\pi_u$ ,  $1\pi_g^*$  και  $3\sigma_u^*$ , διότι είναι τα τρίτα  $\sigma$  MO (τα πρώτα προέρχονται από την αλληλοεπικάλυψη  $1s$  AO και τα δεύτερα από τα  $2s$ ) και τα πρώτα  $\pi$  MO.

Η θεωρία μοριακών τροχιακών δίνει διάφορα ενεργειακά διαγράμματα. Έτσι για τα μόρια του τύπου  $A_2$  των στοιχείων της δεύτερης και τρίτης περιόδου του περιοδικού συστήματος επικρατέστερο διάγραμμα είναι η εικόνα 1.5.



Εικόνα 1.5. Ενεργειακό διάγραμμα για τα μόρια τύπου A<sub>2</sub>, των στοιχείων δεύτερης και τρίτης περιόδου του περιοδικού συστήματος [8]

Ενώ για το μόριο του N<sub>2</sub> και για τις ενώσεις του τύπου AB τα ενεργειακά διαγράμματα φαίνονται στην εικόνα 1.6.



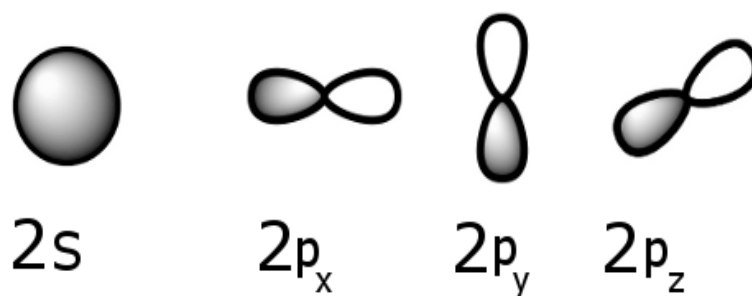
Εικόνα 1.6. Ενεργειακό διάγραμμα για το μόριο N<sub>2</sub> [9]

Τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα μοριακά τροχιακά χαμηλότερης ενέργειας σύμφωνα με τον κανόνα του Hund και την απαγορευτική αρχή του Pauli. Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα επικαλούμαστε ως HOMO, το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό και LUMO το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό.

### 1.1.2 Ο υβριδισμός του άνθρακα

Στη χημεία, ο υβριδισμός είναι ο γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών, προς τη δημιουργία νέων ισότιμων ατομικών τροχιακών (υβριδικών τροχιακών). Τα υβριδικά τροχιακά είναι αριθμητικά ίσα με τα συνδυαζόμενα ατομικά τροχιακά, διαφέρουν όμως απ' αυτά ως προς την ενέργεια, τη μορφή και τον προσανατολισμό. Τα ηλεκτρόνια που υπήρχαν στα αρχικά ατομικά τροχιακά κατανέμονται στα ισάριθμα υβριδικά τροχιακά που αντικατέστησαν. Τα υβριδικά τροχιακά είναι πολύ χρήσιμα στην κατανόηση της γεωμετρίας των μορίων όσο και των ιδιοτήτων των δεσμών.

Τα τροχιακά είναι μια μοντελοποιημένη μορφή της συμπεριφοράς των ηλεκτρονίων του μορίου. Η εξίσωση του Schrödinger διατυπώθηκε για να περιγράψει τη συμπεριφορά του ηλεκτρονίου του ατόμου του υδρογόνου, όπου η εξίσωση έχει και ακριβής λύση. Για πιο βαριά άτομα όπως ο άνθρακας, το άζωτο ή το οξυγόνο τα ατομικά τροχιακά που παίζουν κύριο ρόλο στους δεσμούς των ατόμων αυτών είναι τα  $2s$  και  $2p$ , εικόνα 1.7.



**Εικόνα 1.7.** Απεικόνιση τροχιακών s και p της στιβάδας σθένους [10]



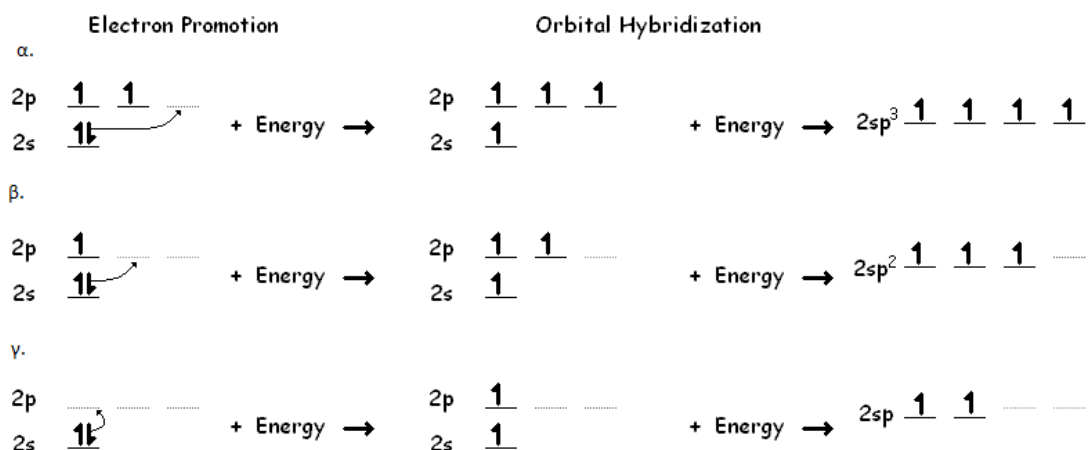
Όμως η θεωρία υστερεί για να δώσει εξηγήσεις σε βασικά θέματα :

1. Γιατί το μεθάνιο έχει τετραεδρική δομή με γωνίες δεσμών  $109.5^\circ$  και αποτελείται από τέσσερις ισοδύναμους και ταυτόσημους σε δραστηριότητα δεσμούς.
2. Γιατί το αιθέριο είναι επίπεδο μόριο με γωνίες δεσμών  $120^\circ$  και περιέχει ένα π-δεσμό.
3. Γιατί το ακετυλένιο είναι γραμμικό μόριο με γωνίες δεσμών  $180^\circ$  και περιέχει δυο π-δεσμούς.

Η ηλεκτρονιακή δομή του άνθρακα στη θεμελιώδη κατάσταση ( $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1$ ) δεν μπορεί να εξηγήσει καμία από αυτές τις τρεις παρατηρήσεις. Ο άνθρακας έχει δυο ασύζευκτα ηλεκτρόνια, το καθένα σε  $2p$  τροχιακά. Επομένως, έπρεπε να δημιουργήσει δυο δεσμούς με δύο άλλα άτομα δηλαδή να είναι δισθενής. [11] Τέτοια συμπεριφορά όμως θα είχε απόκλιση από τον κανόνα της οκτάδας κατά τη δημιουργία δεσμών. Ο Αμερικανός χημικός Linus Pauling το 1931, έδωσε απαντήσεις σε αυτά τα ερωτήματα, αναπτύσσοντας τη θεωρία υβριδικών τροχιακών, όπου εξήγησε τη δομή απλών μορίων όπως το μεθάνιο ( $CH_4$ ) κάνοντας χρήση των ατομικών τροχιακών. Αρχικά έδειξε ότι σε ένα άτομο άνθρακα σχηματίζονται τέσσερις δεσμοί από τους οποίους ο ένας από  $s$  ατομικό τροχιακό και οι άλλοι τρεις από τα  $p$  ατομικά τροχιακά και από αυτό συμπέρανε ότι σχηματίζονται τρεις ισοδύναμοι δεσμοί σε ίσες μεταξύ τους γωνίες, από τα  $p$  τροχιακά και ένας τέταρτος δεσμός, πιο αδύναμος σε μια αυθαίρετη κατεύθυνση από το  $s$  ατομικό τροχιακό. Ωστόσο, κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει με το μεθάνιο ( $CH_4$ ), όπου οι τέσσερις δεσμοί άνθρακα – υδρογόνου ( $C - H$ ) είναι ισοδύναμοι και διαταγμένοι σε τετραεδρική γεωμετρία με γωνία δεσμού  $H - C - H$  στις  $109.5^\circ$ . Αυτό μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: Η βασική δομή του άνθρακα ( $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1$ ). Για τη δημιουργία τεσσάρων ομοιοπολικών δεσμών, χρειαζόμαστε τέσσερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Αυτό επιτυγχάνεται, όταν ένα ηλεκτρόνιο από το  $2s$  τροχιακό του ατόμου άνθρακα ( $- C -$ ) προωθηθεί (διεγερθεί) στο κενό τροχιακό  $2p$ . [12] Η ηλεκτρονιακή δόμηση του ατόμου του άνθρακα σε διεγερμένη κατάσταση είναι :  $1s^2, 2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$  και τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια μπορούν να συζευχθούν με τα ηλεκτρόνια  $1s$  των τεσσάρων υδρογόνων που περιβάλλουν το άτομο του άνθρακα. Η ενέργεια αυτή που θα απαιτούσε μια τέτοια προώθηση του ατόμου του  $C$ , θα μπορούσε να υπερκαλυφθεί από τη δημιουργία των δυο επιπλέον ομοιοπολικών δεσμών άνθρακα – υδρογόνου ( $C-H$ ). Ο ένας από αυτούς θα σχηματιζόταν από την

επικάλυψη του τροχιακού 2s του άνθρακα με το τροχιακό 1s ενός ατόμου υδρογόνου. Καθένας από τους άλλους τρεις δεσμούς θα σχηματιζόταν από ένα τροχιακό 2p του άνθρακα και το τροχιακό 1s του ατόμου του υδρογόνου. Η διέγερση από μόνη της δεν είναι σε θέση να εξηγήσει τόσο την τετραεδρικότητα του μεθανίου όσο και το γεγονός ότι οι τέσσερις δεσμοί που σχηματίζει ο άνθρακας είναι ισότιμοι. Ο δεσμός που χρησιμοποιεί το 2s ηλεκτρόνιο αναμένεται να είναι διαφορετικός από αυτούς που εμπλέκουν 2p ηλεκτρονίων. Αυτή η διαφορετικότητα των δεσμών θα έπρεπε να προβάλλεται στη γεωμετρία του μορίου. Αφού, το μεθάνιο δημιουργεί τέσσερις ισοδύναμους δεσμούς C - H, συνεπάγεται ότι μόνο τα s και p ατομικά τροχιακά του άνθρακα υβριδοποιούνται για την επίτευξη των παραπάνω ιδιοτήτων.

Για τον λόγο αυτό, η θεωρία δεσμού σθένους υποθέτει ότι τα τέσσερα τροχιακά σθένους του άνθρακα συνδυάζονται κατά τη διαδικασία σχηματισμού των δεσμών και δίνουν τέσσερα νέα, αλλά ισοδύναμα, **υβριδικά τροχιακά**. Στην περίπτωση του μεθανίου, δημιουργήθηκαν τέσσερα υβριδικά τροχιακά από ένα s και τρία p ατομικά τροχιακά και γι' αυτό ορίστηκαν ως  $sp^3$  υβριδικά τροχιακά, για να δείξουν αυτόν τον συνδυασμό καθώς και την κατεύθυνση κατά μήκος του δεσμού άνθρακα – υδρογόνου C-H, εικόνα 1.8.



**Εικόνα 1.8.** Υβριδικά τροχιακά του άνθρακα . (α) Δημιουργία  $sp^3$  τροχιακών (β) Δημιουργία  $sp^2$  υβριδικών τροχιακών (γ) Δημιουργία  $sp$  υβριδικών τροχιακών.[13]

Αυτή η ορολογία  $sp^x$ , περιγράφει τη συνεισφορά του κάθε ατομικού τροχιακού στον δεσμό, έτσι για παράδειγμα στο μεθάνιο το υβριδικό τροχιακό  $sp^3$  του άνθρακα που συμμετέχει σε κάθε δεσμό άνθρακα – υδρογόνου (C-H), αποτελείται κατά 25% από  $s$  ατομικό τροχιακό και κατά 75% από  $p$  ατομικό τροχιακό, γι' αυτό τον λόγο θα έχει ιδιότητες που προσεγγίζουν περισσότερο τον  $p$  χαρακτήρα.

Άλλα υλικά βασισμένα στον άνθρακα μπορούν να εξηγηθούν με παρόμοιο τρόπο όπως το μεθάνιο. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι το αιθένιο (ή αιθυλένιο) ( $C_2H_4$ ), το οποίο έχει ένα διπλό δεσμό μεταξύ ατόμων άνθρακα και ανήκει στα αλκένια. Γι' αυτό το μόριο, ο άνθρακας έχει  $sp^2$  υβριδισμό, λόγω της παρουσίας  $\pi$ -δεσμού μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Ο κάθε άνθρακας σχηματίζει τρεις  $\sigma$ -δεσμούς, δυο με τα δυο υδρογόνα και έναν δεσμό με το άλλο άτομο άνθρακα. Στον  $sp^2$  υβριδισμό τα  $2s$  ατομικά τροχιακά συνδυάζονται με δυο από τα τρία  $2p$  τροχιακά σχηματίζοντας ένα σύνολο από τρία  $sp^2$  υβριδικά τροχιακά και ένα  $p$  τροχιακό να παραμένει. Στο αιθένιο τα δύο άτομα άνθρακα σχηματίζουν ένα  $\sigma$ -δεσμό, από την επικάλυψη των δύο  $sp^2$  τροχιακών, επίσης κάθε άτομο άνθρακα σχηματίζει δυο ομοιοπολικούς δεσμούς με τα υδρογόνα με την επικάλυψη  $s-sp^2$  τροχιακών και σχηματίζουν γωνίες H-C-H και H-C-C στις  $120^\circ$ . Όλοι οι δεσμοί C-H που σχηματίζονται είναι ισοδύναμοι μεταξύ τους. Ο  $\pi$ -δεσμός μεταξύ των δύο ατόμων άνθρακα βρίσκεται κάθετα στο επίπεδο που σχηματίζει το μόριο, αφού η πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους είναι εκατέρωθεν του πυρήνα, ο σχηματισμός του οφείλεται αποκλειστικά στην πλευρική επικάλυψη  $2p-2p$  τροχιακών. Το άθροισμα του C-C  $\sigma$ -δεσμού και του C-C  $\pi$ -δεσμού αποτελεί τον διπλό δεσμό.

Οι χημικοί δεσμοί σε υλικά όπως τα αλκίνια με τριπλούς δεσμούς, εξηγούνται με  $sp$  υβριδισμό. Στο αιθίνιο (ή ακετυλένιο  $C_2H_2$ ), το  $2s$  τροχιακό αναμειγνύεται μόνο με το ένα από τα τρία  $2p$  τροχιακά και από αυτόν τον συνδυασμό προκύπτουν δυο  $sp$  υβριδικά τροχιακά ενώ παραμένουν και δυο μη-τροποποιημένα  $p$  τροχιακά. Οι χημικοί δεσμοί στο μόριο του ακετυλενίου μεταξύ των δυο ατόμων άνθρακα, προκύπτουν από επικάλυψη  $sp-sp$  σχηματίζοντας έναν  $\sigma$ -δεσμό και δυο  $\pi$ -δεσμούς που προέρχονται από την  $p-p$  αλληλοεπικάλυψη. Επιπροσθέτως, σε κάθε άτομο άνθρακα, σχηματίζεται και ένας  $\sigma$ -δεσμός μεταξύ C-H.

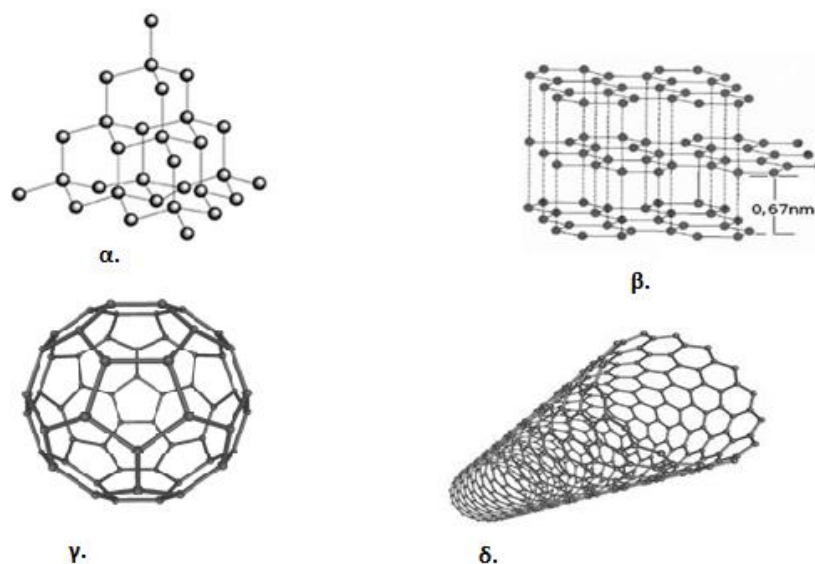
Τέλος, τα  $sp$  τροχιακά είναι ογκωδέστερα και βραχύτερα σε σχέση με τα  $sp^2$  και  $sp^3$  γιατί περιέχουν αυξημένο χαρακτήρα  $s$  και ελαττωμένο  $p$ , ενώ ενεργειακά έχουν χαμηλότερη ενέργεια από τα  $sp^2$  τροχιακά και πάλι λόγω μεγαλύτερης συνεισφοράς σε  $s$  χαρακτήρα.

## 1.2 Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

Όταν τα άτομα ενός στοιχείου συνδυάζονται με ποικίλους τρόπους και εμφανίζονται σε διαφορετική φυσική κατάσταση τότε το στοιχείο αυτό χαρακτηρίζεται ως αλλοτροπικό. Οι Αλλοτροπικές μορφές γενικά διαφέρουν σε φυσικές ιδιότητες, όπως το χρώμα και τη σκληρότητα, μπορεί επίσης να διαφέρουν σε μοριακή δομή ή χημική δραστηριότητα αλλά είναι συνήθως όμοιες στις περισσότερες χημικές ιδιότητες.[14] Με την ανακάλυψη των φουλερενίων το 1985 [15,16] έγινε σαφές πως ο καθαρός άνθρακα μπορεί να υπάρξει και σε άλλες δομές. Ο καθαρός άνθρακας λοιπόν, υπάρχει σε 4 διαφορετικές κρυσταλλικές δομές : *διαμάντι, γραφίτης, φουλερένιο και νανοσωλήνες άνθρακα*. Άλλες μορφές του άνθρακα περιλαμβάνουν, τον άμορφο άνθρακα, κάρβουνο, καπνιά και υαλώδη άνθρακα (μικροκρυσταλλική μορφή του γραφίτη).

### 1.2.1 Γραφίτης

Ο γραφίτης είναι η πιο σταθερή αλλοτροπική μορφή, του καθαρού άνθρακα.[1] Βρίσκεται στη φύση ως πολυκρυσταλλικό, σε μικρούς κόκκους μερικών μικρομέτρων. Οι μονοκρυσταλλοί έχουν αγωγιμότητα λόγω της δομής. Αν και είναι η καθαρότερη μορφή του άνθρακα δεν αποτελεί εκμεταλλεύσιμη πηγή ενέργειας. Η πρώτη περιγραφή της εξαγωνικής πολυεπίπεδης κρυσταλλικής δομής του γραφενίου δόθηκε από τον A.W. Hull το 1917 [17] στηριζόμενος στην περίθλαση ακτινών X. Λίγα χρόνια αργότερα ο Bernall [18] θα προσδιόριζε τις επιμέρους επίπεδες στρώσεις και έτσι συμπληρώθηκε η εικόνα που έχουμε μέχρι σήμερα. Ο γραφίτης αποτελείται από παράλληλα φύλλα γραφενίου με απόσταση 3.34 Å και είναι τρισδιάστατο. Κάθε στρώμα γραφίτη, αποτελείται από άτομα άνθρακα διασυνδεδεμένα μεταξύ τους με  $sp^2$  υβριδισμό συνεισφέροντας από ένα ηλεκτρόνιο σθένους στον κάθε ένα από αυτούς. Έτσι κάθε άτομο άνθρακα δημιουργεί σ-δεσμούς με άλλα τρία γειτονικά του και σχηματίζουν ένα εξαγωνικό δισδιάστατο πλέγμα, το οποίο ονομάζεται γραφένιο. Οι σ-δεσμοί έχουν μήκος 1.42 Å και οροθετούνται παράλληλα με το επίπεδο που ορίζει το φύλλο γραφενίου. Το τέταρτο ηλεκτρόνιο, το οποίο πληροί κατά το ήμισυ το  $p_z$  τροχιακό και το οποίο εκτείνεται κάθετα στο επίπεδο των σ-δεσμών και του γραφενικού φύλλου, αλληλεπικαλύπτεται πλευρικά με τα  $p_z$  τροχιακά των γειτονικών ατόμων, έτσι ώστε και τα έξι  $p_z$  τροχιακά των ατόμων κάθε εξαγωνικού δακτυλίου να αλληλεπικαλύπτονται και σχηματίζουν ένα σύστημα π-μοριακών τροχιακών [19,20].



**Εικόνα 1.9.** Κρυσταλλικά πλέγματα (a) διαμάντι, (b) γραφίτης, (c) φουλερένιο C<sub>60</sub> (buckminster fullerene) και (d) νανοσωλήνας άνθρακα μονού τοιχώματος.

Τα στρώματα άνθρακα του γραφίτη συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω δυνάμεων Wan der Waals. Επειδή οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι σχετικά ασθενείς, τα στρώματα του γραφίτη ολισθαίνουν εύκολα μεταξύ τους.[21] Ο γραφίτης σχέση με το διαμάντι, είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού, λόγω του απεντοπισμού των π-τροχιακών μέσα σε κάθε στρώμα.

## 1.2.2 Φουλερένια

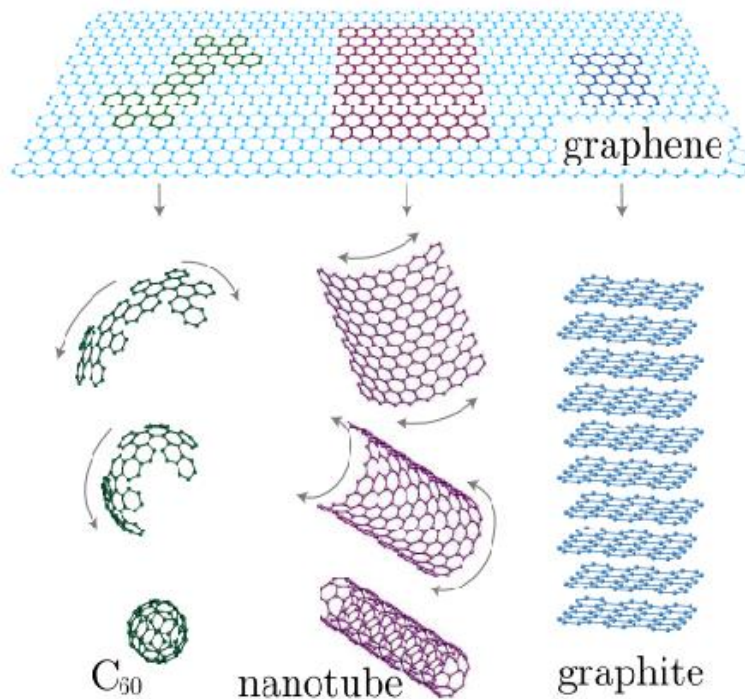
Τα φουλερένια ανακαλύφθηκαν το 1985 από το Harold W. Kroto, Robert F. Curl και Richard E. Smalley.[15] Τα φουλερένια αποτελούνται από ένα ποικίλο και άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα, οι οποίοι είναι δομημένοι σε είκοσι εξαγωνικούς και δώδεκα πενταγωνικούς δακτυλίους ως βάση για μια εικοσαεδρική συμμετρία. Κάθε άνθρακας συνδέεται με άλλους τρεις με  $sp^2$  υβριδισμό. Το πιο σημαντικό και συμμετρικό μόριο φουλερενίου είναι το C<sub>60</sub>, γνωστό ως Bucky μπάλα, γιατί μοιάζει στη δομή με μπάλα ποδοσφαίρου. Με βάση το θεώρημα του Euler και του κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων, σε κάθε σχήμα που αποτελείται από n εξάγωνα ( $n \neq 1$ ), απαιτούνται 12 πεντάγωνα για τη δημιουργία μιας κλειστής δομής. Από το θεώρημα αυτό, η προκύπτουσα δομή του φουλερενίου χαρακτηρίζεται ως μια δομή με αυξημένη σταθερότητα. Η διάμετρος του φουλερενίου C<sub>60</sub>, έχει προσδιοριστεί στα  $7.10 \pm 0.07 \text{ \AA}$ , όπου εάν στον υπολογισμό προστεθεί και το νέφος των π-ηλεκτρονίων των ατόμων

άνθρακα, το μέγεθος του οποίου εκτιμάται σε 3.35 Å, τότε η εξωτερική διάμετρος έχει μέγεθος 10.34 Å, ενώ ο όγκος του μορίου εκτιμάται σε  $1,87 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ . [22] Λόγω υψηλής ηλεκτρονική συγγένειας των φουλερενίων χρησιμοποιήθηκαν ως δέκτες ηλεκτρονίων σε οργανικά φωτοβολταϊκά, σε συνεργασία με ασθενείς δότες, όπως τα συζυγιακά πολυμερή.

### 1.2.3 Το γραφένιο και τα παράγωγά του

Το 2004 οι καθηγητές του πανεπιστημίου του Manchester A. Novoselov και A. K. Geim απομόνωσαν ένα νέο υλικό, το γραφένιο και το 2010 τους απονεμήθηκε το βραβείο Nobel φυσικής. Το νέο αυτό υλικό κέντρισε το ενδιαφέρον της επιστημονική κοινότητας και έφερε την επανάσταση στην έρευνα. Το γραφένιο, είναι το πιο λεπτό φύλλο δύο διαστάσεων που αποτελείται από άτομα άνθρακα και η δομή του μοιάζει με πλέγμα κυψέλης. [21,24] Αποδείχτηκε ότι η ηλεκτρονική του δομή μεταβάλλεται εύκολα ανάλογα με τον αριθμό των στρώματων πλησιάζοντας το όριο του τρισδιάστατου γραφίτη (3D), σε δέκα στρώματα. Ένα στρώμα γραφενίου ή ακόμα και δύο έχουν απλή ηλεκτρονιακή δομή και μηδενικό ενεργειακό χάσμα. Για τρία ή περισσότερα στρώματα η ηλεκτρονιακή δομή γίνεται πιο περίπλοκη.

Το γραφένιο αποτελεί βασική δομική μονάδα από την οποία σχηματίζονται άλλες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα. Όπως φαίνεται στην εικόνα 1.10, μπορεί να τυλιχτεί και να σχηματίσει φουλερένια (0D), να καμφθεί σχηματίζοντας νανοσωλήνες άνθρακα (1D) ή να στοιβαχθεί σε γραφίτη (3D). [23]



**Εικόνα 1.10.** Το γραφένιο (2D) αποτελεί τη μητρική δομή για τον σχηματισμό φουλερενίων (0D), νανοσωλήνων άνθρακα (1D), και γραφίτης [24]

Το υλικό αυτό παρουσιάζει πολλές και μοναδικές ιδιότητες που δεν υπάρχουν σε άλλες νανοδομές άνθρακα ή σε παχύτερες μεμβράνες άνθρακα. Το γραφένιο, χαρακτηρίζεται από υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων, πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα και μηχανική αντοχή, μεγάλη ειδική επιφάνεια ενώ είναι ένα αρκετά φθινό υλικό.[25] Η δραστηριότητα του και οι ιδιότητες που παρουσιάζει κατά την ομοιοπολική τροποποίηση του, έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον. Αποτελεί ιδανικό υλικό για οπτοηλεκτρονικές συσκευές, οθόνες αφής, τα κινητά τηλέφωνα και καθοδηγητής (GPS) [21,26,27,28,29,30,31,32]. Παρά τις εξαιρετικές του ιδιότητες, η δυσκολία της διασποράς του γραφενίου, λόγω απουσίας λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, σε οργανικούς διαλύτες και κατά συνέπεια της επίστρωσης του σε διάφορα υποστρώματα, οδήγησε την επιστημονική κοινότητα να στραφεί στη παρασκευή νέων υλικών βασισμένων στο γραφένιο, που παρουσιάζουν συγγενικές ιδιότητες με αυτό και επιπλέον είναι διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες, σχηματίζοντας ομοιογενή λεπτά υμένα.



#### 1.2.4 Οξείδιο Του Γραφενίου

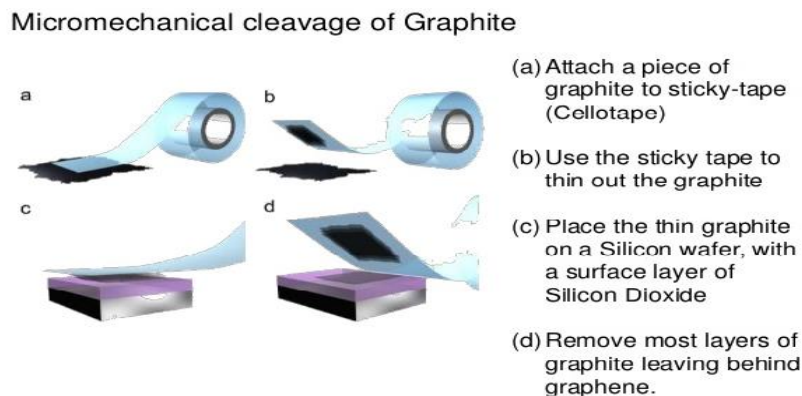
Το οξείδιο του γραφενίου τροποποιείται εύκολα,[33] λόγω των πρόσθετων λειτουργικών ομάδων, υδροξυλικές, εποξειδικές και καρβοξυλικές ομάδες, τόσο στην επιφάνεια όσο και στις άκρες του, αντίστοιχα. Το GO μπορεί να τροποποιηθεί και από τις δύο πλευρές της επιφάνειας του και στην περιφέρεια του. Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι οι λειτουργικές ομάδες εντοπίζονται και στις δυο πλευρές του αλλάζοντας την ενεργότητα του και επιτρέποντας χημικούς δεσμούς που θα ήταν ασταθείς αν μόνο η μία επιφάνεια ήταν εκτεθειμένη. Σε μερικές περιπτώσεις, αυτή η διαδικασία μπορεί να οδηγήσει σε ασύζευκτα ηλεκτρόνια, τα οποία δημιουργούνται σε θέσεις δίπλα στο σημείο του ομοιοπολικού δεσμού, ενισχύοντας την δραστικότητα και οδηγώντας σε μία αντίδραση αλυσίδας από το αρχικό σημείο της επίθεσης. Γι' αυτό και οι άκρες του GO θεωρούνται περισσότερο δραστικές από ότι οι εσωτερικές όψεις της επιφανείας. Οι πρόσθετες δραστικές θέσεις, οι οποίες συνήθως διευκολύνουν την τροποποίηση του γραφενίου τόσο στην επιφάνεια του όσο και στις άκρες του ονομάζονται ατέλειες. Ταυτόχρονα, ατέλειες ονομάζονται και τα κενά που δημιουργούνται από υπερβολική προσπάθεια δημιουργίας ή απομόνωσης ενός μόνο φύλλου.[34] Οι ατέλειες ως επί το πλείστον αποτελούνται από οξειδωμένα άτομα άνθρακα στα άκρα του με τη μορφή καρβοξυλικών ομάδων και υδροξυλομάδων, καθώς και στην κύρια επιφάνειά του ως υδροξυλικές και εποξειδικές ομάδες. Η φύση των λειτουργικών ομάδων μπορεί να αυξήσει την ικανότητα διασποράς σε κατάλληλους, καθώς αυτές χρησιμεύουν ως κέντρα πρόσδεσης για άλλες νανοδομές προσφέροντας νέες ιδιότητες στα προκύπτοντα γραφενικά υβριδικά υλικά.

Επιπροσθέτως, μπορεί εύκολα να συνδέεται με άλλα υλικά μέσω π-π stacking και λόγω των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσει.[35] Επιπλέον όμως, η επιλεκτική ύπαρξη των πιο δραστικών  $sp^3$  τμημάτων παράγει ένα πορώδες δίκτυο για το GO. Τέλος, το GO εμφανίζει διεπιφανειακή τάση, έχει καλή διασπορά στο νερό και θεωρείται περισσότερο υδρόφιλο. Η παρουσία των λειτουργικών ομάδων του οξυγόνου μέσα στη δομή του, όπως οι υδροξυλομάδες (-OH), οι καρβοξυλομάδες (-COOH) και οι εποξειδικές ομάδες -C-O-C-, μειώνουν τις δυνάμεις που συγκρατούν μεταξύ τους τα φύλλα του γραφίτη και

προσδίδουν στο οξείδιο του γραφενίου υδρόφιλο χαρακτήρα. Έτσι, το GO είναι διαλυτό σε πολικούς διαλύτες, σχηματίζοντας σταθερά αιωρήματα. [36]

Για τη παραγωγή του γραφενίου και του οξειδίου του γραφενίου έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές. Οι κύριες τεχνικές παραγωγής και απομόνωσης αυτών των δυο υλικών είναι [37]:

❖ **Μηχανική Αποφλοιώση** του γραφίτη, όπου πραγματοποιήθηκε από τους A. Geim και K. Novoselov το 2004. Με την τεχνική αυτή τα φύλλα γραφίτη, που συγκρατούνται με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals, απομονώνονται με τη βοήθεια κολλητικής ταινίας και στη συνέχεια μεταφέρονται στο επιθυμητό υπόστρωμα. Η μηχανική αποφλοιώση, εικόνα 1.11, αποτελεί μια μέθοδο παραγωγής γραφενίου υψηλής κρυσταλλικότητας και ποιότητας. Η μέθοδος της μηχανικής αποφλοιώσης μπορεί να χαρακτηριστεί ως μια από τις πιο καλές τεχνικές παραγωγής γραφενίου. Το γραφένιο που παράγεται έχει τις λιγότερες ατέλειες στο πλέγμα και έχει υψηλή κρυσταλλικότητα. Παρόλα αυτά, η μέθοδος αυτή, μειονεκτεί στον έλεγχο του σχήματος και δεν μπορεί να φτάσει σε επίπεδο βιομηχανικής παραγωγής για μεγάλες ηλεκτρονικές συσκευές.[36]



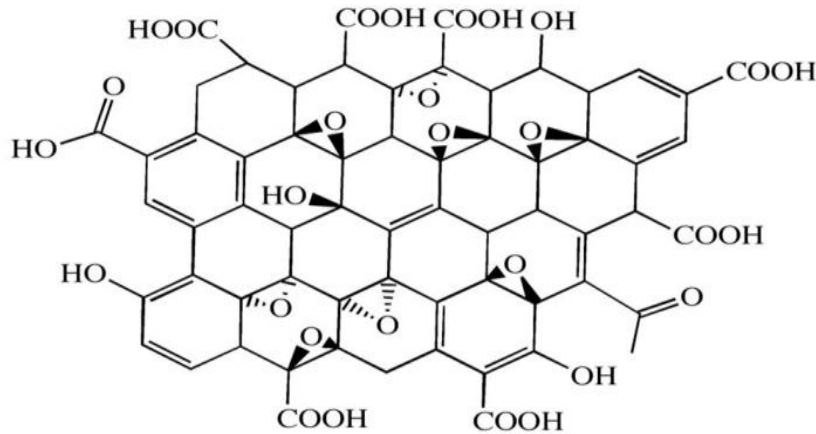
Εικόνα 1.11. Αναπαράσταση της μεθόδου της μηχανικής αποφλοιώσης.[38]

❖ **Αποφλοιώση σε υγρή φάση**, η μέθοδος αυτή πραγματοποιείται με τη βοήθεια διαλυτών και την επιβολή κάποιας εξωτερικής δύναμης κατά την διαδικασία (ultrasonication). Τα μόρια του διαλύτη εισχωρούν στα φύλλα γραφίτη και στη

συνέχεια μπορεί να αποφλοιωθεί με υπερήχηση. Με αυτή τη μέθοδο μπορεί να παραχθεί ποσότητα αρκετή σε επίπεδο εμπορικής κλίμακας.[42]

- ❖ **Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)**, τεχνική κατά την οποία επιτυγχάνεται καλύτερα ο έλεγχος του μεγέθους και της ποσότητας του γραφενίου. Η ποιότητα του γραφενίου που παράγεται με την μέθοδο CVD είναι σε εξαιρετικό επίπεδο, γι' αυτό το λόγο μπορεί να επιτραπεί η εφαρμογή της ευρέως. Το κόστος της όμως είναι πολύ υψηλό λόγω του ότι πραγματοποιείται σε συνθήκες υψηλού κενού και υψηλών θερμοκρασιών. Κατά την τεχνική αυτή, γίνεται ανάπτυξη του γραφενίου πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες (Cu, Ni, Pt, Ru, or Ir), σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και σε ατμόσφαιρα που περιέχει μίγμα (95% Ar και 5% H<sub>2</sub>). Στο μίγμα αυτών των αερίων περιέχονται, σε αέρια φάση υλικά πλούσια σε άνθρακα, όπως το μεθάνιο, τα οποία προσφέρουν τον απαραίτητο άνθρακα που εναποτίθεται στην επιφάνεια του μετάλλου που λειτουργεί ως καταλύτης, και ευνοεί τον σχηματισμό δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα.[42]
- ❖ **Επιταξιακή ανάπτυξη του γραφενίου σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC)**. Είναι μια τεχνική που λαμβάνει χώρα σε συνθήκες υψηλού κενού και υψηλών θερμοκρασιών, κατά την οποία τα άτομα του Si εξαχνώνονται και σχηματίζονται δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Παρότι με την τεχνική αυτή είναι δυνατόν να ελεγχθεί ο αριθμός των στρώσεων και το μέγεθός τους, εντούτοις η ποιότητα και οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι τα κύρια μειονεκτήματα.[42]
- ❖ **Οξείδωση του γραφίτη και παραγωγή οξειδίου του γραφενίου (GO)**. Κατά τις αντιδράσεις για την παραγωγή του GO, προστίθενται λειτουργικές ομάδες οξυγόνου (καρβοξυλικές, υδροξυλικές και εποξειδικές ομάδες) στα φύλλα του GO στο βασικό επίπεδο και τα άκρα του, αντίστοιχα. Λόγω αυτών των ομάδων αυξάνεται η υδροφιλικότητα του GO και έχει καλύτερη διασπορά σε οργανικούς διαλύτες και στο νερό. Ωστόσο, έχει μηδενική αγωγιμότητα. Η αντίδραση παραγωγής του οξειδίου του γραφενίου από γραφίτη, γίνεται χρησιμοποιώντας ισχυρά οξειδωτικά μέσα (KClO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub> ή KMnO<sub>4</sub>) καθώς και ισχυρά οξέα (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> ή HClO<sub>4</sub>). Υπάρχουν

πολλές μέθοδοι οξείδωσης του γραφίτη, όπως η οξείδωση κατά De Brodie [39], κατά Staudenmaier [40], και η πλέον αποδοτική τροποποιημένη μέθοδος Hummers.[41]



Εικόνα 1.12. Δομή Οξείδιο του γραφενίου (GO)

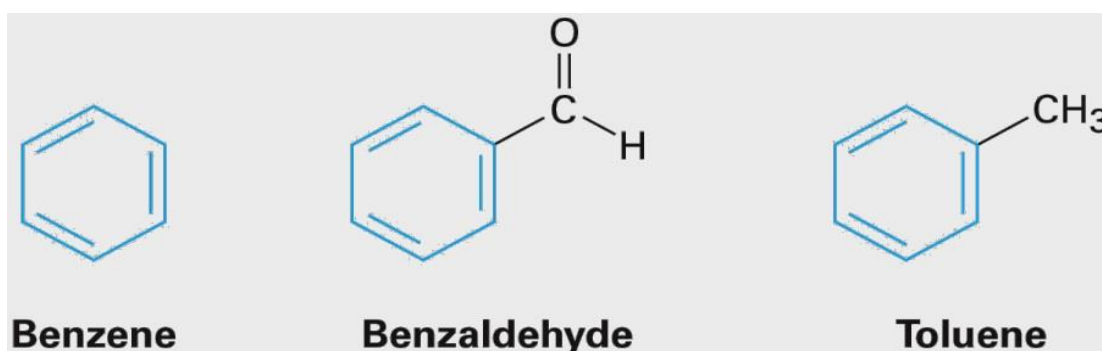
## 1.2. Ανηγμένο Οξείδιο του Γραφενίου

Το GO δεν είναι αγωγίμο και για το λόγο αυτό ανάγεται και προκύπτει η αγωγίμη μορφή του, το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (rGO). Το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου είναι ένα υλικό το οποίο διατηρεί όλες τις εξαιρετικές ιδιότητες του γραφενίου και μπορεί να διασπαρθεί σε οργανικούς διαλύτες με αποτέλεσμα να σχηματίζει ομοιογενή λεπτά υμένια. Πιο συγκεκριμένα, τα οξυγόνα που υπάρχουν στις λειτουργικές ομάδες οξυγόνου (-COOH, -OH, -O) απομακρύνονται και αντικαθίστανται από υδρογόνα (H). Οι τρόποι αναγωγής του είναι: α) η χημική, β) η θερμική και γ) η φωτοχημική αναγωγή. Κατά τη χημική αναγωγή, το GO ανάγεται με την χρήση χημικών αναγωγικών μέσων, όπως της υδραζίνης, που αποτελεί την πιο συνήθη μέθοδο αναγωγής.[43] Κατά τη θερμική αναγωγή, οι λειτουργικές ομάδες οξυγόνου απομακρύνονται όταν πυρώσουμε το GO σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (>900 °C). Τέλος, κατά την φωτοχημική αναγωγή με τη χρήση laser, οι δεσμοί των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου σπάνε και το GO ανάγεται.[43,44] Τα πλεονεκτήματα του rGO είναι αρκετά καθώς προέρχεται από τον άνθρακα, οπότε είναι φθηνό και παράλληλα έχει μεγάλη μηχανική αντοχή, ελαστικότητα, είναι διαπερατό και

ηλεκτρικά αγώγιμο. Τα πλεονεκτήματα αυτά καθιστούν, αυτό το υλικό ιδανικό για μελλοντικές εφαρμογές σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις.

