



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

—ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837—

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

«ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπλόκων του χαλκού (I).
Μελέτη της δράσης τους ως φωτοευαισθητοποιητών σε
συστήματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου και σε
φωτοευαισθητοποιούμενες ηλιακές κυψελίδες.

ΜΑΡΙΑ ΔΡΟΣΟΥ
ΧΗΜΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2018

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπλόκων του χαλκού (I). Μελέτη της δράσης τους ως φωτοευαισθητοποιητών σε συστήματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου και σε φωτοευαισθητοποιούμενες ηλιακές κυψελίδες.

ΜΑΡΙΑ ΔΡΟΣΟΥ

A.M.: 161804

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:

Χ. Α. Μητσοπούλου, Καθηγήτρια του Τομέα της Ανόργανης Χημείας του Καποδιστριακού Πανεπιστημίου

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Χ. Α. ΜΗΤΣΟΠΟΥΛΟΥ, Κ. ΜΕΘΕΝΙΤΗΣ, Α. ΧΡΥΣΑΝΘΟΠΟΥΛΟΣ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 12/02/2018

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία διενεργήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος Ανόργανη Χημεία και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία στο εργαστήριο της Ανόργανης Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Σκοπός της είναι η μελέτη φωτοευαισθητοποιητών για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική ή ηλεκτρική ενέργεια. Κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής συνετέθησαν το ομοληπτικό διιμινικό σύμπλοκο του χαλκού(I) $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$ και το ετεροληπτικό σύμπλοκο διιμίνης-διφωσφίνης του χαλκού(I) $[\text{Cu}(\text{BCDS})(\text{dprpe})]\text{BF}_4$, όπου BCDS = δινάτριο άλας του δισουλφονικού οξέος της βαθκουπρωΐνης και dprpe = 1,2 δις(διφαινυλοφωσφίνο)αιθάνιο, τα οποία περιέχουν σουλφονικές ομάδες που επιτρέπουν την πρόσδεση στην επιφάνεια οξειδίων μετάλλων και είναι στερικά παρεμποδισμένα για να διατηρούν τετραεδρική γεωμετρία. Τα προαναφερθέντα σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία FT-IR, Raman, UV-Vis, NMR, με κυκλική βολταμμετρία καθώς και με φασματοσκοπία εκπομπής και μελετήθηκαν οι φωτοφυσικές και ηλεκτροχημικές τους ιδιότητες. Τα σύμπλοκα δοκιμάστηκαν ως φωτοευαισθητοποιητές σε ομογενή και μικροετερογενή συστήματα παραγωγής υδρογόνου. Για την ανίχνευση του H_2 χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD). Επίσης, αξιολογήθηκε η απόδοση των συμπλόκων ως χρωστικών σε φωτοευαισθητοποιούμενες ηλιακές κυψελίδες με ημιαγωγό TiO_2 και οξειδοαναγωγικό ζεύγος I_3^-/I^- σε ακετονιτρίλιο και συγκρίθηκε με την εμπορική χρωστική του Ru(II), N719.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Σύνθεση συμπλόκων του χαλκού(I) ως φωτοευαισθητοποιητών

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: σύμπλοκα χαλκού(I), διφωσφίνη, διιμινικός υποκαταστάτης, φωτοευαισθητοποιητής, παραγωγή υδρογόνου, φωτοευαισθητοποιούμενες ηλιακές κυψελίδες

ABSTRACT

This work was conducted within the MSc thesis in the field of Inorganic Chemistry and Industrial Applications, at the Inorganic Laboratory of the Chemistry Department of University of Athens. In the present thesis, we present the synthesis of the homoleptic bisdiimine copper(I) complex $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$ and the heteroleptic diimine-diphosphine copper(I) complex $[\text{Cu}(\text{BCDS})(\text{dppe})]\text{BF}_4$, where BCDS = bathocuproinedisulfonic acid disodium salt and dppe = 1,2 bis(diphenylphosphino)ethane, containing sulfonate anchor groups for their immobilization on metal oxide surface and designed to exhibit cooperative steric hindrance. The aforementioned complexes have been characterized by FT-IR, Raman, UV-Vis, NMR, emission spectroscopy and cyclic voltammetry (CV) and their photophysical and electrochemical behavior have been studied and discussed. Both complexes are tested as photosensitizers in homogeneous and microheterogeneous photocatalytic hydrogen evolution systems. For the detection of H_2 a gas chromatographer with a thermal conductivity detector (TCD) was used. Their efficiencies as dyes in dye sensitized solar cells with TiO_2 semiconductor and I_3^-/I^- redox couple in acetonitrile are also evaluated and compared to the benchmark commercial Ru(II) dye N719.

SUBJECT AREA: Synthesis of copper(I) complexes as photosensitizers

KEYWORDS: Copper(I) complexes, diimine, diphosphine ligands, photosensitizer, hydrogen production, dye sensitized solar cells

Στους γονείς μου,

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα ερευνητική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Η κατασκευή των ηλιακών κυψελίδων πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ σε συνεργασία με την ερευνητική ομάδα του κ. Σπύρου Γιαννόπουλου. Η μέτρηση της απόδοσης των ηλιακών κυψελίδων έγινε στο Εργαστήριο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας στο Τμήμα Φυσικής με υπεύθυνο τον Αναπληρωτή Καθηγητή Λευθεριώτη Γεώργιο.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια μου Χ. Α. Μητσοπούλου, Καθηγήτρια Ανόργανης Χημείας του Καποδιστριακού Πανεπιστημίου, για την ανάθεση του θέματος της ερευνητικής εργασίας, την επιστημονική καθοδήγησή της και τη βοήθεια που μου παρείχε κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω τον κ. Σπύρο Γιαννόπουλο και τα μέλη της ερευνητικής του ομάδας τον μετα-διδάκτορα Γιώργο Συρροκώστα και την μεταπτυχιακή φοιτήτρια Σοφία Στέφα για τη βοήθεια και τις υποδείξεις που μου παρείχαν κατά την κατασκευή και μέτρηση των ηλιακών κυψελίδων. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επίκουρο καθηγητή Αθανάσιο Χρυσανθόπουλο για την καθοδήγηση που μου παρείχε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων στο Ινστιτούτο ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ καθώς και τις πολύτιμες συμβουλές του στην επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους διδάκτορες Ευγενία Κουτσούρη και Αθανάσιο Ζαρκαδούλα, τους υποψήφιους διδάκτορες Ευτυχία Λιώλη και Γιώργο Ιωαννίδη και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές, Σοφία Μπάλου, Φώτη Καμάτσο, Τζίνα Κονιστή και Μαρία Κουκουβιτάκη για το ευχάριστο κλίμα το οποίο επικρατούσε στο εργαστήριο καθώς και την υποστήριξη και τη βοήθειά τους. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διδάκτορα Γρηγόρη Ραπτόπουλο για την βοήθεια και τις υποδείξεις που μου παρείχε κατά τη σύνθεση των συμπλόκων.

Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές που συμμετείχαν στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένειά μου για την βοήθειά τους και την συμπαράστασή τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΤΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	23
1.1 Ο ρόλος του φωτοευαισθητοποιητή	23
1.2 Τύποι φωτοευαισθητοποιητών	24
1.3 Σύμπλοκα μετάλλων ως φωτοευαισθητοποιητές	25
1.4 Δομή δότη-χρωμοφόρου-αποδέκτη (Donor-Chromophore-Acceptor).....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΠΟΛΥΜΟΡΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	30
2.1 Γενικά σχήματα παραγωγής H ₂	30
2.2 Παραδείγματα συστημάτων παραγωγής H ₂	31
2.3 Στοιχεία των συστημάτων φωτοαναγωγής των πρωτονίων.....	34
2.3.1 Φωτοευαισθητοποιητής (S).....	34
2.3.2 Δότης ηλεκτρονίων (SR)	35
2.3.3 Δέκτης ηλεκτρονίων (ER)	36
2.3.4 Καταλύτης (Cat)	37
2.4 Σύμπλοκα μετάλλων ως φωτοευαισθητοποιητές συστημάτων παραγωγής H ₂	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΟΥΜΕΝΕΣ ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ	40
3.1 Δομή και μηχανισμός λειτουργίας των φωτοευαισθητοποιούμενων ηλιακών κυψελίδων	40
3.2 Χαρακτηριστικά μετρούμενα μεγέθη των κυψελίδων	43
3.3 Χρωστικές.....	44
3.3.1 Επιθυμητά χαρακτηριστικά μιας χρωστικής	44
3.3.2 Επιμέρους δομικά χαρακτηριστικά των χρωστικών.....	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ Cu(I) ΩΣ ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΤΕΣ	52

4.1 Φωτοχημεία των συμπλόκων του Cu(I)	52
4.2 Μέθοδοι σχεδιασμού υποκαταστατών του Cu(I)	56
4.3 Συγκεντρωτικός πίνακας συστημάτων φωτοκαταλυτικής παραγωγής H ₂ με σύμπλοκα του Cu(I)	70
4.4 Σύμπλοκα του Cu(I) ως χρωστικές σε φωτοευαίσθητοποιούμενες ηλιακές κυψελίδες.....	73
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΕΣ.....	80
5.1 Αντιδραστήρια.....	80
5.2 Όργανα	80
5.3 Μέθοδοι	81
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ	83
6.1 Σύνθεση του συμπλόκου [Cu(BCDS) ₂]BF ₄	83
6.2 Σύνθεση του συμπλόκου [Cu(BCDS)(dppe)]BF ₄	83
6.3 Χαρακτηρισμός των συμπλόκων [Cu(BCDS) ₂]BF ₄ και [Cu(BCDS)(dppe)]BF ₄	85
6.4 Φωτοχημική συμπεριφορά των συμπλόκων.....	99
6.4.1 Οξειδωτική και αναγωγική απόσβεση του συμπλόκου [Cu(dppe)(BCDS)]BF ₄	99
6.4.2 Φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίων στον δέκτη ηλεκτρονίων μεθυλικό βιολογόνο, MV ²⁺	102
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	105
7.1 Διαδικασία προετοιμασίας, δειγματοληψίας και μέτρησης των συστημάτων φωτοκαταλυτικής παραγωγής H ₂	105
7.2 Ομογενή συστήματα	105
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΟΥΜΕΝΕΣ ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ	110
8.1 Μελέτη της αλληλεπίδρασης των συμπλόκων με τους ημιαγωγούς	110

8.2 Διαδικασία προετοιμασίας και μέτρησης των ηλιακών κυψελίδων	112
8.3 Αξιολόγηση της αποδοσης των κυψελίδων.....	113
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	117
ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	118
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ - ΑΚΡΟΝΥΜΑ.....	119
ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	121

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Παραδείγματα φωτοευαισθητοποιητών που χρησιμοποιούνται στη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας.....	24
Σχήμα 2: α. Ενεργειακά διαγράμματα των ηλεκτρονιακών και δονητικών καταστάσεων και των χρόνων ημιζωής της διεγερμένης κατάστασης του $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ β. Απεικόνιση των ενεργειακών επιπέδων στη θεμελιώδη και στη διεγερμένη κατάσταση γ. Υπολογισμός της ενέργειας E_{0-0} από το σημείο τομής των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής.....	26
Σχήμα 3: Διάγραμμα ενεργειακών τροχιακών που απεικονίζει τον φωτοεπαγόμενο διαχωρισμό φορτίων (charge separation) και τον ανασυνδυασμό φορτίων (charge recombination) σε έναν φωτοευαισθητοποιητή με δομή D-C-A.....	27
Σχήμα 4: Ομάδες που χρησιμοποιούνται ως δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων σε υποκαταστάτες μεταλλικών συμπλόκων	29
Σχήμα 5: Σύμπλοκα τύπου D-C-A.....	29
Σχήμα 6: Συστήματα παραγωγής H_2 α. Τριών β. δύο και γ. ενός συστατικού.....	31
Σχήμα 7: Αναπαράσταση του συστήματος παραγωγής H_2 TEOA- $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ - $[Rh(bpy)_3]^{3+}$ -Pt.....	32
Σχήμα 8: Αναπαράσταση του μηχανισμού παραγωγής H_2 από κβαντικές τελείες.....	32
Σχήμα 9: α. Γενική δομή υπερμοριακού καταλύτη β. Υπερμοριακός καταλύτης Ir(III) carbene- Pt(II)- terpyridine γ. Υπερμοριακός καταλύτης φλουορεσκεΐνης-κοβαλοξίμης	33
Σχήμα 10: Μηχανισμός παραγωγής H_2 από σωματίδια επιπλατινωμένου TiO_2	34
Σχήμα 11: Αναπαράσταση των δυο διαφορετικών μηχανισμών φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2	35
Σχήμα 12: Μόρια που χρησιμοποιούνται ως θυσιαζόμενοι δότες ηλεκτρονίων σε συστήματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου	36
Σχήμα 13: Δομές μορίων που χρησιμοποιούνται ως δέκτες ηλεκτρονίων σε συστήματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου.....	36