### 1.3 Αρωματικοί Δακτύλιοι [45]

Στα πρώτα στάδια ανάπτυξης της οργανικής χημείας, η λέξη *αρωματικός* είχε καθιερωθεί για την περιγραφή ενώσεων με ευχάριστη οσμή, όπως η βενζαλδεΐδη, το τολουόλιο και το βενζόλιο. Γρήγορα, όμως, έγινε φανερό ότι οι ενώσεις που ταξινομούνταν ως αρωματικές διέφεραν από τις περισσότερες άλλες οργανικές ενώσεις ως προς τη χημική τους συμπεριφορά, εικόνα 1.13.

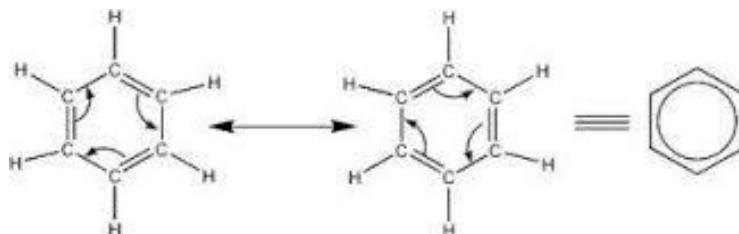


Εικόνα 1.13. Αναπαράσταση αρωματικών οργανικών ενώσεων [45]

Σήμερα, χρησιμοποιούμε τον όρο *αρωματικός*, αναφερόμενοι στο βενζόλιο και στις ενώσεις που η δομή τους συγγενεύει με τη δική του. Οι αρωματικές ενώσεις έχουν χημική συμπεριφορά πολύ διαφορετική από εκείνη των αλειφατικών ενώσεων. Κατά τα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα, ήταν γνωστό ότι το βενζόλιο είχε μοριακό τύπο C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> και η χημική συμπεριφορά του είχε αρχίσει να διερευνάται συστηματικά. Τα αποτελέσματα των ερευνών δημιούργησαν ερωτηματικά. Παρόλο που το βενζόλιο είναι σαφώς ακόρεστο, μια και ο τύπος C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> απαιτεί συνδυασμό τεσσάρων διπλών δεσμών, εντούτοις δεν συμμετείχε σε αντιδράσεις χαρακτηριστικές των αλκενίων. Βασιζόμενος σε αυτές τις έρευνες ο August Kekule, το 1865 διατύπωσε την πρόταση ότι το βενζόλιο αποτελείται από έναν δακτύλιο με άτομα άνθρακα και μπορεί να θεωρηθεί ως 1,3,5 – κυκλοεξατριένιο. Παρόλο που ερμήνευσε τη δομή του δεν μπορούσε να δώσει απαντήσεις σε δυο καίρια ερωτήματα : 1) γιατί το βενζόλιο είναι ελάχιστα δραστικό σε σύγκριση με τα αλκένια και 2) γιατί το βενζόλιο δίνει προϊόντα υποκατάστασης και όχι προσθήκης.

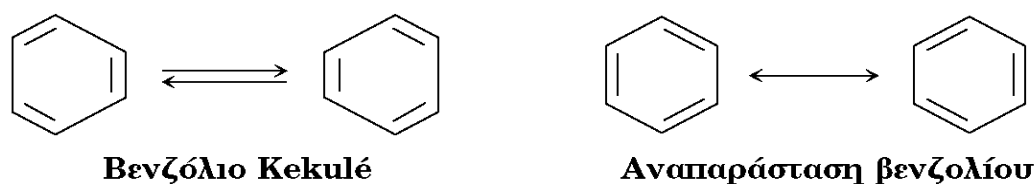
Η σταθερότητα του βενζολίου αποτέλεσε δισεπίλυτο αίνιγμα για τους χημικούς του προηγούμενου αιώνα. Η θεωρία συντονισμού απαντά σε αυτά τα ερωτήματα

υποστηρίζοντας την άποψη ότι το βενζόλιο μπορεί να περιγραφεί ως ένα υβρίδιο δυο ισοδύναμων δομών Kekule, στις οποίες κάθε σύνδεση άνθρακα – άνθρακα αντιστοιχεί κατά μέσο όρο σε 1,5 δεσμό δηλαδή σε μια μέση κατάσταση μεταξύ απλού και διπλού δεσμού, εικόνα 1.14.



**Εικόνα 1.14.** Δομές συντονισμού του βενζολίου [45]

Το βενζόλιο δεν μπορεί να αναπαρασταθεί με ακρίβεια με καμία από τις δυο δομές Kekule, ούτε αυτές ταλαντεύονται μεταξύ τους, δηλαδή δεν μετατρέπεται η μια στην άλλη. Η πραγματική του δομή βρίσκεται ανάμεσα σε αυτές τις δυο ακραίες εκδοχές, αλλά είναι αδύνατο να τη σχεδιάσουμε με τα συμβατικά μέσα που χρησιμοποιούμε έως τώρα. Υπάρχει μια διαφορά μεταξύ των αναπαραστάσεων Kekule του βενζολίου και των αναπαραστάσεων συντονισμού. Ο Kekule θεωρούσε ότι το βενζόλιο ταλαντεύεται ταχύτατα μεταξύ δυο εναλλακτικών δομών κυκλοεξατριενίου, ενώ η θεωρία συντονισμού θεωρεί ότι το βενζόλιο διαθέτει μια και μοναδική δομή, το *υβρίδιο συντονισμού*.

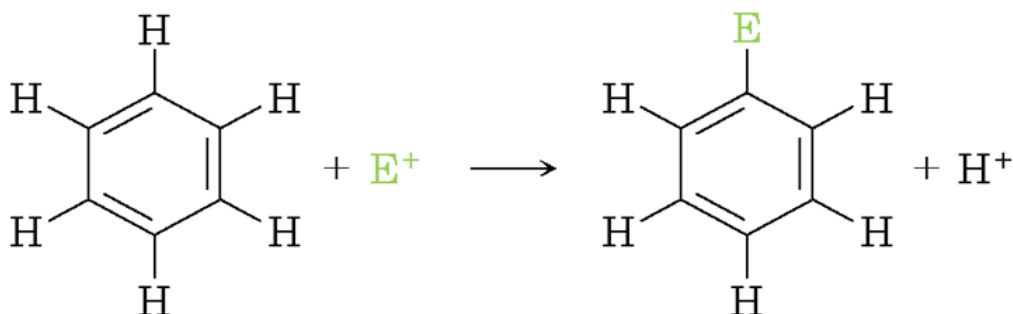


**Εικόνα 1.15.** Δομή Kekule και δομή υβριδίου συντονισμού [45]

Παρόλο που τα δεδομένα φαίνεται να είναι επαρκή για να περιγράψουν ικανοποιητικά το βενζόλιο και τις άλλες αρωματικές ενώσεις, δεν είναι επαρκούν. Το 1931 ο Erich Hückel διατύπωσε τη θεωρία ότι ένα μόριο είναι αρωματικό μόνον όταν διαθέτει ένα επίπεδο, μονοκυκλικό σύστημα συζυγίας, με ένα τροχιακό p σε κάθε άτομο, και μόνο αν το σύστημα p ατομικών τροχιακών περιέχει  $4n + 2$  ηλεκτρόνια  $\pi$ , όπου n είναι ακέραιος αριθμός ( $n = 0,1,2,3\dots$ ). Με άλλα λόγια, μόνο μόρια με 2,6,10,14.....ηλεκτρόνια  $\pi$  μπορούν να είναι αρωματικά.

### 1.3.1 Χημεία Βενζολίου

Η πιο σημαντική αντίδραση των αρωματικών ενώσεων είναι η *ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση*. Κατά την αντίδραση, ένα ηλεκτρονιόφιλο ( $E^+$ ) αντιδρά με κάποιο αρωματικό δακτύλιο και υποκαθιστά ένα από τα υδρογόνα του, εικόνα 1.16.



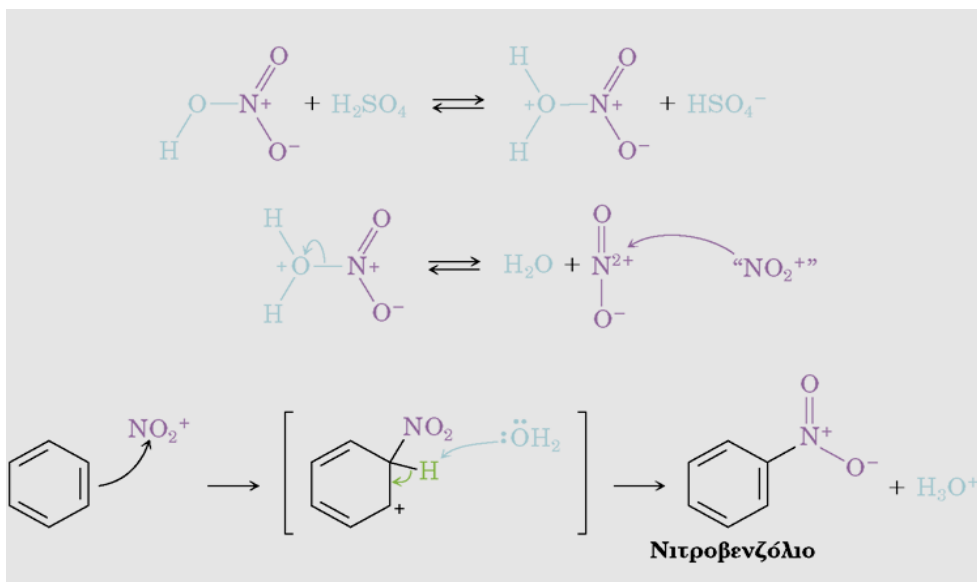
**Εικόνα 1.16.** Ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση των αρωματικών ενώσεων. [45]

Με τις αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης μπορούν να εισαχθούν στον αρωματικό δακτύλιο πολλοί διαφορετικοί υποκαταστάτες. Επιλέγοντας τα κατάλληλα αντιδραστήρια, είναι δυνατόν να αλογονώσουμε τον αρωματικό δακτύλιο ( υποκατάσταση με αλογόνο : -F, -Cl, -Br ή -I), να τον νιτρώσουμε ( υποκατάσταση με νιτρο- ομάδα : -NO<sub>2</sub>), να τον σουλφονιώσουμε (υποκατάσταση με σουλφονική ομάδα : -SO<sub>3</sub>H), να τον αλκυλιώσουμε (υποκατάσταση με αλκυλομάδα : - R) ή να τον ακυλιώσουμε (υποκατάσταση με ακυλομάδα : -COR). Όλες αυτές οι αντιδράσεις, αλλά και πολλές άλλες, πραγματοποιούνται με παρόμοιο μηχανισμό. Στην παρούσα εργασία θα λάβει χώρα αρωματική νίτρωση και αρωματική ακυλίωση.

### 1.3.2 Αρωματική Νίτρωση

Οι αρωματικοί δακτύλιοι μπορούν να νιτρωθούν, αντιδρώντας με ένα μίγμα από πυκνό νιτρικό και θειικό οξύ. Το ηλεκτρονιόφιλο, σ' αυτή την αντίδραση, είναι το ιόν του νιτρωνίου, NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, που προκύπτει από το νιτρικό οξύ με πρωτονίωση και αποβολή νερού. Το ιόν νιτρωνίου αντιδρά με το βενζόλιο και σχηματίζει ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν. Η

απώλεια  $\text{H}^+$  από αυτό το ενδιάμεσο οδηγεί στο σχηματισμό του ουδέτερου προϊόντος υποκατάστασης, του νιτροβενζολίου.



**Εικόνα 1.17.** Μηχανισμός αρωματική νίτρωσης σε αρωματικό δακτύλιο.[45]

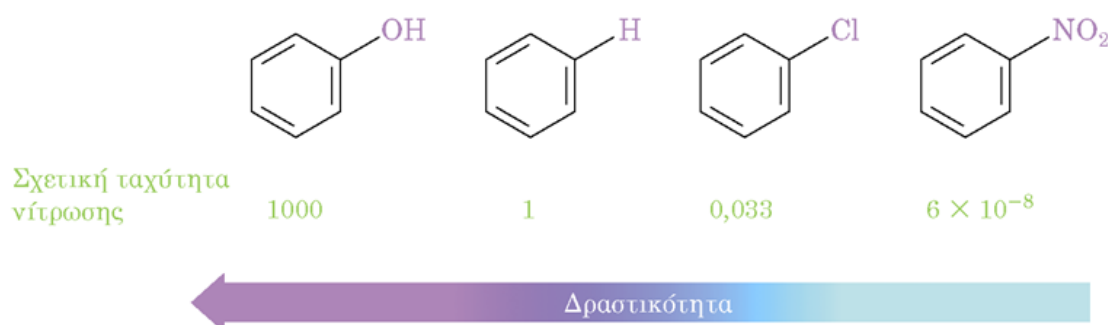
Η νίτρωση του αρωματικού δακτυλίου είναι ιδιαίτερα σημαντική αντίδραση, επειδή το νιτρουποκατεστημένο προϊόν μπορεί να αναχθεί με αντιδραστήρια, όπως ο μεταλλικός σίδηρος ή ο  $\text{SnCl}_2$ , και να σχηματίσει μια αρυλαμίνη,  $\text{ArNH}_2$ . Η εισαγωγή ενός ατόμου αζώτου στον αρωματικό δακτύλιο, μέσω μιας ακολουθίας δύο σταδίων, νίτρωση/αναγωγή, είναι καθοριστικής σημασίας για τη βιομηχανική παρασκευή χρωμάτων και φαρμακευτικών προϊόντων.



### 1.3.3 Επίδραση Υποκαταστατών σε Υποκατεστημένους Αρωματικούς Δακτυλίους [46]

Όταν λάβει χώρα μια ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση στο βενζόλιο, μόνον ένα προϊόν μπορεί κανονικά να σχηματισθεί. Τι θα συνέβαινε, όμως, εάν επρόκειτο να επιχειρήσουμε κάποια αντίδραση σ' ένα αρωματικό δακτύλιο που ήδη φέρει έναν υποκαταστάτη; Οι υποκαταστάτες που προϋπάρχουν στον δακτύλιο ασκούν τις ακόλουθες δύο επιδράσεις:

1. Επηρεάζουν την *δραστικότητα* του αρωματικού δακτυλίου. Μερικοί υποκαταστάτες ενεργοποιούν το δακτύλιο, καθιστώντας τον περισσότερο δραστικό από το βενζόλιο, ενώ μερικοί τον απενεργοποιούν, καθιστώντας τον λιγότερο δραστικό από το βενζόλιο. Για παράδειγμα στην αρωματική νίτρωση, η παρουσία ενός υποκαταστάτη  $-OH$  καθιστά τον δακτύλιο 1000 φορές δραστικότερο από το βενζόλιο, ενώ ένας υποκαταστάτης  $-NO_2$  τον καθιστά  $2 \times 10^7$  φορές λιγότερο δραστικό.

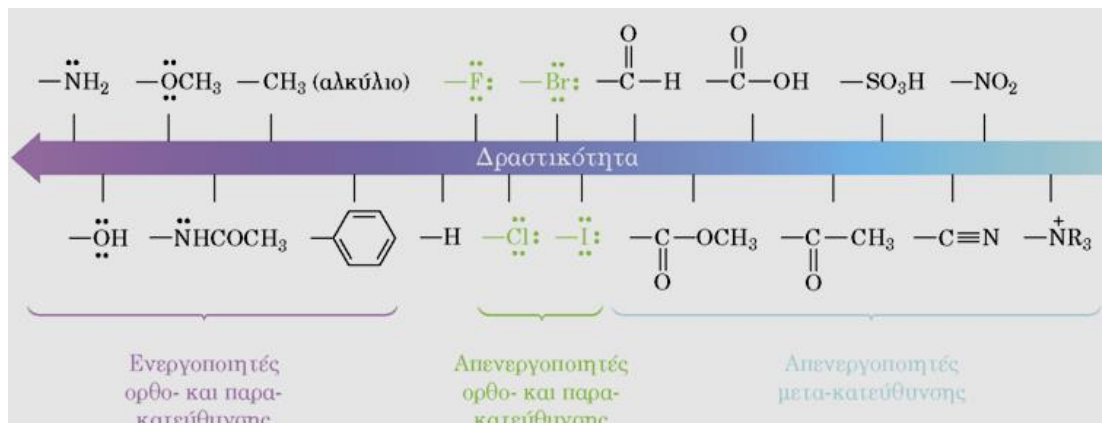


Εικόνα 1.18. Σειρά δραστικότητας υποκαταστατών σε αρωματικό δακτύλιο. [46]

2. Επηρεάζουν την κατεύθυνση, δηλαδή τον *προσανατολισμό*, της αντίδρασης. Τα τρία δυνατά δι-υποκατεστημένα προϊόντα (όρθο-, μέτα-, πάρα-) δεν σχηματίζονται συνήθως στο ίδιο ποσοστό. Αντίθετα, η φύση του υποκαταστάτη που προϋπάρχει στον βενζολικό δακτύλιο είναι αυτή που προσδιορίζει τη θέση του δεύτερου υποκαταστάτη.

Οι υποκαταστάτες μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες: ενεργοποιητές με ορθο- και παρα- προσανατολισμό, απενεργοποιητές με ορθο- και παρα-προσανατολισμό και απενεργοποιητές με μέτα-προσανατολισμό. Στην εικόνα 1.19, παρατίθενται μερικές ομάδες και από τις τρεις κατηγορίες. Όλες οι μέτα-κατευθυντήριες ομάδες είναι ισχυροί απενεργοποιητές, ενώ οι περισσότερες ορθο- και παρα- κατευθυντήριες ομάδες είναι

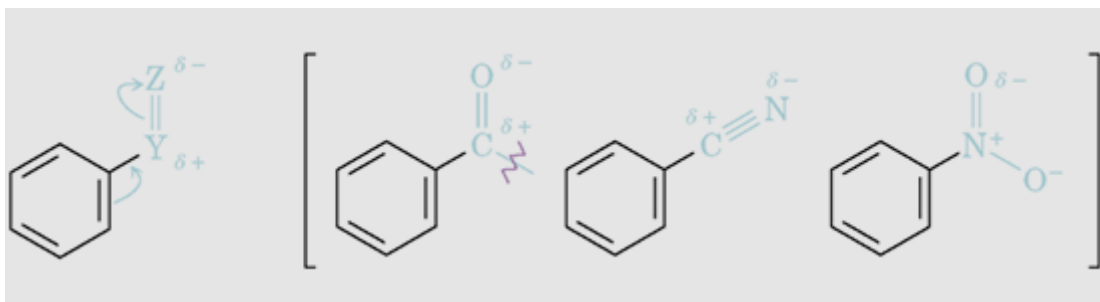
ενεργοποιητές. Τα αλογόνα είναι τα μόνα που εμφανίζουν ορθο- και παρα-κατεύθυνση, ενώ είναι ασθενείς απενεργοποιητές.



Εικόνα 1.19. Ταξινόμηση της επίδρασης των υποκαταστατών στην ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση.[46]

Η δραστικότητα και ο προσανατολισμός στις ηλεκτρονιόφιλες αρωματικές υποκαταστάσεις ελέγχονται από τη συνδυασμένη επίδραση επαγωγικών φαινομένων και φαινομένων συντονισμού. Τα **επαγωγικά φαινόμενα** οφείλονται στην ηλεκτραρνητικότητα των ατόμων και στην επαγόμενη πολικότητα των δεσμών στις λειτουργικές ομάδες. Οι επιδράσεις που ασκούνται οδηγούν στην προσέλκυση ή στην προσφορά ηλεκτρονίων μέσω των δεσμών σ. Για παράδειγμα, τα αλογόνα, οι καρβονυλομάδες, οι κυανομάδες και οι νιτρομάδες έλκουν επαγωγικώς ηλεκτρόνια, μέσω του δεσμού σ που συνδέει τον υποκαταστάτη με τον δακτύλιο. Οι αλκυλομάδες, από την άλλη πλευρά, προσφέρουν επαγωγικώς ηλεκτρόνια. Τα αίτια αυτής της συμπεριφοράς παραπέμπουν στους ίδιους παράγοντες εξαιτίας των οποίων οι αλκυλο υποκαταστάτες σταθεροποιούν τα αλκένια και τα καρβοκατιόντα.

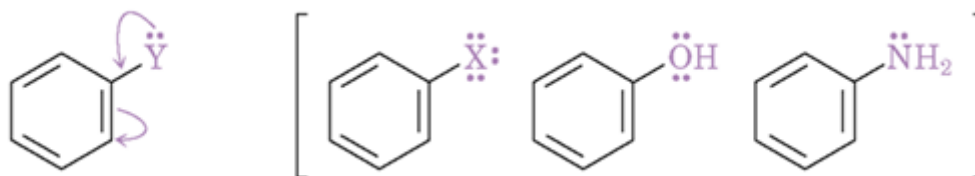
Τα **φαινόμενα συντονισμού** οφείλονται στην αλληλοκάλυψη ενός τροχιακού p του υποκαταστάτη με ένα τροχιακό p του αρωματικού δακτυλίου και έχουν ως αποτέλεσμα την προσέλκυση ή προσφορά ηλεκτρονίων μέσω δεσμών π. Οι υποκαταστάτες καρβονύλιο, κυανομάδα και νιτρομάδα, για παράδειγμα, έλκουν ηλεκτρόνια από τον αρωματικό δακτύλιο μέσω συντονισμού. Τα ηλεκτρόνια π «ρέουν» από τους δακτυλίους προς τους υποκαταστάτες, καθιστώντας το δακτύλιο θετικά φορτισμένο. Υποκαταστάτες που έλκουν ηλεκτρόνια μέσω συντονισμού έχουν τον γενικό τύπο  $-\text{Y}=\text{Z}$ , όπου το άτομο Z είναι ηλεκτραρνητικότερο του Y:



**Εικόνα 1.20.** Δακτύλιοι υποκατεστημένοι από ομάδα που έλκει τα ηλεκτρόνια μέσω συντονισμού εμφανίζουν σε γενικές γραμμές την παραπάνω δομή.[46]

Αντίθετα, τα αλογόνα, το υδροξύλιο, τα αλκοξείδια (-OR) και οι άμινο- υποκαταστάτες προσφέρουν ηλεκτρόνια στον αρωματικό δακτύλιο μέσω συντονισμού. Τα π-ηλεκτρόνια «ρέουν» από τους υποκαταστάτες προς το δακτύλιο, καθιστώντας τον αρνητικά φορτισμένο.

Υποκαταστάτες που προσφέρουν ηλεκτρόνια μέσω συντονισμού έχουν τον γενικό τύπο  $-\ddot{Y}$ , όπου το άτομο Y διαθέτει ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων που προσφέρεται στο δακτύλιο:

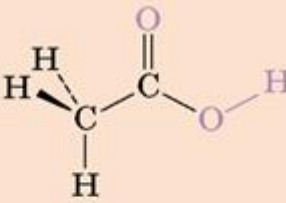


**Εικόνα 1.21.** Δακτύλιοι υποκατεστημένοι από μια ομάδα που προσφέρει ηλεκτρόνια μέσω συντονισμού έχουν γενικά την παραπάνω δομή (όπου X : αλογόνο) [46]

#### 1.4 Χημεία Καρβοξυλικών Οξέων και Αμιδικού Δεσμού [46]

Τα καρβοξυλικά οξέα καταλαμβάνουν κεντρική θέση μεταξύ των άκυκλο παραγώγων. Αποτελούν σημαντικές οργανικές ενώσεις και χρησιμεύουν πολλές φορές ως πρόδρομες ενώσεις για τη παρασκευή παραγώγων όπως οι εστέρες και τα αμίδια. Στην παρούσα εργασία έχει λάβει χώρα η δημιουργία αμιδικού δεσμού μέσω ενός αρωματικού καρβοξυλικού οξέος.

Η λειτουργική ομάδα του καρβοξυλίου συνδέεται από δομική άποψη τόσο με τις κετόνες όσο και με τις αλκοόλες, οπότε θα αναμέναμε να εμφανίζει κάποιες παρόμοιες χημικές ιδιότητες και με τις δυο αυτές ομόλογες σειρές. Όπως στις κετόνες, ο καρβοξυλικός άνθρακας εμφανίζει υβριδισμό  $sp^2$  και συνεπώς οι καρβοξυλικές ομάδες είναι επίπεδες με γωνίες δεσμών C - C - O και O - C - O περίπου  $120^\circ$ . Οι φυσικές παράμετροι του οξικού οξέος παρατίθενται στην εικόνα 1.22



Γωνίες δεσμών (μοίρες)		Μήκη δεσμών (Å)	
C—C=O	119	C—C	1,52
C—C—OH	119	C=O	1,25
O=C—OH	122	C—OH	1,31

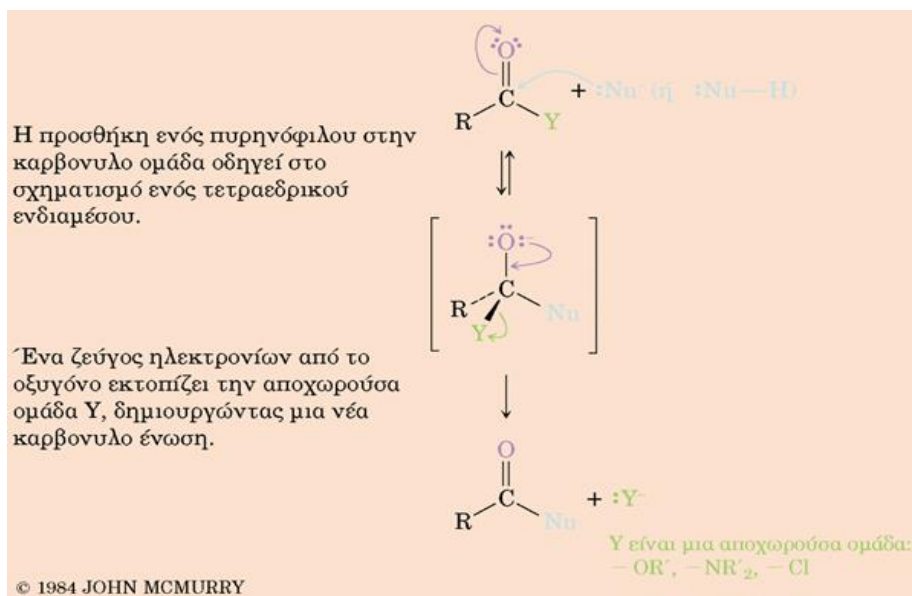
Εικόνα 1.22. Φυσικές παράμετροι του οξικού οξέος [46]

Όπως οι αλκοόλες, τα καρβοξυλικά οξέα συνδέονται ισχυρά μεταξύ τους, λόγω των δεσμών υδρογόνου. Τα περισσότερα καρβοξυλικά οξέα απαντούν ως κυκλικά διμερή που συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου.

#### 1.4.1 Αντιδράσεις Πυρηνόφιλης Άκυλο Υποκατάστασης

Τα παράγωγα των καρβοξυλικών οξέων, RCOY, είναι ενώσεις στις οποίες η άκυλο ομάδα συνδέεται με ένα ηλεκτραρνητικότερο άτομο ή έναν υποκαταστάτη - Y, που μπορεί να δράσει ως αποχωρούσα ομάδα σε αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Γνωρίζουμε πολλά είδη παραγώγων οξέων, τα πλέον πιο συνήθη είναι τέσσερα: τα αλογονίδια οξέων, τους ανυδρίτες οξέων, τους εστέρες και τα αμίδια.

Η προσθήκη ενός πυρηνόφιλου στον πολικό δεσμό C=O αποτελεί το στάδιο κλειδί στις τρεις από τις τέσσερις θεμελιώδεις αντιδράσεις που παρέχει η καρβονυλομάδα. Όταν προστεθούν πυρηνόφιλα σε παράγωγα καρβοξυλικών οξέων ακολουθείται η εξής αλληλουχία αντιδράσεων:



**Εικόνα 1.23.** Αλληλουχία αντιδράσεων προσθήκης πυρηνόφιλου στη καρβonyλική ομάδα.[46]

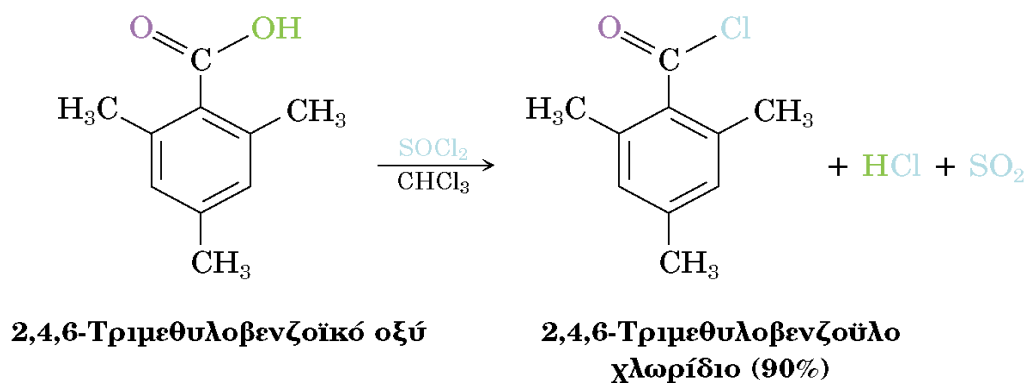
Οι πυρηνόφιλες άκυλο υποκαταστάσεις πραγματοποιούνται σε δυο στάδια, την προσθήκη του πυρηνόφιλου και την απόσπαση της αποχωρούσας ομάδας μέσω σχηματισμού ενός τετραεδρικού ενδιάμεσου. Παρόλο που και τα δυο στάδια μπορεί να επηρεάσουν την συνολική ταχύτητα της αντίδρασης, το πρώτο είναι το καθοριστικό. Έτσι, οποιοσδήποτε υποκαταστάτης καθιστά την καρβonyλική ομάδα περισσότερο ευπρόσβλητη από τα πυρηνόφιλα ευνοεί την αντίδραση υποκατάστασης.

Στον προσδιορισμό της δραστηρότητας συντελούν σε μεγάλο βαθμό τόσο οι στερεοχημικοί όσο και ηλεκτρονικοί παράγοντες. Από στερεοχημική άποψη, παρατηρούμε ότι σε μια σειρά ίδιων παραγώγων οξέων, οι μη παρεμποδισμένες καρβonyλομάδες αντιδρούν με πυρηνόφιλα πολύ πιο γρήγορα απ' ό τι οι στερεοχημικά παρεμποδισμένες. Για παράδειγμα, το ακέτυλο χλωρίδιο,  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , είναι πολύ πιο δραστικό από το ισοβουτύρυλο χλωρίδιο  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCl}$ . Στην εικόνα 1.24 παρουσιάζεται η σειρά δραστηρότητας:



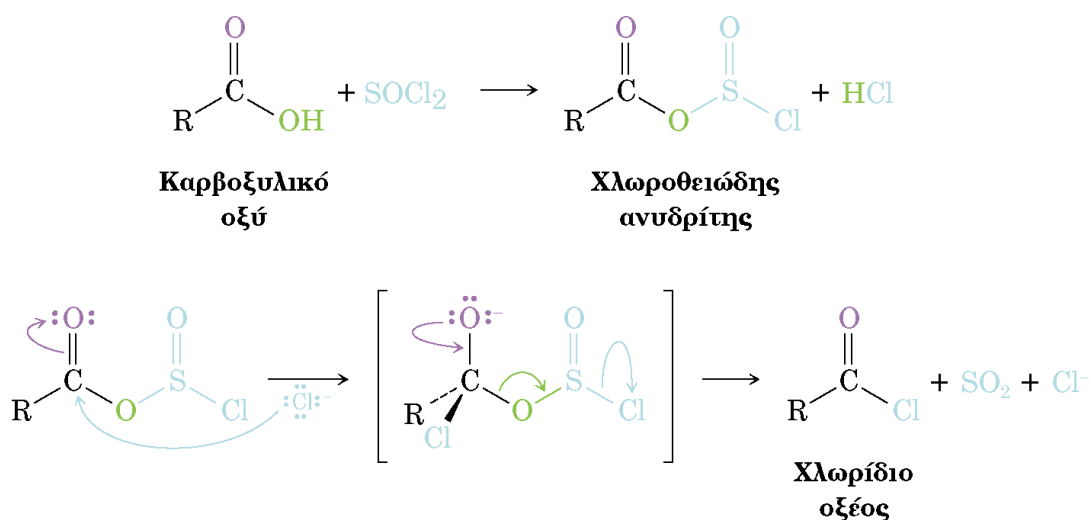
## 1.4.2 Μετατροπή καρβοξυλικών οξέων σε χλωρίδια οξέων

Τα καρβοξυλικά οξέα μετατρέπονται σε χλωρίδια οξέων κατά την κατεργασία με θειονυλοχλωρίδιο ( $\text{SOCl}_2$ ):



Εικόνα 1.26. Αναπαράσταση της αντίδρασης καρβοξυλικού οξέος με  $\text{SOCl}_2$ . [46]

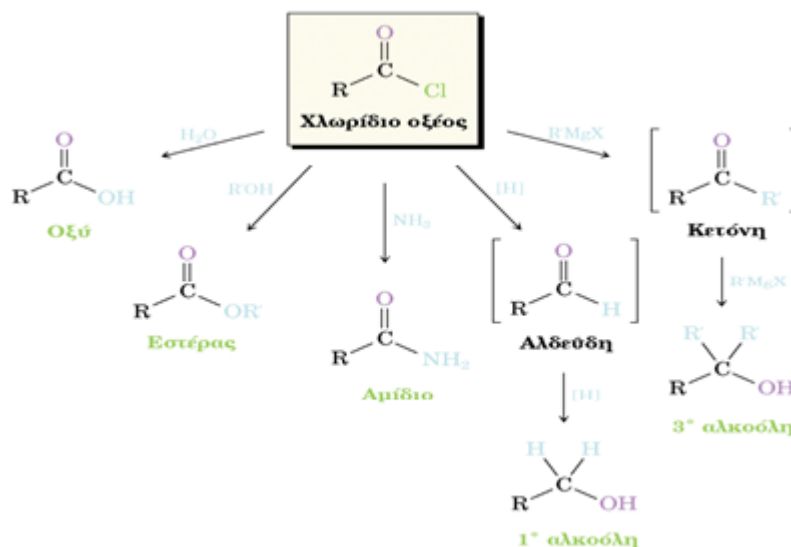
Η αντίδραση πραγματοποιείται μέσω πυρηνόφιλης άκυκλο υποκατάστασης, κατά την οποία το καρβοξυλικό οξύ μετατρέπεται αρχικά σε ένα δραστικό χλωροθειώδη ανυδρίτη ως ενδιάμεσο, ο οποίος κατόπιν προσβάλλεται από ένα πυρηνόφιλο ιόν χλωρίου.



Εικόνα 1.27. Μηχανισμός μετατροπής των καρβοξυλικών οξέων σε χλωρίδια οξέων. [46]

Τα χλωρίδια των οξέων συγκαταλέγονται στα πιο δραστικά παράγωγα των καρβοξυλικών οξέων και μπορούν να μετατραπούν σε πολλά άλλα είδη ενώσεων. Οι περισσότερες

αντιδράσεις των χλωριδίων των ξέων πραγματοποιούνται με μηχανισμό πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.28, το αλογόνο μπορεί να υποκατασταθεί με – OH προς σχηματισμό οξέος, με – OR προς σχηματισμό ενός εστέρα ή με – NH<sub>2</sub> προς σχηματισμό ενός αμιδίου.

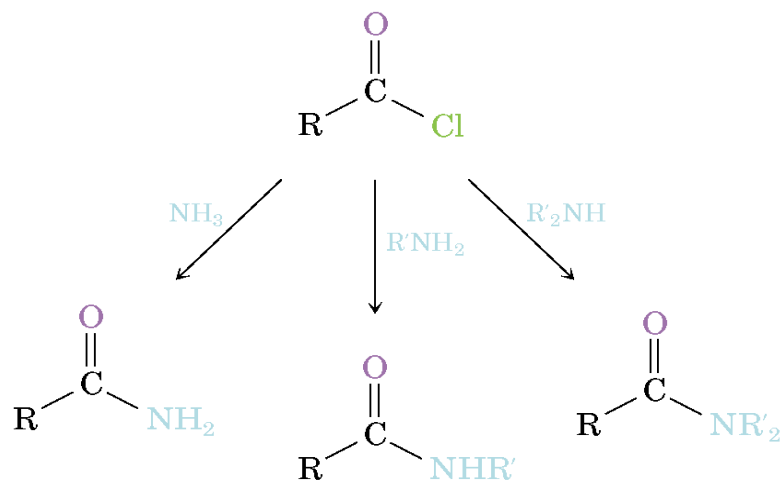


Εικόνα 1.28. Αντιδράσεις πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης χλωριδίων οξέων.[46]

### Παρασκευή αμιδίων από χλωρίδιο οξέος

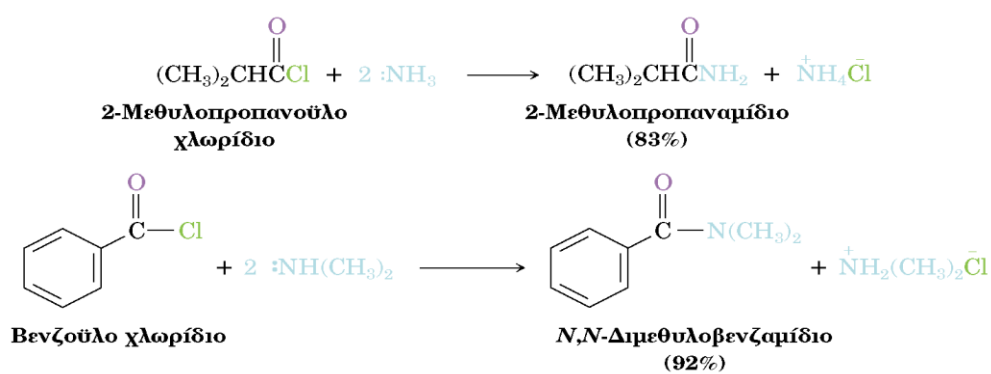
Τα χλωρίδια οξέων αντιδρούν ταχύτατα με την αμμωνία και τις αμίνες και σχηματίζουν αμίδια σε καλές αποδόσεις. Η αμμωνία, οι μονοϋποκατεστημένες και διϋποκατεστημένες αμίνες μπορούν όλες να πραγματοποιήσουν αυτή την αντίδραση, εικόνα 1.29.





**Εικόνα 1.29.** Μετατροπή χλωριδίων οξέων σε αμίδια από αμμωνία, μονοϋποκατεστημένη και διϋποκατεστημένη αμίνη [46]

Ο μηχανισμός της μετατροπής των χλωριδίων οξέων σε αμίδια περιγράφεται στην εικόνα 1.30 :



**Εικόνα 1.30.** Μηχανισμός μετατροπής των χλωριδίων οξέων σε αμίδια. [46]

Επειδή κατά την αντίδραση σχηματίζεται HCl, θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν δυο ισοδύναμα αμίνης. Το ένα ισοδύναμο αντιδρά με το χλωρίδιο του οξέος και το άλλο ισοδύναμο αντιδρά με το HCl, σχηματίζοντας κάποιο άλας παράγωγο του χλωριούχου αμμωνίου.

## 1.5 Βιβλιογραφία

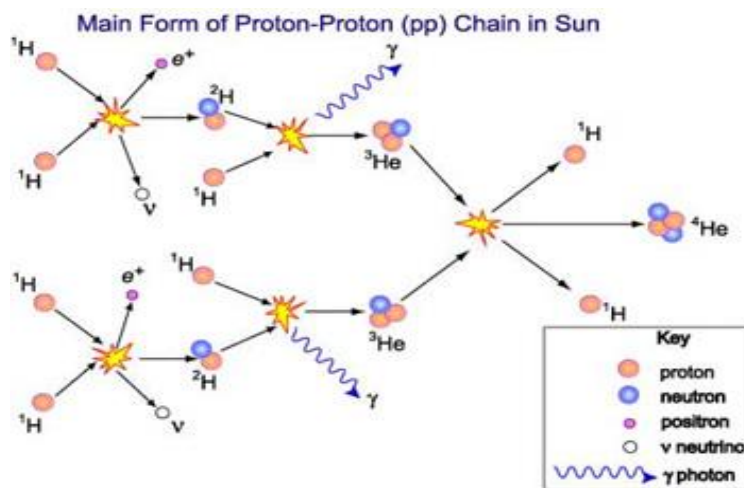
1. Norbert Nemec, Quantum Transport in Carbon-based Nanostructures, Universitat Regensburg 2007
2. <https://el.wikipedia.org/wiki/Carbon>
3. Wikipedia
4. Printed from Biomedicine blog
5. Ι. Τοσσίδης, Χημεία Ενώσεων Συναρμογής εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη 2001
6. Printed from sparnotes.com
7. <http://www.chemiscry.com>
8. <http://diagram.performancecomercio.com/mot-diagram-of-o2/>
9. [http://www.readorrefer.in/article/Molecular-orbital-energy-level-diagrams--Hydrogen--Hypothetical--Nitrogen--Oxygen\\_2806/](http://www.readorrefer.in/article/Molecular-orbital-energy-level-diagrams--Hydrogen--Hypothetical--Nitrogen--Oxygen_2806/)
10. <http://www.chemicool.com/definition/sublevel.html>
11. General Chemistry ninth edition, 2009 Ebbing Gammon
12. Γενική Χημεία Ebbing Gammon 6<sup>η</sup> έκδοση 2002
13. <http://lisgar.net/magwood/sch4uDec12.htm>
14. Ε. Μπαμβαβέα, Σ. Ι. Μπιμπλή, Α. Τσαντίλη-Κακουλίδου, Φαρμακευτική (2008), 21, 1, 10-21
15. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl Smalley, R.E.: Nature, (1985), 318, 162-163
16. O.A. Shenderova, V.V. Zhirnov, and D.W. Brenner, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, (2002), 27, 227-356
17. A. W. Hull. Phys. Rev. (1917), 10, 661
18. J. D. Bernal. Proc. R. Soc. London, Ser. A (1924), 106, 749
19. A. K. Geim and K. S. Novoselov. Nat. Mater. (2007), 6, 183
20. D.D.L. Chung, Journal of Materials Science, (2002), 37, 1475 - 1489
21. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubono, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Science, 2004, 306, 666-669
22. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P.C. Eklund, Applications of Carbon Nanostructures. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, ed. M.S.D.D.C. Eklund. 1996, San Diego: Academic Press. 985.
23. O.A. Shenderova, V.V. Zhirnov and D.W. Brenner Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences (2002), 27, 227-356
24. A. K. Geim and K. S. Novoselov. Nat. Mater. (2007), 6, 183 - 191
25. Z. Liu, S. Ping Lau, F. Yan, Chem Soc Rev, Review Article (2015) 44, 5638-5679
26. E. Kymakis, K. Savva, M. M. Stylianakis, C. Fotakis, E. Stratakis, Adv. Funct. Mater. (2013) 23, 2742 - 2749
27. G. Kakavelakis, D. Konios, E. Stratakis, E. Kymakis Chem. Mater. (2014) 26, 5988 - 5993.
28. M. M. Stylianakis, M. Sygletou, K. Savva, G. Kakavelakis, E. Kymakis, E. Stratakis, Adv. Opt. Mater. (2015) 3, 658 - 666.
29. Z. Yin, J. Zhu, Q. He, X. Cao, C. Tan, H. Chen, Q. Yan, H. Zhang, Adv. Energy Mater. (2014) 4, 1300574
30. Z. Yin, S. Sun, T. Salim, S. Wu, X. Huang, Q. He, Y. M. Lam, H. Zhang, ACS Nano (2010) 4, 5263.
31. S.-S. Li, K.-H. Tu, C.C. Lin, C.W. Chen, M. Chhowalla, ACS Nano 2010, 4, 3169
32. D. Konios, C. Petridis, G. Kakavelakis, M. Sygletou, K. Savva, E. Stratakis, E. Kymaki Adv. Funct. Mater. 2015, 25, 2213
33. X. Wanga, and G. Shi, Physical Chemistry Chemical Physics (2015) 17, 28484-28504
34. D. Chen, H. Feng, J. Li Chem. Rev. (2012), 112, 6027
35. D.R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff Chem. Soc. Rev. (2010) 39, 228-240
36. D.D.L Chung, Journal of Materials Science (2002) 37, 1475 - 1489
37. Z. Liu, S. Ping Lau and F. Yan, Chem. Soc. Rev. Review Article (2015) 44, 5638-5679

38. K S Novoselov and A H Castro Neto, *Phys. Scr.* T146 **(2012)** 014006
39. B. Brodie, *Ann.Chim. Phys.* **(1860)** 59,466-472
40. Y. Zhu, D.K. James and J.M Tour ,*Adv. Mater* **(2012)** 24, 4924-4955
41. K. S. Shin, H. Jo, H.J Shin, W.M. Choi, J. Y. Choi and S.W. Kim, *J.MaterChem.* **(2012)** 22,13032-13038
42. K.S Novoselov., et al. *Nature* **(2012)** 490, 192-200.
43. X. Gao, J. Jang and S. Nagase, *J.Phys. Chem. C.* **(2010)** 114, 832 -842
44. G.H Moon, Y. Park, W. Kim, W.Choi, *Carbon* **(2011)** 49, 3454–3462
  
45. John McMurry Οργανική Χημεία Τομος Ι, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2005
46. John McMurry Οργανική Χημεία Τομος ΙΙ, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2006

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ

### 2.1 Ηλιακή Ενέργεια

Ο ήλιος είναι μια θερμή σφαίρα αερίων στο εσωτερικό της οποίας γίνονται θερμοπυρηνικές αντιδράσεις. Αποτέλεσμα των αντιδράσεων είναι η παραγωγή ενέργειας η οποία ύστερα από εκατοντάδες χρόνια φτάνει στην επιφάνεια του ήλιου και στη συνέχεια μόλις σε 8.3 λεπτά φτάνει στη Γη. Η απόσταση Γης – ήλιου, η οποία ορίζει την αστρονομική μονάδα (AU) είναι περίπου  $1.5 \times 10^{11}$  m και η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διανύεται σε 8.3 λεπτά. Η ενέργεια αυτή παράγεται από την πυρηνική σύντηξη, δυο ατόμων υδρογόνου, που υπάρχουν στον πυρήνα του ήλιου. Η αντίδραση αυτή γίνεται καθώς τα πρωτόνια συγκρούονται και δημιουργούν πυρήνες ηλίου ενώ ταυτόχρονα απελευθερώνεται ενέργεια με τη μορφή ακτίνων  $\gamma$  και νετρονίων. Η συγκεκριμένη αντίδραση ονομάζεται αλυσίδα πρωτονίου – πρωτονίου (p-p) και απελευθερώνει ενέργεια  $4.2 \times 10^{-12}$  J για την δημιουργία ενός πυρήνα ηλίου, εικόνα 2.1.[1]

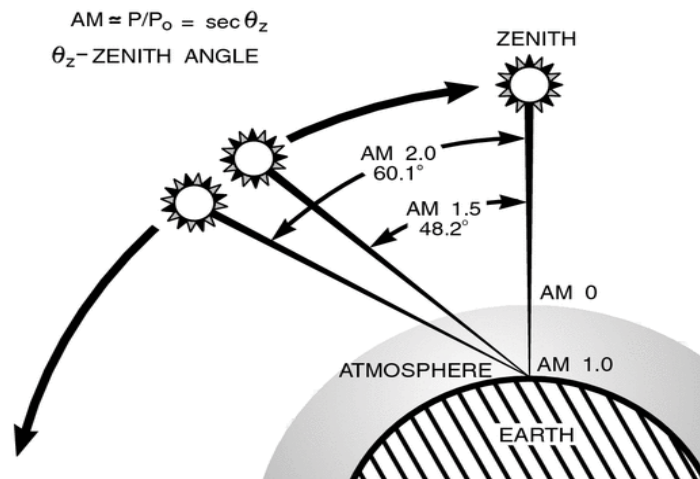


Εικόνα 2.1. Δημιουργία ατόμου ήλιου. [1]

Λόγω της διαδικασίας της τήξης, 5 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι μετατρέπονται σε ενέργεια κάθε δευτερόλεπτο. Αυτό σημαίνει ότι κάθε έτος,  $157.680.000.000.000$  μετρικοί

τόνοι μετατρέπονται σε ενέργεια. Στη γη, λαμβάνουμε περίπου  $2/1.000.000.000$  εκείνης της ενέργειας, ή περίπου  $2 \times 10^{18}$  Watt.[2] Αυτό αντιστοιχεί σε αρκετή ενέργεια ώστε να τροφοδοτηθούν 100 κοινοί λαμπτήρες φωτός για περίπου 5 εκατομμύρια έτη. Ισοδύναμα, η ενέργεια που στέλνει στη γη ο ήλιος, αντιστοιχεί στην ενέργεια που θα παρήγαγαν περισσότεροι από 150 εκατομμύρια μεγάλοι σταθμοί παραγωγής.

Η ηλιακή ακτινοβολία η οποία φθάνει στην επιφάνεια της γης δεν είναι παντού η ίδια, καθώς από τη μια εξασθενεί από τα στρώματα τις ατμόσφαιρας τα οποία δεν έχουν παντού την ίδια σύσταση, από την άλλη λόγω σχήματος της γης δεν προσπίπτει με την ίδια γωνία σε κάθε σημείο της επιφάνειας της και η απόσταση του ήλιου από τη γη δεν είναι σταθερή.[3] Για το λόγο αυτό έχει ορισθεί ως ηλιακή σταθερά, η ενέργεια αν μονάδα χρόνου που δέχεται επιφάνεια  $1 \text{ m}^2$ , η οποία είναι κάθετη στη διεύθυνση διάδοσης της ηλιακής ακτινοβολίας και βρίσκεται στη μέση απόσταση ηλίου – γης. Η τιμή της είναι ίση με  $G_{SC} = 1361 \text{ W/m}^2$ . [4]



**Εικόνα 2.2.** Η ηλιακή ακτινοβολία που προσπίπτει στην επιφάνεια της γης.[5]

Ανάλογα με την γωνία πρόσπτωσης στην επιφάνεια της γης αλλά και από την απορρόφηση της ατμόσφαιρας, η φασματική κατανομή της ηλιακής ακτινοβολίας εξαρτάται και από τον βαθμό εξασθένησης της δέσμης. Ο βαθμός εξασθένησης είναι μεταβλητός. Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους που καθορίζει την

ηλιακή ακτινοβολία, είναι η απόσταση που πρέπει να διανύσει το φως του ήλιου στην ατμόσφαιρα. Η απόσταση αυτή είναι ελάχιστη όταν ο ήλιος βρίσκεται στο ζενίθ, δηλαδή

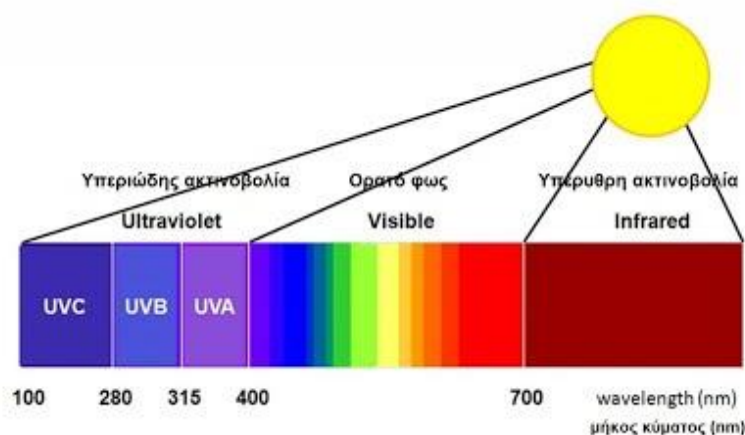
ακριβώς από πάνω από τη γη, εικόνα 2.2. Η αναλογία του πραγματικού μήκους της διαδρομής του ηλιακού φωτός για αυτήν την ελάχιστη απόσταση είναι γνωστή ως οπτική αέρια μάζα (air mass). Όταν ο ήλιος είναι στο ζενίθ η οπτική αέρια μάζα ονομάζεται AM 1 (air mass 1) και αναφέρεται στον ήλιο που βρίσκεται κατακόρυφα στο επίπεδο του γήινου παρατηρητή. [5] Όταν ο ήλιος βρίσκεται σε γωνία  $\theta$  ως προς το ζενίθ, η οπτική αέρια μάζα δίνεται από τον τύπο :

$$AM = (\cos.\theta)^{-1}$$

Έτσι αν ο ήλιος βρίσκεται σε γωνία  $\theta = 37^\circ$ , από το ζενίθ του, τότε η ακτινοβολία περιγράφεται ως  $AM = 1.25$ . Το φάσμα της ηλιακή ακτινοβολίας είναι επίσης μια συνάρτηση της αέριας μάζας. Ως  $AM 0$  ορίζεται η ακτινοβολία στο διάστημα ή σε μηδενική ατμόσφαιρα. Ωστόσο, για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ηλιακή ακτινοβολία σε μετρήσεις διατάξεων όπως φωτοβολταϊκά και τα αποτελέσματα αυτά να είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους, πρέπει να καθοριστεί μια πρότυπη ακτινοβολία. Η ακτινοβολία που αντιστοιχεί σε  $AM 1.5$  αποτελεί ένα τυπικό ηλιακό φάσμα στην επιφάνεια της γης, σε μια ηλιόλουστη μέρα και χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό ηλιακών συλλεκτών. Αντιστοιχεί, σε γωνία  $48.2^\circ$  μεταξύ της θέσης του ήλιου και το ζενίθ. Η πραγματική τιμή της ακτινοβολίας στο  $AM 1.5$ , στα  $500\text{nm}$ , είναι  $827 \text{ W/ m}^2$ , όμως για λόγους απλοποίησης των μετρήσεων χρησιμοποιείται η τιμή  $1000 \text{ W/m}^2$  στο πρότυπο. Η τιμή αυτή, είναι κοντά στη μέγιστη τιμή που λαμβάνεται στην επιφάνεια της γης.[5]

## 2.1.1 Το Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία, που απορροφούν, σε ηλεκτρική ενέργεια. Το ηλιακό φως αποτελείται από κβάντα ενέργειας, που ονομάζονται φωτόνια και η ενέργεια τους εξαρτάται από την συχνότητα εκπομπής του φωτός. Το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας εκτείνεται από την περιοχή των ακτίνων X ( $\lambda < 0.01 \mu\text{m}$ ) μέχρι και του υπερύθρου ( $\lambda > 100 \mu\text{m}$ ). Το 43% της ηλιακής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας εμπίπτει στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, ενώ το υπόλοιπο εκπέμπεται στο υπεριώδες (~5%) και υπέρυθρο (~52%).



Εικόνα 2.3. Το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας

Το 1839 ανακαλύφθηκε το φωτοβολταϊκό φαινόμενο από τον Γάλλο φυσικό Alexander Edmond Becquerel, ενώ πειραματιζόταν με δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια λευκόχρυσου και αργύρου (Pt, Ag), σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, παρατήρησε ότι είχε αναπτυχθεί τάση όταν τα ηλεκτρόδια εκτίθονταν στο φως.[6] Το 1905 ο Albert Einstein εξήγησε το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, γεγονός που έθεσε τις βάσεις για την κατανόηση του φαινομένου. Σύμφωνα με τη θεωρία του Einstein, ηλεκτρόνια διεγείρονται από την ενέργεια που παίρνουν από το προσπίπτον φως και απελευθερώνονται από την επιφάνεια προς την ατμόσφαιρα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται και φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Η φωτοβολταϊκή διαδικασία μπορεί να περιγραφεί ως εξής: Το φως, που είναι καθαρή πηγή ενέργειας, εισέρχεται σε



φωτοβολταϊκό κελί και προσδίδει ενέργεια σε κάποια ηλεκτρόνια ώστε να απελευθερωθεί το φορτίο τους. Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια και η παραγόμενες οπές συλλέγονται ξεχωριστά και δημιουργούν διαφορά δυναμικού. Η βασική προϋπόθεση ώστε να υπάρξει απορρόφηση φωτός είναι η παρουσία ημιαγωγικών ιδιοτήτων στο υλικό. Σε τέτοια συστήματα η παραγόμενη ενέργεια εξαρτάται από τη διαδρομή της μεταφορά των ηλεκτρικών φορτίων και καθώς και από το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγικών υλικών που χρησιμοποιούνται. [7]

### **2.1.2 Ιστορική Αναδρομή Εξέλιξης Φωτοβολταϊκών Διατάξεων**

Το 1879 κατασκευάστηκε η πρώτη ολοκληρωμένη φωτοβολταϊκή συσκευή, από τους William Adams και Richard Day, όπου παρατήρησαν το φωτοβολταϊκό φαινόμενο χρησιμοποιώντας σελήνιο (Se) ανάμεσα σε δυο ηλεκτρόδια. Η πρώτη αναφορά για τη φωτοαγωγιμότητα έγινε από τους Smith και Adams, 1873 και 1876, αντίστοιχα, οι οποίοι δούλεψαν με σελήνιο (Se). [8] Το ανθρακένιο ήταν η πρώτη οργανική ουσία στην οποία παρατηρήθηκε φωτοαγωγιμότητα από τον Rochettino το 1906 [9] και τον Volmer το 1913.[10] Στις αρχές του 1960 ανακαλύφθηκαν υλικά με ημιαγωγικές ιδιότητες.[11] Το 1954, τα Bell Labs κατασκεύασαν το πρώτο ανόργανο φωτοβολταϊκό κελί το οποίο λειτουργούσε βασισμένο στη διεπιφάνεια πυριτίου και σημείωσε απόδοση μετατροπής ισχύος (power converter efficiency ή PCE) 6%.[12] Με το πέρασμα των χρόνων η απόδοση των φωτοβολταϊκών κελιών με κρυσταλλικό πυρίτιο (Si) έφτασε 24% απόδοση.[13] Λίγα χρόνια αργότερα, το 1958 έκαναν την εμφάνισή τους τα πρώτα φωτοβολταϊκά κελιά βασισμένα σε cadmium sulphide (CdS), gallium arsenide (GaAs), cadmium telluride (CdTe) και indium phosphide (InP). Κάθε μια από τις συσκευές αυτές παρουσίαζε κάποια πλεονεκτήματα όπως και κάποια μειονεκτήματα, μεταξύ των οποίων είναι το υψηλό κόστος παραγωγής, οι μειωμένες ποσότητες πρώτων υλών και η τοξικότητα τους.[14]

Κατά τη δεκαετία του '70, η κρίση στην τιμή του αργού πετρελαίου έστρεψε το ενδιαφέρον στην έρευνα γύρω από την φωτοβολταϊκή τεχνολογία. Το κόστος παραγωγής, όμως τη δεδομένη στιγμή, ήταν τόσο υψηλό όσο και η τιμή του πετρελαίου, που το καθιστούσε οικονομικά ασύμφορο. Κατά τις δεκαετίες '90 και 2000, το ενδιαφέρον για τα φωτοβολταϊκά επεκτάθηκε ακόμα περισσότερο.

Σήμερα τα ηλιακά κελιά βασισμένα σε πυρίτιο, είναι το κυρίαρχο είδος σε PV και αντιπροσωπεύουν το 99% όλων των PV.[15] Με την αύξηση της αποδοτικότητας και τη μείωση του κόστους παραγωγής, η παγκόσμια φωτοβολταϊκή αγορά έχει αυξηθεί. Κατά τα τελευταία 20 χρόνια, η ζήτηση για ηλιακή ενέργεια έχει αυξηθεί, με ρυθμούς ανάπτυξης 20 – 25% ετησίως, φθάνοντας τα 427 MW το 2002. Η πιο κοινή μορφή φωτοβολταϊκών συστημάτων διαθέσιμων στο εμπόριο είναι φτιαγμένη από μονοκρυσταλλικό ή πολυκρυσταλλικό πυρίτιο, των οποίων οι αποδόσεις φτάνουν μέχρι το ~27%.

Ωστόσο, τα ηλιακά κελιά βασισμένα σε πυρίτιο είναι εύθραυστα, εξακολουθούν να έχουν υψηλό κόστος και έχουν μια πολύπλοκη διαδικασία κατασκευής.[16] Έτσι, περιορίζουν τον ανταγωνισμό τους με άλλες πηγές ενέργειας. Το αποτέλεσμα είναι ότι τα φωτοβολταϊκά εξακολουθούν να αντιπροσωπεύουν λιγότερο από το 0.1% της παγκόσμιας συνολικής παραγωγής ενέργειας.

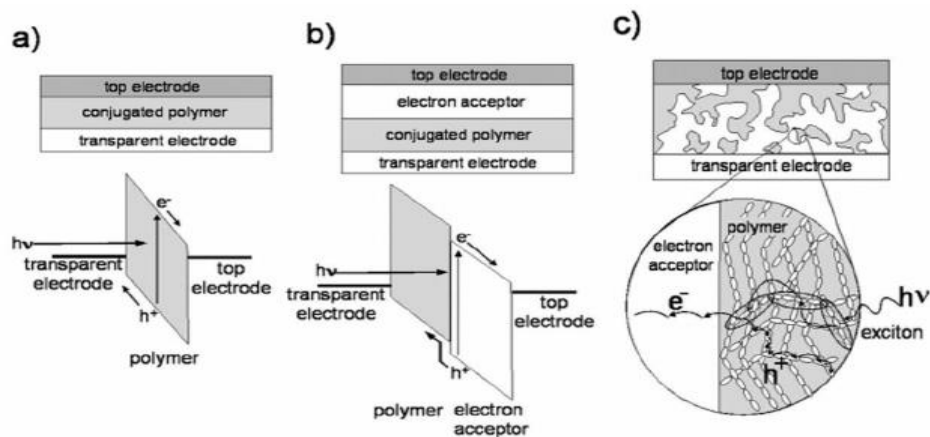
Οι κύριες κατηγορίες φωτοβολταϊκών είναι :

- ❖ Τα κελιά πολλαπλών ετεροεπαφών (multijunction cells)
- ❖ Τα κελιά μονού στρώματος γαλλίου αρσενικού (GaAs) (single- junction cells GaAs)
- ❖ Τα φωτοβολταϊκά κρυσταλλικού πυριτίου (crystalline silicon)
- ❖ Τα φωτοβολταϊκά λεπτών υμενίων
- ❖ Η τελευταία γενιά φωτοβολταϊκών, στα οποία ανήκουν τα κελιά που παρασκευάζονται με την χρήση οργανικών βαφών (dye – sensitized solar cells , DSSC), τα κελιά με χρήση μορίων που έχουν περοβσκιτική δομή ( $ABX_3$ ), καθώς και τα οργανικά φωτοβολταϊκά, στα οποία χρησιμοποιούν οργανικά πολυμερή ή οργανικά μόρια.

## 2.2 Οργανικά Φωτοβολταϊκά

Το ενδιαφέρον για τα οργανικά φωτοβολταϊκά (OPVs) έχει αυξηθεί, λόγω των ιδιοτήτων τους. Οι οργανικοί ημιαγωγοί έχουν λιγότερο κόστος από ότι οι ανόργανοι, όπως το πυρίτιο και μπορούν να επεξεργαστούν με τεχνικές που δεν μπορούν τα ανόργανα μόρια. Οι περισσότεροι οργανικοί ημιαγωγοί παρουσιάζουν υψηλούς συντελεστές απορρόφησης και μπορούν εύκολα να ενσωματωθούν σε εύκαμπτα ηλεκτρονικά και έξυπνες συσκευές. [17]

Το πρώτο οργανικό φωτοβολταϊκό βασιζόταν σε ένα ενεργό στρώμα (μονοστρωματικό) φτιαγμένο από ένα μόνο υλικό (single layer solar cell), το οποίο περικλειόταν μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, μορφή «sandwich». Η φωτοβολταϊκή απόδοση (PCE), που παρουσίασαν τα φωτοβολταϊκά αυτής της μορφής, ήταν χαμηλότερη από ~1%. Το 1986, παρουσιάστηκε το πρώτο οργανικό φωτοβολταϊκό με δυο στρώματα (bilayer structure), από τον Ching Tang.[18] Η δομή βασιζόταν σε ένα στρώμα με χαλκοφθαλοκυανίνη (copper phthalocyanine) ως δότη ηλεκτρονίων (D) και ένα στρώμα με παράγωγο του τετρακαρβοξυλικού περυλενίου (perylene tetracarboxylic derivative) ως δέκτη ηλεκτρονίων (A). Η εισαγωγή του δεύτερου στρώματος οργανικού ημιαγωγού οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης αλλά και πάλι ήταν σε χαμηλά επίπεδα. Στην αρχή της δεκαετίας του 1990, ανακαλύφθηκαν τα οργανικά φωτοβολταϊκά διεσπαρμένης ετεροεπαφής (Bulk Heterojunction solar cells, BHJ). Τα φωτοβολταϊκά, αυτού του τύπου, βασίζονται σε μείγματα από συζυγή πολυμερή ως δότες ηλεκτρονίων (D) και παράγωγα φουλερενίων ως δέκτες ηλεκτρονίων (A).[19] Μια τυπική δομή των παραπάνω διατάξεων φαίνεται στην εικόνα 2.4.



**Εικόνα 2.4.** Τυπική διαμόρφωση οργανικών φωτοβολταϊκών a) Μονοστρωματικό οργανικό φωτοβολταϊκό b) Διστρωματικό οργανικό φωτοβολταϊκό c) Οργανικό φωτοβολταϊκό διεσπαρμένης ετεροεπαφής.[20]

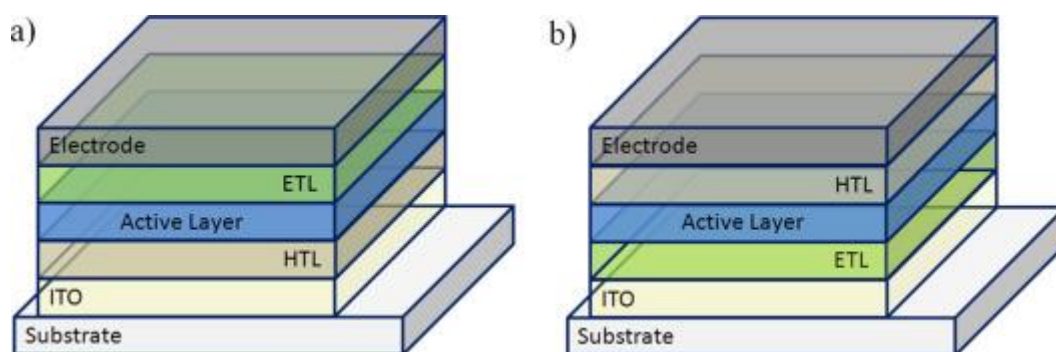
Τα BHJ έχουν κυριαρχήσει τις τελευταίες 2 δεκαετίες στις ερευνητικές προσπάθειες, επιτυγχάνοντας φωτοβολταϊκή απόδοση (PCE) της τάξης του ~9% και ~10% χρησιμοποιώντας μονοστρωματικού [21,22,23] και διαδοχικού τύπου [24] οργανικά φωτοβολταϊκά αντίστοιχα.

## 2.2.1 Αρχιτεκτονική Οργανικών Φωτοβολταϊκών Συσκευών

Η λειτουργία των οργανικών φωτοβολταϊκών είναι παρόμοια με αυτή των κλασικών φωτοβολταϊκών πυριτίου, όπου η ηλιακή ακτινοβολία μετατρέπεται σε ηλεκτρική σύμφωνα βάση του φωτοβολταϊκού φαινομένου. Μια τυπική δομή οργανικών φωτοβολταϊκών, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.5, αποτελείται από :

- ❖ **Το διάφανο ηλεκτρόδιο ανόδου**, το οποίο χρησιμοποιείται για την απορρόφηση της ακτινοβολίας. Το υλικό που χρησιμοποιείται πιο πολύ είναι το οξείδιο ινδίου-κασσιτέρου (ITO) και είναι το σημείο στο οποίο συλλέγονται οι οπές.
- ❖ **Το ενεργό στρώμα**, το οποίο βρίσκεται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια και είναι το μέσο στο οποίο δημιουργούνται τα ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών (εξιτόνια).
- ❖ **Το ηλεκτρόδιο καθόδου**, το οποίο είναι το σημείο στο οποίο συλλέγονται τα ηλεκτρόνια. Συνήθως κατασκευάζεται από αλουμίνιο καθώς και από άλλα υλικά όπως Ca, Mg, Cu κ.α
- ❖ **Ρυθμιστικές στιβάδες**: Οι στιβάδες αυτές βοηθούν στη μεταφορά των οπών (Hole Transport Layer, HTL) και ηλεκτρονίων (Electron Transport Layer). Οι στιβάδες αυτές τοποθετούνται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και στο φωτοενεργό στρώμα.[25]

Υπάρχουν δυο ειδών αρχιτεκτονικές, στα οργανικά φωτοβολταϊκά, η κανονική και ανεστραμμένη διάταξη, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.5.



**Εικόνα 2.5.** Είδη αρχιτεκτονικής στα οργανικά φωτοβολταϊκά α) Κανονική διάταξη και β) Ανεστραμμένη διάταξη [26]

Και στις δυο διατάξεις χρησιμοποιείται ως διάφανο ηλεκτρόδιο, το οξείδιο ινδίου κασσιτέρου (ITO). Στην κανονική δομή το ITO λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο ανόδου και συλλέγει τις οπές και η επίστρωση της στιβάδας HTL γίνεται ανάμεσα στο ITO και το φωτοενεργό στρώμα. Ως στιβάδες HTL χρησιμοποιούνται λεπτά υμένα με υλικά όπως PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)) ή οξείδια όπως το  $\text{MoO}_3$ . Ανάμεσα στο φωτοενεργό στρώμα και στο ηλεκτρόδιο καθόδου, όπου συλλέγει τα ηλεκτρόνια, ενσωματώνεται η στιβάδα ETL. Ως ηλεκτρόδια καθόδου στη κανονική διάταξη επιλέγονται υλικά με χαμηλό έργο εξόδου.

Στην ανεστραμμένη διάταξη το ITO λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο καθόδου και συλλέγει τα ηλεκτρόνια ενώ η στιβάδα ETL τοποθετείται ανάμεσα στο διάφανο ηλεκτρόδιο καθόδου και στο φωτοενεργό στρώμα. Η στιβάδα HTL ενσωματώνεται ανάμεσα στο φωτοενεργό στρώμα και στο ηλεκτρόδιο ανόδου. Ως ηλεκτρόδιο ανόδου χρησιμοποιούνται υλικά με υψηλό έργο εξόδου.

Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι η ανεστραμμένη διάταξη παρατείνει τον χρόνο ζωής της συσκευής. Μάλιστα από βιβλιογραφία έχει βρεθεί ότι η ανεστραμμένη διάταξη παρουσιάζει καλή απόδοση ακόμα και μετά από 250h συγκριτικά με την κανονική διάταξη. [27]

## 2.2.2 Αρχή Λειτουργίας των OPVs

Τα ημιαγώγιμα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή οργανικών φωτοβολταϊκών είναι ηλεκτρονικά ενεργά λόγω των ισχυρών  $\pi$  δεσμών, οι οποίοι βασίζονται σε  $p$  μοριακά τροχιακά. Οι  $\pi$  δεσμοί είναι αρκετά ισχυροί με συντελεστές απορρόφησης της τάξης των  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . [28]

Κατά την απορρόφηση της ακτινοβολίας στην υπεριώδη περιοχή και την περιοχή του ορατού φωτός, το φάσμα των οργανικών μορίων των OPVs παρουσιάζει κυρίως τις  $\pi \rightarrow \pi^*$  μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων. Αυτές οι μεταπτώσεις συμβαίνουν σε μη κορεσμένες ενώσεις και εμφανίζουν καλή απορροφητικότητα μεγάλων μορίων σε σχέση με τις μεταπτώσεις  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  και  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . Οι μεταπτώσεις  $\pi \rightarrow \pi^*$  μπορούν να μετατεθούν από την υπεριώδη περιοχή στην ορατή με την εισαγωγή νέων δεσμών  $\pi$ . Κάθε δεσμός  $\pi$  προσθέτει ένα  $\pi$  μοριακό τροχιακό και το αντίστοιχό του  $\pi^*$ . Όσο περισσότεροι  $\pi$  δεσμοί εισαχθούν στο μόριο η διαφορά μεταξύ του υψηλότερου  $\pi$  κατειλημμένου τροχιακού (HOMO) και του χαμηλότερου  $\pi^*$  μη κατειλημμένου τροχιακού (LUMO) μικραίνει. Αυτή η μικρότερη διαφορά αντιστοιχεί στη μικρότερη ενέργεια και στο μεγαλύτερο μήκος κύματος που απαιτείται για τη διέγερση. Για το λόγο αυτό τα πολυμερή υλικά που χρησιμοποιούνται στα φωτοβολταϊκά στοιχεία είναι στενά ενωμένα, ώστε να ευνοούν την απορρόφηση του ορατού φωτός. [29]

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, σχετίζεται με την παραγωγή ηλεκτρικών φορτίων (ηλεκτρονίων – οπών), λόγω του φωτός και με τον διαχωρισμό φορτίων στους ξεχωριστούς φορείς, η οποία θα μετατρέψει το διαχωρισμό σε ηλεκτρικό ρεύμα. Στους οργανικούς ημιαγωγούς, η φωτοδιέγερση δημιουργεί ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών (εξιτονίων), τα οποία σε θερμοκρασία δωματίου συγκροτούνται με δυνάμεις Coulomb. Τα εξιτόνια στη συνέχεια πρέπει να διαχυθούν στα σημεία διαχωρισμού ώστε να διαχωριστούν. Οι οπές, που δημιουργήθηκαν, κινούνται προς αρνητικό ηλεκτρόδιο (ανόδου) ενώ τα ηλεκτρόνια προς το θετικό ηλεκτρόδιο (καθόδου). Για να μεγιστοποιηθεί η παραγωγή φωτονίων και η απόδοση λειτουργίας των συσκευών τοποθετήθηκαν οι ρυθμιστικές στιβάδες, όπως αναφερθήκαμε και παραπάνω. [30] Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως HTL και ETL θα πρέπει να υπακούν σε ορισμένες προϋποθέσεις ώστε να είναι ικανά να επιτελούν τον ρόλο τους: [26]

- ❖ Θα πρέπει να δημιουργούν ωμικού τύπου επαφή, δηλαδή να μην περιορίζει τη ροή του ρεύματος στο υλικό του δότη στην περίπτωση του HTL, και στο υλικό του δέκτη στην περίπτωση του ETL.
- ❖ Τα υλικά αυτά θα πρέπει να έχουν την ικανότητα να μεταφέρουν μόνο τους φορείς του επιθυμητού φορτίου και να απωθούν τους άλλους, στο HTL δηλαδή θα πρέπει να ενισχύεται η μεταφορά οπών και να μπλοκάρεται η διέλευση των ηλεκτρονίων, ενώ στο ETL θα πρέπει να μεταφέρονται τα ηλεκτρόνια και να μπλοκάρονται οι οπές.
- ❖ Θα πρέπει να έχουν την δυνατότητα να μεταφέρουν τους φορείς που συλλέγουν στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια με μεγάλη απόδοση, οι οπές δηλαδή θα πρέπει να μεταφέρονται μέσω του HTL στη άνοδο και τα ηλεκτρόνια μέσω του ETL στην κάθοδο.
- ❖ Υλικά για τέτοιες εφαρμογές θα πρέπει να είναι σταθερά και να μην αυξάνουν την αντίσταση σε σειρά της συσκευής.
- ❖ Τα υλικά αυτά θα πρέπει να έχουν μικρή απορρόφηση του φωτός, ιδίως όταν η διάταξη της συσκευής είναι τέτοια όπου το HTL ή το ETL παρεμβάλλονται μεταξύ του διάφανου ηλεκτροδίου και του ενεργού στρώματος.

Έτσι, γίνεται χρήση πολύ λεπτών στρωμάτων, λιθίου (LiF), μαγνησίου (MgF<sub>2</sub>) ή φθοριδίου καισίου (CsF), μεταλλικών οξειδίων (για παράδειγμα MgO και ZnO) ως ενδιάμεσων στρωμάτων μεταξύ καθόδου και του οργανικού ημιαγωγού εκπομπής Al και χρήση φορτισμένων πολυηλεκτρολυτών (polyelectrolytes) και ανιονικών πολυοξομεταλλικών ενώσεων (polyoxometalates) σε μορφή διαλύματος. [31]

Παρακάτω αναλύονται τα βήματα του φωτοβολταϊκού φαινομένου από μια οργανική φωτοβολταϊκή διάταξη:

**Απορρόφηση φωτονίου.** Το πρώτο βήμα είναι η απορρόφηση φωτός, από τον ημιαγωγό. Το φωτόνιο που εισάγεται κατά τον φωτισμό, ταξιδεύει μέσα στο διαπερατό ηλεκτρόδιο και απορροφάται από τον δότη [32] Έτσι, το φωτόνιο που έχει ενέργεια  $h\nu \geq E_g$ , διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (*HOMO*) στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (*LUMO*). Η απουσία ηλεκτρονίου, ονομάζεται οπή και συμπεριφέρεται ως θετικό φορτίο. Το ζεύγος ηλεκτρονίου – οπής που δημιουργείται ονομάζεται εξιτόνιο. Η περίσσεια ενέργεια θα χαθεί με τη μορφή θερμότητας.

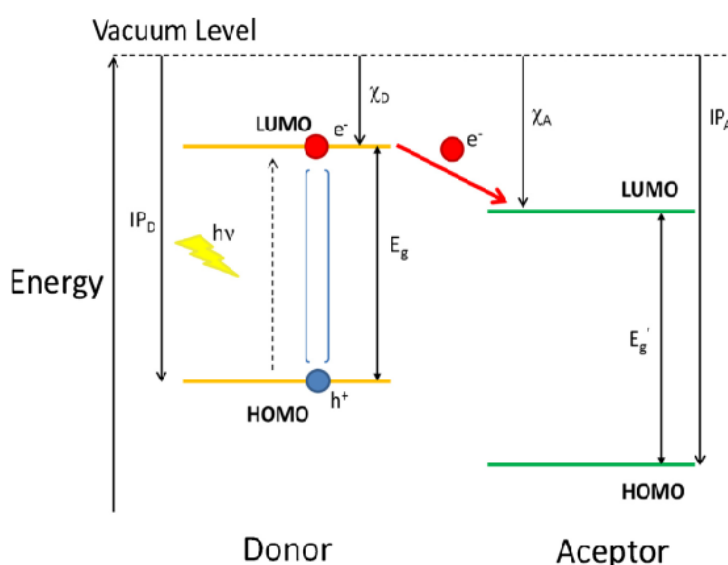
Οι περισσότεροι οργανικοί ημιαγωγοί έχουν ενεργειακό χάσμα  $E_g \approx 2$  eV,[33] το οποίο είναι πολύ υψηλότερο από εκείνο του πυριτίου ( $E_g = 1.1$  eV). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να απορροφούν ισχυρά μεγαλύτερο ποσοστό της εισερχόμενης ηλιακή ακτινοβολίας.[34] Έτσι η σύνθεση πολυμερών με μικρό ενεργειακό χάσμα, που θα απορροφούν στην περιοχή κοντά στο υπέρυθρο (700 – 900 nm) του ορατού φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας θα έχει ως αποτέλεσμα την εκμετάλλευση του μεγαλύτερου μέρους της ισχύος της εισερχόμενης ακτινοβολίας.

**Διάχυση εξιτονίων.** Μετά την απορρόφηση του φωτός, τα εξιτόνια που δημιουργούνται, «ταξιδεύουν» μέχρι να φτάσουν στη περιοχή όπου θα συμβεί ο διαχωρισμός τους προς τα δύο αντίθετα ηλεκτρόδια. Μήκος διάχυσης είναι το μήκος που διανύουν τα εξιτόνια μέχρι να διασπαστούν. Το μήκος διάχυσης του εξιτονίου είναι πολύ μικρό, κυμαίνεται από 10 – 20 nm. Αυτό σημαίνει πως αν ένα εξιτόνιο δημιουργηθεί σε απόσταση μεγαλύτερη από την παραπάνω, δεν θα διασπαστεί, με αποτέλεσμα να μην λάβει χώρα το φωτοβολταϊκό φαινόμενο.[35]

**Διαχωρισμός φορτίων [36]** Μετά την δημιουργία εξιτονίου λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός ηλεκτρονίου – οπής (electron – hole). Ο διαχωρισμός μπορεί να λάβει χώρα στην διεπιφάνεια του ημιαγωγού με το μέταλλο, σε περιοχές που υπάρχουν προσμίξεις ή μεταξύ των δυο υλικών που έχουν επαρκή διαφορά στις ηλεκτρονιακές και στις ενέργειες ιοντισμού τους.



Στην παρούσα εργασία, θα αναλυθεί περισσότερο η ηλεκτροσυγγένεια μεταξύ των δυο υλικών. Ηλεκτρονική συγγένεια (electron affinity,  $E_a$ ), είναι η ενέργεια που απαιτείται ώστε να μετακινηθεί ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη αγωγιμότητας ενός ημιαγωγού στο επίπεδο μηδενικής ενέργειας. Ενέργεια ιονισμού (ionization potential, IP) είναι η ενέργεια που απαιτείται ώστε να μετακινηθεί ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη σθένους στο επίπεδο μηδενικής ενέργειας. Σαν δέκτης δρα το υλικό με την υψηλότερη ηλεκτρονιακή συγγένεια (electron acceptor, A) ενώ σαν δότης (electron donor, D) ηλεκτρονίου θα δρα το υλικό με την χαμηλότερη ενέργεια ιονισμού, εικόνα 2.6.



**Εικόνα 2.6.** Ενεργειακό διάγραμμα ενός δότης και ενός δέκτη ηλεκτρονίων. IP είναι η ενέργεια ιονισμού.[37]

**Μεταφορά των Φορτίων [38]** Μετά τον διαχωρισμό του εξιτονίου, γίνεται μεταφορά των δυο αντίθετων φορτίων προς τα ηλεκτρόδια. Η μεταφορά επηρεάζεται από την επανασύνδεσή τους και έτσι έχει ως αποτέλεσμα την ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας ειδικά αν το ίδιο πολυμερές λειτουργεί σαν μέσο μεταφοράς τόσο των ηλεκτρονίων όσο και των οπών. Η κίνηση των φορέων προκαλεί ένα ηλεκτρικό ρεύμα στο εξωτερικό κύκλωμα.

**Συλλογή Φορτίων [38]** Η συλλογή φορτίων γίνεται με την βοήθεια ενός ηλεκτροδίου με μικρό έργο εξόδου ως το ηλεκτρόδιο συλλογής των ηλεκτρονίων και ενός διαφανούς ηλεκτροδίου με μεγάλο έργο εξόδου ως ηλεκτρόδιο συλλογής οπών. Με αποτέλεσμα να δημιουργείται διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των τμημάτων διόδου. Η

σωστή επιλογή των ηλεκτροδίων είναι πολύ σημαντική για την σωστή λειτουργία των φωτοβολταϊκών διατάξεων.

Σαν έργο εξόδου (work function, WF) ορίζεται ως η ενέργεια που απαιτείται για να μεταφερθεί ένα ηλεκτρόνιο από την στάθμη Fermi ( $E_f$ ) σε άπειρη απόσταση από αυτό.

Έτσι ολοκληρώνεται η πορεία λειτουργίας μιας φωτοβολταϊκής συσκευής.

### **2.2.3 Κατηγορίες Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων**

Όπως αναφερθήκαμε και παραπάνω, αρχικά οι αποδόσεις των οργανικών φωτοβολταϊκών ήταν πολύ χαμηλές. Έτσι, οι ερευνητές άρχισαν να αλλάζουν τη δομή των φωτοβολταϊκών με σκοπό τη βελτίωση της απόδοσης τους. Παρακάτω φαίνονται τα χαρακτηριστικά της κάθε δομής.

#### **2.2.3.1 Μονοστρωματικές Διατάξεις (Single layer)[39]**

Όπως αναφερθήκαμε και παραπάνω, ήταν η πρώτη προσπάθεια δημιουργίας οργανικής φωτοβολταϊκής διάταξης. Το ενεργό στρώμα αποτελείται από ένα μόνο οργανικό υλικό (homojunction), το οποίο βρίσκεται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια με διαφορά δυναμικού. Η απορρόφηση του φωτός δημιουργεί ζεύγος ηλεκτρονίου – οπής, όπου στη συνέχεια γίνεται η διάσπαση τους σε ξεχωριστούς φορείς. Οι φορείς κατευθύνονται σε διαφορετικά ηλεκτρόδια λόγω διαφοράς δυναμικού.

Επειδή όμως, το ενεργό στρώμα περιέχει μόνο ένα υλικό, η διαδικασία δεν αποδοτική διότι υπάρχει μεγάλη πιθανότητα επανασύνδεσης του ζεύγους. Ουσιαστικά δεν συμμετέχει στην διαδικασία όλος ο όγκος του ενεργού στρώματος αλλά μόνο η περιοχή του που βρίσκεται σε επαφή με τα ηλεκτρόδια.

#### **2.2.3.2 Διστρωματικές Διατάξεις (Bilayer) [40]**

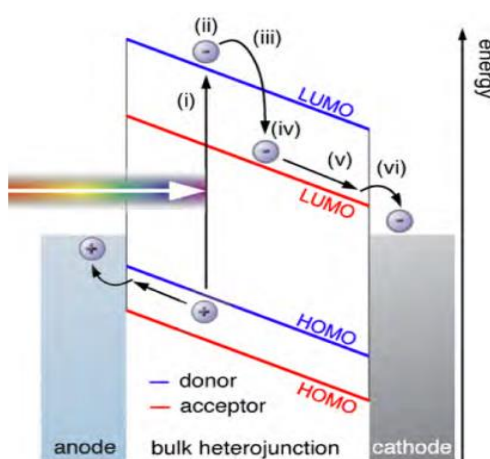
Στις διατάξεις αυτές, το ενεργό στρώμα αποτελείται από δυο διαφορετικά υλικά (heterojunction), όπου το ένα υλικό συμπεριφέρεται ως δότης ηλεκτρονίων και το άλλο ως δέκτης ηλεκτρονίων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια σημαντική αύξηση στην απόδοση.

Το ενεργό στρώμα τοποθετείται και πάλι βρίσκεται ανάμεσα σε δυο ηλεκτρόδια με διαφορά δυναμικού. Όταν τα υλικά του δότη και του δέκτη έρθουν σε επαφή, δημιουργείται μια διεπιφάνεια. Αυτή η διεπιφάνεια επιτρέπει τη μεταφορά είτε των ηλεκτρονίων είτε των οπών μέσω μιας συγκεκριμένης διαδρομής. Το ζεύγος ηλεκτρονίου – οπής που δημιουργείται στο στρώμα του δότη κινείται προς τη διεπιφάνεια των δυο υλικών μέσω της διάχυσης. Εκεί τα ηλεκτρόνια που έχουν διεγερθεί στο LUMO του δότη περνούν στο LUMO του δέκτη και αντίστοιχα οι οπές περνούν από το HOMO του δέκτη στο HOMO του δότη. Αυτός ο διαχωρισμός του εξιτονίου μπορεί να γίνει μόνο αν η ενέργεια μεταξύ των HOMOs και LUMOs είναι μεγαλύτερη των εξιτονίων. [41]

Η διαφορά όμως σε αυτές τις διατάξεις, λοιπόν είναι ότι η διάσπαση των εξιτονίων γίνεται στη διεπιφάνεια των δυο υλικών που συνθέτουν το φωτοενεργό στρώμα και στη συνέχεια οι φορείς που δημιουργούνται, μεταφέρονται σε διαφορετικά υλικά. Τα υλικά της διεπιφάνειας μπορεί να αποτελούνται από κάποιο πολυμερές σε επαφή με φουλερένιο ή κάποιο παράγωγο του, πολυμερές σε επαφή με κάποιο άλλο πολυμερές, πολυμερές με κάποιο άλλο μόριο κ.α. Σε περίπτωση που τα υλικά του φωτοενεργού στρώματος είναι ένα πολυμερές και ένα φουλερένιο, στο πολυμερές γίνεται η απορρόφηση του φωτός, και η δημιουργία του εξιτονίου ενώ ο διαχωρισμός του γίνεται στη διεπιφάνεια με το φουλερένιο. Επομένως, ο δέκτης ηλεκτρονίων είναι το φουλερένιο και ο δότης είναι το πολυμερές.

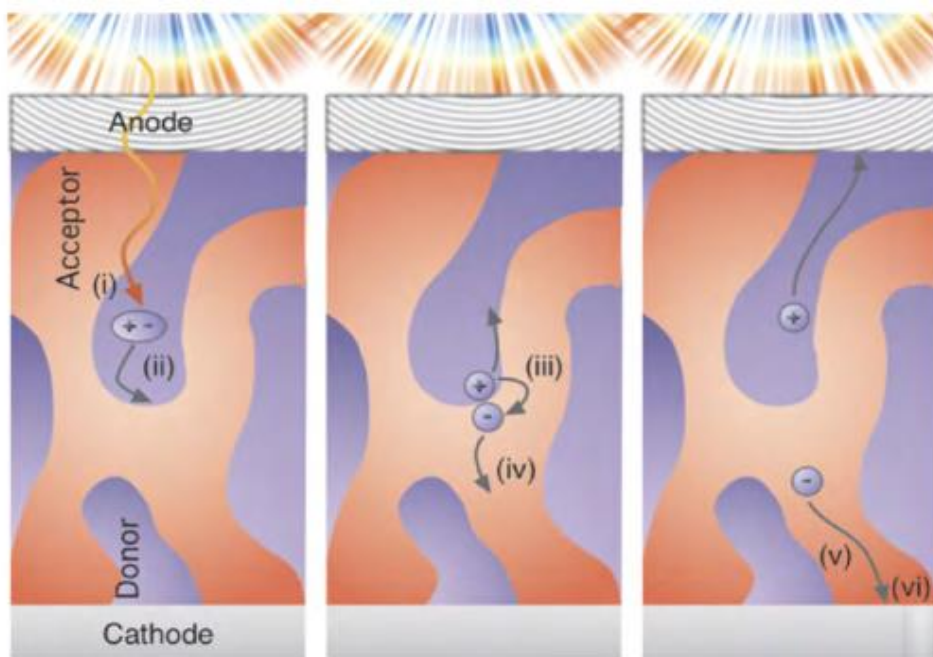
### 2.2.3.3 Οργανικά Διεσπαρμένης Ετεροεπαφής (Bulk Heterojunction) [42]

Στις διατάξεις αυτού του τύπου το ενεργό στρώμα αποτελείται και πάλι από δύο υλικά. Η δομή τους στηρίζεται στη δομή που έχουν τα bilayer, όμως στο ενεργό στρώμα υπάρχει ανάμειξη του δότη και του δέκτη. Το ενεργό στρώμα βρίσκεται ανάμεσα στις ρυθμιστικές στιβάδες που αναφερθήκαμε και παραπάνω. Η δημιουργία του ζεύγους ηλεκτρονίου – οπής (εξιτιόνιο) γίνεται στο υλικό δότη ενώ η διάσπαση του γίνεται στις διεπιφάνειες των δυο υλικών του ενεργού στρώματος. Στην συνέχεια, οι φορείς που δημιουργήθηκαν, μεταφέρονται στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια εικόνα 2.7.



**Εικόνα 2.7.** Ενεργειακό διάγραμμα στο οποίο γίνεται αναπαράσταση των βημάτων του μηχανισμού λειτουργίας των οργανικών φωτοβολταϊκών. [43]

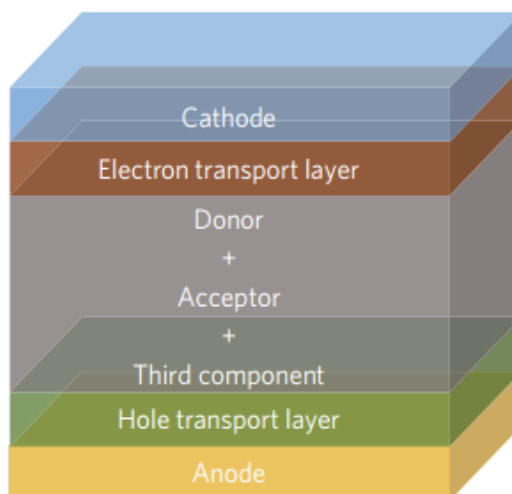
Η μεγάλη διαφορά στα φωτοβολταϊκά αυτού του τύπου είναι η μορφολογία του ενεργού στρώματος. Λόγω ανάμειξης των υλικών που αποτελούν το ενεργό στρώμα, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία περισσότερων διεπιφανειών δότη – δέκτη, για τον διαχωρισμό του εξιτονίου, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.8. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχουν λιγότερες πιθανότητες ανασυνδυασμού των εξιτονίων, άρα δεν υπάρχουν απώλειες στη συλλογή φορτίων. Ένας βασικός παράγοντας που καθορίζει τη λειτουργία του φωτοβολταϊκού είναι και το πάχος του ενεργού στρώματος. Δημιουργώντας ένα πάχος πάνω από 100 nm αυξάνεται η απορρόφηση όμως αυξάνονται και οι πιθανότητες επανασύνδεσης του εξιτονίου. Μειώνοντας το πάχος, μειώνεται η απορρόφηση όμως αυξάνεται η συλλογή φορέων (λιγότερες πιθανότητες επανασύνδεσης). Γι' αυτό το πάχος του φωτοενεργού στρώματος, όπως αναφερθήκαμε και παραπάνω είναι συνήθως ~80 -200nm.



**Εικόνα 2.8.** Σχηματική αναπαράσταση της δομής της ενεργούς περιοχής ενός BHJ οργανικού φωτοβολταϊκού. [43]

## 2.2.4 Τριαδικά Μίγματα Στο Ενεργό Στρώμα του BHJ (Ternary blend) [44]

Για την ενίσχυση της απόδοσης στα φωτοβολταϊκά διεσπαρμένης ετεροεπαφής, χρησιμοποιήθηκε ένα τρίτο συστατικό στο φωτοενεργό στρώμα. Μια τυπική κατασκευή αυτού του τύπου περιλαμβάνει στο ενεργό στρώμα τα δυο οργανικά συστατικά, δότη – δέκτη και ένα πρόσθετο συστατικό που είναι είτε δότης, είτε δέκτης ηλεκτρονίων. Αυτό το τρίτο συστατικό επιλέγεται συχνά ώστε να υπάρχει συμπληρωματική απορρόφηση του φωτός. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, για πολυμερή με μεγάλο ή μεσαίο ενεργειακό χάσμα, να γίνει επέκταση της απορρόφησης κοντά στο υπέρυθρο (IR) ενώ για τα πολυμερή με μικρό ενεργειακό χάσμα η απορρόφηση σε μικρότερα μήκη κύματος θα μπορούσε να βελτιωθεί επιλέγοντας προσεκτικά το τρίτο συστατικό, εικόνα 2.9.



**Εικόνα 2.9.** Τυπική διάταξη τριαδικού μίγματος στο ενεργό στρώμα [45]

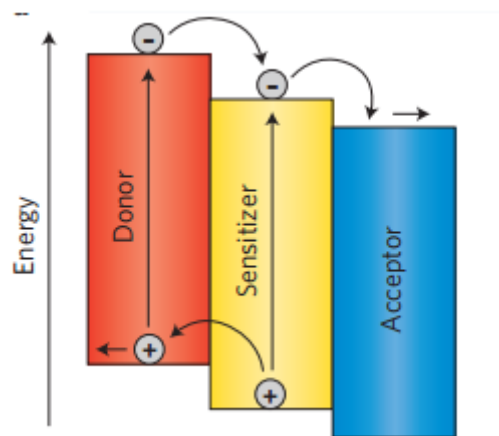
Έχουν γίνει πολλές αναφορές για τριαδικά μείγματα στα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα υλικά ως τρίτο συστατικό, περιλαμβάνοντας δότες πολυμερών και μικρά μόρια [46,47], παράγωγα φουλερενίων [48] (δέκτες), χρωμοφόρα μόρια [49] και κβαντικές ψηφίδες.[50]

Ο κύριος λόγος της προσθήκης του τρίτου συστατικού είναι για να αντιμετωπιστεί η περιορισμένη απορρόφηση, στην περιοχή του ορατού φάσματος, στις BHJ διατάξεις. Το τρίτο συστατικό μπορεί να δράσει μέσω τεσσάρων διαφορετικών μηχανισμών: α) της

μεταφοράς φορτίου, β) της μεταφοράς ενέργειας γ) της παράλληλης σύνδεσης ή δ) το μηχανισμό κράματος. Το τρίτο συστατικό δρα με έναν από τους παραπάνω μηχανισμούς, ανάλογα τα ενεργειακά του επίπεδα σε σχέση με τα ενεργειακά επίπεδα των άλλων δυο συστατικών. Πιο αναλυτικά οι μηχανισμοί δράσης:

❖ Μεταφοράς Φορτίου (Charge Transfer Agent)

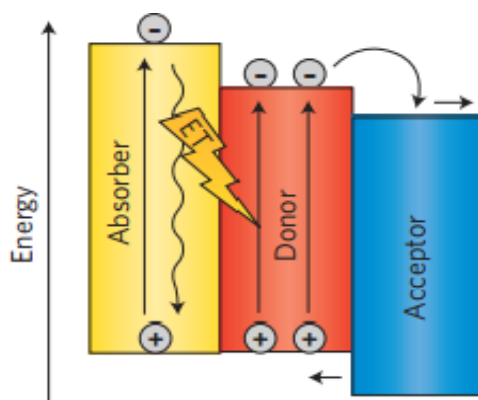
Στην περίπτωση αυτή, τα ενεργειακά επίπεδα του τρίτου συστατικού βρίσκονται ανάμεσα στον δότη και στον δέκτη. Έτσι το τρίτο συστατικό ενισχύει την κίνηση των φορτίων (cascade effect) που δημιουργούνται προς τα αντίθετα ηλεκτρόδια, εικόνα 2.10.



Εικόνα 2.10. Μηχανισμός charge transfer [Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.]

### ❖ Μηχανισμός μεταφοράς ενέργειας (Energy Transfer)

Αν το ενεργειακό χάσμα του τρίτου συστατικού είναι μεγαλύτερο από τον κυρίως δότη, τότε το τρίτο συστατικό δρα ως ευαισθητοποιητής για την επέκταση του φάσματος απορρόφησης και ενισχύεται ο μηχανισμός μεταφοράς ενέργειας. Η μεταφορά ενέργειας από το τρίτο συστατικό στον κύριο δότη γίνεται μέσω του μηχανισμού μεταφοράς ενέργειας συντονισμού του Dexter ή Förster (FRET). Η απορρόφηση φωτονίου που γίνεται από το τρίτο συστατικό προκαλεί τη διέγερση ηλεκτρονίου και η επακόλουθη εκπομπή του απορροφάται από τον δότη με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν περισσότερα ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών. Απαραίτητη προϋπόθεση σε αυτόν τον μηχανισμό είναι η εκπομπή του 3<sup>ου</sup> συστατικού να γίνεται σε μήκος κύματος που να απορροφά ο δότης, εικόνα 2.11.



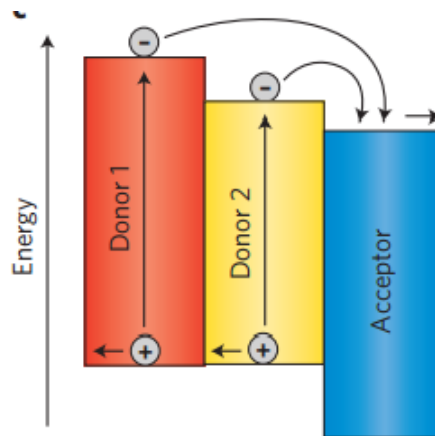
Εικόνα 2.11. Μηχανισμός energy transfer [51]

### ❖ Μηχανισμός παράλληλης σύνδεσης (parallel-like model)

Σε αυτόν το μηχανισμό, το τρίτο συστατικό δρα ως δεύτερος δότης λόγω του ότι το LUMO του τρίτου συστατικού είναι υψηλότερο από το LUMO του δέκτη, ενώ το HOMO του τρίτου συστατικού είναι υψηλότερο από το HOMO του δέκτη και ίδιο με το HOMO του πρώτου δότη. Ο κάθε δότης μεταφέρει τα ηλεκτρόνια του στον δέκτη και στη συνέχεια στο ηλεκτρόδιο καθόδου ενώ οι οπές που δημιουργήθηκαν μεταφέρονται στο ηλεκτρόδιο ανόδου, εικόνα 2.12.



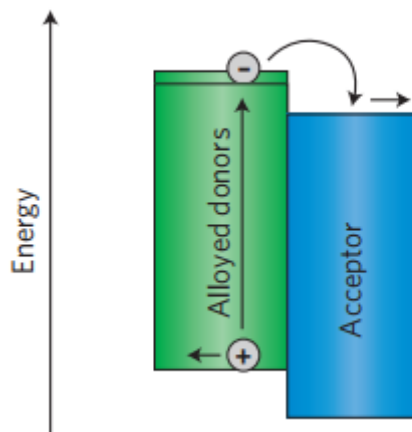
Ουσιαστικά ο κάθε δότης δημιουργεί το δικό του ένα ανεξάρτητο δίκτυο παραγωγής και μεταφοράς φορτίων.[51]



Εικόνα 2.12. Μηχανισμός parallel – like model [51]

❖ Μηχανισμός alloy – like – model

Αυτός ο μηχανισμός απαιτεί μια ανάμειξη των δυο δοτών ώστε να γίνει ηλεκτρονική σύζευξη δημιουργώντας μια νέα κατάσταση μεταφοράς φορτίου.[51]



Εικόνα 2.13. Μηχανισμός alloy – like – model [51]

### **2.3 Οργανικά Υλικά**

Οι οργανικοί ημιαγωγοί είναι μόρια που έχουν παρόμοιες ηλεκτρικές ιδιότητες με τα πιο συμβατικά ημιαγωγικά υλικά όπως το πυρίτιο και το γερμάνιο. Οι οργανικοί ημιαγωγοί αποτελούν ένα σύγχρονο και σημαντικό ερευνητικό θέμα γιατί παρουσιάζουν πολύ υψηλές αποδόσεις μετατροπής ηλιακής ενέργειας σε ρεύμα και αποτελούν βάση για νέες κατηγορίες οργανικών ηλεκτρονικών συσκευών.

Οι οργανικοί ημιαγωγοί εμφανίζουν εκτεταμένες συζυγίες απλών και διπλών δεσμών. Διακρίνονται σε δυο κατηγορίες :

1. Μικρά μόρια (Small molecules)
2. Συζυγιακά Πολυμερή (Conjugated Polymers)

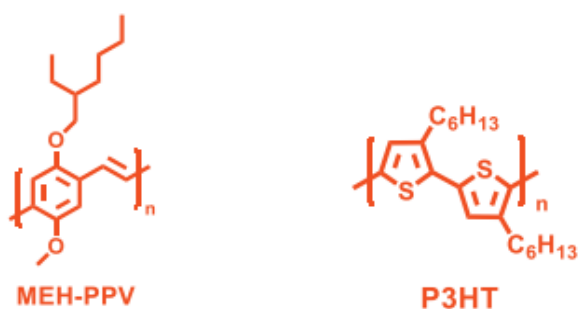
Ημιαγώγιμα μικρά μόρια (αρωματικοί υδρογονάνθρακες) περιλαμβάνουν, οι πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις pentacene, ανθρακένιο και rubrene. Πολυμερικοί οργανικοί ημιαγωγοί περιλαμβάνουν poly (3-hexylthiophene), poly (p-phenylene vinylene), καθώς και polyacetylene και τα παράγωγά της. [52]

Τα συζυγιακά πολυμερή (οργανικοί ημιαγωγοί) συνδυάζουν τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενός κλασσικού ημιαγωγού με τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες ενός πολυμερούς. Οι σχετικές διατάξεις αναπτύσσονται συνήθως από διάλυμα με διάφορες απλές σε διαδικασία τεχνικές εναπόθεσης όπως στάγδην (drop-casting), μέσω επίστρωσης δια περιστροφής (spin-coating) και με εκτύπωση (printing), τεχνικές που εφαρμόζονται σε θερμοκρασίες δωματίου.

### 2.3.1 Χαρακτηριστικά πολυμερικών δοτών

Στο φωτοενεργό στρώμα, των BHJ φωτοβολταϊκών, όπως αναφερθήκαμε και παραπάνω, υπάρχει μίγμα από έναν δότη και ένα δέκτη ηλεκτρονίων. Τα περισσότερα ημιαγώγιμα πολυμερικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή OPVs ευνοούν τη κίνηση των οπών (hole-conductors). Αυτού του είδους τα υλικά είναι γνωστά ως πολυμερικοί δότες ηλεκτρονίων. Τα μόρια που δρουν ως δότες είναι ενωμένα με άτομα-δότες ηλεκτρονίων, όπως είναι το οξυγόνο, το θείο και το άζωτο. Σε πολλές περιπτώσεις το άτομο που λειτουργεί σαν δότης ηλεκτρονίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνδεση του μορίου με αλκυλικές αλυσίδες, οι οποίες βελτιώνουν τη διαλυτότητα του μορίου. Τέτοιου είδους άτομα δεν είναι απαραίτητα σε περιπτώσεις που στη θέση πολυμερών χρησιμοποιούνται μικρά οργανικά μόρια τα οποία είναι διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες. [53] Οι πιο συνηθισμένοι πολυμερικοί δότες ηλεκτρονίων, όπως το διαλκόξυ-υποκατεστημένο πολυ(παραφαινυλέν-βυνιλένιο) (PPV) και το πολύ(3-έξυλο θειοφαινίο) (P3HT) έχουν μελετηθεί ευρέως.

Έχει γίνει όμως πρόοδος όσον αφορά στη σύνθεση νέων συζυγιακών πολυμερικών δοτών και δεκτών, που παρουσιάζουν αύξηση στην ενεργειακή απόδοση.[54]



**Εικόνα 2.14.** Δομές πολυμερικών δοτών [55]

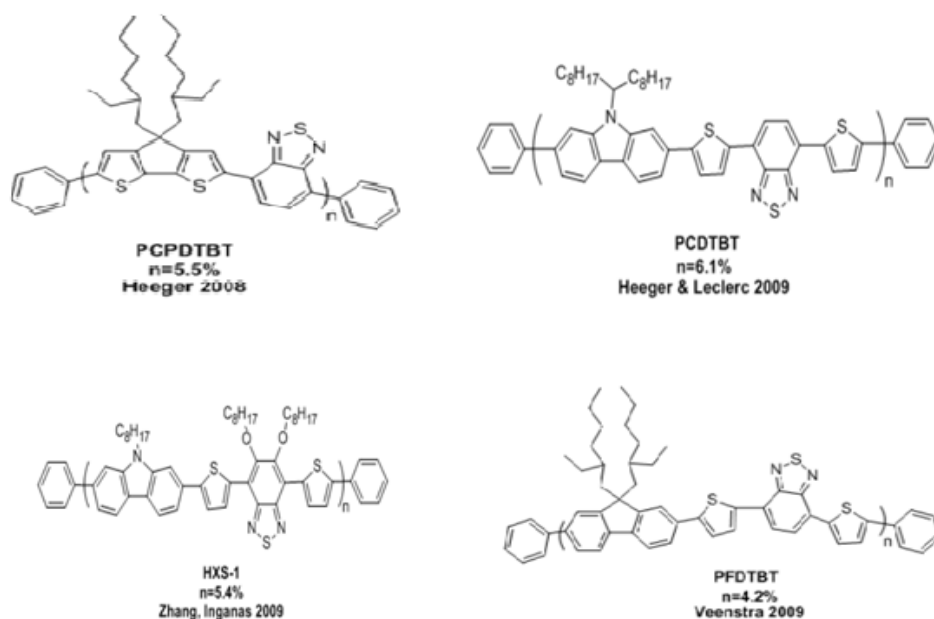
Τα διαλκόξυ – υποκατεστημένα πολύ (πάρα-φαινυλέν βυνιλένια), όπως για παράδειγμα τα πολυ[2-μεθόξυ-5-(2'-αίθυλ-εξυλόξυ)-1,4-φαινυλένιο βυνιλένιο] (MEH-PPV), εικόνα 2.14, παρουσιάζουν ισχυρή απορρόφηση στο ορατό φως.[56]

Τα στερεοκανονικά πολυ(3-έξυλο θειοφαίνια) (P3HT) έχουν επίσης μελετηθεί ευρέως ως πολυμερικοί δότες ηλεκτρονίων, με αναφερόμενες τιμές απόδοσης στα 3-5%. [57] Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μέθοδοι για την βελτιστοποίηση της τελικής απόδοσης του κελιού. Τα συγκεκριμένα υλικά όμως έχουν φτάσει στο μέγιστο της απόδοσης τους. Παρά τα πλεονεκτήματα με τους πολυμερικούς δότες αλλά και δέκτες ηλεκτρονίων όπου σε BHJ η απόδοση έφτασε στο 5%, για μεγαλύτερη έκταση στην εμπορευματοποίηση απαιτείται μεγαλύτερη απόδοση.

Ο σχεδιασμός νέων πολυμερικών δοτών και δεκτών ηλεκτρονίων, είναι ένας τρόπος για την βελτίωση της απόδοσης και κατ' επέκταση των ιδιοτήτων τους, όπως η μεγαλύτερη απορρόφηση του ηλιακού φωτός. Για το συνδυασμό των δυο υλικών, δότη – δέκτη, σημαντικό ρόλο αποτελούν τα ενεργειακά τους επίπεδα.