Σχήμα 14: Πιθανοί μηχανισμοί αναγωγής πρωτονίων για παραγωγή H ₂	37
Σχήμα 15: Δομές μερικών καταλυτών που βασίζονται σε μέταλλα με μεγάλη φυσική αφθονία	38
Σχήμα 16: Σύμπλοκα μετάλλων που χρησιμοποιούνται ως φωτοευαίσθητοποιητές σε συστήματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής H ₂	39
Σχήμα 17: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας μιας DSSC n-τύπου	41
Σχήμα 18: Διαδικασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων στην άνοδο μιας DSSC	42
Σχήμα 19: Καμπύλη JV: διάγραμμα της πυκνότητας ρεύματος σε συνάρτηση με το δυναμικό της κυψελίδας	44
Σχήμα 20: Διαγράμματα της ροής των φωτονίων του φάσματος AM 1.5G στα 1000Wm ⁻² και της τιμής του J _{sc} που αντιστοιχεί στο ρεύμα βραχυκυκλώματος όταν η DSSC μετατρέπει σε ηλεκτρικό ρεύμα όλα τα προσπίπτοντα φωτόνια με μήκος κύματος μικρότερο του λ, σε σχέση με το λ.....	45
Σχήμα 21: Δομές χρωστικών βασισμένων στο Ru(II).....	46
Σχήμα 22: Χρωστικές σχεδιασμένες για DSSC με υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη	48
Σχήμα 23: Δομικά μέρη ενός συμπλόκου που δρα ως χρωστική	48
Σχήμα 24: Πιθανοί τρόποι σύνδεσης των ομάδων πρόσδεσης καρβοξυλικού οξέος στο οξείδιο μετάλλου (M = Si, Sn, Ti) που δρα ως ημιαγωγός.....	49
Σχήμα 25: Βοηθητικοί υποκαταστάτες που φέρουν αρωματικές και αλειφατικές ομάδες με υψηλές αποδόσεις σε DSSCs με σύμπλοκα του Ru(II)	51
Σχήμα 26: Οι πιο επιτυχημένες χρωστικές των Zn και Cu.....	51
Σχήμα 27: Επίπεδη παραμόρφωση που ακολουθείται από πυρηνόφιλη προσβολή στο μεταλλικό κέντρο Cu(II), κατά την MLCT διέγερση	53
Σχήμα 28: Ενεργειακά διαγράμματα συμπλόκων του Cu(I) σε συνάρτηση με τη γωνία μεταξύ των επιπέδων των δισχιδών υποκαταστατών	54
Σχήμα 29: Φωτοχημικά μονοπάτια των φαινανθρολινών του Cu(I) κατά την MLCT διέγερση. Στις αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίου συμμετέχει το σύμπλοκο όταν	

βρίσκεται στην ³ MLCT διεγερμένη κατάσταση, καθώς είναι η διεγερμένη κατάσταση με τη μεγαλύτερη διάρκεια ζωής	54
Σχήμα 30: Φάσματα απορρόφησης συμπλόκων Cu(I), όπου φαίνονται οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης Band I και Band II. Η ένταση των ταινιών εξαρτάται από το μέγεθος και τη φύση των υποκαταστατών στις 2,9 θέσεις της φαινανθρολίνης	56
Σχήμα 31: Υποκαταστάτες πρόσδεσης συμπλόκων του Cu(I)	74
Σχήμα 32: Αναπαράσταση της τεχνικής σύνθεσης ετεροληπτικών συμπλόκων του Cu(I) στην επιφάνεια του ημιαγωγού	75
Σχήμα 33: Δομικές μετατροπές χρωστικών του τύπου [Cu(bpy) ₂] ⁺	76
Σχήμα 34: Βοηθητικοί υποκαταστάτες ετεροληπτικών συμπλόκων του Cu(I)	77
Σχήμα 35: Δομές των συμπλόκων [Cu(BCDS) ₂]BF ₄ και [Cu(BCDS)(dppr)]BF ₄	84
Σχήμα 36: Απεικόνιση της μεθόδου HETPHEN για τη σύνθεση ετεροληπτικών συμπλόκων. S = μόριο διαλύτη	84
Σχήμα 37: ¹ H-NMR φάσμα του συμπλόκου [Cu(BCDS) ₂]BF ₄ σε διαλύτη D ₂ O	85
Σχήμα 38: ¹ H-NMR φάσμα του συμπλόκου [Cu(dppr)(BCDS)]BF ₄ σε διαλύτη DMSO-d ⁶	86
Σχήμα 39: Φάσμα FT-IR του συμπλόκου [Cu(BCDS) ₂]BF ₄ σε δισκίο KBr	87
Σχήμα 40: Φάσμα FT-IR του συμπλόκου [Cu(dppr)(BCDS)]BF ₄ σε δισκίο KBr	88
Σχήμα 41: Φάσμα Raman του συμπλόκου [Cu(BCDS) ₂]BF ₄ σε μήκος κύματος 785nm	89
Σχήμα 42: Φάσμα Raman του συμπλόκου [Cu(dppr)(BCDS)]BF ₄ σε μήκος κύματος 785nm	90
Σχήμα 43: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου [Cu(BCDS) ₂]BF ₄ σε διαλύτη H ₂ O	91
Σχήμα 44: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου [Cu(dppr)(BCDS)]BF ₄ σε διαλύτη DMF	92
Σχήμα 45: Φάσμα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου [Cu(BCDS) ₂]BF ₄ σε διαλύτη DMF	93

Σχήμα 46: Φάσμα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου [Cu(dppe)(BCDS)]BF ₄ σε διαλύτη DMF	94
Σχήμα 47: Φάσμα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου [Cu(dppe)(BCDS)]BF ₄ σε στερεά κατάσταση	95
Σχήμα 48: Φάσμα εκπομπής του συμπλόκου [Cu(dppe)(BCDS)]BF ₄ σε διάφορες αναλογίες H ₂ O-EtOH με λ _{EX} =414nm	96
Σχήμα 49: Γραφική παράσταση της έντασης της εκπομπής του συμπλόκου [Cu(dppe)(BCDS)]BF ₄ σε συνάρτηση με το ποσοστό H ₂ O στο μίγμα H ₂ O-EtOH.....	96
Σχήμα 50: Κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου [Cu(BCDS) ₂]BF ₄	97
Σχήμα 51: Κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου [Cu(dppe)(BCDS)]BF ₄	98
Σχήμα 52: Φάσμα εκπομπής του συμπλόκου [Cu(dppe)(BCDS)]BF ₄ 3.4x10 ⁻⁵ M σε διαλύτη H ₂ O-EtOH 90% με μήκος κύματος διέγερσης λ _{EX} =414nm σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του συμπλόκου [Cu(pq) ₂ (NO ₃)](NO ₃).....	100
Σχήμα 53: Διάγραμμα του λόγου της έντασης της εκπομπής του διαλύματος του συμπλόκου [Cu(dppe)(BCDS)]BF ₄ προς την εκπομπή του μίγματος των [Cu(dppe)(BCDS)]BF ₄ και [Cu(pq) ₂ (NO ₃)](NO ₃) σε συνάρτηση με το λόγο των συγκεντρώσεων	100
Σχήμα 54: Φάσμα εκπομπής του συμπλόκου [Cu(dppe)(BCDS)]BF ₄ 3.4x10 ⁻⁵ M σε διαλύτη H ₂ O-EtOH 90% με μήκος κύματος διέγερσης λ _{EX} =414nm σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της τριαιθυλαμίνης, TEA	101
Σχήμα 55: Διάγραμμα του λόγου της έντασης της εκπομπής του διαλύματος του συμπλόκου [Cu(dppe)(BCDS)]BF ₄ προς την εκπομπή του μίγματος των [Cu(dppe)(BCDS)]BF ₄ και TEA σε συνάρτηση με το λόγο των συγκεντρώσεων.....	102
Σχήμα 56: Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος [Cu(dppe)(BCDS)]BF ₄ 5x10 ⁻⁶ M, MV ²⁺ 5x10 ⁻⁴ M και TEOA 2.5% σε διαλύτη DMF σε συνάρτηση με το χρόνο	104
Σχήμα 57: Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος [Cu(dppe)(BCDS)]BF ₄ 5x10 ⁻⁶ M, MV ²⁺ 5x10 ⁻⁴ M και TEOA 2.5% σε διαλύτη H ₂ O-DMF 5% σε συνάρτηση με το χρόνο	104