Η ανάγκη για περαιτέρω αύξηση της απόδοσης, έχει οδηγήσει στη δημιουργία νέων πολυμερικών δοτών ηλεκτρονίων, στους οποίους το ενεργειακό τους χάσμα, μεταξύ του χαμηλότερου μη κατειλημμένου μοριακού τροχιακού και του υψηλότερου κατειλημμένου μοριακού τροχιακού να είναι μικρό (Low Band Gap), τα οποία παρουσιάζουν απορρόφηση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (κοντινό υπέρυθρο). Η διαφορά της ενέργειας HOMO του πολυμερικού δότη και της ενέργειας LUMO του δέκτη ηλεκτρονίων, περιορίζει το δυναμικό του ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ), που θα αναφερθούμε παρακάτω, στο φωτοβολταϊκό κελί. Με βάση αυτόν τον περιορισμό και το φάσμα εκπομπής του ηλίου υπολογίζεται πως το βέλτιστο ενεργειακό χάσμα του πολυμερικού δότη θα πρέπει να είναι περίπου  $E_g = 1.5\text{eV}$ . [58]

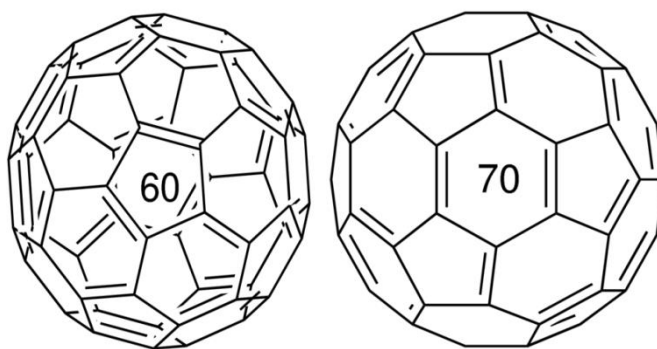
Οι δομές από κάποιους πολυμερικούς δότες, με πολύ καλές αποδόσεις φαίνονται στην εικόνα 2.15.



**Εικόνα 2.15.** Πολυμερικές δομές δοτών ηλεκτρονίων.

### 2.3.2 Χαρακτηριστικά πολυμερικών δεκτών

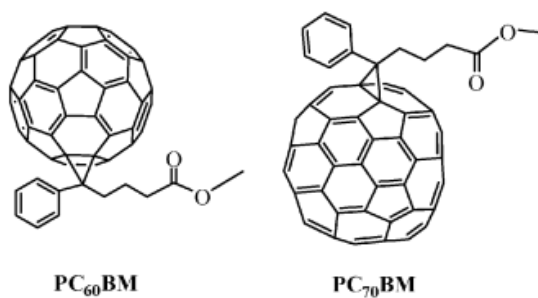
Οι συνηθέστεροι δέκτες ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται είναι παράγωγα του φουλερενίου με 60 ή 70 άτομα άνθρακες, εικόνα 2.16.



Εικόνα 2.16. Δομή οργανικών πολυμερικών δεκτών

Τα βασικά χαρακτηριστικά που απαιτούνται για να χρησιμοποιηθεί ένα υλικό ως δέκτης ηλεκτρονίων σε φωτοβολταϊκές διατάξεις είναι η ενέργεια LUMO του δέκτη να είναι χαμηλότερη από την τιμή LUMO του δότη και να έχει μεγαλύτερη ηλεκτροσυγγένεια από τον δότη. Με αυτόν τον τρόπο, οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις που δημιουργούνται στην διεπαφή μεταξύ δότη - δέκτη είναι αρκετά δυνατές για να διασπαστεί το εξιτόνιο σε ελεύθερους φορείς.

Οι δέκτες ηλεκτρονίων όπως το φουλερένιο και τα παράγωγα του όπως το PCBM ([6,6]-φαίνυλ-C<sub>61</sub>-βουτυρικός μεθυλεστέρας) έχουν μελετηθεί εδώ και αρκετά χρόνια [59] και είναι τα υλικά που έχουν δώσει τις καλύτερες αποδόσεις. Τα συγκεκριμένα παράγωγα διαθέτουν επίπεδο LUMO αρκετά χαμηλό έτσι η ηλεκτρονιακή συγγένεια που παρουσιάζουν είναι αρκετά υψηλή με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο αριθμός των υλικών - δότη που μπορούν να συνεργαστούν μαζί τους. Συγκεκριμένα οι τιμές των χαμηλότερων μη καταλυμένων μοριακών τροχιακών PC<sub>60</sub>BM και PC<sub>70</sub>BM, εικόνα 2.17, παραγώγων είναι -3.7eV & -3.9eV, αντίστοιχα.[60]



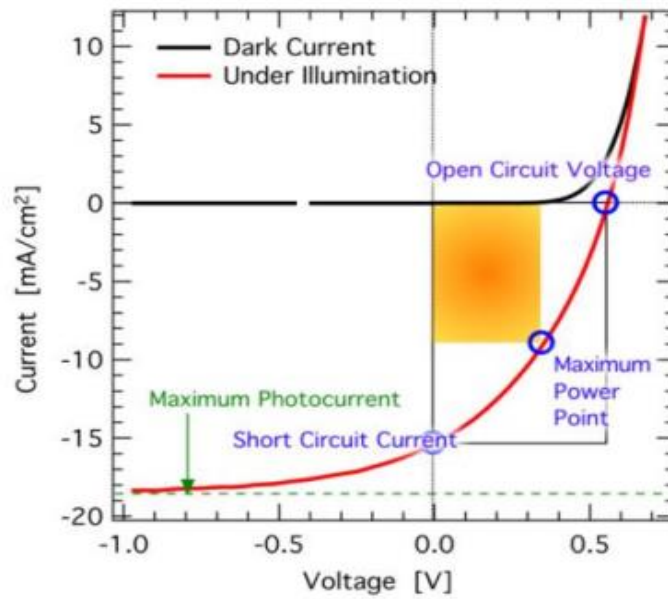
**Εικόνα 2.17.** Δομή των δυο κύριων παραγώγων του φουλερενίου.

## 2.4 Φωτοβολταϊκός Χαρακτηρισμός [61]

Παρακάτω θα αναλυθούν τα βασικά μεγέθη που απαιτούνται για τον πλήρη χαρακτηρισμό των φωτοβολταϊκών διατάξεων.

### 2.4.1 Ενεργειακή Απόδοση

Η απόδοση του φωτοβολταϊκού κελιού και τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του προσδιορίζονται από τη χαρακτηριστική καμπύλη της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού (J-V), εικόνα 2.18.



**Εικόνα 2.18.** Χαρακτηριστική καμπύλη πυκνότητας ρεύματος-τάσης του OPV υπό ακτινοβόληση (κόκκινη γραμμή) και χωρίς ακτινοβόληση (μαύρη γραμμή) [62]

Η λειτουργία του φωτοβολταϊκού κελιού κυμαίνεται για τάση μεταξύ  $V=0$  και  $V=V_{oc}$  με ισχύ λειτουργίας  $P=J \cdot V$ . Η  $P$  φθάνει στο μέγιστο λειτουργίας για δυναμικό  $V=V_{max}$  με πυκνότητα ρεύματος  $J=J_{max}$ . Όταν το κύκλωμα είναι βραχυκυκλωμένο, η πυκνότητα ρεύματος παίρνει τη μέγιστη τιμή  $J_{sc}$  και η ηλεκτρική τάση μηδενίζεται ( $V=0$ ). Αντίθετα, όταν το κύκλωμα είναι ανοιχτό, η πυκνότητα ρεύματος μηδενίζεται ( $J=0$ ) και η τάση παίρνει τη μέγιστη τιμή  $V_{oc}$ .

Το ορθογώνιο παραλληλόγραμμο με πλευρές  $J_{sc}$  (Πυκνότητα Ρεύματος βραχυκύκλωσης) και  $V_{oc}$  (τάση ανοικτού κυκλώματος), που βρίσκεται εξωτερικά της καμπύλης  $J-V$ , περιγράφει την ιδανική συμπεριφορά του OPV ως πηγή σταθερού ρεύματος. Ο παράγοντας πλήρωσης (FF/ Fill Factor) δίνεται από το πηλίκο της μέγιστης ισχύς και του γινομένου της τάσης του ανοικτού κυκλώματος με το ρεύμα βραχυκύκλωσης (σχέση 2.1).

$$FF = \frac{J_{PM} \times V_{PM}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (2.1)$$



Όπου,

$J_{PM}$ : Πυκνότητα ρεύματος στο σημείο μέγιστης ισχύος (MPP)

$V_{PM}$ : Τάση ρεύματος στο σημείο μέγιστης ισχύος (MPP)

$J_{sc}$ : Ρεύμα βραχυκύκλωσης

$V_{oc}$ : Τάση ανοιχτού κυκλώματος

Ο FF δίνει ουσιαστικά, ένα μέτρο κατά πόσο αποκλίνει η γραφική παράσταση ρεύματος-τάσης από την ιδανική περίπτωση, ενώ όσο μεγαλύτερος είναι τόσο καλύτερης ποιότητας είναι η φωτοβολταϊκή διάταξη. Στην ιδανική περίπτωση που ο FF να ισούται με 1, τότε η φωτοβολταϊκή διάταξη θα παρέχει ένα σταθερό ρεύμα μεταξύ των τάσεων 0 και  $V_{oc}$ . (σχέση 2.2)

$$P_{max} = (I \times V)_{max} = V_{oc} \times I_{sc} \times FF \quad (2.2)$$

Το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται σε σχέση με την προσπίπτουσα ηλιακή ενέργεια προσδιορίζει τον συντελεστή απόδοσης ( $\eta$ ). Ένα φωτοβολταϊκό κελί αποδίδει μέγιστη ηλεκτρική ισχύ  $P_{max}$  για δεδομένη προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία ισχύος  $P_{inc}$ . Το πηλίκο της μέγιστης αποδιδόμενης ηλεκτρικής ισχύος προς την προσπίπτουσα ισχύ της ηλιακής ακτινοβολίας ονομάζεται βαθμός απόδοσης του φωτοβολταϊκού στοιχείου και υπολογίζεται από τη σχέση 2.3

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{inc}} \quad (2.3)$$

Όπου,

$P_{max}$  : Μέγιστη αποδιδόμενη ηλεκτρική ισχύς φωτοβολταϊκού κελιού

$P_{inc}$ : Ισχύς της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας και ισούται με  $100\text{mW/cm}^2$

FF: Συντελεστής πλήρωσης

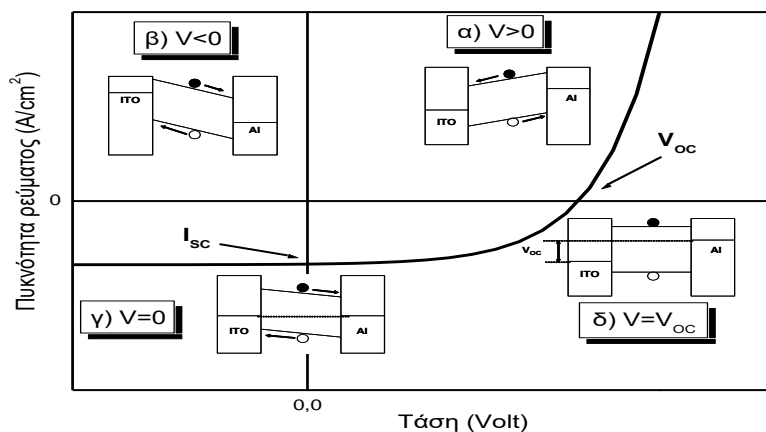
Η τιμή του  $V_{oc}$  καθορίζεται από την τιμή του HOMO του δότη ηλεκτρονίων και την τιμή του LUMO του δέκτη ηλεκτρονίων. Η τιμή του  $J_{sc}$  εξαρτάται από την απορρόφηση των φωτονίων του φωτοενεργού στρώματος, ενώ η τιμή του FF καθορίζεται από τη μεταφορά και την επανασύνδεση των φορέων. Πιο συγκεκριμένα η τιμή του  $V_{oc}$  υπολογίζεται από την σχέση 2.4:

$$V_{oc} \approx LUMO_{(\Delta \epsilon_{\kappa \tau \eta})} - HOMO_{(\Delta \delta \tau \eta)} \quad (2.4)$$

Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά των επιπέδων LUMO του δέκτη και HOMO του δότη τόσο μεγαλύτερη είναι και η τιμή  $V_{oc}$ .

### 2.4.2 Ανάλυση της Γραφικής Παράστασης Ρεύματος-Τάσης

Η γραφική παράσταση πυκνότητας ρεύματος-τάσης μιας φωτοβολταϊκής διάταξης χωρίζεται σε τέσσερις περιοχές ανάλογα με την εφαρμοζόμενη τάση, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.19. Επίσης φαίνονται και τα ενεργειακά διαγράμματα μια πολυμερικής μονοστρωματικής διάταξης που αντιστοιχούν σε κάθε περιοχή της γραφικής.



**Εικόνα 2.19.** Συσχέτιση των J-V χαρακτηριστικών με τα ενεργειακά διαγράμματα μιας πολυμερικής μονοστρωματικής διάταξης.

Κατά την ορθή πόλωση της διάταξης (1<sup>ο</sup> τεταρτημόριο, περίπτωση α) τα ηλεκτρόνια εγχέονται από το Al στην ζώνη αγωγιμότητας του πολυμερούς (LUMO) ενώ οι οπές από το ITO στην ζώνη σθένους (HOMO) του πολυμερούς. Για τάσεις μεγαλύτερες από την τάση ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ), το ρεύμα τόσο κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης, όσο και στο σκοτάδι ταυτίζονται αφού το φωτοεπαγόμενο ρεύμα έχει πολύ μικρή επίδραση στο ρεύμα της διάταξης που οφείλεται στην εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση. Στην κατάσταση σκότους, τα αντίθετα φορτία (πολαρόνια οπής και ηλεκτρονίου) λόγω έλξης Coulomb έλκονται με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός απλού εξιτονίου και την εκπομπή φωτός, διαδικασία στην οποία στηρίζονται οι πολυμερικές δίοδοι εκπομπής φωτός (PLEDs).

Στην περίπτωση της ανάστροφης πόλωσης (3<sup>ο</sup> τεταρτημόριο, περίπτωση β) η διάταξη λειτουργεί σαν φωτοανιχνευτής. Τα φωτοδιεγειρόμενα φορτία μεταφέρονται κάτω από την επίδραση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια, οι οπές στο ITO και τα ηλεκτρόνια στο Al.

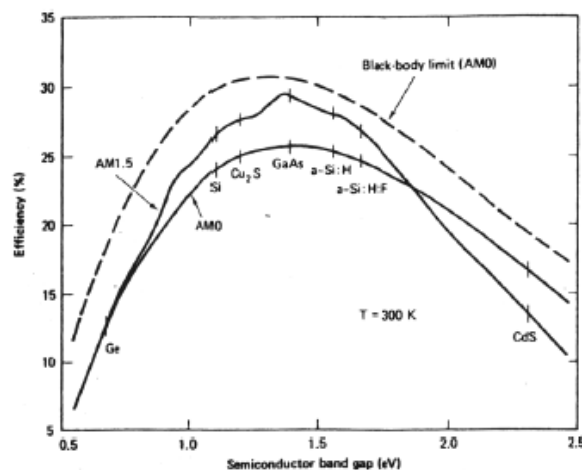
Στην γ) περίπτωση όπου δεν εφαρμόζεται τάση και με φωτισμό της διάταξης, παρατηρείται το ρεύμα βραχυκύκλωσης ( $I_{sc}$ ), όπου οι οπές μεταφέρονται στο ITO ενώ τα ηλεκτρόνια προς το Al. Η δύναμη που κινεί τους φορείς φορτίου για την περίπτωση που φαίνεται στην εικόνα 2.19, είναι το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται εξαιτίας της διαφοράς των έργων εξόδου των δυο ηλεκτροδίων.

Στην κατάσταση όπου παρατηρείται η τάση ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ) (περίπτωση δ) οι φορείς φορτίου δεν μετακινούνται προς κάποια κατεύθυνση, επομένως το ρεύμα είναι μηδενικό. Η μέγιστη τάση ανοιχτού κυκλώματος που θα παρατηρηθεί, είναι η διάφορα των έργων εξόδου των δυο μετάλλων.

### 2.4.3 Μέγιστη Θεωρητική Ενεργειακή Απόδοση

Το ενεργειακό χάσμα ενός ημιαγωγού επηρεάζει τη μέγιστη θεωρητική απόδοση μιας φωτοβολταϊκής διάταξης. Όσο μικρότερο είναι το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, τόσο περισσότερα φωτόνια θα απορροφηθούν, επομένως τόσο μεγαλύτερο θα είναι το ρεύμα που θα παραχθεί από τη διάταξη. Από την άλλη, τα ηλεκτρόνια που διεγείρονται από φωτόνια με ενέργειες μεγαλύτερες από το ενεργειακό χάσμα, θα φθάσουν στις υψηλότερες δονητικές στάθμες της διεγερμένης κατάστασης, από όπου θα καταλήξουν στην χαμηλότερη δονητική (LUMO) με έκλυση θερμότητας. Στους ημιαγωγούς με μικρό ενεργειακό χάσμα οι απώλειες λόγω θερμότητας είναι μεγαλύτερες σε σχέση με ένα ημιαγωγό με μεγάλο ενεργειακό χάσμα. Έτσι πρέπει να βρεθεί το κατάλληλο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη θεωρητική απόδοση.

Η εικόνα 2.20 παριστάνει τη μεταβολή της ενεργειακής απόδοσης με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Η γραφική παράσταση δείχνει ότι η μέγιστη θεωρητική απόδοση (κοντά στο 30%) επιτυγχάνεται για ημιαγωγούς με ενεργειακό χάσμα 1.1 - 1.5 eV. Το ισχυρό πλεονέκτημα των συζυγιακών πολυμερών είναι ότι μέσω της χημικής σύνθεσης μπορούν να συντεθούν πολυμερή με το επιθυμητό ενεργειακό χάσμα.



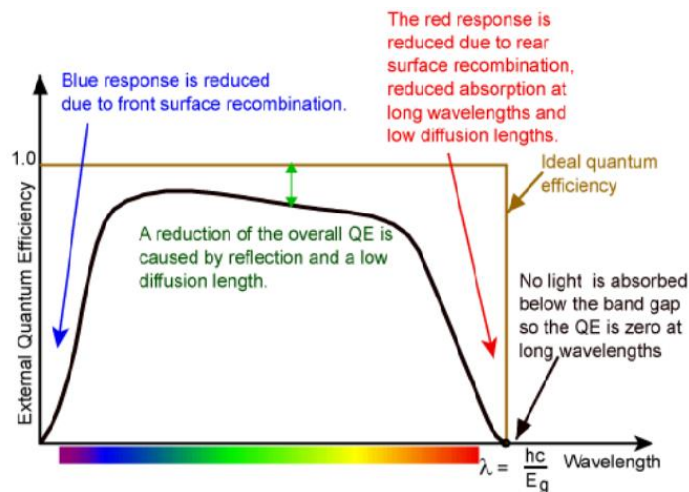
**Εικόνα 2.20.** Ενεργειακή απόδοση μιας φωτοβολταϊκής διάταξης σε συνάρτηση με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού.

Πρέπει να σημειωθεί ότι εάν η ενεργειακή απόδοση υπολογίζεται με βάση την μονοχρωματική ακτινοβολία, τότε οι τιμές θα είναι σαφώς υψηλότερες σε σχέση με αυτές

που υπολογίζονται με βάση την πολυχρωματική προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία, αφού οι απώλειες αυτές λόγω αύξησης της θερμοκρασίας και περιορισμένης απορρόφησης από τον ημιαγωγό είναι πολύ μικρότερες έως ανύπαρκτες.

#### 2.4.4 Εξωτερική Κβαντική Απόδοση (EQE) [63]

Η εξωτερική κβαντική απόδοση είναι ο λόγος του αριθμού των μεταφορέων που συλλέγονται από το ηλιακό κύτταρο προς τον αριθμό των φωτονίων μιας δεδομένης ενέργειας που προσπίπτει επί του ηλιακού κυττάρου. Η κβαντική απόδοση μπορεί να δοθεί είτε ως συνάρτηση του μήκους κύματος είτε ως ενέργεια. Το ιδανικό EQE έχει τετράγωνο σχήμα, όπως εμφανίζεται στην παρακάτω εικόνα 2.21, όμως για τα περισσότερα ηλιακά κελιά είναι μειωμένη λόγω επανασύνδεσης ηλεκτρονίου – οπής.



Εικόνα 2.21. Εξωτερική κβαντική απόδοση μιας φωτοβολταϊκής διάταξης. [63]

## 2.5 Βιβλιογραφία

1. <http://www.sfak.org>
2. G.R. Davis, *Scientific American*. (1990), 55-62
3. Μ. Κανακίδου, Ν. Μιχαλόπουλος, Γ. Κουβαράκης, Ειδικά Κεφάλαια Περιβαλλοντικής Χημείας, (2007)
4. G. Kopp and J. L. Lean, *Geophysical Research Letters* (2011) 38, L01706
5. C. J. Riordan, R.L Hulstrom and D.R Myers *Influences of Atmospheric Condition and Air Mass to Total Solar Radiation* (1990)
6. Becquerel, A.E. *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 1839, 9, 145; (b) Becquerel, A.E. *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 1839, 9, 561.
7. Basic Photovoltaic Principle and Methods , 1982, SERI/SP- 290- 1448
8. (A) W. Smith, *Nature* (1873) 7, 303.
9. W. A. Pochettino, *Acad. Lincei Rend.* (1906) 15, 355.
10. M. Volmer, *Ann. Physik* (1913) 40, 775
11. R.H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, Wiley, New York, 1960.
12. D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, *J. Appl. Phys.* (1954) 25, 676
13. M.A. Green, K. Emery, D.L. King, S. Igari, W. Warta, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* (2003) 11, 347.
14. M.D. Archer and R. Hill, *Clean electricity from photovoltaics*. 2001: World Scientific.
15. A. Goetzberger, C. Hebling, H.W. Chock, *Mater. Sci. Eng. R* 40 (2003) 1.
16. Z. Liu, S. P. Lau and F. Yan, *Chem. Soc. Rev. Article* (2015) 44, 5638-5679
17. H. Spanggaard, F. C. Krebs *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2004) 83 125–146
18. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* (1986) 48, 183 – 185
19. Yu, G., et al.. *Science*, (1995) 270, 1789-1790.
20. Reprinted from Kevin M. Coakley and M. D. McGehee, *Chem. Mater.* (2004) 16, 4533–4542.
21. S. Liu, K. Zhang, J. Lu, J. Zhang, H.L Yip, F. Huang, Y. Cao, *J Am Chem. Soc.* (2013), 135, 15326 - 15329
22. S.H Liao, H.J Jhuo, P.N Yeh, Y.S Cheng, Y.L Li, Y.H Lee, S. Sharma, S.A Chen, *Sci. Rep.* (2014) 4, 6813
23. S.H Liao, H.J Jhuo, Y.S Cheng, S.A Chen, *Adv. Mater.* (2013), 25, 4766
24. J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.C Chen, J. Gao, G. Li, Y. Yang, *Nat. Commun.* (2013) 4, 1446.
25. R. Po, et al. *Energy & Environmental Science* (2011). 4, 285-310
26. M.C. Scharber, N.S. Sariciftci, *Progress in Polymer Science* (2013) 38, 1929 – 1940
27. S. Kundu, S. Rao Gollu, R. Sharma, G. Srinivas, A. Ashok, A.R. Kulkarni, D. Gupta *Organic Electronics* 2013, 14, 3083 - 3088
28. A. C. Mayer, S.R Scully, B.E Hardin, M.W Rowell, M. D, McGehee, *J. Materials Today* (2007) 10, 28-33
29. D. Davis, ‘Organic photovoltaic cells’, (2005)
30. R. Steim, F. Ren e Koglera and C. J. Brabec, *J. Mater. Chem.* (2010) 20, 2499–2512
31. H.L Yipa and Alex K.-Y. Jen, *Energy Environ. Sci.*(2012) 5, 5994–6011
32. N. Kaur, M. Singh, D. Pathak, T. Wagner, J.M. Nunzi ,*Synthetic Metal* (2014) 190, 20-26
33. Justin B. Sambur, T. Novet, B. A. Parkinson, *Science* (2010) 330, 63 - 65
34. H. Hoppe and N. Serdar Sariciftci, *J. Mater. Res.*(2004) 19, 1924 - 1945
35. J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.C Chen, J. Gao, G. Li, Y. Yang, *Nat. Commun.* (2013) 4, 1446
36. H. Spanggaard, Frederik C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2004) 83, 125–146
37. M.C. Scharber, N.S. Sariciftci *Prog Polym Sci.* (2013) 38, 1929–1940
38. R. Steim, F. Ren e Koglera and C. J. Brabec, *J. Mater. Chem.* (2010) 20, 2499–2512
39. R.N Marks, J.J.M Halls, D.D.C Bradley, R.H Friend, A.B Holmes, *J. Phys.: Condens. Matter.* (1994) 6, 1379.
40. D. Wöhrle and D. Meissner, *Adv. Mater.* (1991) 3, 129
41. Q.M Zhou, Q. Hou, L. Zheng, X. Deng, D. Yu, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* (2004) 84, 1653-1655
42. G. Yu, J. Gao, J.C Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science* (1995) 270, 1789 – 1791

43. C. Deibel, and V. Dyakonov, *Reports on Progress in Physics*, **(2010)** 73, 096401
44. L. Luyao, M. A. Kelly, W. You and L. Yu, *Nature Photonics*, **(2015)** 9, 491-500
45. H. Spanggaard, Frederik C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **(2004)** 83, 125–146
46. L. Lu, T. Xu, W. Chen, E.S. Landry & L. Yu, *Nature Photon.* **(2014)** 8, 716–722
47. M. M. Stylianakis, G.D. Spyropoulos, E. Stratakis , E Kymakis *Carbon* **(2012)** 50, 5554 – 5561
48. P. Cheng, Y. Li & X. Zhan, *Energy Environ. Sci.* **(2014)** 7, 2005–2011
49. S. Honda, T. Nogami, H. Ohkita, H. Benten. & Ito, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **(2009)** 1, 804–810
50. G. Itskos et al. *Adv. Energy Mater.* **(2011)** 1, 802–812
51. L. Luyao, M. A. Kelly, W. You and L. Yu, *Nature Photonics*, **(2015)** 9, 491-500
52. A. Facchetti, *Materials Today*, **(2013)** 16, 123-132
53. W. Cai, X. Gong, Y. Cao, *Solar energy Materials & Solar Cells* **(2009)** 94, 114-127
54. You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C.-C.; Gao, J.; Li, G.; Yang, Y.; *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1446
55. Antonio Facchetti, *Materials Today*, Vol. 16, 2013, 123-132
56. H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.*, 16, 45, 2006
57. C. Winder, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.*, 14, 1077, 2004
58. L. Luyao, M. A. Kelly, W. You and L. Yu, *Nature Photonics*, **(2015)** 9, 491-500
59. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl, *Science* **(1992)** 258, 1474
60. Y. J. He, G. J. Zhao, B. Peng, Y. F. Li, *Adv. Funct.Mater.* **(2010)** 20, 3383- 3389
61. G. Dennler and Niyazy S. Sariciftci, *Proceedings of the IEEE*, **(2005)** 93, 1429 - 1439
62. C. Deibel, V. Dyakonov *Progress in Physics*, **(2010)**73 (9):096401.
63. <http://pveducation.org/pvcdrom/quantum-efficiency>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται οι πειραματικές τεχνικές, οι φασματοσκοπικές μέθοδοι καθώς και οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της διατριβής.

### 3.1 Φασματοσκοπία Υπεριώδους – Ορατού (UV – vis)

Η φασματομετρία υπεριώδους ορατού χρησιμοποιείται κυρίως για το ποσοτικό προσδιορισμό ουσιών, με τη συσχέτιση του ποσοστού απορροφήσεως ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προς τη συγκέντρωση της ουσίας που είναι υπεύθυνη για την απορρόφηση.

Όταν πολυχρωματική ακτινοβολία διέρχεται μέσα από διάλυμα, που περιέχει μια ουσία, η ισχύς της ακτινοβολίας ελαττώνεται κατά μήκος της διαδρομής, λόγω απορροφήσεως της από την ουσία. Πραγματοποιείται εκλεκτική απορρόφηση ακτινοβολίας διότι απορροφούνται μόνο οι ακτινοβολίες των οποίων τα φωτόνια έχουν ενέργειες που αντιστοιχούν στις ενεργειακές απαιτήσεις του μορίου, προκειμένου αυτό να διεγερθεί από μια κατάσταση χαμηλής ενέργειας σε μια υψηλότερης ενέργειας.

Η απορρόφηση στην ορατή ή στην υπεριώδη ακτινοβολία προκαλεί μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων σθένους. Κάθε στάθμη ηλεκτρονικής ενέργειας περιέχει πολλές στάθμες δονητικής ενέργειας, κάθε μια από τις οποίες περιέχει πολλές στάθμες περιστροφικής ενέργειας. Είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν, συγχρόνως πολλές μεταπτώσεις ηλεκτρονίων μεταξύ των σταθμών ενέργειας, που ενεργειακά διαφέρουν μεταξύ του πολύ λίγο. Γι' αυτό και το φάσμα απορροφήσεως στο ορατό ή / και το υπεριώδες, που οφείλεται στη διέγερση ηλεκτρονίων, είναι ταινιωτό και όχι γραμμικό. Η αλληλεπίδραση των υλικών με την υπέρυθη ακτινοβολία, προκαλεί δονητικές μεταπτώσεις στα μόρια, ακτινοβολίες υψηλότερης ενέργειας (μικρότερου μήκους κύματος) στην περιοχή του ορατού (400-700 nm) και του υπεριώδους (200-400 nm) προκαλεί στα άτομα ηλεκτρονικές μεταπτώσεις. [1]

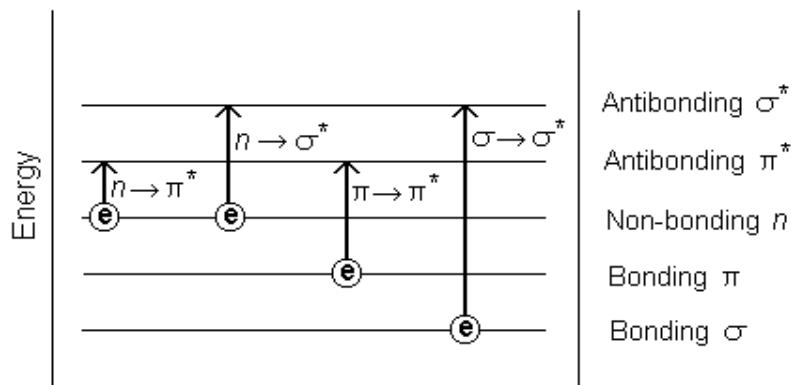
Οι χημικοί δεσμοί στα μόρια σχηματίζονται με επικάλυψη των ατομικών τροχιακών, οδηγώντας σε μοριακά τροχιακά τα οποία είναι είτε δεσμικά, είτε αντιδεσμικά, είτε μη-δεσμικά. Τυπικά, η απορρόφηση συνδέεται με μεταβάσεις που προκαλούνται στα ηλεκτρόνια των δεσμικών τροχιακών,



ενώ τα άτομα που εμπλέκονται σε αυτές, είναι γενικά αυτά που περιέχουν ηλεκτρόνια στα s και p ατομικά τροχιακά. Υπάρχουν τέσσερις τύποι ηλεκτρονικών μεταπτώσεων που είναι δυνατό να συμβούν. Οι σ και π δεσμοί έχουν τους αντίστοιχούς τους αντιδεσμικούς  $\sigma^*$  και  $\pi^*$ , που βρίσκονται σε υψηλότερη ενέργεια, ενώ ο n δεσμός, είναι ένα μη-δεσμικό τροχιακό.[2] Οι παρακάτω μεταβάσεις είναι δυνατόν να συμβούν σε ένα μόριο:

- Μεταβάσεις από n σε  $\sigma^*$  (π.χ οξυγόνο, άζωτο, αλογόνα, ενώσεις θείου)
- Μεταβάσεις από n σε  $\pi^*$  (π.χ. ομάδες καρβονυλίων)
- Μεταβάσεις από σ σε  $\sigma^*$  (π.χ. αλκένιο)
- Μεταβάσεις από π σε  $\pi^*$  (π.χ. καρβονύλιο, αλκένια, αλκίνια)

Οι μεταβάσεις από σ σε  $\sigma^*$  και από η σε  $\sigma^*$  απαιτούν σχετικά υψηλή ενέργεια και ως εκ τούτου να εμφανιστούν σε πολύ μικρά μήκη κύματος, στην περιοχή του υπεριώδους, ενώ οι μεταβάσεις από n σε  $\pi^*$  και από π σε  $\pi^*$  λαμβάνουν χώρα σε χαμηλότερες ενέργειες, στην περιοχή του υπεριώδους-ορατούς, εικόνα 3.1.



**Εικόνα 3.1.** Τέσσερις δυνατοί τύποι ηλεκτρονικών μεταβάσεων. [3]

Δεδομένου ότι στο φάσμα απορρόφησης περιέχονται πληροφορίες για τις ηλεκτρονικές μεταβάσεις, το σημείο έναρξης της απορρόφησης θεωρείται ως το οπτικό ενεργειακό χάσμα για υλικά όπως οι ημιαγωγοί. Το χρώμα που παρουσιάζει ένα μόριο, υπό μορφή διαλύματος ή φιλμ, δίνει μια ένδειξη του ενεργειακού χάσματός του. Το χρώμα ενός φιλμ ή διάλυμα που αντιλαμβάνεται ένας παρατηρητής είναι συνήθως το συμπληρωματικό μήκος κύματος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, στο οποίο απορροφά το μόριο. Για παράδειγμα, εάν ένα μόριο σε ένα διάλυμα ή φιλμ εμφανίζεται να έχει πράσινο χρώμα, τότε το μόριο απορροφά στο συμπληρωματικό χρώμα του πράσινου, που είναι το κόκκινο.

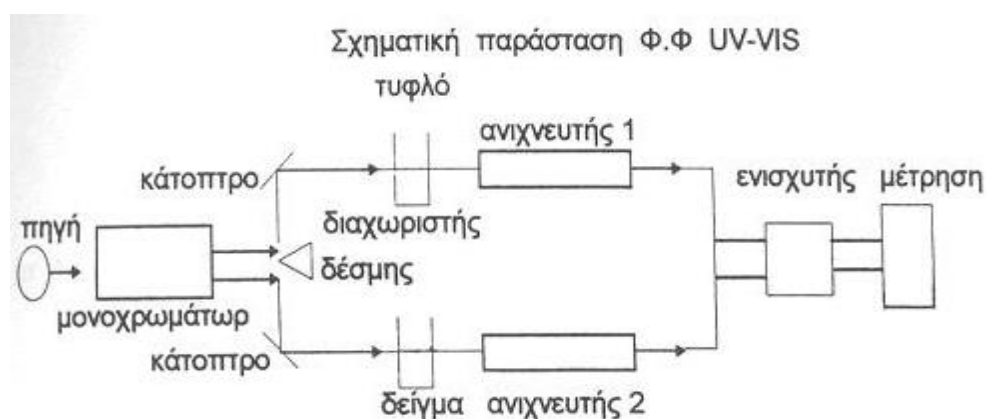
### 3.1.1 Οργανολογία Φασματομετρίας Υπεριώδους – Ορατού

Για τη μέτρηση απορροφήσεως χρησιμοποιούνται φωτόμετρα και φασματοφωτόμετρα. Για τη γραφική απεικόνιση απορρόφησης  $A$  ή διαπερατότητας  $T$  σε συνάρτηση με το μήκος κύματος  $\lambda$  πραγματοποιείται με τη χρήση φασματοφωτόμετρου. Οι βασικές μονάδες σε ένα φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού είναι παρακάτω:

1. **Μια πηγή ακτινοβολίας**, σταθερής ισχύος, που αναφέρεται και ως πηγή φωτός ή απλώς πηγή. Στην υπεριώδη περιοχή χρησιμοποιείται λυχνία υδρογόνου ή δευτερίου, η οποία παράλληλα με τη συνεχή ακτινοβολία (160- 365nm) εκπέμπει και γραμμική ακτινοβολία σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη ρύθμιση της κλίμακας μηκών κύματος ενός μονοχρώματου. Το περίβλημα της λυχνίας αποτελείται από χαλαζία ή από ύαλο με παράθυρο από χαλαζία, διότι ο ύαλος δεν επιτρέπει τη διόδο της υπεριώδους ακτινοβολίας.
2. **Επιλογέας μήκους κύματος**, για την απομόνωση της επιθυμητής ακτινοβολίας. Στην ποσοτική φασματοφωτομετρική ανάλυση χρησιμοποιείται κατά κανόνα στενή περιοχή μηκών κύματος, διότι με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η εκλεκτικότητα, η ευαισθησία και η περιοχή συγκεντρώσεων στην οποία ισχύει ο νόμος του Beer. Ο επιλογέας μήκους κύματος μπορεί να είναι είτε (οπτικό) φίλτρο είτε μονοχρώματου (πρίσμα ή φράγμα περιθλάσεως). Τα φίλτρα είναι φθηνότεροι επιλογείς μήκους κύματος και υπάρχουν πολλών ειδών φίλτρων, τα φίλτρα συμβολής και τα φίλτρα υάλου. Τα φίλτρα συμβολής είναι αυτά που χρησιμοποιούνται τόσο σε υπεριώδη όσο

και σε ορατή περιοχή. Αντίθετα, αυτά της υάλου που η λειτουργία τους οφείλεται σε φαινόμενα συμβολής του φωτός. Αποτελούνται από λεπτότατο στρώμα διηλεκτρικού μεταξύ ημιπερατών μεταλλικών επιφανειών επιστρωμένων σε υάλινα πλακίδια. Πιο διαδεδομένα όμως χρησιμοποιείται ο μονοχρωμάτορας με τον οποίο υπάρχει η δυνατότητα συνεχούς μεταβολής του μήκους κύματος κατά τη μέτρηση. Τα κύρια χαρακτηριστικά του είναι μια σχισμή εισόδου από την οποία εισέρχεται η δέσμη πολυχρωματικής ακτινοβολίας, ένα κάτοπτρο με το οποίο η δέσμη γίνεται παράλληλη, ένα φράγμα περίθλασης με περιστροφή του οποίου γίνεται η επιλογή του κατάλληλου μήκους κύματος, ένα δεύτερο κάτοπτρο και μια σχισμή εξόδου από την οποία εξέρχεται μμονοχρωματική ακτινοβολία και της οποίας το εύρος παίζει σημαντικό ρόλο στην ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας.