Σχήμα 58: Φάσμα UV-Vis του κολλοειδούς εναιωρήματος Pt-PVA σε μίγμα H ₂ O-EtOH 1:1	107
Σχήμα 59: Σύγκριση του φάσματος IR του συμπλόκου [Cu(BCDS) ₂] (μαύρο) με το φάσμα του ευαισθητοποιημένου TiO ₂ , [Cu(BCDS) ₂]-TiO ₂ (κόκκινο).....	110
Σχήμα 60: Σύγκριση του φάσματος IR του συμπλόκου [Cu(dppe)(BCDS)] (μαύρο) με το φάσμα του ευαισθητοποιημένου TiO ₂ , [Cu(dppe)(BCDS)]-TiO ₂ (κόκκινο).....	111
Σχήμα 61: Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων των συστατικών ηλιακής κυψελίδας με το σύμπλοκο [Cu(BCDS) ₂]BF ₄ (1) ή [Cu(dppe)(BCDS)]BF ₄ (2) ως χρωστική. Η μετατροπή του δυναμικού από V σε eV έγινε με βάση τη σχέση: E(eV) = E(V) – 4.80	112
Σχήμα 62: Καμπύλη J-V της DSSC με το σύμπλοκο [Cu(BCDS) ₂]BF ₄	114
Σχήμα 63: Καμπύλη J-V της DSSC με το σύμπλοκο [Cu(dppe)(BCDS)]BF ₄	115

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε μια DSSC κατά τη διάρκεια ενός κύκλου.....	42
Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά συνηθισμένων ομάδων πρόσδεσης.....	49
Πίνακας 3: Φωτοφυσικές ιδιότητες συμπλόκων του Cu(I)	63
Πίνακας 4: Συστήματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου με σύμπλοκα του Cu(I)	70
Πίνακας 5: Στοιχεία των DSSCs με ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) ως χρωστικές.....	74
Πίνακας 6: Στοιχεία των DSSCs με ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) ως χρωστικές ..	78
Πίνακας 7: Φωτοφυσικά και ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά των συμπλόκων σε διαλύτη DMF. Τα δυναμικά δίνονται σε σχέση με το φερροκένιο	99
Πίνακας 8: Δοκιμές παραγωγής υδρογόνου με ομογενή συστήματα δύο και τριών συστατικών.....	105
Πίνακας 9: Δοκιμές παραγωγής υδρογόνου με μικροετερογενή συστήματα ενός, δύο και τριών συστατικών.....	108
Πίνακας 10: Χαρακτηριστικά μεγέθη των ηλιακών κυψελίδων με χρωστικές τα σύμπλοκα του Cu(I) και την εμπορική χρωστική N719.....	115
Πίνακας 11: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων	118

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Σήμερα, περισσότερο από οποιαδήποτε άλλη εποχή, η ανθρώπινη δραστηριότητα είναι συνυφασμένη με την ενέργεια. Η ενέργεια που καταναλώνεται παγκοσμίως κατά τη διάρκεια ενός έτους αντιστοιχεί σε 6×10^{20} J και εκτιμάται πως μέχρι το 2040 θα αυξηθεί κατά 30%. [1] Τα ορυκτά καύσιμα έχουν υψηλό κόστος, περιορισμένη αφθονία και η κατανάλωσή τους με αυτό το ρυθμό έχει ήδη σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον, που οφείλονται κυρίως στο CO₂ που παράγεται από την καύση τους. [2] Οι επικρατέστεροι εναλλακτικοί τρόποι παραγωγής ενέργειας είναι η πυρηνική σχάση, η οποία όμως ενέχει κινδύνους σοβαρών ατυχημάτων, και η εκμετάλλευση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. [3] Στις τελευταίες περιλαμβάνονται η αιολική, η γεωθερμική, η υδραυλική και η ηλιακή ενέργεια. [4] Με δεδομένο ότι ο Ήλιος είναι η μοναδική εξωγενής πηγή ενέργειας της Γης, όλες οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας προέρχονται εμμέσως από αυτόν.

Η συνολική ενέργεια των φωτονίων που φτάνουν στην επιφάνεια του πλανήτη μας κατά τη διάρκεια ενός χρόνου υπολογίζεται σε περίπου 3×10^{24} J, η οποία ξεπερνάει κατά 10^4 φορές την ετήσια παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας. Συνεπώς, οι παγκόσμιες ενεργειακές ανάγκες θα μπορούσαν να ικανοποιηθούν με κάλυψη μόνο του 0.1% της επιφάνειας της Γης με συσκευές μετατροπής ηλιακής ενέργειας με απόδοση περίπου 10%. Ωστόσο, το κόστος παρασκευής και συντήρησης συσκευών μετατροπής ηλιακής ενέργειας είναι ακόμη αρκετά υψηλό με αποτέλεσμα το κόστος 1J παραγόμενης ενέργειας να είναι τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερο από 1J ενέργειας που προέρχεται από ορυκτά καύσιμα. Η επιστημονική κοινότητα στρέφεται στην ανάπτυξη οικονομικών και βιώσιμων λύσεων, προκειμένου να μειωθεί το κόστος και να αυξηθεί η απόδοση των εν λόγω συσκευών.