3. **Κυψελίδες**, για την τοποθέτηση των δειγμάτων. Το υλικό κατασκευής των κυψελίδων ποικίλλει ανάλογα με την περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, διότι επιτρέπει τη διόδο της αντίστοιχη ακτινοβολίας. Έτσι, χρησιμοποιείται χαλαζίας για το υπεριώδες (και το ορατό) και ύαλος για το ορατό.
4. **Ανιχνευτής**, ο οποίος μετατρέπει το οπτικό σήμα σε ηλεκτρικό, είναι συνήθως ένας φωτοπολλαπλασιαστής με μικρό χρόνο απόκρισης, φωτολυχνίες ειδικής κατασκευής με μεγάλη εσωτερική ενίσχυση που εκπέμπουν μεγάλο αριθμό δευτερογενών ηλεκτρονίων στην άνοδο και εξαιτίας αυτού η ευαισθησία των φωτοπολλαπλασιαστών είναι ιδιαίτερα υψηλή.
5. Τέλος ένας **ενισχυτής του σήματος** και ένα **όργανο ανάγνωσης (H/Y)**.



Εικόνα 3.2. Οργανολογία Φασματομετρίας Υπεριώδους – Ορατού [4]

### 3.1.2 Αρχές Ποσοτικής Φασματομετρίας

## Νόμος του Lambert - Beer [5]

Όταν η μονοχρωματική ακτινοβολία διέρχεται από ο διάλυμα, που περιέχει την ουσία X, η οποία απορροφά, η ισχύς της ακτινοβολίας ελαττώνεται προοδευτικά κατά μήκος της διαδρομής, λόγω απορροφήσεως από την ουσία X. Η ελάττωση της ισχύος ( $P < P_0$ ) εξαρτάται από τη συγκέντρωση της ουσίας X και από την απόσταση που διένυσε η δέσμη μέσα στο διάλυμα. Οι σχέσεις αυτές εκφράζονται από το νόμο των Lambert – Beer, που συνήθως αναφέρεται ως νόμος του Beer και διατυπώνεται στη σχέση (3.1):

$$A = \frac{\log P_0}{P} = -\log \frac{1}{T} = \log \left( \frac{100}{\%T} \right) = abc = \varepsilon bc \quad (3.1)$$

Όπου,

A = απορρόφηση (absorbance) ή απόσβεση

P = ισχύς προσπίπτουσας ακτινοβολίας

$P_0$  = ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας, μετά από διέλευση από το διάλυμα

T = διαπερατότητα (transmittance), ίση με P/ $P_0$ , που εκφράζεται και στα εκατό (%T). Είναι καθαρός αριθμός.

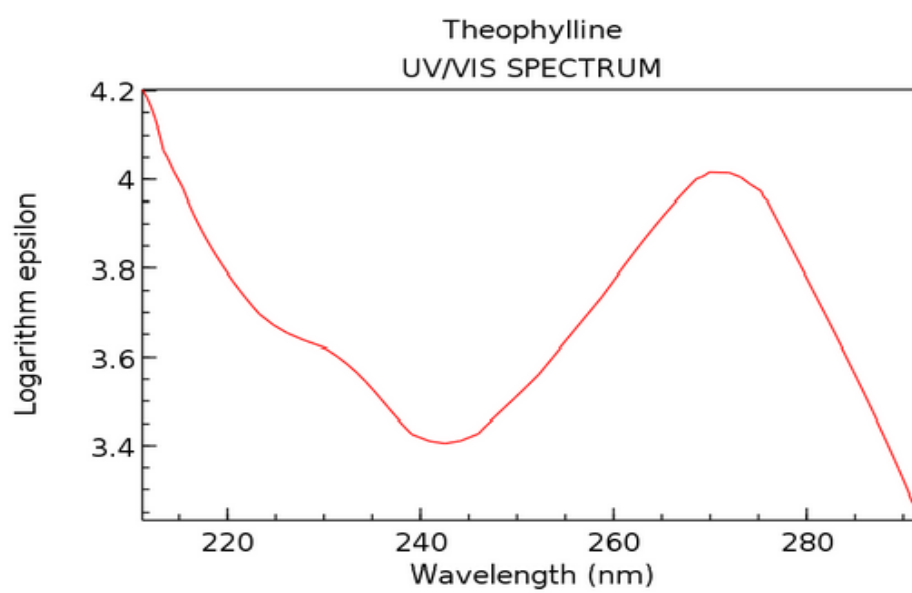
a = σταθερά αναλογίας, όταν η c εκφράζεται σε g/L, που καλείται και απορροφητικότητα

b = μήκος διαδρομής που διανύθηκε μέσα στο διάλυμα και εκφράζεται συνήθως σε cm

$\varepsilon$  = σταθερά αναλογίας, όταν η c εκφράζεται σε mol/L, που καλείται και μοριακή απορροφητικότητα.

Η απεικόνιση της A ή της  $T_\alpha$  ως συνάρτηση του μήκους κύματος  $\lambda$  ή του κυματάριθμου  $\nu$ , παρέχει το φάσμα απορροφήσεως, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διαπίστωση της ύπαρξης χαρακτηριστικών ομάδων, για τη διευκρίνιση της δομής της ουσίας που απορροφά και την ταυτοποίησή της. Τα χαρακτηριστικά ενός φάσματος είναι το  $\lambda_{\max}$  και το αντίστοιχο  $\varepsilon_{\max}$ . Από την απορρόφηση A μπορεί να διαπιστωθεί η συγκέντρωση (c) της ουσίας που απορροφά με βάση την εξίσωση (3.1).

Ένα τυπικό φάσμα απορροφήσεως στο υπεριώδες της θεοφυλλίνης φαίνεται στην εικόνα 3.3. Το μήκος κύματος αντιστοιχεί στη μέγιστη απορρόφηση, 272nm, συμβολίζεται ως  $\lambda_{\max}$ , ενώ η ελάχιστη απορρόφηση αντιστοιχεί στο  $\lambda_{\min}$  (243nm).



**Εικόνα 3.3.** Τυπικό φάσμα απορρόφησης στο υπεριώδες της θεοφυλλίνης. [6]

### 3.2 Φασματοσκοπία υπερέυθρου (FT- IR, Fourier Transform Infrared)

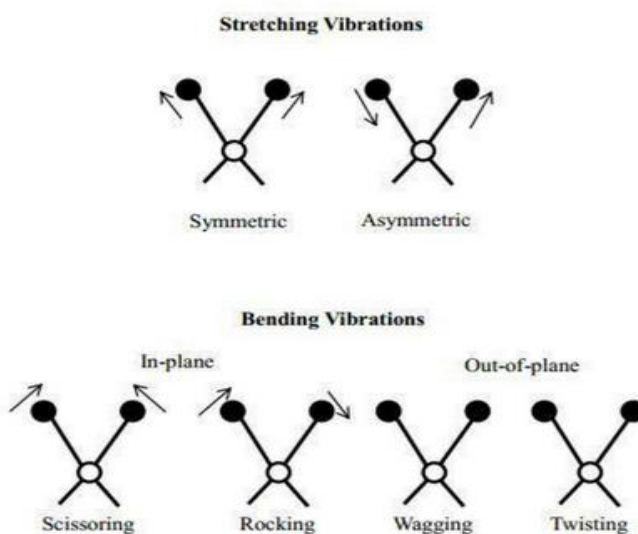
Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπερέυθρου προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών σταθμών δονήσεων και περιστροφής του μορίου, ενώ το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση. Τα λαμβανόμενα φάσματα υπερέυθρου χαρακτηρίζονται από ταινίες απορροφήσεως μικρού εύρους, σε αντίθεση με τα φάσματα υπεριώδους ορατού που λαμβάνονται από ηλεκτρονικές μεταπτώσεις και χαρακτηρίζονται από ταινίες απορροφήσεως μεγάλου εύρους. Η υπέρυθρη φασματική περιοχή περιλαμβάνει ακτινοβολία με κυματαριθμούς από 10 έως 13000  $\text{cm}^{-1}$ .

Προκειμένου ένα μόριο να απορροφήσει την υπέρυθρη ακτινοβολία, πρέπει να υποστεί μια αλλαγή στη διπολική ροπή σαν συνέπεια της δονητικής ή περιστροφικής του κίνησης, διαφορετικά η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι η απορρόφηση. Ο θεωρητικός αριθμός των βασικών δονήσεων ενός μορίου είναι συνάρτηση του αριθμού ατόμων και τα γεωμετρίας του. Ένα μη γραμμικό μόριο με  $N$  άτομα έχει τη δυνατότητα  $3N - 6$  δονήσεων (από τους  $3N$  βαθμούς ελευθερίας αφαιρούνται ανά 3 βαθμοί για κίνηση και περιστροφή του μορίου), ενώ σε ένα γραμμικό μόριο με  $N$  άτομα οι δυνατές δονήσεις είναι  $3N - 5$ .

Στην πράξη ο αριθμός των παρατηρούμενων ταινιών στο φάσμα της υπερέυθρου μιας ουσίας συνήθως είναι διαφορετικός από το θεωρητικό αριθμό των βασικών δονήσεων. Αυτό συμβαίνει, είτε επειδή ορισμένες από τις δονήσεις του μορίου είναι ανενεργές, είτε επειδή δυο δονήσεις είναι δυνατόν να έχουν ακριβώς την ίδια συχνότητα, λόγω συμμετρίας, οπότε ταυτίζονται, είτε επειδή μια ταινία απορροφήσεως είναι δυνατόν να βρίσκεται έξω από την περιοχή λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου, είτε τέλος επειδή οι συχνότητες δυο δονήσεων διαφέρουν τόσο λίγο μεταξύ τους ώστε το φασματοφωτόμετρο να μην μπορεί να διαχωρίσει τις αντίστοιχες ταινίες.

Οι δονήσεις διακρίνονται σε δονήσεις *τάσεως* ή *εκτατικές δονήσεις* (stretching vibrations) και δονήσεις *κάμψεως* (bending vibrations). Στις δονήσεις τάσεως, που συμβολίζονται με  $\nu$ , η δόνηση γίνεται κατά μήκος του χημικού δεσμού, που συνδέει τα δονούμενα άτομα και αλλάζει η απόσταση μεταξύ τους και η δόνηση μπορεί να είναι συμμετρική ή ασύμμετρη. Στις δονήσεις κάμψεως, που συμβολίζονται με  $\delta$ , αλλάζει η γωνία μεταξύ δυο

δεσμών και η δόνηση μπορεί να είναι ψαλιδοειδής ή λικνιζόμενη ή παλλόμενη ή συστρεφόμενη. Οι τύποι δόνησης φαίνονται στην παρακάτω εικόνα 3.4.

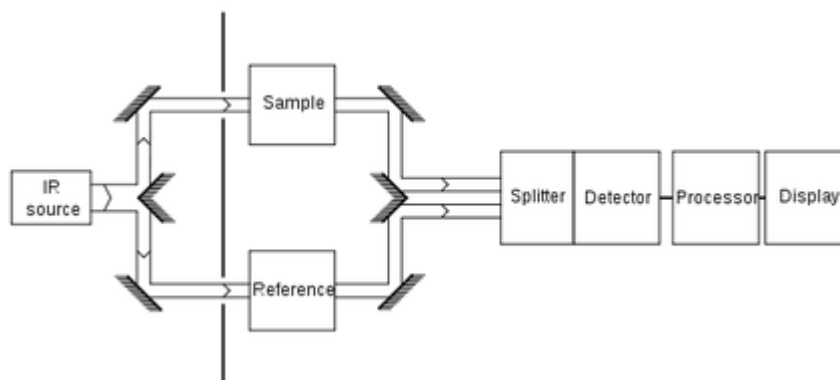


**Εικόνα 3.4.** Κατηγορίες μοριακών δονήσεων.

Το φάσμα IR μιας οργανικής ένωσης αποτελεί το δακτυλικό αποτύπωμά της. Κάθε κορυφή στο φάσμα αποδίδεται σε χαρακτηριστική λειτουργική ομάδα. Τέλος, οι σχέσεις απορρόφησης με τη διαπερατότητα, την ένταση της ακτινοβολίας και τον συντελεστή μοριακής απορρόφησης (σχέση 3.1) ισχύουν και εδώ.

### 3.2.1 Οργανολογία Φασματομετρίας Υπερύθρου

Τα φασματόμετρα υπερύθρου αποτελούνται από τις ίδιες λειτουργικές μονάδες με τα φασματόμετρα υπεριώδους – ορατού, έχουν όμως μια βασική διαφορά ως προς τη θέση της κυψελίδας. Στα φασματόμετρα υπεριώδους – ορατού το δείγμα τοποθετείται μετά τον μονοχρωμάτορα, για να αποφευχθεί η αποσύνθεση ορισμένων ενώσεων από την έκθεση του δείγματος στην ισχυρή υπεριώδη ακτινοβολία. Αντίθετα, στα φασματόμετρα υπερύθρου το δείγμα τοποθετείται πριν τον μονοχρωμάτορα, για να ελαχιστοποιηθεί η παράσιτη ακτινοβολία που προέρχεται από το δείγμα και την κυψελίδα και να προφυλαχθεί ο ανιχνευτής από κάθε ακτινοβολία που δεν επιλέγεται από τον μονοχρωμάτορα, εικόνα 3.5.



**Εικόνα 3.5.** Οργανολογία φασματομετρίας υπερόθρου.[7]

Ως πηγές στη φασματομετρία υπερόθρου χρησιμοποιούνται η λυχνία βολφραμίου, οι λυχνίες πυρακτώσεως Nernst και Globar. Ως επιλογείς μήκους κύματος χρησιμοποιούνται φίλτρα συμβολής, πρίσματα ή φράγματα

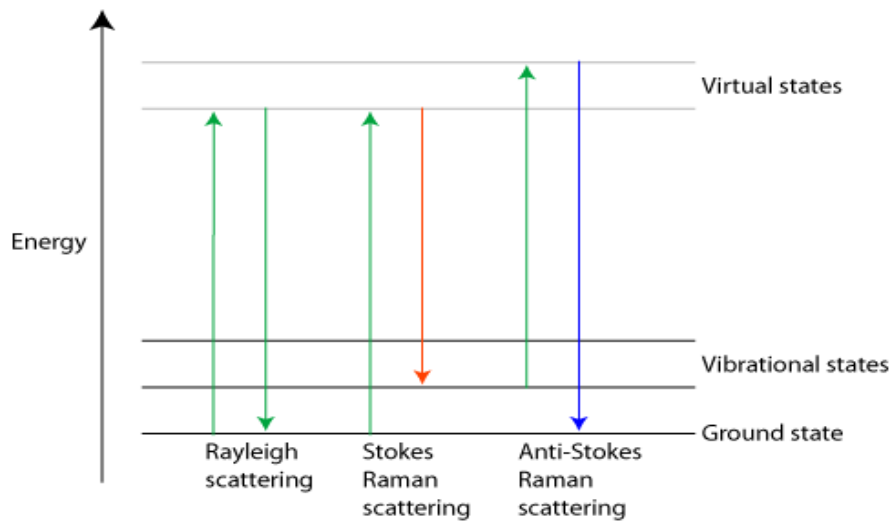
### **3.3 Φασματοσκοπία Raman**

Το 1928 ο Ινδός φυσικός C. V. Raman ανακάλυψε ότι το μήκος κύματος ενός μικρού κλάσματος της ορατής ακτινοβολίας, που σκεδάζετε από ορισμένα μόρια, διαφέρει από αυτό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και επιπλέον οι μετατοπίσεις στο μήκος κύματος εξαρτώνται από τη χημική δομή των μορίων που προκαλούν τη σκέδαση. [8]



### 3.3.1 Μηχανισμός Σκέδασης Raman και Rayleigh

Όταν οπτική ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα στερεό μέσο παρατηρούνται οι εξής διαδικασίες: α) ένα ποσοστό της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ανακλάται στην επιφάνεια του, β) ένα ποσοστό απορροφάται στο εσωτερικό του και παράγει θερμότητα στο μέσο ή/και επανεκπέμπεται μέσω φωτοφωταύγειας (photoluminescence), γ) ένα ποσοστό θα διαπεράσει το μέσο, ενώ δ) ένα ποσοστό της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας θα σκεδαστεί προς όλες τις διευθύνσεις. Η πλειοψηφία των σκεδαζόμενων φωτονίων θα σκεδαστεί με την ίδια συχνότητα με τα προσπίπτοντα φωτόνια δηλαδή ελαστικά. Το είδος αυτό σκέδασης ονομάζεται σκέδαση Rayleigh. Επιπλέον, ένα πολύ μικρό ποσοστό των σκεδαζόμενων φωτονίων θα σκεδαστεί με διαφορετική συχνότητα από αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας οδηγώντας στη σκέδαση Raman. Στη παρακάτω εικόνα (3.6) γίνεται περιγραφή των μηχανισμών σκέδασης.



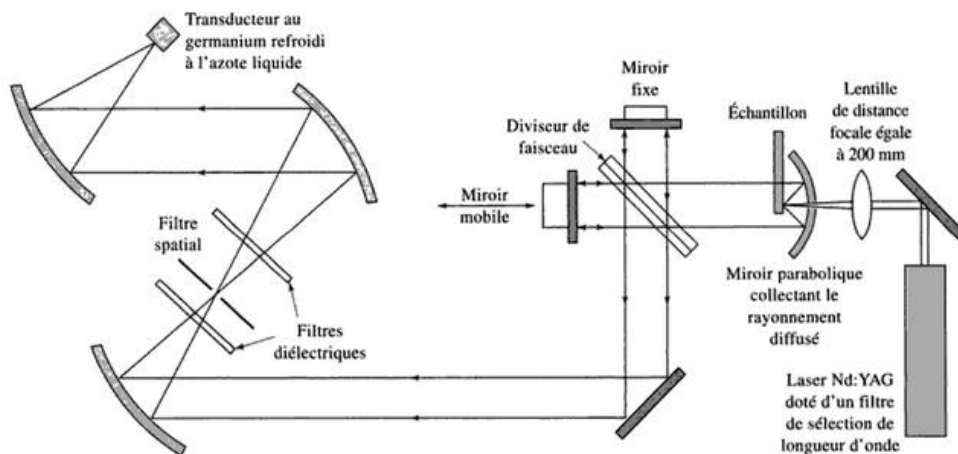
**Εικόνα 3.6.** Περιγραφή μηχανισμού Rayleigh, Raman (Stokes) και Raman (Anti- Stokes) [Σφάλμα! Το ρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.]

### 3.3.2 Οργανολογία Raman

Τα σύγχρονα φασματόμετρα Raman αποτελούνται από τρία τμήματα:

1. **Μια πηγή λέιζερ**, σχεδόν πάντοτε χρησιμοποιούνται λέιζερ, επειδή απαιτείται μεγάλη ένταση ακτινοβολίας για να παρατηρηθεί η σκέδαση Raman.
2. **Ένα σύστημα ακτινοβόλησης του δείγματος**, μπορούν να χρησιμοποιηθούν φίλτρα συμβολής (για υγρά δείγματα) και για τα στερεά δείγματα χρησιμοποιούνται μικρές κοιλότητες όπου το δείγμα είναι πολύ καλά λειοτριβημένο.
3. **Ένα φασματόμετρο**, τα περισσότερα σύγχρονα φασματόμετρα είναι είτε όργανα μετασχηματισμούς Fourier είτε πολυδιαυλικά όργανα, που βασίζονται σε ανιχνευτές σύζευξης φορτίου (CCD).

Παρακάτω απεικονίζεται η πειραματική διάταξη Raman εικόνα 3.7.



Εικόνα 3.7. Οπτικό διάγραμμα ενός φασματομέτρου Raman με μετασχηματισμό Fourier [9]

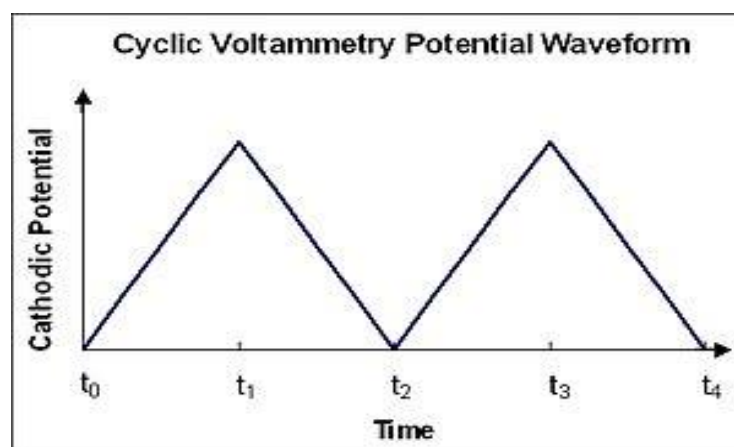
Η προσπίπτουσα δέσμη μετά από διαδοχικές ανακλάσεις στα κάτοπτρα και αφού διέλθει από το συμβολομετρικό φίλτρο και τα διάφορα διαφράγματα εστιάζεται μέσω του φακού εστίασης πάνω στο δείγμα. Στη συνέχεια η σκεδαζόμενη ακτινοβολία συλλέγεται με τη βοήθεια του φακού συλλογής και εστιάζεται στην σχισμή εισόδου ενός διπλού μονοχρωμάτορα (με δύο φράγματα περίθλασης). Η ανίχνευση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας γίνεται με φωτοπολλαπλασιαστή είτε ανιχνευτή σύζευξης φορτίου. Στη διαδρομή της δέσμης είναι δυνατόν να τοποθετηθούν πολωτές (ένας στην προσπίπτουσα

και ένας στην σκεδαζόμενη), ώστε να είναι δυνατή η λήψη φασμάτων σε καθορισμένες καταστάσεις πολώσεως. Υπό την προϋπόθεση ότι το δείγμα είναι κρυσταλλικό και οι σκεδάζουσες επιφάνειές του αποτελούν καθορισμένες κρυσταλλογραφικές έδρες αυτού του τύπου οι μετρήσεις παρέχουν πληροφορίες για τη συμμετρία των καταγραφέντων τρόπων δόνησης.

### 3.4 Κυκλική Βολταμετρία (CV)

Στην κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιείται μια ηλεκτροχημική κυψέλη με ένα σύστημα δύο ή τριών ηλεκτροδίων. Ένα ηλεκτρόδιο εργασίας (ή αντιηλεκτρόδιο, working electrode), ένα ηλεκτρόδιο υπολογισμού (counter electrode) και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode), τα οποία χρησιμοποιούνται για την κινητική μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

Η βασική αρχή της κυκλικής βολταμετρίας στηρίζεται στη μέτρηση ηλεκτρικού ρεύματος συνάρτηση ενός εφαρμοζόμενου δυναμικού σε συνθήκες που ευνοούν την πόλωση ενός ηλεκτροδίου εργασίας. Με την τριγωνική κυματομορφή, εικόνα 3.8, το δυναμικό κάνει κύκλο μεταξύ δυο τιμών, που πολλές φορές ορίζεται από τα δυναμικά ανοδικής έκλυσης του οξυγόνου και καθοδικής έκλυσης του υδρογόνου σε υδατικά διαλύματα. Στην αρχή αυξάνει γραμμικά έως το μέγιστο και αμέσως μετά μειώνεται γραμμικά με την ίδια απολύτως κλίση μέχρι την αρχική του τιμή. Το ρεύμα καταγράφεται ως συνάρτηση του δυναμικού.



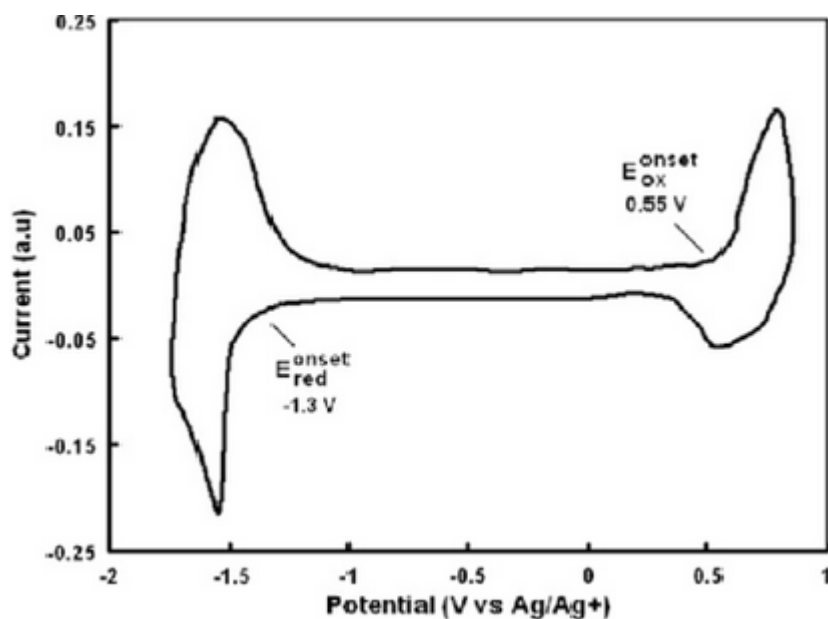
Εικόνα 3.8. Μέτρηση ηλεκτρικού ρεύματος συνάρτησε ενός εφαρμοζόμενου δυναμικού [10]

Οι καμπύλες τάσης-έντασης που καταγράφονται με την μέθοδο αυτή, ονομάζονται κυκλικά βολταμογράφημα. Αυτά παρέχουν την απόκριση του ηλεκτροχημικού συστήματος στη συνεχή, χρονική γραμμική αύξηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου. Στο διάστημα αυτό λαμβάνουν χώρα ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που έχουν ως συνέπεια την αύξηση της έντασης του ρεύματος. Συγκεκριμένα, κάθε ανοδική ή καθοδική κορυφή στο βολταμογράφημα αντιστοιχεί σε μια ηλεκτροχημική οξειδωτική ή αναγωγική αντίδραση.

### **3.4.1 Υπολογισμός Ενεργειακών Επιπέδων**

Η κυκλική βολταμμετρία χρησιμοποιείται για την διερεύνηση των επιπέδων HOMO και LUMO καθώς και για το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών. Η διαδικασία της οξείδωσης αντιστοιχεί στην μετάβαση των ηλεκτρονίων από το επίπεδο HOMO ενώ η διαδικασία της αναγωγής δείχνει το επίπεδο LUMO. Επίσης η οξείδωση σχετίζεται και με το δυναμικό ιονισμού ενώ η διαδικασία της αναγωγής σχετίζεται με την ηλεκτροσυγγένεια.

Το υλικό στο οποίο θέλουμε να υπολογίσουμε τα επίπεδά των HOMO και LUMO, συνήθως επιστρώνονται υπό μορφή διαλύματος, στην επιφάνεια ενός αγωγικού ηλεκτροδίου, το οποίο και θα χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο εργασίας. Ως ηλεκτρόδιο υπολογισμού συνήθως χρησιμοποιείται ένα σύρμα ή φύλλο πλατίνας, το οποίο δεν οξειδώνεται κατά την διαδικασία της μέτρησης, ενώ ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιούνται συνήθως ηλεκτρόδια από Ag/Ag<sup>+</sup>, Ag/AgCl κ.α. Από το διάγραμμα που λαμβάνεται, εικόνα 3.9, γίνεται ο υπολογισμός των ενεργειακών επιπέδων.



**Εικόνα 3.9.** Τυπικό διάγραμμα, κυκλικής βολταμετρίας, βάση του οποίου υπολογίζονται τα ενεργειακά επίπεδα. [11]

Τα δυναμικά οξείδωσης και αναγωγής,  $E_{ox}^{onset}$  και  $E_{red}^{onset}$ , αντίστοιχα υπολογίζονται από την τομή των εφαπτομένων. Για τον υπολογισμό των ενεργειακών επιπέδων χρησιμοποιούνται οι εξής σχέσεις :

$$E_{HOMO} = -q (E_{ox}^{onset} + 5.1)eV \quad (\text{σχέση 2})$$

$$E_{LUMO} = -q (E_{red}^{onset} + 5.1)eV \quad (\text{σχέση 3})$$

όπου  $q$  είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου ( $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ), ενώ τα  $E_{ox}^{onset}$  και  $E_{red}^{onset}$  είναι το εσωτερικό δυναμικό οξείδωσης και αναγωγής αντίστοιχα. [12] Ωστόσο, για τον καθορισμό των τιμών των ενεργειακών επιπέδων αλλά και την σύγκριση αυτών με τις αντίστοιχες τιμές άλλων υλικών, είναι αναγκαία η χρήση μιας ένωσης αναφοράς, όπως το φερροκένιο (ferrocene).

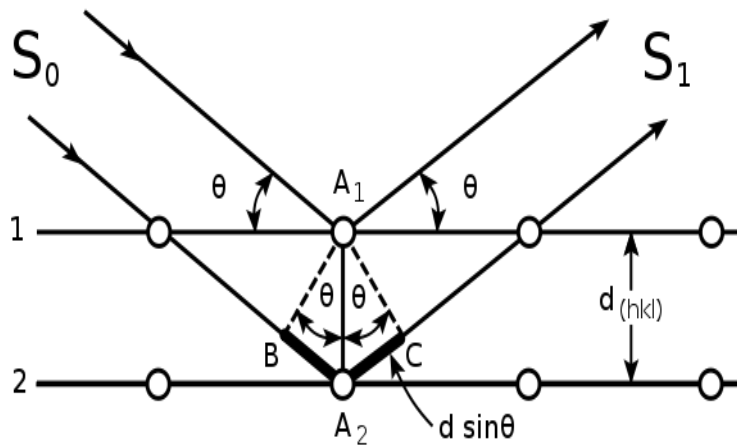
### 3.5 Περίθλαση Ακτινών X (X- ray Diffraction)

Η περίθλαση ακτινών X χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό ατομικής και μοριακής δομής ενός κρυστάλλου. Προκαλείται από ακτίνες – X που περιθλώνται με συγκεκριμένες κατευθύνσεις. Αυτή η τεχνική είναι μη καταστρεπτική και παρέχει πολλές πληροφορίες, όπως τη κρυσταλλικότητα, το μέγεθος κρυστάλλων, ο προσανατολισμός των κρυστάλλων και η κρυσταλλογραφική δομή του υλικού, από ένα σχετικά μικρό δείγμα.

Η κρυσταλλικότητα είναι μια από τις πιο σημαντικές μεταβλητές που έχει επιπτώσεις και στις φυσικές ιδιότητες του μορίου. Γενικά, η υψηλή κρυσταλλικότητα αυξάνει την ακαμψία αλλά μειώνει πολλές πληροφορίες που μπορούν να ληφθούν από το διάγραμμα. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας, μπορεί να εκτιμηθεί από τον αριθμό και το σχήμα του διαγράμματος. Οι κρυσταλλικές ουσίες δείχνουν μια οξεία κορυφή ενώ οι μη – κρυσταλλικές ουσίες δείχνουν μια πιο φαρδιά κορυφή.

#### 3.5.1 Αρχή Λειτουργίας XRD – Bragg Law

Σύμφωνα με τον νόμο του W.L Bragg (1912), όταν μια δέσμη ακτινών – X προσκρούσει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με κάποια γωνία  $\theta$ , ένα τμήμα της θα σκεδαστεί από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων. Το μη σκεδαζόμενο τμήμα της δέσμης, εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα των ατόμων, όπου και πάλι ένα τμήμα σκεδάζεται και το υπόλοιπο εισέρχεται στο τρίτο στρώμα ατόμων. Το αθροιστικό αποτέλεσμα της σκέδασης αυτής από τα τακτικά χωροθετημένα κέντρα του κρυστάλλου είναι περίθλαση της δέσμης. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η πρόσπτωση της δέσμης ακτινοβολίας, στην επιφάνεια του κρυστάλλου υπό γωνία  $\theta$ . Η σκέδαση είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τα άτομα στα σημεία A1 και A2.



**Εικόνα 3.10.** Περίθλαση ακτίνων X σε έναν κρύσταλλο.

Εάν ισχύει  $BA_2 + A_2C = n\lambda$  (σχέση 3.4) όπου  $n$  είναι ένας ακέραιος, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία θα βρίσκεται σε φάση στα σημεία  $A_1C$  και ο κρύσταλλος θα φαίνεται ότι ανακλά την ακτινοβολία X.

Ισχύει όμως η σχέση :  $BA_2 = A_2C = d \sin \theta$ , (σχέση 3.5)

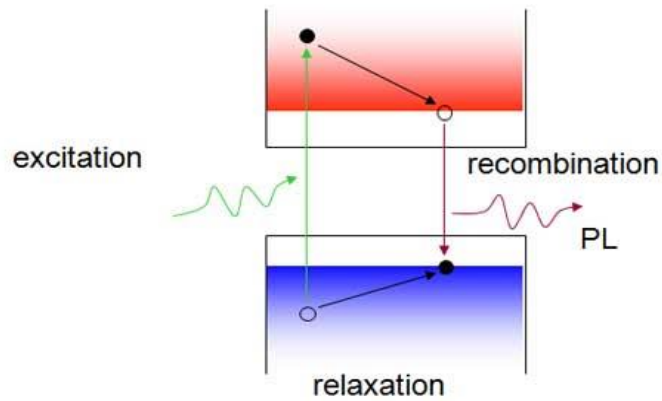
Όπου  $d$  είναι η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων του κρύσταλλου. Έτσι, η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή της δέσμης για τη γωνία  $\theta$  δίνεται από την σχέση

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{σχέση 3.6})$$

όπου και είναι γνωστή ως εξίσωση του Bragg και είναι θεμελιώδους σημασίας.

### 3.6 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (PL)

Η φασματοσκοπία φωταύγειας περιλαμβάνει τρία στάδια : διέγερση, χαλάρωση και επανασύνδεση, όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.11. Φωτόνια κατάλληλης ενέργειας  $h\nu$ , που προσπίπτουν στο υλικό απορροφούνται από τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους.