Για την εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας απαιτείται η συλλογή και μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας και ακολούθως η αποθήκευση και διανομή της παραγόμενης ενέργειας. Οι σύγχρονες τεχνολογίες περιλαμβάνουν τη μετατροπή της ενέργειας των ηλιακών φωτονίων σε ηλεκτρική ενέργεια (φωτοβολταϊκά), χημική ενέργεια (ηλιακά καύσιμα) και θερμότητα (ηλιακοί θερμοσίφωνες). [3] Στην παρούσα εργασία μελετώνται οι δυο πρώτες μέθοδοι. Οι φωτοευαίσθητοποιούμενες ηλιακές κυψελίδες είναι χαμηλού κόστους συσκευές που συλλέγουν φως με τη βοήθεια μιας χρωστικής ουσίας και το

μετατρέπουν σε ηλεκτρικό ρεύμα. Η τεχνολογία αυτή έχει προοπτικές εφαρμογής σε μεγάλη κλίμακα, αν και βασικό της μειονέκτημα είναι η απουσία χαμηλού κόστους μπαταριών για την αποθήκευση της παραγόμενης ενέργειας. Μια άλλη ρεαλιστική πρόταση είναι η φωτοαναγωγή του νερού σε υδρογόνο, ένα φιλικό προς το περιβάλλον καύσιμο. Θεωρείται πως το υδρογόνο μπορεί να αντικαταστήσει το πετρέλαιο, ειδικά στον τομέα των μεταφορών, αλλά για την επίτευξη ενός τέτοιου στόχου απαιτείται να βρεθούν οικονομικές και βιώσιμες λύσεις για την παραγωγή, τη μεταφορά, την αποθήκευση και την τελική αξιοποίηση του υδρογόνου.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΤΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

1.1 Ο ρόλος του φωτοευαισθητοποιητή

Αντιδράσεις που δεν ευνοούνται θερμοδυναμικά απουσία φωτός, μπορούν να λάβουν χώρα όταν ένα αντιδρόν διεγερθεί. Αυτή είναι η αρχή της φωτοευαισθητοποίησης στην πλειοψηφία των φωτοσυνθετικών συστημάτων. Η διαδικασία τόσο της τεχνητής, όσο και της φυσικής φωτοσύνθεσης διακρίνεται σε τρία στάδια: 1.τη συλλογή της ενέργειας των ηλιακών φωτονίων από μια χρωστική ουσία (φωτοευαισθητοποιητής), η οποία διεγείρεται, 2. τη μετατροπή της ενέργειας της διεγερμένης κατάστασης σε οξειδοαναγωγικό δυναμικό μέσω μιας διαδικασίας διαχωρισμού φορτίου αρκετά γρήγορης ώστε να ολοκληρώνεται πριν την αποδιέγερση της χρωστικής και 3. τη χρήση των οξειδοαναγωγικών ισοδυνάμων για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος ή για τη δημιουργία και τη διάσπαση χημικών δεσμών. [5] Ο φωτοευαισθητοποιητής παίζει καθοριστικό ρόλο κυρίως στα δυο πρώτα στάδια.

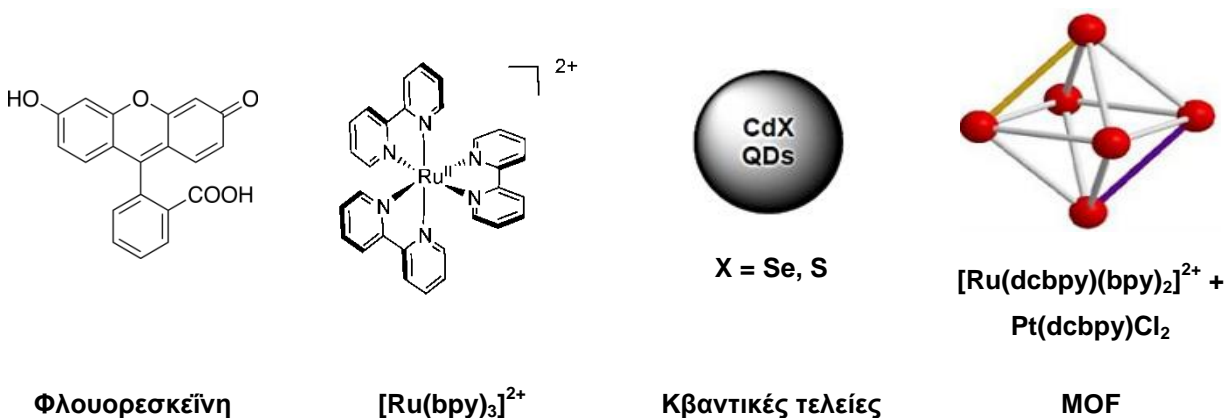
Ιδανικά ένας φωτοευαισθητοποιητής που χρησιμοποιείται σε συσκευή μετατροπής ηλιακής ενέργειας πρέπει να έχει τα εξής χαρακτηριστικά: [6, 7]

- ο μεγάλο μοριακό συντελεστή απορρόφησης (ϵ) σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο εύρος του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Περίπου το 5% της ηλιακής ακτινοβολίας ανήκει στο υπεριώδες φάσμα, το 40% στο ορατό και το 55% στο υπέρυθρο. Με δεδομένο ότι η υπέρυθρη ακτινοβολία είναι εξαιρετικά χαμηλής ενέργειας, οι φωτοευαισθητοποιητές σχεδιάζονται έτσι ώστε να απορροφούν στο ορατό,
- ο αρκετά μεγάλο χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης ώστε να του επιτρέπει την αλληλεπίδραση με τα υπόλοιπα συστατικά του συστήματος,
- ο όσο το δυνατόν λιγότερους μηχανισμούς μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης (non-radiative decay pathways), προκειμένου να μη χάνει την ενέργεια των φωτονίων που απορρόφησε μετατρέποντάς την σε μη εκμεταλλεύσιμη δονητική ενέργεια,
- ο τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά της διεγερμένης κατάστασης να είναι κατάλληλα για τις επιθυμητές μεταφορές ηλεκτρονίων και η οξείδωση και η αναγωγή του να είναι αντιστρεπτές, ώστε να είναι δυνατή η αναγέννησή του σε κάθε κύκλο,

- ο μεγάλη κβαντική απόδοση σε επιθυμητές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει,
- ο σταθερότητα έναντι της φωτοδιάσπασης, ώστε να μπορεί να συμμετάσχει σε μεγάλο αριθμό κύκλων πριν καταστραφεί και
- ο διαλυτότητα και σταθερότητα στα συστήματα διαλυτών που χρησιμοποιούνται.