**Εικόνα 3.11.** Τα στάδια της φωταύγειας

Τα ηλεκτρόνια αυτά, με την περίσσεια της ενέργειας που αποκτούν, μεταβαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω μια οπή. Το ηλεκτρόνιο και η οπή στη συνέχεια χαλαρώνουν, μεταβαίνοντας σε θέσεις μικρότερης ενέργειας εντός της δομής των αντίστοιχων ζωνών. Κατά τις μεταβάσεις αυτές η περίσσεια της ενέργειας διαχέεται στον χώρο μη ακτινοβολώντας, υπό μορφή θερμότητας. Μετά το στάδιο της χαλάρωσης και αφού το ηλεκτρόνιο και η οπή βρίσκονται στο μικρότερο δυνατό ενεργειακό χάσμα, επανασυνδέονται ακτινοβολώντας. Σε ένα συμπαγές υλικό η ενέργεια επανασύνδεσης ουσιαστικά είναι ίση με το ενεργειακό χάσμα μείον την ενέργεια του σχηματισμού εξιτονίου λόγω της αλληλεπίδρασης Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίου και οπής. Ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται από την ζώνης σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας με την απορρόφηση ενός φωτονίου, αφήνοντας πίσω μια οπή. Το ηλεκτρόνιο και η οπή χαλαρώνουν χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας μέχρι τα δύο άκρα των ζωνών. Τελικώς επανασυνδέονται με την εκπομπή ενός φωτονίου. [13]

### 3.6.1 Οργανολογία Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας

Η περισσότερο χρησιμοποιούμενη πηγή στα φθορισμόμετρα φίλτρου, είναι η λυχνία ατμών υδραργύρου χαμηλής πίεσης με παράθυρο χαλαζία. Η πηγή αυτή παράγει χρήσιμες γραμμές διέγερσης φθορισμού στα 254, 302, 313, 546, 578, 691 και 773 nm. Μεμονωμένες γραμμές μπορούν να επιλεγούν με κατάλληλα φίλτρα απορρόφησης ή συμβολής. Επειδή στις περισσότερες φθορίζουσες ενώσεις μπορεί να παραχθεί φθορισμός με διέγερση σε διάφορα μήκη κύματος, τουλάχιστον μία από τις γραμμές του υδραργύρου θα είναι κατάλληλη. Στα φασματοφθορισμόμετρα, όπου απαιτείται συνεχής



ακτινοβολία, χρησιμοποιείται λυχνία εκκένωσης που περιέχει, αέριο ξένο σε υψηλή πίεση και λειτουργεί σε ισχύ 75-450 W. Οι λυχνίες αυτές απαιτούν τροφοδοτικά ικανά να παράγουν ρεύματα 5-20A σε τάση λειτουργίας 15-30 V. Το φάσμα τη λυχνίας εκκένωσης ξένου είναι συνεχές στην περιοχή 300 έως 1300 nm και προσεγγίζει τα χαρακτηριστικά του φάσματος του μέλανος σώματος. Από τις αρχές της δεκαετίας του 1970 άρχισε η χρησιμοποίηση διαφόρων τύπων λέιζερ ως πηγών διέγερσης για πειράματα φωτούγειας. Τα περισσότερα εμπορικά φασματοφθορισμόμετρα χρησιμοποιούν λυχνίες επειδή είναι φθηνότερες και πιο απλές στη χρήση. Ωστόσο, οι πηγές λέιζερ προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως για παράδειγμα ο υψηλός βαθμός μονοχρωματικής ακτινοβολίας που οδηγεί σε περιορισμό των παρεμποδίσεων από άλλες φθορίζουσες ενώσεις. Για την επιλογή του μήκους κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης και της ακτινοβολίας εκπομπής φθορισμού έχουν χρησιμοποιηθεί φίλτρα απορρόφησης και φίλτρα συμβολής. Πολλά φασματοφθορισμόμετρα είναι εφοδιασμένα με έναν τουλάχιστον και μερικές φορές με δύο μονοχρωμάτορες φράγματος.[13]

### 3.7 Βιβλιογραφία

1. Θ. Π Χατηιώαννου , Μ.Α. Κουππαρη, Ενόργανη Ανάλυση, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα Εκδόσεις Δ. Μαυρομάτη 1990.
2. D.A. Skoog,F.J. Hooler, T.A. Nieman, Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, Αθήνα: Εκδόσεις Κωσταράκης 2005
3. Printed from Uv- vis Absorption Spectroscopy Theoretical Principles
4. Printed from chimikoergastirio.blogspot.gr
5. Werner Mäntele , Erhan Deniz, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **(2017)** 173, 965–968
6. Printed from NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov>
7. Printed from wikipedia
8. D.A. Skoog, F.J. Holler, and T.A. Nieman, Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης. 2002, Αθήνα: Εκδόσεις Κωσταράκης
9. B. Chase, Anal. Chem 1987, 59, 884A
10. Printed from wikipedia
11. G.D. Sharma, J.A. Mikroyannidis, S.S. Sharma, M.S. Roy, K.R. Justin Thomas Organic Electronics **(2012)** 13,652-666.
12. C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **(2011)** 23, 2367- 2371.
13. D.A. Skoog, F.J. Holler, and T.A. Nieman, Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης. 2002, Αθήνα: Εκδόσεις Κωσταράκης

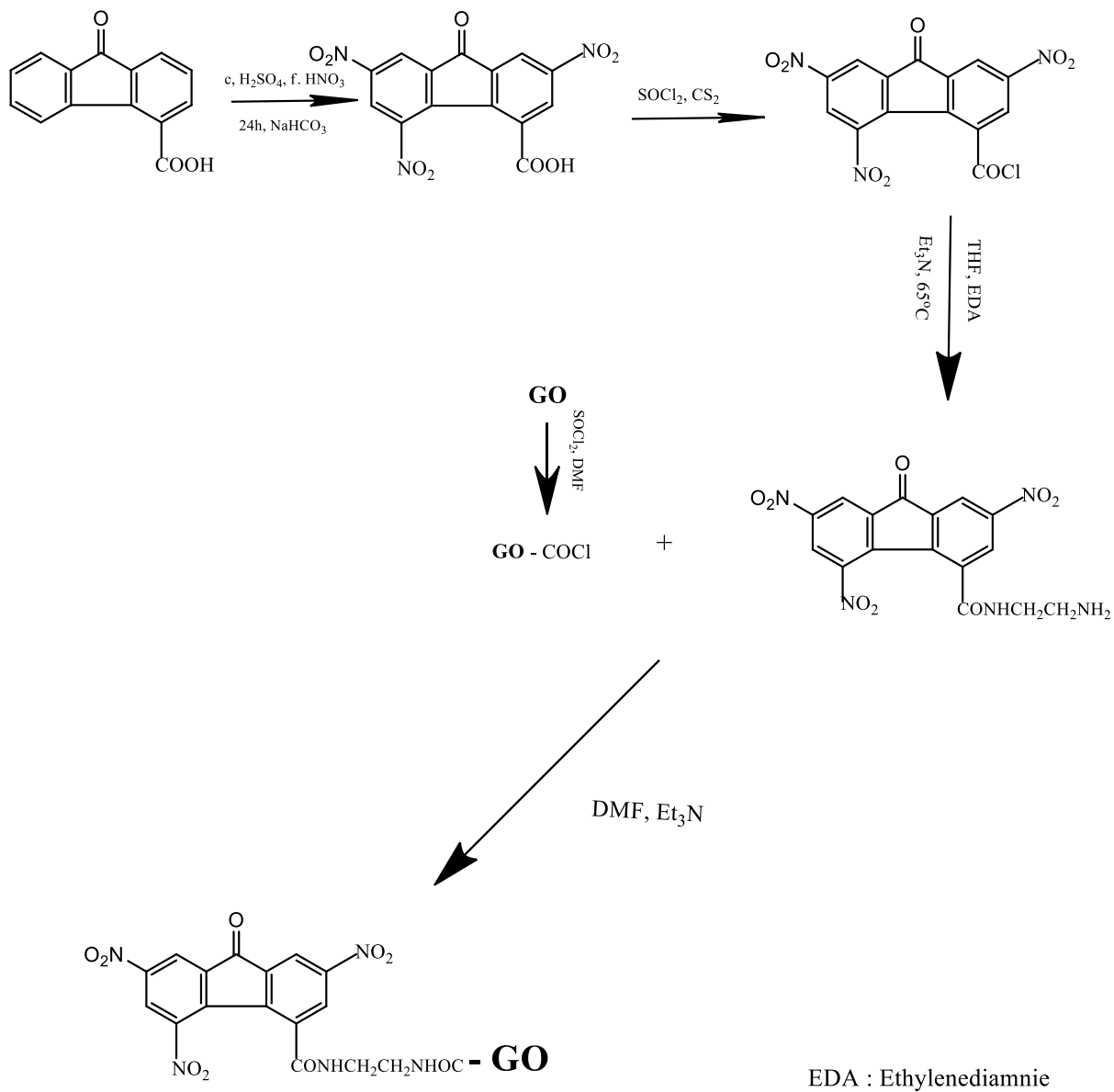
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 4.1 Συνθετική πορεία αντίδρασης

Ο ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ του GO και του TNF – EDA λαμβάνει χώρα μέσω των καρβοξυλικών περιφερειακών ομάδων του GO και της αμινομάδας της αιθυλενοδιαμίνης (EDA), σχηματίζοντας αμιδικούς δεσμούς (CONH). Αρχικά πραγματοποιήθηκε νίτρωση των αρωματικών δακτυλίων, της 9 - fluorenone – 4 – carboxylic acid, μέσω ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης. Η νίτρωση πραγματοποιήθηκε με ένα μίγμα από πυκνό νιτρικό και θειικό οξύ. Το ηλεκτρονιόφιλο, σ' αυτή την αντίδραση, είναι το ιόν του νιτρωνίου,  $\text{NO}_2^+$ , που προκύπτει από το νιτρικό οξύ με πρωτονίωση και αποβολή νερού. Το ιόν νιτρωνίου αντιδρά με τους αρωματικούς δακτυλίους και σχηματίζει ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν. Η απώλεια  $\text{H}^+$  από αυτό το ενδιάμεσο οδηγεί στο σχηματισμό του ουδέτερου προϊόντος υποκατάστασης. Εν συνεχεία, πραγματοποιείται ακυλίωση του TNF - COOH, με  $\text{SOCl}_2$  παρουσία  $\text{CS}_2$ , μέσω πυρηνόφιλης άκυλο υποκατάστασης, προς σχηματισμό TNF - COCl. Η ακυλίωση είναι πολύ σημαντικό στάδιο διότι το  $-\text{Cl}$  είναι μια καλή αποχωρούσα ομάδα, οπότε το ακυλιωμένο τμήμα του μορίου μπορεί να αντιδράσει ταχύτατα με αμίνες και να σχηματίσει αμιδικό δεσμό (CONH) σε πολύ καλές αποδόσεις. Κατά την προσθήκη  $\text{SOCl}_2$  το καρβοξυλικό οξύ μετατρέπεται σε ένα δραστικό χλωροθειώδη ανυδρίτη, ως ενδιάμεσο, ο οποίος κατόπιν προσβάλλεται από ένα πυρηνόφιλο ιόν χλωρίου. Το ακυλιωμένο TNF - COCl είναι πάρα πολύ ευαίσθητο σε συνθήκες περιβάλλοντος με συνέπεια να πραγματοποιείται άμεσα το επόμενο στάδιο της αντίδρασης δηλαδή η δημιουργία του ομοιοπολικού δεσμού με το μόριο EDA, η οποία προστέθηκε σε περίσσεια προς σχηματισμό του TNF – EDA, παρουσία διαλύτη THF. Κατά την προσθήκη EDA δημιουργείται και υδροχλωρικό οξύ ως παραπροϊόν και γι' αυτό το λόγο προστίθεται μικρή ποσότητα  $\text{Et}_3\text{N}$  ώστε να το δεσμεύσει και να δημιουργηθεί υδροχλωρικό άλας ( $\text{Et}_3\text{NHCl}$ ). Μετά από 72h έγινε συμπύκνωση με μηχανική αντλία για να απομακρυνθεί ο διαλύτης THF. Τέλος πραγματοποιήθηκαν και πλύσεις με d.  $\text{H}_2\text{O}$  για να απομακρυνθεί το υδροχλωρικό άλας.

Αφού συντέθηκε το GO στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε επίσης ακυλίωση με  $\text{SOCl}_2$  παρουσία DMF, προς δημιουργία GO – COCl. Στη συνέχεια και άμεσα,

πραγματοποιήθηκε το τελευταίο στάδιο της αντίδρασης, όπου το GO – COCl αντέδρασε με την μη υποκατεστημένη αμίνη του TNF – EDA προς σχηματισμό αμιδικού δεσμού. Η συνθετική πορεία της αντίδρασης δίνεται στην εικόνα 4.1.



**Εικόνα 4.1.** Σχηματική αναπαράσταση της χημικής σύνθεσης που πραγματοποιήθηκε.

#### 4.1.1 Σύνθεση της 2,5,7-Trinitrofluorene – 4 –Carboxylic acid (TNF-COOH)

Σε σφαιρική των 100mL τοποθετείται μίγμα (13mL) ατμίζον νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) (>69%) και (8mL) πυκνόθειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (>98%). [1] Το μίγμα θερμάνθηκε μέχρι επαναροής στους  $85^\circ\text{C}$ , με κάθετο ψυκτήρα, υπό ανάδευση. Στη συνέχεια τοποθετείται διαχωριστική χοάνη πάνω στον ψυκτήρα, που μέσα περιέχει μίγμα (1g, 4.46 mmol) 9-fluorene-4 carboxylic acid και (8mL) πυκνόθειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (>98%) (το χρώμα του διαλύματος είναι βαθύ κόκκινο) και προστίθεται στάγδην για 10 min, εικόνα 4.2.



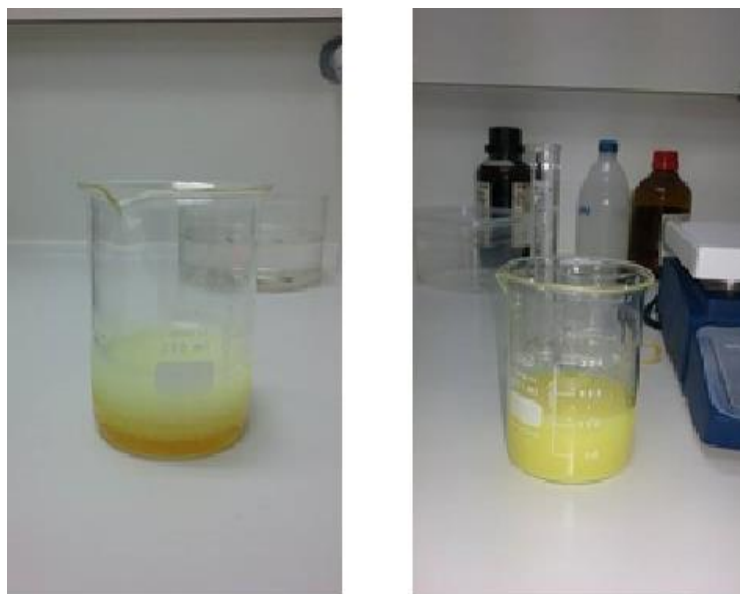
**Εικόνα 4.2.** Πειραματική διάταξη, όπου στη διαχωριστική χοάνη διακρίνεται το κόκκινο χρώμα του μίγματος 9 – fluorene – 4 carboxylic acid και π.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Μετά το πέρας των 10 λεπτών, τοποθετείται στη διαχωριστική χοάνη μίγμα (9mL) ατμίζον νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) (>69%) και (11mL) πυκνόθειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (>98%) και προστίθεται στάγδην για 4.5 h. Μετά το πέρας των 4,5 h το διάλυμα αφήνεται μόνο υπό ανάδευση, για 24h, εικόνα 4.3.



**Εικόνα 4.3.** Πειραματική διάταξη, όπου στη διαχωριστική χοάνη υπάρχει το μίγμα του  $\text{HNO}_3$  και του π.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Την επόμενη μέρα, το διάλυμα της σφαιρικής, το οποίο είναι κίτρινο διαυγές, αποχύνεται σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει πάγο (~100mL) και παρατηρείται σχηματισμός κίτρινου ιζήματος, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.4.



**Εικόνα 4.4.** Το διάλυμα αποχύνεται σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει πάγο, με αποτέλεσμα των σχηματισμό ιζήματος.

Στη συνέχεια, πραγματοποιείται διήθηση και πλύση με (5%w/v) όξινο ανθρακικό νάτριο, ( $\text{NaHCO}_3$ ), ώστε να δεσμεύσει τη περίσσεια του νιτρικού οξέος. Εν συνεχεία πραγματοποιήθηκαν πλύσεις με απεσταγμένο νερό (d.  $\text{H}_2\text{O}$ ), έτσι ώστε να απομακρυνθεί το άλας νιτρικού νατρίου που σχηματίστηκε με την προσθήκη όξινου ανθρακικού νατρίου. Το ίζημα αφέθηκε στον φούρνο, για ξήρανση, στους  $60^\circ\text{C}$  για 24h.

#### 4.1.2 Ανακρυστάλλωση του TNF-COOH

Σε σφαιρική φιάλη των 100ml εισάγεται το προϊόν TNF –COOH. στη συνέχεια με θέρμανση και μαγνητική ανάδευση, προστίθεται σταδιακά μεθανόλη ( $\text{MeOH}$ )(~15mL) τόση ώστε να διαλυθεί το ίζημα και να γίνει διαυγές το διάλυμα. [2] Έπειτα, το διάλυμα ψύχεται, για 24 h, ώστε να πραγματοποιηθεί η ανακρυστάλλωση Την επόμενη μέρα, πραγματοποιήθηκε διήθηση, το προϊόν συλλέχθηκε και ξηράθηκε στους  $60^\circ\text{C}$ . Η μάζα του ήταν 733.05 mg και η απόδοση του 46%.

#### 4.1.3 Σύνθεση του Οξειδίου του Γραφενίου (GO)

Το GO παρασκευάστηκε από αρχικό καθαρό γραφίτη (Alfa Aesar, ~200 mesh) σύμφωνα με μια τροποποιημένη μέθοδο Hummers.[3,4,5] Πιο συγκεκριμένα, σκόνη γραφίτη (500mg) τοποθετήθηκε σε μίγμα από πυκνό  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (40 mL, 98%) και  $\text{NaNO}_3$  (375mg) υπό γρήγορη ανάδευση για 1 h, σε παγόλουτρο. Το  $\text{KMnO}_4$  (3 g) προστέθηκε αργά σε διάστημα 2 h στο μίγμα της αντίδρασης. Το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 4 h και αφέθηκε να επιστρέψει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν θερμανθεί στους  $35^\circ\text{C}$  για 30 min, σχηματίζοντας ένα παχύρευστο λασπώδες ίζημα. Μετά αποχύθηκε σε ένα ποτήρι ζέσεως που περιείχε 50 mL απιονισμένου νερού και θερμάνθηκε περαιτέρω στους  $90^\circ\text{C}$  για 30 min. Εν συνεχεία, προστέθηκαν 200 mL απεσταγμένου νερού και ακολούθησε αργή προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3 mL, 30%), αλλάζοντας το χρώμα του διαλύματος από σκούρο καφέ σε κίτρινο.

Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε προς καθίζηση και μεταγγίστηκε. Το οξύδιο του γραφίτη παραλήφθηκε και καθαρίστηκε με επανειλημμένες φυγοκεντρήσεις (4200 rpm, 3 min) και επαναδιασπορά σε απιονισμένο νερό έως ότου το pH έγινε ουδέτερο. Οι

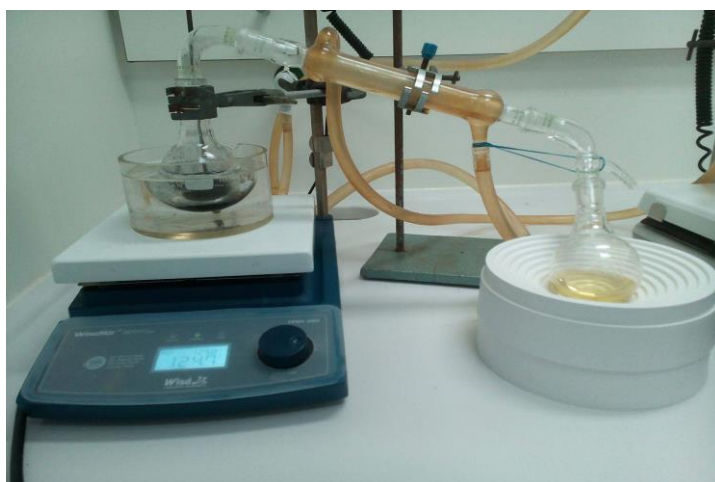
φυγοκεντρήσεις που χρειάστηκαν ήταν περίπου 10. Τέλος, το τελικό GO ξηράνθηκε στους 60 °C για πάνω από 48 h.

#### 4.1.4 Ακυλίωση του TNF-COOH

Σε σφαιρική των 100ml τοποθετείται (500mg, 1.4mmol) TNF – COOH, (~10ml) διθειάνθρακα (CS<sub>2</sub>) και στη συνέχεια προστέθηκαν (~5 mL) θειονυλοχλωρίδιο (SOCl<sub>2</sub>).[6,7] Το μίγμα αναδεύτηκε και θερμάνθηκε μέχρι επαναρροής, στους 47° C για 24 h υπό ατμόσφαιρα αζώτου (N<sub>2</sub>). Εν συνεχεία ο διαλύτης απομακρύνθηκε με απόσταξη. Το στερεό προϊόν (TNF- COCl) εκπλύθηκε και φυγοκεντρήθηκε με διαιθυλαιθέρα δυο φορές και ξηράθηκε στο φούρνο στους 50° C για 24 h. Το προϊόν είχε μάζα 300 mg και απόδοση 57.14%.

#### 4.1.5 Ακυλίωση του GO (GO-COCl)

GO (60 mg) διαλύθηκαν σε SOCl<sub>2</sub> (40 mL) και προστέθηκε καταλυτική ποσότητα DMF (1 mL). [8] Το μείγμα υπερηγήθηκε, αναδεύτηκε έντονα και θερμάνθηκε μέχρι επαναρροής για 24 h στους 75 °C, υπό ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>. Εν συνεχεία, ο διαλύτης απομακρύνθηκε με απόσταξη, εικόνα 4.5.



Εικόνα 4.5. Πειραματική διάταξη της απόσταξης, για την απομάκρυνση του διαλύτη.



Το στερεό προϊόν (GO-COCl) εκπλύθηκε και φυγοκεντρήθηκε με τετραϋδροφουράνιο (THF) τρεις φορές και ξηράθηκε στους 40 °C υπό κενό για 30 min.

#### 4.1.6 Σύνθεση TNF – EDA

Ποσότητα ακυλιωμένου TNF (300mg, 0.77 mmol) διαλύθηκε σε (12ml) τετραϋδροφουράνιο (THF). Στη συνέχεια προστέθηκε (~0.1 mL) αιθυλενοδιαμίνη (EDA) και ποσότητα (7-8 σταγόνες) τριαιθυλαμίνη (Et<sub>3</sub>N). Το μίγμα αναδεύτηκε και θερμάνθηκε, στους 65° C, μέχρι επαναρροής για 72 h, υπό ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>.



**Εικόνα 4.6.** Προσθήκη αιθυλενοδιαμίνης, στο ακυλιωμένο TNF, υπό ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>.

Μετά το πέρας των 72 ωρών, ο διαλύτης απομακρύνθηκε με μηχανική αντλία. Το στερεό προϊόν (TNF-EDA), εκπλύθηκε και φυγοκεντρήθηκε με απιονισμένο νερό (d.H<sub>2</sub>O) τέσσερις φορές και ξηράθηκε στους 50° C για 48 h. Το προϊόν είχε μάζα 150 mg και απόδοση 49%.

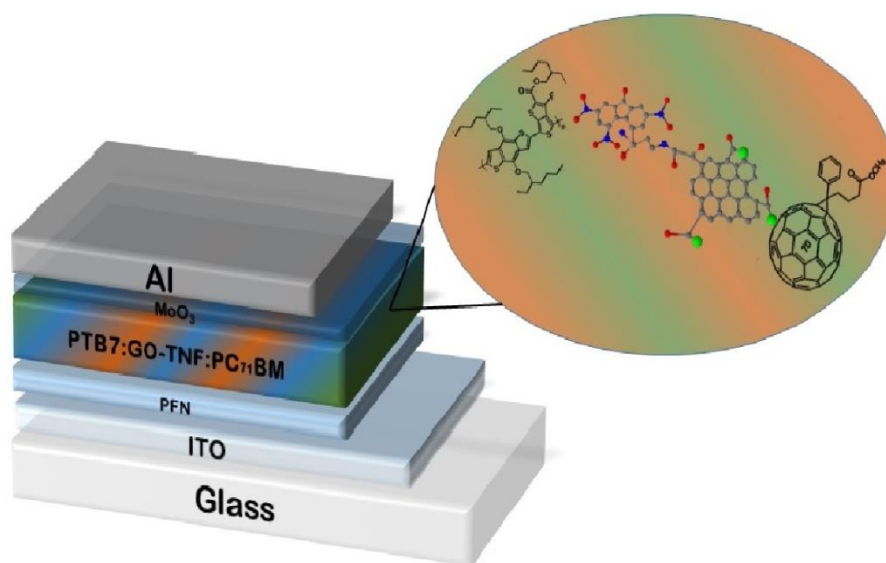
#### 4.1.7 Σύνθεση GO – TNF

Ποσότητα ακυλιωμένου GO (26 mg) διαλύθηκε σε (15mL) DMF, μέσω ισχυρής υπερήχησης, για 30 min. Στη συνέχεια προστέθηκαν (70mg) TNF- EDA και Et<sub>3</sub>N (~2mL). Το μίγμα αναδεύτηκε και θερμάνθηκε στους 130° C, μέχρι επαναρροής για 48 h υπό ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>.

Αφού ολοκληρώθηκε η αντίδραση, το διάλυμα αποχύνεται σε (~15mL) διαιθυλαιθέρα, για να πέσει ίζημα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρηση και πλύσεις με αιθανόλη (EtOH). Το ίζημα ξηράθηκε στους 50° C για 24 h. Το προϊόν είχε μάζα 53.23 mg.

#### 4.2 Κατασκευή Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων

Για την κατασκευή των οργανικών κελιών, χρησιμοποιήθηκε η ανεστραμμένη διάταξη (inverted devices), ITO/PFN/PTB7:PC<sub>71</sub>BM/MoO<sub>3</sub>/Al. Η αρχιτεκτονική διάταξη του φωτοβολταϊκού κελιού απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα 4.7.



**Εικόνα 4.7.** Αναπαράσταση ανεστραμμένης διάταξης ITO/PFN/PTB7:PC<sub>71</sub>BM/MoO<sub>3</sub>/Al.

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι Poly[(9,9 – di(2,2'- N,N'-dimethylamine) propylflorene-2,7-diyl)-alt-co-(9,9-dioctyl fylene-2,7-diyl)] (PFN), από την Solaris Chem, poly({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-]thiophenediyl}) (PTB7), [6,6]-Phenyl-C<sub>71</sub>-butyric acid methyl ester (PC<sub>71</sub>BM) από τη Solenne. Το Molybdenum trioxide (MoO<sub>3</sub>) και Aluminum (Al) ήταν από Kurt J. Lesker.

#### **4.2.1 Παρασκευή Διαλυμάτων PFN και μίγματος Πολυμερούς : Φουλερενίου**

Το PFN (0.5 mg) διαλύθηκε σε μεθανόλη (1mL) έπειτα προστέθηκε οξικό οξύ (2 μl) και αναδεύτηκε για 30 min. Το πολυμερές διαλύθηκε σε χλωροβενζόλιο (CB) και αναδεύτηκε σε θερμοκρασία 75° C για 1h, στη συνέχεια προστέθηκε το φουλερένιο (PC<sub>71</sub>BM) Έτσι, δημιουργήθηκε 15mg/mL μίγματος Polymer:Fullerene σε αναλογία 1:1:5. Τρεις ώρες πριν κατασκευαστεί το φωτοενεργό στρώμα, προστέθηκε 1,8 - Diiodooctane (DIO) 3% και αναδεύτηκε σε θερμοκρασία 75° C.

#### **4.2.2 Κατασκευή Ανεστραμμένης Φωτοβολταϊκής Διάταξης με το Τριαδικό Μίγμα (PTB7:GO – TNF: PC<sub>71</sub>BM)**

Οι φωτοβολταϊκές διατάξεις κατασκευάστηκαν σε υποστρώματα γυαλιού με διαστάσεις 20 mm με 15mm, τα οποία είχαν επιστρωθεί με οξείδιο ινδίου – κασσιτέρου (ITO) με αντίσταση (sheet resistance) 20Ω/m<sup>2</sup>. Στη συνέχεια έγινε καθαρισμός των γυαλιών, σε μια διαδικασία τριών σταδίων. Αρχικά τα υποστρώματα τοποθετήθηκαν σε απιονισμένο νερό με σαπούνι, στη συνέχεια σε ακετόνη και τέλος σε ισοπροπανόλη, ενώ ενδιάμεσα των σταδίων αυτών γινόταν υπερήχηση στο sonication bath για 10min. Έπειτα, τοποθετήθηκαν για 15min στο φούρνο στους 120° C και εν συνεχεία στο UV- Ozone Cleaner για 15 min. Η διαδικασία της κατασκευής των οργανικών φωτοβολταϊκών έλαβε χώρα μέσα σε glove box γεμάτο με άζωτο (MBRAUN) ώστε να έχουμε περιβάλλον απαλλαγμένο από οξυγόνο (O<sub>2</sub> < 0.1 ppm) και καθαρό από υγρασία (H<sub>2</sub>O < 0.1 ppm).

Το PFN επιστρώθηκε στο ITO μέσω περιστροφής στις 1000 στροφές για 45sec και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε θερμαντική πλάκα στους 150° C για 30sec. Η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές. Στη συνέχεια, το φωτοενεργό στρώμα εναποτίθεται πάνω από το στρώμα του PFN, μέσω της περιστροφής στις 1500 στροφές για 30sec και κατόπιν, τοποθετείται σε ενεργό κενό για 20 min. Τέλος, τα υποστρώματα τοποθετούνται σε θερμικό εξαχνωτή (thermal evaporator), όπου εναποτίθενται θερμικά το MoO<sub>3</sub> και το Al, μέσω μιας μάσκας, φθάνοντας το πάχος των 8 nm και 100 nm αντίστοιχα. Το συνολικό πάχος της ενεργής περιοχής ήταν 4 mm<sup>2</sup>.

### 4.3 Όργανα και μετρήσεις

Τα φάσματα υπερόθρου στην περιοχή 500-4000 cm<sup>-1</sup> ελήφθησαν με ένα φασματοόμετρο υπερόθρου μετασχηματιστή Fourier (FT-IR) (Equinox 55 από την Bruker Optics) εξοπλισμένο με ένα single reflection diamond attenuated-total-reflectance (ATR) accessory (DuraSamp1IR II by Sens IR Technologies). Οι μετρήσεις Φωτοφωταύγειας (PL) ενεργειακών επιπέδων τριαδικών μιγμάτων διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου και τα αποτελέσματα ελήφθησαν χρησιμοποιώντας μία UV ευαίσθητη, βαθμονομημένου υγρού αζώτου CCD κάμερα, σε περιοχή μήκους κύματος από 600 έως 1000 nm χρησιμοποιώντας ένα He-Cd CW λέιζερ, στα 325 nm με μια full power P<sub>0</sub> = 2 mW, ως πηγή εκπομπής. Τα φάσματα UV-vis απορρόφησης καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας ένα Shimadzu UV-2401 PC φασματοφωτόμετρο σε εύρος μήκους κύματος 300-800 nm. Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία Raman σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας ένα Nicolet Almega XR Raman φασματοόμετρο (Thermo Scientific) με μία 473 nm μπλε λέιζερ πηγή εκπομπής. Οι μετρήσεις Ρεύματος – Τάσης (J-V) διεξήχθησαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χρησιμοποιώντας έναν Agilent B1500A Semiconductor Device Analyzer.

Τα πειράματα της κυκλικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν με μια συμβατική ηλεκτροχημική κυψελίδα, τριών ηλεκτροδίων. Το σύστημα των τριών ηλεκτροδίων αποτελείτο από Ag/AgCl (SCE) ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, Pt-disc ως ηλεκτρόδιο εργασίας και Pt-wire ως ηλεκτρόδιο μέτρησης. Ferrocene (Aldrich, 98%), tetrabutylammonium hexafluorophosphate >99.0% (TBAPF<sub>6</sub>, Fluka, ηλεκτροχημική ανάλυση >99%) και ακετονιτρίλιο (Acros Organics, extra dried και distilled >99.9%)

χρησιμοποιήθηκαν όπως παραλήφθηκαν, χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Οι φωτοβολταϊκές διατάξεις μετρήθηκαν με φωτοφωταύγεια  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  λευκού φωτός με έναν Oriel ηλιακό προσομοιωτή με φίλτρο A.M. 1.5 G.

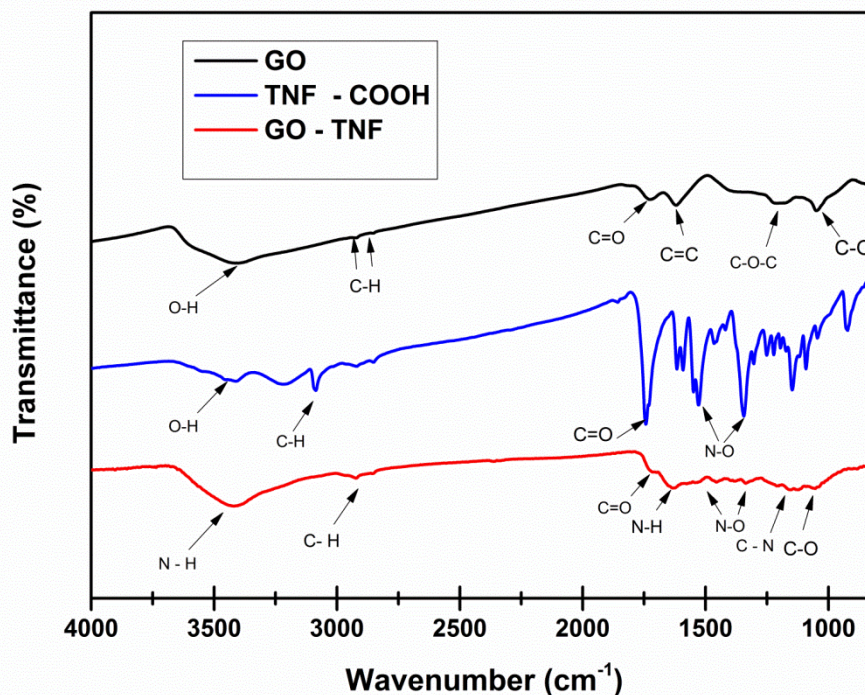
## 4.4 Βιβλιογραφία

1. H. Jimmer, M. Jayawant, P. Gutsch *J. Org. Chem.*, Vol. 56, No. 8, 1970
2. Recrystallization Technique, Proper purification of crystalline solids
3. Q. Su, S. Pang, V. Alijani, C. Li, X. Feng, K. Mullen, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 3191.
4. D. Chen, H. Feng, J. Li *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 6027–6053
5. W.S. Hummers, R.E Offeman.: Preparation of Graphite Oxide, *J. Am.Chem. Soc.*, **1958**, 80, 1339.
6. John A. Mikroyannidis , Antonis N. Kabanakis , S. S. Sharma and Ganesh D. Sharma *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 746–755
7. Q. Wei, T. Nishizawa, K. Tajima, and K. Hashimoto, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 2211–2216
8. M.M Stylianakis, J.A. Mikroyannidis, E. Kymakis *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2010**, 94, 267.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 5.1 Χημικός Χαρακτηρισμός την ένωσης GO – TNF

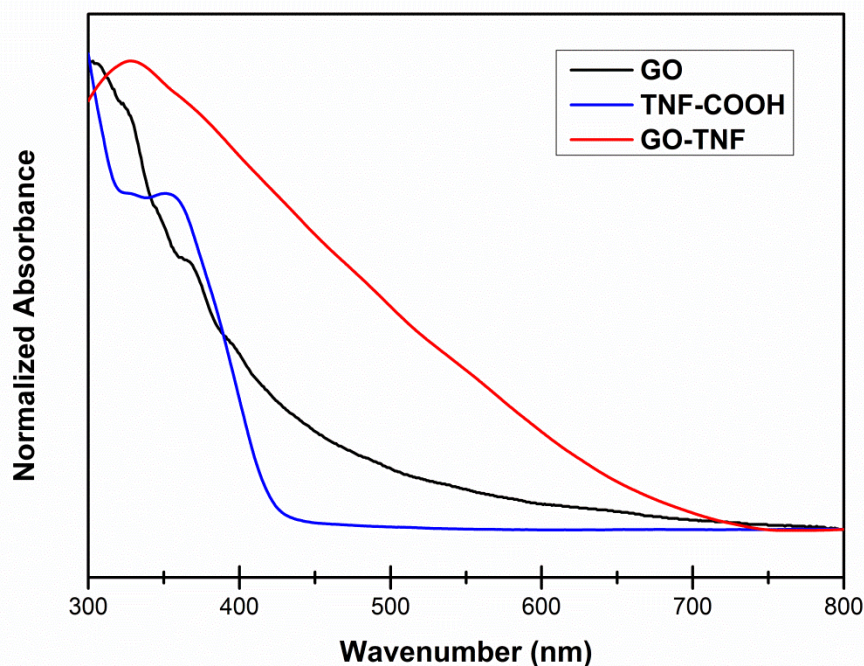
Οι λειτουργικές ομάδες του GO και GO – TNF ταυτοποιήθηκαν με φασματοσκοπία FT – IR. Η εικόνα 5.1, παρουσιάζει τα φάσματα από την απορρόφηση FT –IR, του GO (μαύρο), του TNF – COOH (μπλε) και του GO – TNF (κόκκινο). Αρχικά, το φάσμα του GO, απεικονίζει την O - H δόνηση τάσης με ευρεία κορυφή στα  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ , στα  $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$  δόνησης τάσης του C=O, στα  $\sim 2923\text{ cm}^{-1}$  και  $\sim 2846\text{ cm}^{-1}$  δονήσεις τάσεων των αρωματικών C- H, στα  $\sim 1120\text{ cm}^{-1}$  δόνησης τάσης της C – O – C, στα  $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$  δόνησης τάσης της C- O. Όπου είναι χαρακτηριστικές. [1] Στο φάσμα του TNF – COOH, η κορυφή στα  $\sim 3413\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσεως της –OH, στα  $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσεων των αρωματικών C – H, στα  $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσεων του καρβονυλίου C = O και στα  $\sim 1529\text{ cm}^{-1}$  και  $\sim 1344\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν σε δυο χαρακτηριστικές κορυφές, δόνησης τάσης των νιτρομάδων N – O, όπου είναι και ένας τρόπος ένδειξης ότι πραγματοποιήθηκε η νίτρωση.[2] Στο φάσμα του GO – TNF παρουσιάζεται μια νέα κορυφή στα  $\sim 3419\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσεως του N – H του αμιδικού δεσμού, στα  $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσεως των αλειφατικών C – H , στα  $\sim 1728\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσεως των καρβονυλίων του C = O, στα  $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε δονήσεις έκτασης των N- H του αμιδικού δεσμού, στα  $\sim 1161\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσεως του C – N του αμιδικού. Στα  $\sim 1533\text{ cm}^{-1}$  και  $\sim 1338\text{ cm}^{-1}$  χαρακτηριστικές κορυφές των νιτρομάδων N – O, όπου περιέχει η Τρινιτροφλουορενόνη (TNF) . Στα  $\sim 1062\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσεων του C–O, του GO και αποσβένεται σημαντικά.[3,4] Αυτή η απόσβεση δείχνει ότι ένα σημαντικό ποσοστό των καρβοξυλικών ομάδων του GO έχει μετατραπεί σε αμιδικούς δεσμούς.[5]



**Εικόνα 5.1.** Φάσμα FT – IR για το GO (μαύρη γραμμή), για το TNF – COOH (μπλε γραμμή) και για το GO – TNF (κόκκινη γραμμή).

Η **εικόνα 5.2**, παρουσιάζει το φάσμα απορρόφησης UV –vis του GO (μαύρη γραμμή), του TNF – COOH (μπλε γραμμή) και της ένωσης GO – TNF (κόκκινη). Τα υλικά επιστρώθηκαν σε υπόστρωμα quartz, με τη μέθοδο drop casting και σχηματίστηκαν λεπτά υμένια. Το φάσμα απορρόφησης του GO παρουσιάζει μια κορυφή στα 310 nm, η οποία οφείλεται σε μετάβαση  $n \rightarrow \pi^*$ , του μη – δεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίου του οξυγόνου που συνδέεται με  $C = C$ . [6] Το φάσμα απορρόφησης του TNF – COOH παρουσιάζει μια κορυφή στα ~360 nm που οφείλεται σε μετάβαση  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Παρατηρείται ότι στο φάσμα του GO – TNF (κόκκινη γραμμή) γίνεται μετατόπιση των κορυφών συγκριτικά με τη κορυφή του GO. Ουσιαστικά γίνεται ενίσχυση της απορρόφησης του GO λόγω των λειτουργικών ομάδων της τρινιτροφλουορενόνης. [7]

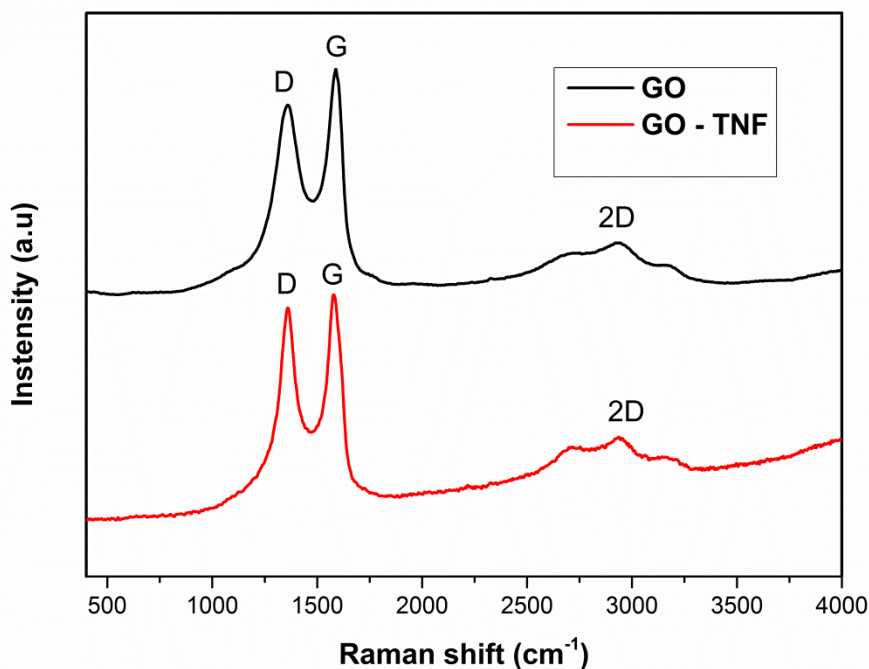




**Εικόνα 5.2.** Φάσμα UV – vis, για το GO (μαύρη γραμμή) και για το GO – TNF (κόκκινη γραμμή) σε λεπτά υμένα με υπόστρωμα quartz.