1.2 Τύποι φωτοευαισθητοποιητών

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν μελετηθεί διάφοροι τύποι φωτοευαισθητοποιητών για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας, στους οποίους συμπεριλαμβάνονται οργανικές ενώσεις, [8] σύμπλοκα μετάλλων, [7] κβαντικές τελείες [9] και μεταλλο-οργανικές κατασκευές (MOFs) [10] (Σχήμα 1). Τα συστήματα που χρησιμοποιούν οργανικά μόρια ελεύθερα μετάλλου έχουν συνήθως μικρή διάρκεια ζωής, εξαιτίας της φωτοδιάσπασης της οργανικής χρωστικής. Σε σύγκριση με φωτοευαισθητοποιητές τα μόρια των οποίων είναι ελεύθερα μετάλλου, οι οργανομεταλλικές ενώσεις παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα λόγω ισχυρών φαινομένων σύζευξης μεταξύ μετάλλου και υποκαταστατών. [8] Η ανάπτυξη μεταλλικών συμπλόκων για χρήση ως φωτοευαισθητοποιητές αποτελεί δημοφιλές ερευνητικό αντικείμενο στον τομέα της εκμετάλλευσης της ενέργειας της ηλιακής ακτινοβολίας.



Σχήμα 1: Παραδείγματα φωτοευαισθητοποιητών που χρησιμοποιούνται στη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας

Ως φωτοευαισθητοποιητές χρησιμοποιούνται κυρίως σύμπλοκες ενώσεις των Ru(II), Os(II), Re(I) και Ir(III), στα οποία το κεντρικό μέταλλο έχει διαμόρφωση d^6 , και των Pt(II) και Au(III) στα οποία το κεντρικό μέταλλο έχει διαμόρφωση d^8 . [11] Τα τελευταία χρόνια

η επιστημονική κοινότητα στρέφεται στην ανάπτυξη συμπλόκων με πιο οικονομικά και μεγαλύτερης αφθονίας μέταλλα, όπως σύμπλοκα του Cu(I) με διιμινικούς υποκαταστάτες, καθώς και σύμπλοκα πορφυρινών με Zn. [12]

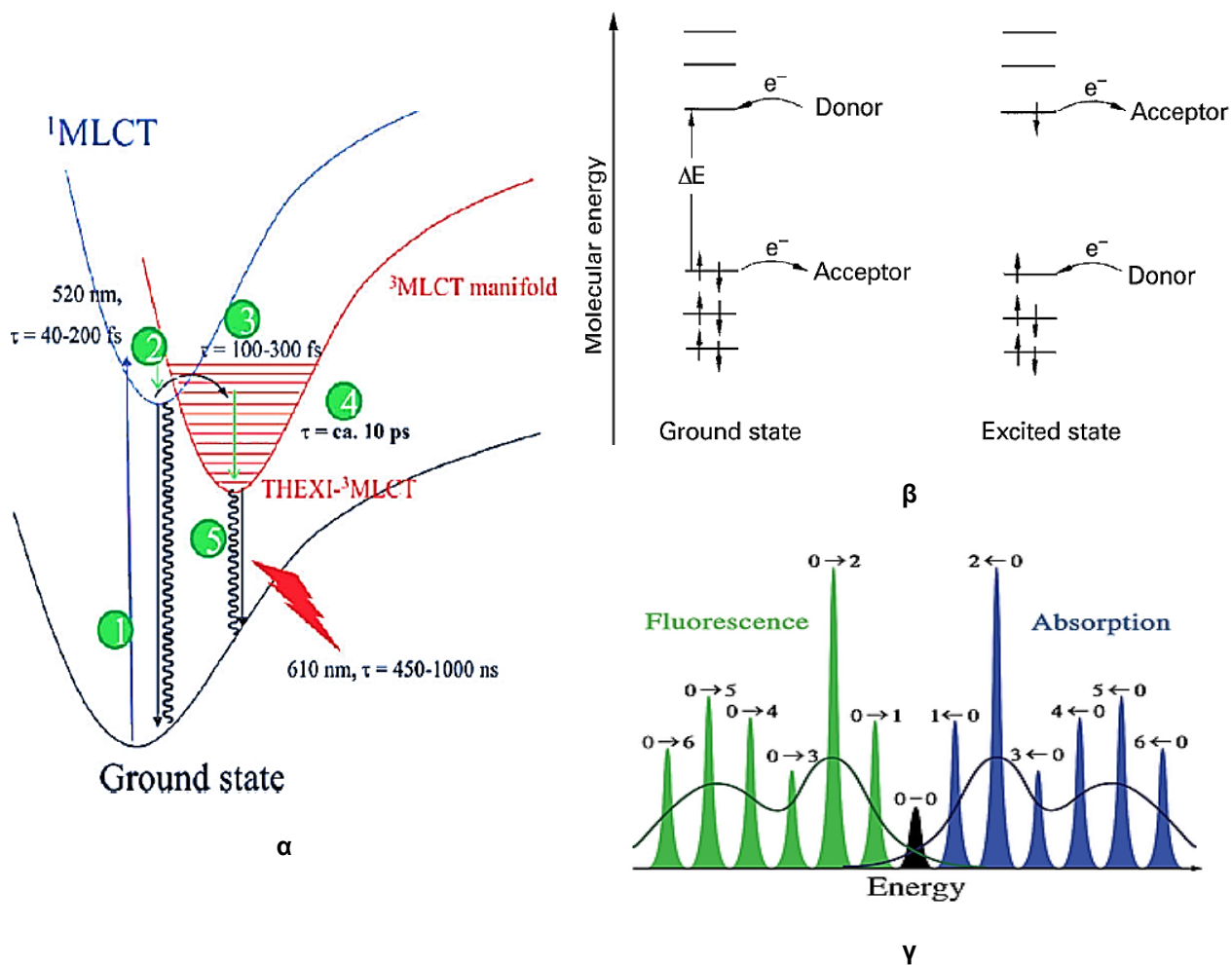
1.3 Σύμπλοκα μετάλλων ως φωτοευαίσθητοποιητές

Η απορρόφηση των μεταλλικών συμπλόκων αποδίδεται συνήθως σε τρεις τύπους ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων: [13]

- Μεταπτώσεις του κεντρικού μετάλλου (Metal-Centered, MC), οι οποίες πραγματοποιούνται μεταξύ τροχιακών εντοπισμένων στο μεταλλικό κέντρο και συνήθως πρόκειται για d-d μεταπτώσεις. Οι d-d μεταπτώσεις βρίσκονται συνήθως στην περιοχή του ορατού και είναι απαγορευμένες λόγω συμμετρίας, επομένως έχουν πολύ μικρή ένταση, στοιχείο που χρησιμοποιείται στο χαρακτηρισμό τους.
- Μεταπτώσεις των υποκαταστατών (Ligand-Centered, LC), οι οποίες πραγματοποιούνται μεταξύ τροχιακών εντοπισμένων κυρίως σε έναν υποκαταστάτη. Συχνά, οι μεταπτώσεις των οργανικών ενώσεων βρίσκονται στη UV περιοχή και το μέταλλο προκαλεί μικρή μεταβολή της ενέργειας της μετάπτωσης σε σχέση με αυτήν του ελεύθερου υποκαταστάτη, στοιχεία που χρησιμοποιούνται στο χαρακτηρισμό αυτών των κορυφών στο φάσμα απορρόφησης του συμπλόκου.
- Μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (Metal-to-Ligand Charge Transfer, MLCT), κατά τις οποίες μεταφέρεται ηλεκτρονιακή πυκνότητα από τροχιακά εντοπισμένα στο μεταλλικό κέντρο σε τροχιακά εντοπισμένα σε κάποιον υποκαταστάτη. Οι MLCT μεταπτώσεις παίζουν το σημαντικότερο ρόλο στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. [14]