Μία επιπρόσθετη απόδειξη της τροποποίησης του GO δίδεται από τη φασματοσκοπία Raman με πληροφορίες ως προς τον αριθμό αλλά και τον προσανατολισμό των ατομικών φύλλων GO, όπως επίσης και στην παρουσία δεσμευμένων μορίων. Η **εικόνα 5.3**, παρουσιάζει τα φάσματα του GO (μαύρο) και του GO – TNF (κόκκινο). Για το φάσμα του GO παρουσιάζονται η κορυφή D στα  $\sim 1354\text{cm}^{-1}$ , η G κορυφή στα  $\sim 1589\text{cm}^{-1}$  και η 2D κορυφή στα  $\sim 2940\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του GO.[8] Η D κορυφή σχετίζεται με τον  $sp^2$  υβριδισμό του άνθρακα στον δακτύλιο και δείχνει τις ατέλειες στο πλέγμα. Η G αντιστοιχεί σε ένα διπλά εκφυλισμένο τρόπο δόνησης (συμμετρίας  $E_{2g}$ ) έκτασης – συμπίεσης των δεσμών C–C στους εξαγωνικούς δακτυλίους. Η 2D κορυφή αντιστοιχεί στον αριθμό των γραφιτικών στρωμάτων. Όσα περισσότερα στρώματα τόσο μικρότερη η κορυφή. Η σχέση των εντάσεων των δυο κορυφών ( $I_D/I_G$ ) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως παράμετρος για την ύπαρξη  $sp^3$  υβριδισμού.[8] Το τροποποιημένο GO με την Τρινιτροφλουορενόνη επιφέρει μικρές αλλαγές στις κορυφές D και G. Η αναλογία  $I_D/I_G$  της GO-TNF είναι αυξημένη (0.92) συγκρινόμενη του GO, (0.8), κάτι το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην τροποποίηση του γραφενίου με ομοιοπολικό δεσμό.[9]

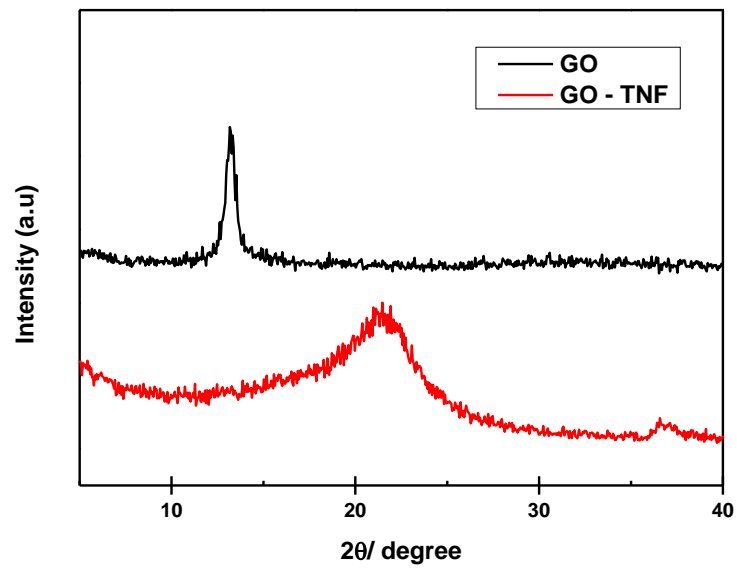
Επιπρόσθετα, οι D και G κορυφές μετακινήθηκαν από τους 1354 στους 1358  $\text{cm}^{-1}$  και από τους 1589 στους 1580  $\text{cm}^{-1}$ , αντίστοιχα, κάτι το οποίο είναι μια επιπλέον απόδειξη του σχηματισμού ομοιοπολικού δεσμού.[10] Η G κορυφή επηρεάζεται από την θέρμανση και μετατοπίζεται προς μικρότερους κυματαριθμούς λόγω μερικής απομάκρυνσης λειτουργικών ομάδων οξυγόνου.



**Εικόνα 5.3.** Διαγράμματα XRD, για το GO (μαύρη γραμμή και για το GO – TNF (κόκκινη γραμμή).

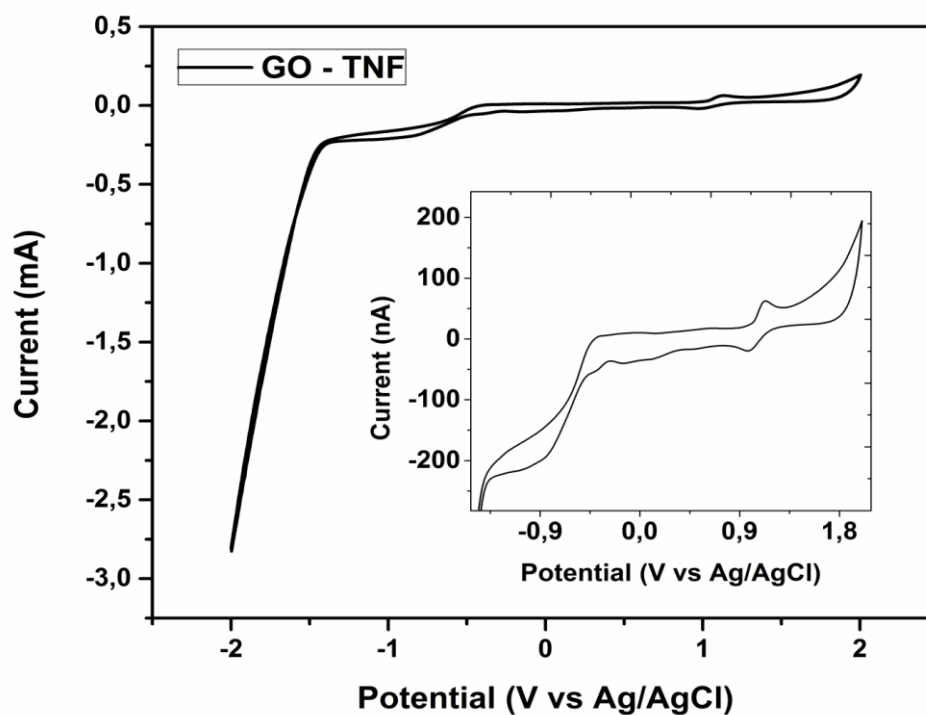
Για να διαπιστωθεί αν η ένωση που προέκυψε είναι κρυσταλλική πραγματοποιήθηκε και περίθλαση ακτινών – X (XRD). Η **εικόνα 5.4**, παρουσιάζει το διάγραμμα του GO (μαύρη γραμμή) να εμφανίζει μια δυνατή κορυφή στις  $13.2^\circ$ , όπου αντιστοιχεί σε επίπεδα Miller (002). [12] Ενώ το GO – TNF εμφανίζει δυο κορυφές στις  $21.6^\circ$  και στις  $36.7^\circ$ . Η μετατόπιση της πρώτης κορυφής του GO – TNF καθώς και η εμφάνιση της δεύτερης κορυφής που παρουσιάζεται οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πραγματοποιήθηκε τροποποίηση στο GO και μάλιστα απαντά σε μια μορφή που θυμίζει ανηγμένο GO.[11] Η κορυφή του GO ( $13.2^\circ$ ) αντιστοιχεί, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg, σε απόσταση μεταξύ των στρωμάτων  $\sim 0.7\text{nm}$ . Ενώ η κορυφή του GO – TNF ( $21.6^\circ$ ), απαντά σε απόσταση των στρωμάτων  $\sim 0.4\text{nm}$ . Παρατηρείται, λοιπόν μια μείωση της απόστασης των στρωμάτων του GO – TNF, λόγω του ότι λειτουργικές ομάδες οξυγόνου έχουν αποχωρήσει λόγω

τροποποίησης του μορίου GO.[12] Επίσης, η δυνατή κορυφή του GO – TNF είναι πιο φαρδιά συγκριτικά με τη κορυφή του GO, που είναι πιο οξεία, αυτό σημαίνει ότι το GO – TNF έχει χάσει την κρυσταλλικότητα του.



**Εικόνα 5.4** Διαγράμματα XRD για το GO (μαύρη γραμμή) και GO – TNF (κόκκινη γραμμή)

Τα ενεργειακά επίπεδα του μορίου GO – TNF προσδιορίστηκαν με κυκλική βολταμμετρία. Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του GO – TNF σε ακετονιτρίλιο (CH<sub>3</sub>CN) συγκέντρωσης 0.1 M (με TBAPF<sub>6</sub> ως ηλεκτρολύτη, με ρυθμό σάρωσης 10 mVs<sup>-1</sup>, μεταξύ του δυναμικού 1.8V έως -1.8 V) περιγράφεται στην **εικόνα 5.6**. Τα αποτελέσματα για τα ενεργειακά επίπεδα των HOMO και LUMO βασίστηκαν στην εμπειρική σχέση που βρέθηκε στη βιβλιογραφία.[13]



**Εικόνα 5.6.** Διάγραμμα κυκλικής βολταμμετρίας για το GO – TNF

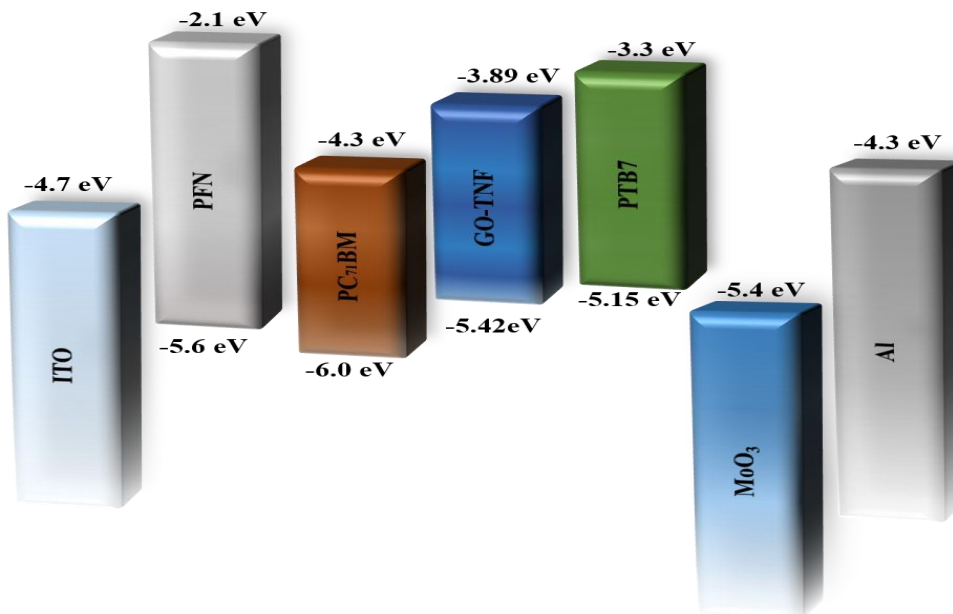
Οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση των ενεργειακών επιπέδων HOMO και LUMO:

$$E_{HOMO} = -q (E_{ox}^{onset} + 4.4)eV$$

$$E_{LUMO} = -q (E_{red}^{onset} + 4.4)eV$$

Το επίπεδο HOMO καταγράφηκε στα  $-5.42$  eV από την κορυφή οξείδωσης στα  $0.40V$ , ενώ το επίπεδο LUMO καταγράφηκε στα  $-3.89$  eV, από την κορυφή αναγωγής στα  $0.51V$  όπως φαίνεται στην **εικόνα 5.6**.

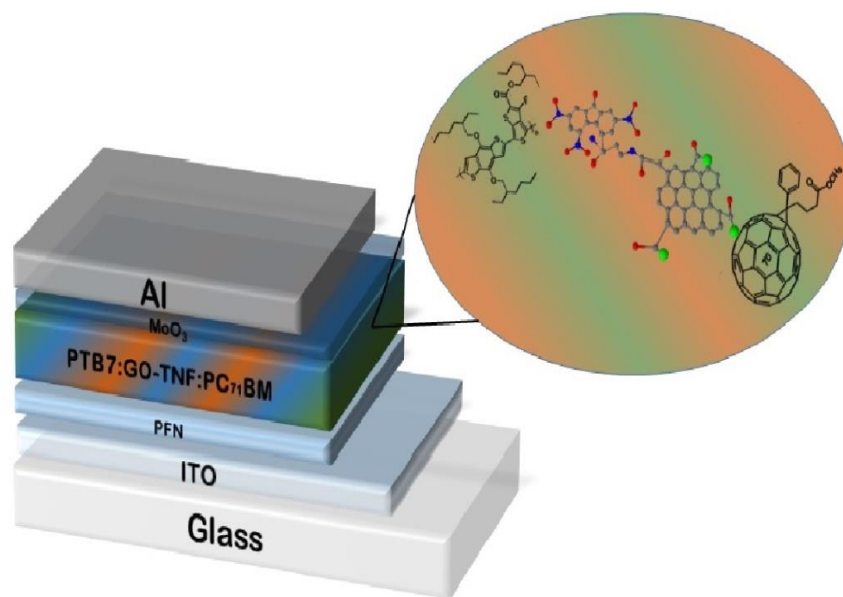
Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά GO-TNF εμφανίζει ενεργειακά επίπεδα που ταιριάζουν με το ζευγάρι δότη – δέκτη (PTB7:PC<sub>71</sub>BM), γεγονός που το καθιστούν αποδοτικό ως ηλεκτρονιακό υλικό. Το GO – TNF έχει χαμηλότερο LUMO επίπεδο από το LUMO του δότη και υψηλότερο από τον δέκτη (**εικόνα 5.7**). Αυτό σημαίνει ότι το μόριο GO – TNF μπορεί να δράσει με τον μηχανισμό μεταφοράς φορτίου σε ένα τριαδικό μίγμα στο φωτοενεργό στρώμα του ανεστραμμένου φωτοβολταϊκού.



**Εικόνα 5.7.** Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων των ΟΦΒ διατάξεων στο κενό

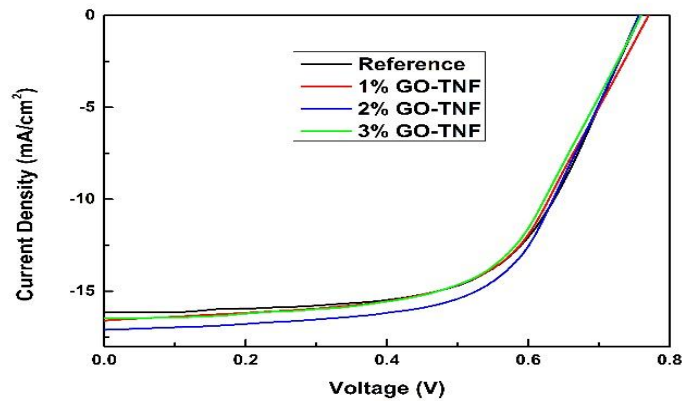
## 5.2 Ηλεκτρικές μετρήσεις και Χαρακτηρισμός Ανεστραμμένης Οργανικής Φωτοβολταϊκής Διάταξης με τριαδικό μείγμα

Μια σειρά από BHJ φωτοβολταϊκές διατάξεις παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας GO-TNF ως πρόσθετο υλικό σε φωτοενεργά στρώματα. Πιο συγκεκριμένα, διαφορετικές συγκεντρώσεις του GO-TNF (1, 2 και 3% v/v) ενσωματώθηκαν στο PTB7:PC<sub>71</sub>BM μείγμα, **εικόνα 5.8**



**Εικόνα 5.8.** Σχηματική απεικόνιση της φωτοβολταϊκής διάταξης με λεπτό υμένιο PTB7:GO-TNF:PC<sub>71</sub>BM ως ενεργό στρώμα και της διάταξης ITO/PFN/ PTB7:GO-TNF:PC<sub>71</sub>BM /MoO<sub>3</sub>/Al.

Στην **εικόνα 5.9**, παρουσιάζεται το χαρακτηριστικό διάγραμμα  $J - V$  για τη δυαδική συσκευή (PTB7:PC<sub>71</sub>BM) ως σημείο αναφοράς και για τη τριαδική συσκευή (PTB7:GO – TNF:PC<sub>71</sub>BM), όπου το GO – TNF βρίσκεται στο φωτοενεργό στρώμα με συγκέντρωση 1%, 2% και 3% ( με ένταση ρεύματος φωτισμού 100 mW/cm<sup>2</sup>)



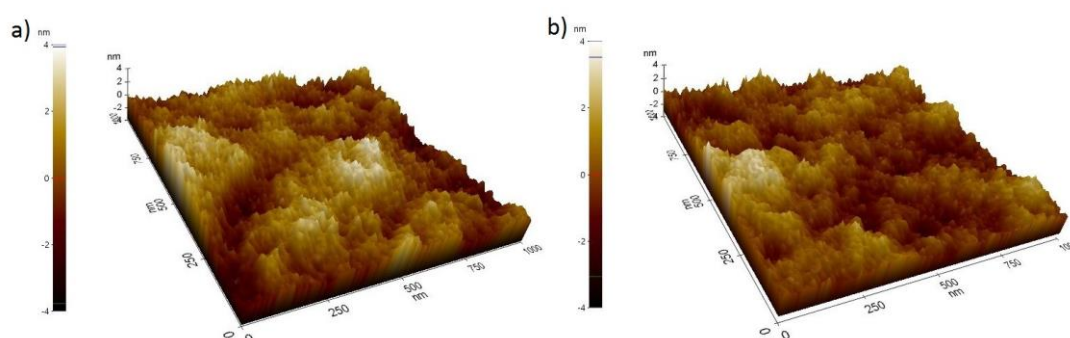
**Εικόνα 5.9.** Χαρακτηριστικό διάγραμμα  $J - V$  με διαφορετικές συγκεντρώσεις του GO – TNF

Στον **πίνακα 5.1** παρουσιάζονται τα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά των παραγόμενων διατάξεων καταδεικνύοντας ότι η διάταξη που περιέχει 2% GO-TNF παρουσιάζει την καλύτερη ΦΒ απόδοση. Πιο συγκεκριμένα, η δομή που είναι βασισμένη με 2% GO – TNF παρουσιάζει Voc 760 mV, Jsc 17.21 mA cm<sup>-2</sup>, FF 64% και PCE 8.34% που αυξήθηκε κατά ~10%, συγκρινόμενο με τη διάταξη χωρίς το GO – TNF. Στη διάταξη με 2% GO – TNF, η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος ( $J_{sc}$ ) και του παράγοντα πλήρωσης (FF) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης (PCE). Έτσι, με την ενσωμάτωση του GO – TNF στο μείγμα PTB7:PC<sub>71</sub>BM, δημιουργούνται αγωγίμα “μονοπάτια” μεταφοράς φορέων από τον δότη στον δέκτη.

	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Voc (mV)</b>	<b>FF (%)</b>	<b>PCE (%)</b>
Reference	16.20±0.45	760±10	61.8±0.7	7.61±0.11
1% GO-TNF	16.54±0.54	760±5	63.0±0.4	7.92±0.26
2% GO-TNF	17.21±0.44	760±11	64.0±0.1	8.37±0.34
3% GO-TNF	16.53 ±0.35	760±9	62.4±0.6	7.84±0.17

**Πίνακας 5.1.** Φωτοβολταϊκές παράμετροι του τριαδικού μίγματος PTB7:GO-TNF:PC<sub>71</sub>BM με διαφορετικές συγκεντρώσεις GO-TNF.

Οι μορφολογίες της επιφάνειας του PTB7:PC<sub>71</sub>BM φωτοενεργού στρώματος με αναλογία συγκέντρωσης της ένωσης GO – TNF 2% εξετάστηκε με Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM) με ρυθμό σάρωσης 1 μm προς 1 μm και ελήφθησαν τριών διαστάσεων (3D) AFM εικόνες. Οι AFM εικόνες παρουσιάζουν κορυφές και κυρτώσεις δίνοντας τραχύτητα της επιφάνειας (RMS) στο δυαδικό σύστημα 1.18nm ενώ η RMS τραχύτητα στο τριαδικό σύστημα που έχει ενσωματωθεί το GO – TNF 2%, είναι 0.94 nm, **εικόνα 5.10**.

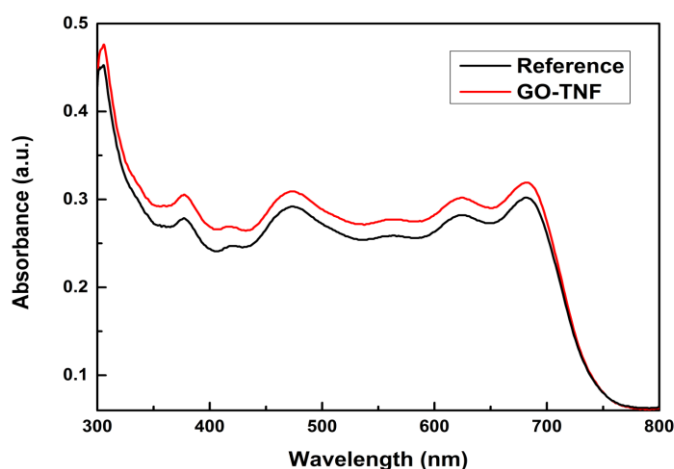


**Εικόνα 5.10.** Μικροσκοπία Ατομικής Απορρόφησης AFM a) δυαδική συσκευή με PTB7:PC<sub>71</sub>BM και b) τριαδική συσκευή PTB7: GO – TNF :PC<sub>71</sub>BM με 2% GO - TNF

Η όψη της επιφάνειας του PTB7:PC<sub>71</sub>BM (εικόνα 5.8a) παρουσιάζει κορυφές και κοιλάδες δίνοντας μια RMS τραχύτητα 1.18nm. Η ενσωμάτωση του GO-TNF ομαλοποιεί την επιφάνεια του ενεργού στρώματος (εικόνα 5.8b). Πιο συγκεκριμένα η RMS τραχύτητα μειώθηκε σε 0.94 nm για το PTB7:GO-TNF:PC<sub>71</sub>BM, που περιέχει 2% GO – TNF.



Επιπροσθέτως, ελήφθη και φάσμα απορρόφησης UV – vis του φωτοενεργού στρώματος με και χωρίς την παρουσία GO – TNF σε φιλμ όπου το υλικό επιστρώθηκε πάνω στο PFN. Το φάσμα παρουσιάζεται στην **εικόνα 5.11**, όπου η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στο δυαδικό σύστημα (PTB7:PC<sub>71</sub>BM) ενώ η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στο τριαδικό σύστημα με GO – TNF σε συγκέντρωση 2%.

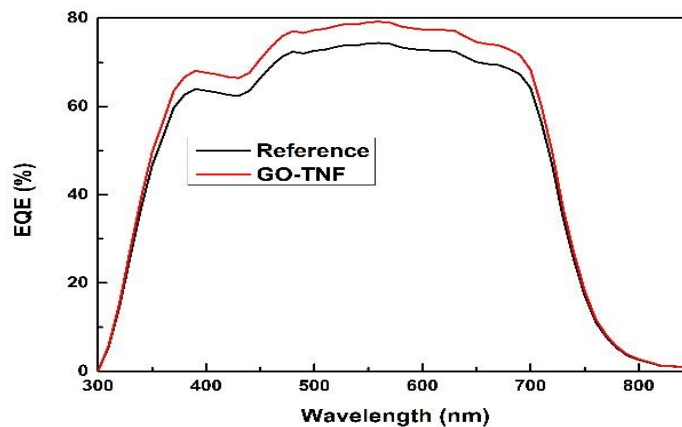


**Εικόνα 4.17.** Φάσματα απορρόφησης του φωτοενεργού στρώματος, του δυαδικού μίγματος (μαύρη γραμμή) και του GO – TNF (κόκκινη γραμμή), σε φιλμ.

Οι κορυφές στα 380nm και στα 500nm αντιστοιχούν στο PC<sub>71</sub>BM [14] ενώ οι κορυφές στα 620nm και 680nm αντιστοιχούν στο PTB7. Με την ενσωμάτωση του GO – TNF (2%) προκαλείται αύξηση της έντασης απορρόφησης του δότη και δέκτη, ενώ δεν παρατηρείται επιπλέον κορυφή από το GO – TNF, πιθανότατα λόγω μικρής συγκέντρωσης του, στο τριαδικό μείγμα.

Για να επιβεβαιώσουμε περαιτέρω ότι το μόριο GO-TNF στο φωτοενεργό στρώμα βοηθά στο φαινόμενο μεταφοράς ηλεκτρονίων, αυξάνοντας τη μεταφορά φορτίου και συνεπώς τη συλλογή φορτίου, μετρήθηκε η εξωτερική κβαντική απόδοση, της βέλτιστης συγκέντρωσης διατάξεων βασισμένων σε GO-TNF και συγκρίθηκαν με εκείνη του δυαδικού μίγματος. Στην **εικόνα 5.12** παρουσιάζονται οι καμπύλες που αντιστοιχούν στο PTB7:PC<sub>71</sub>BM (μαύρη γραμμή) και PTB7:GO – TNF:PC<sub>71</sub>BM (κόκκινη γραμμή). Η ακρίβεια των φωτοβολταϊκών μετρήσεων ελέγχθηκε από τον υπολογισμό του J<sub>sc</sub> μέσω της ολοκλήρωσης της EQE

καμπύλης. Το  $J_{sc}$  υπολογίστηκε  $-15.76 \text{ mA cm}^{-2}$  για το δυαδικό σύστημα (PTB7:PC<sub>71</sub>BM) και  $-16.81 \text{ mA cm}^{-2}$  για το τριαδικό σύστημα με 2% GO – TNF, οι οποίες είναι μέσα στο πειραματικό σφάλμα του  $J_{sc}$  των J- V μετρήσεων. Η προσθήκη της GO-TNF στο PTB7:PC<sub>71</sub>BM στην ηλιακή διάταξη δεν είχε σημαντική επίδραση στη ικανότητα συλλογής φωτός της διάταξης, κάτι που οφείλεται στην ευρεία απορρόφηση των δυαδικών BHJ ενεργών στρωμάτων, όμως παρατηρείται μεγαλύτερη συλλογή φορέων.



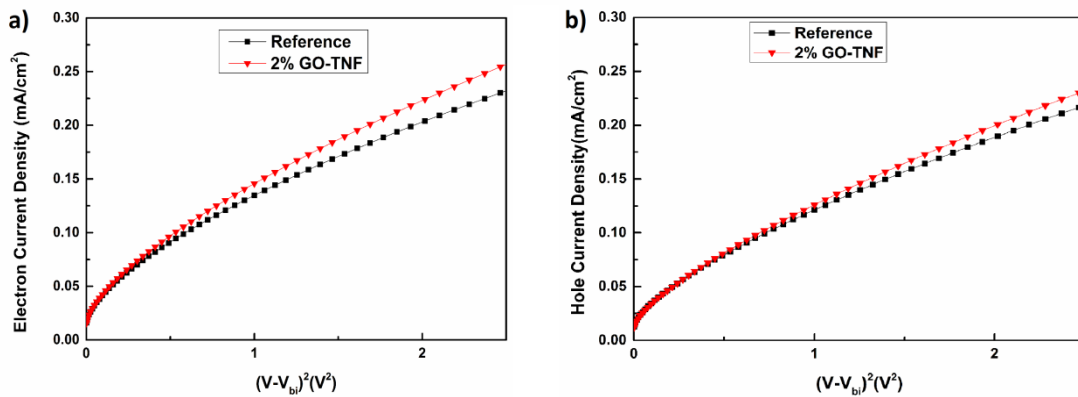
**Εικόνα 5.12.** Διάγραμμα εξωτερική κβαντικής απόδοσης στη δυαδική συσκευή (μαύρη γραμμή) και στη τριαδική συσκευή (κόκκινη γραμμή).

Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω μετρήσεις για τον υπολογισμό της ευκινησίας των ηλεκτρονίων και οπών στην φωτοβολταϊκή διάταξη με το τριαδικό μείγμα. Έτσι, κατασκευάστηκε δομή ITO/PFN/PTB7:GO-TNF:PC<sub>71</sub>BM/Ca/Al για την μέτρηση της ευκινησίας των ηλεκτρονίων, όπου και οι δυο ρυθμιστικές στιβάδες (PFN,Ca) είναι ETL. Επίσης, κατασκευάστηκε και η δομή ITO/PEDOT:PSS/PTB7:GO-TNF:PC<sub>71</sub>BM/MoO<sub>3</sub>/Al, για τη μέτρηση της ευκινησία των οπών, για το λόγο αυτό και οι δυο ρυθμιστικές στιβάδες που χρησιμοποιήθηκαν είναι HTL.

$$J_{\text{SCLC}} = 9/8 \epsilon_r \epsilon_0 \mu (V - V_{bi})^2 / d^3$$

Όπου  $\epsilon_r$  είναι η σχετική διηλεκτρική σταθερά,  $\epsilon_0$  είναι η διηλεκτρική ελεύθερου χώρου,  $\mu$  είναι η κινητικότητα των φορτίων,  $V$  είναι η εφαρμοζόμενη τάση,  $V_{bi}$  είναι το ενσωματωμένο δυναμικό και  $d$  είναι το πάχος του φωτοενεργού στρώματος.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν απουσία φωτός και πάρθηκαν οι  $J - V$  καμπύλες, που παρουσιάζονται στην **εικόνα 5.13** και για τις δυο διατάξεις. Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στο μείγμα PTB7:PC<sub>71</sub>BM και η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στο τριαδικό μείγμα PTB7:GO - TNF:PC<sub>71</sub>BM, που περιέχει GO - TNF με 2% συγκέντρωση. Το διάγραμμα για την ευκινησία των οπών παρουσίασε μια μικρή αύξηση από  $1.28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (για το PTB7:PC<sub>71</sub>BM-based OSC) σε  $1.51 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  για το τριαδικό σύστημα PTB7:GO-TNF:PC<sub>71</sub>BM-based OSC. Ενώ στο διάγραμμα της κινητικότητας των ηλεκτρονίων δείχνει μια σημαντική αύξηση από  $7.80 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (που αντιστοιχεί PTB7:PC<sub>71</sub>BM-based OSC) σε  $9.50 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (που αντιστοιχεί στο PTB7:GO-TNF:PC<sub>71</sub>BM-based OSC).

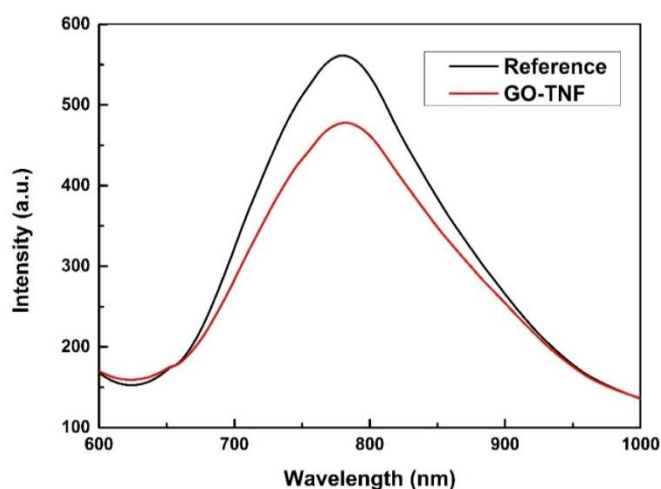


**Εικόνα 5.13.** Χαρακτηριστικές καμπύλες  $J - V$ , απουσία φωτός a) ITO/PFN/PCDTBT:GO-TNF:PC<sub>71</sub>BM/Ca/Al για τα ηλεκτρόνια b) (ITO)/(PEDOT:PSS)/PTB7:GO-TNF:PC<sub>71</sub>BM/MoO<sub>3</sub>/Al για τις οπές

Αυτή η αύξησης της ευκινησίας των ηλεκτρονίων οφείλεται στη παρουσία επιπλέον διεπαφών διάσπασης (PTB7:PC<sub>71</sub>BM) και την ύπαρξη πρόσθετων διαδρομών υψηλής αγωγιμότητας που δημιουργείται λόγω της ενσωμάτωσης του GO - TNF στο φωτοενεργό στρώμα. Η ύπαρξη του μορίου GO - TNF ομαλοποιεί τα ενεργειακά επίπεδα του δότη -

δέκτη, έτσι ενισχύεται η μεταφορά των ηλεκτρονίων (cascade effect) από τον δότη στο δέκτη του φωτοενεργού στρώματος..

Τέλος, έλαβαν χώρα οι μετρήσεις φωτοφωταύγειας (PL) με μήκος κύματος διέγερσης 530 nm στα PTB7:PC<sub>71</sub>BM και PTB7:GO-TNF:PC<sub>71</sub>BM όπου επιστρώθηκαν σε λεπτά υμένια με υπόστρωμα πυριτίου (Si). Στην **εικόνα 5.14**, φαίνεται ότι στο φιλμ με PTB7:PC<sub>71</sub>BM παρουσιάζεται μια ισχυρή ζώνη εκπομπής στο εύρος 650 – 1000 nm. Στο φιλμ που έχει επιστρωθεί PTB7:GO-TNF:PC<sub>71</sub>BM, η ένταση αποσβένει σημαντικά.



**Εικόνα 5.14.** Φάσμα Φωτοφωταύγειας (PL) ενεργού στρώματος βασισμένο σε PTB7:PC<sub>71</sub>BM και PTB7:GO-TNF:PC<sub>71</sub>BM OSCs

Με τις μετρήσεις φωτοφωταύγειας (PL) στα PTB7:PC<sub>71</sub>BM και PTB7:GO-TNF:PC<sub>71</sub>BM σε λεπτά υμένια με υπόστρωμα πυριτίου επιβεβαιώνεται ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου μέσα στο φωτοενεργό στρώμα. Στην **εικόνα 5.14**, παρουσιάζεται το διάγραμμα PL όπου παρατηρείται μια ισχυρή ζώνη εκπομπής στα 650 – 1000 nm για το PTB7:PC<sub>71</sub>BM (μαύρη γραμμή).

Με την προσθήκη όμως GO – TNF με 2% συγκέντρωση (κόκκινη γραμμή) η ένταση αποσβένει σημαντικά, λόγω του φαινομένου φθορισμού – απόσβεσης (fluorescence-quenching effect).

Αυτή η παρατηρούμενη μείωση στο τριαδικό μείγμα (PTB7:GO-TNF:PC<sub>71</sub>BM) αποδεικνύει πως το GO – TNF παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίων εφόσον λιγότερα εξιτόνια επανασυνδέονται.[16]

### 5.3 Βιβλιογραφία

1. D. Konios, M. M. Stylianakis, E. Stratakis and E. Kymakis, *Journal of Colloid and Interface Science* (2014) 430, 108-112
2. A. Lucas, M. Hverkatte, M.M. Zbiri, R. Johnson, E. Carter, A. Kotlewski, S. Picken, F. M. Mulder and G.J. Kearley, *The Journal Of Chemical Physics* (2014) 140, 014903-1
3. S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 7720
4. M. Stylianakis, D. Konios, G. Kakavelakis, G. Charalambidis, E. Stratakis, A. G. Coutsolelos, E. Kymakis and S. H. Anastasiadis, *Nanoscale*, 2015, 00, 1-3
5. H. Gunzler, H. U. Gremlich, Weinheim: Wiley-VSH, 2002, 223.
6. I. Kondratowicz and K. Zelechowska, *J. Chem. Educ.*, 2017, 94 (6), pp 764–768
7. H. Kotaka, G. Konishi, K. Mizuno, *Tetrahedron Letters* 2010, 51, 181–184
8. A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* 2000, 61, 14095–14107
9. M. Quintana, Spyrou, K. Grzelczak, M. Browne, W. R. Rudolf, P. Prato, *ACS Nano* 2010, 4, 3527
10. M. Fang, K Wang, H. Lu, Y. Yanga, S. Nutt, *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 7098.
11. C. Fu, G. Zhao, H. Zhang, S. Li *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, 8, 6269 -6280
12. M. S. Seehra, U. K. Geddam, D. Schwegler-Berry, A. B. Stefaniak *Carbon* (2015) 95, 818 – 823
13. C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 2367.
14. M. Ohzeki, S. Fujii, Y. Arai, T. Yanagidate, Y. Yanagi, T. Okukawa, A. Yoshida, H. Kataura, and Y. Nishioka *Jpn. Appl. Phys* 2014, 53, 02BE04
15. V. Shrotriya, Y. Yao, G. Li, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, 063505
16. N. A. Nismy, K. D. G. I. Jayawardena, A. A. D. T. Adikaari, S. R. P. Silva, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 3796

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Πραγματοποιήθηκε σύνθεση ενός νέου υλικού βασισμένου σε γραφένιο αποτελούμενο από GO ομοιοπολικά συνδεδεμένο με το μόριο της Τρινιτροφλουορενόνης (GO-TNF), όπου χαρακτηρίστηκε πλήρως και ενσωματώθηκε, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (1, 2 και 3%), στο ενεργό στρώμα PTB7: PC<sub>71</sub>BM, σχηματίζοντας τριαδικά μείγματα. Η προσθήκη του μορίου GO – TNF επέφερε ένα ταίριασμα των ενεργειακών επιπέδων των D- A, ευνοώντας το φαινόμενο μεταφοράς ηλεκτρονίων. Η ανεστραμμένη διάταξη οργανικού φωτοβολταϊκού που κατασκευάστηκε βασίστηκε σε ITO / PFN/ PTB7:GO – TNF/MoO<sub>3</sub>/Al, περιέχοντας 2% v/v GO – TNF, σε σχέση με το πολυμερές (PTB7) και είχε ως αποτέλεσμα μια σημαντική αύξηση του J<sub>sc</sub>. Με την ενσωμάτωση του μορίου GO – TNF στο φωτοενεργό στρώμα η PCE αυξήθηκε κατά 10% συγκριτικά με τη διάταξη αναφοράς.