Την MLCT διέγερση πολλών συμπλόκων, ιδιαίτερα των βαρύτερων μετάλλων μετάπτωσης, τα οποία παρουσιάζουν ισχυρότερη spin-orbit σύζευξη, ακολουθεί διασυστηματική διασταύρωση στην $^3\text{MLCT}$ κατάσταση, η οποία όντας τριπλή έχει μεγάλο χρόνο ημιζωής που επιτρέπει τη διεξαγωγή περαιτέρω χημικών αντιδράσεων του διεγερμένου μορίου (Σχήμα 2α). [15] Γενικά, σύμπλοκα με μεγαλύτερους χρόνους ημιζωής της διεγερμένης κατάστασης αποδίδουν πολύ καλύτερα σε αντιδράσεις φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίου ή ενέργειας, επομένως ο παράγοντας αυτός είναι καθοριστικός στο σχεδιασμό των συμπλόκων. Η μεγάλη χημική δραστηριότητα των

διεγερμένων καταστάσεων που προκύπτουν από μερική αποδιέγερση της αρχικής διεγερμένης κατάστασης αποδίδεται αφενός στην υψηλότερη ενέργεια των ηλεκτρονίων και αφετέρου στην ανακατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. [14]



Σχήμα 2: α. Ενεργειακά διαγράμματα των ηλεκτρονιακών και δονητικών καταστάσεων και των χρόνων ημιζωής της διεγερμένης κατάστασης του $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ β. Απεικόνιση των ενεργειακών επιπέδων στη θεμελιώδη και στη διεγερμένη κατάσταση γ. Υπολογισμός της ενέργειας E_{0-0} από το σημείο τομής των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής

Η μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε μια εγγενώς σταθερή και μεγάλης χρονικής διάρκειας MLCT διεγερμένη κατάσταση ενεργοποιεί θερμοδυναμικά το μόριο, αφού αυξάνει το ενεργειακό του περιεχόμενο και συνεπώς αλλάζει τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά του συμπλόκου. Τα δυναμικά οξείδωσης και αναγωγής του συμπλόκου στη διεγερμένη κατάσταση γενικά υπολογίζονται αφαιρώντας και προσθέτοντας, αντίστοιχα,

την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των χαμηλότερων δονητικών επιπέδων της θεμελιώδους και της διεγερμένης κατάστασης από τα δυναμικά της θεμελιώδους κατάστασης (Σχήμα 2β). Συνεπώς, το σύμπλοκο γίνεται ισχυρότερο οξειδωτικό ή/και αναγωγικό ταυτόχρονα:

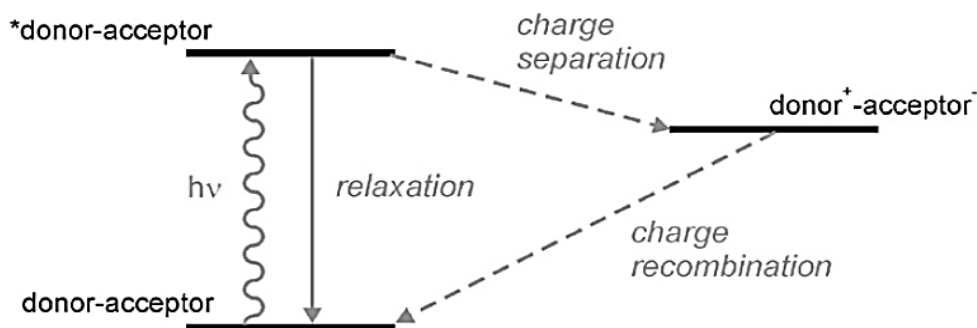
$$E(\text{PS}^+ / \text{PS}^*) = E(\text{PS}^+ / \text{PS}) - E_{0-0}$$

$$E(\text{PS}^* / \text{PS}^-) = E(\text{PS} / \text{PS}^-) + E_{0-0}$$

όπου E_{0-0} η ενέργεια της μετάπτωσης που υπολογίζεται από το σημείο τομής των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής (Σχήμα 2γ). [16]

1.4 Δομή δότη-χρωμοφόρου-αποδέκτη (Donor-Chromophore-Acceptor)

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η μεταγωγή της ενέργειας του φωτός σε μια κατάσταση διαχωρισμένου φορτίου (charge-separated state) μεγάλης χρονικής διάρκειας με μεγάλη κβαντική απόδοση είναι βασικό βήμα στην ανάπτυξη ενός φωτοσυνθετικού συστήματος. Σε αυτό το πλαίσιο, μια γενικά αποδεκτή και επιτυχημένη στρατηγική σχεδιασμού φωτοευαίσθητοποιητών είναι ο συνδυασμός ενός χρωμοφόρου συμπλόκου μετάλλου με έναν υποκαταστάτη δότη ηλεκτρονίων (Donor, D) και με έναν υποκαταστάτη δέκτη (Acceptor, A) ηλεκτρονίων. Προκύπτουν έτσι ενώσεις με δομή δότη-χρωμοφόρου-αποδέκτη (Donor-Chromophore-Acceptor, D-C-A). [17, 18]



Σχήμα 3: Διάγραμμα ενεργειακών τροχιακών που απεικονίζει τον φωτοεπαγόμενο διαχωρισμό φορτίων (charge separation) και τον ανασυνδυασμό φορτίων (charge recombination) σε έναν φωτοευαίσθητοποιητή με δομή D-C-A

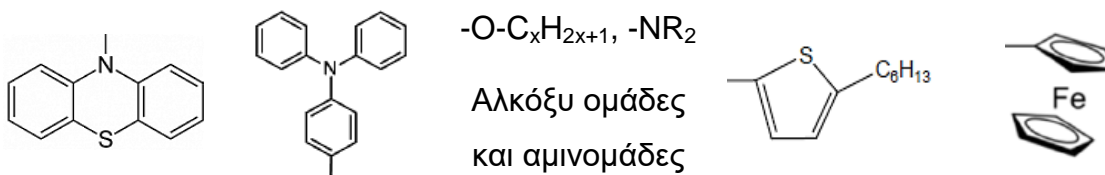
Η ομάδα που δρα ως δότης ηλεκτρονίων αυξάνει την ενέργεια των HOMO τροχιακών του φωτοευαίσθητοποιητή, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των HOMO και LUMO τροχιακών και συνεπώς η MLCT ταινία απορρόφησης να

εμφανίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Επίσης, ο δέκτης ηλεκτρονίων έλκει ηλεκτρονιακή πυκνότητα και καθυστερεί τον ανασυνδυασμό του φορτίου αυξάνοντας το χρόνο της διεγερμένης κατάστασης. [19] Η αποτελεσματικότητα ενδομοριακής μεταφοράς ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε ένα D-C-A μόριο εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ των ομάδων D και A, [20] από τον προσανατολισμό τους [21] καθώς και από τα δυναμικά οξείδωσης και αναγωγής των επιμέρους ομάδων και του χρωμοφόρου. [17] Η σταθερά ταχύτητας μεταφοράς ηλεκτρονίου μεταξύ των ομάδων ενός D-C-A μορίου εκφράζεται από τη σχέση:

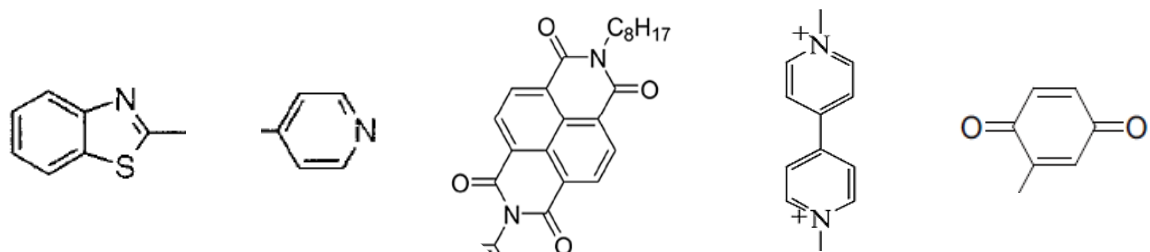
$$k_{ET} = H_{DA}^2 \exp\left(-\frac{(\Delta G_{ET} + \lambda)^2}{4 \lambda k_B T}\right)$$

όπου ΔG_{ET} η ελεύθερη ενέργεια της μεταφοράς ηλεκτρονίου, η οποία εκφράζει πόσο ευνοείται θερμοδυναμικά η μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το διεγερμένο χρωμοφόρο στην A ομάδα και η μεταφορά μιας σπής από την ομάδα D στο οξειδωμένο χρωμοφόρο. Το λ είναι η συνολική ενέργεια αναδιοργάνωσης του συστήματος, η οποία αυξάνεται όταν η απόσταση μεταξύ D και A είναι μεγάλη και όταν ο διαλύτης είναι πολικός. Σκοπός του ερευνητή είναι ο σχεδιασμός μορίων για τα οποία ισχύει $-\Delta G_{ET} = \lambda$. Τέλος, η παράμετρος H_{DA} αποτελεί μέτρο της αλληλεπικάλυψης μεταξύ των τροχιακών των ομάδων D και A που συμμετέχουν στην οξειδοαναγωγική διαδικασία. [22]

Στο Σχήμα 4 παρουσιάζονται ορισμένα παραδείγματα ομάδων που δρουν συνήθως ως δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων και στο Σχήμα 5 παρουσιάζονται παραδείγματα συμπλόκων μετάλλων με δομή D-π-A που δρουν ως φωσφοεισθητοποιητές.



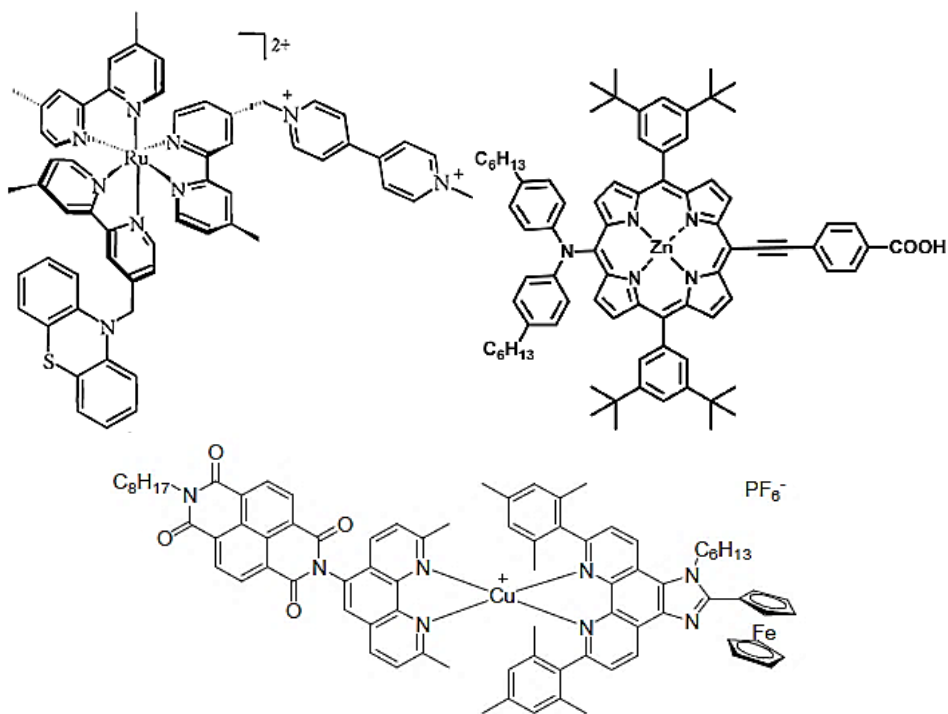
Ομάδες δότες ηλεκτρονίων (D)



Ομάδες δέκτες ηλεκτρονίων (A)

Σχήμα 4: Ομάδες που χρησιμοποιούνται ως δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων σε υποκαταστάτες μεταλλικών συμπλόκων

Όπως θα αναφερθεί παρακάτω, σύμπλοκα τύπου D-C-A χρησιμοποιούνται κυρίως σε φωτοευαισθητοποιούμενες ηλιακές κυψελίδες, όπου η χαρακτηριστική τους δομή επιτρέπει την έγχυση ηλεκτρονίων σε έναν ημιαγωγό μέσω της A ομάδας και αποτρέπει την επιστροφή του ηλεκτρονίου στο φωτοευαισθητοποιητή, καθώς η σπή εντοπίζεται στην ομάδα D, μακριά από τον ημιαγωγό. [23] Όμως, αυτή η μέθοδος σχεδιασμού έχει χρησιμοποιηθεί και στην ανάπτυξη φωτοευαισθητοποιητών με σκοπό την φωτοαναγωγή του νερού προς παραγωγή υδρογόνου. [24]



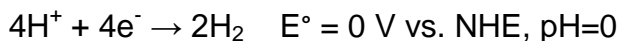
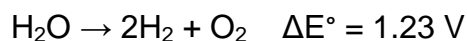
Σχήμα 5: Σύμπλοκα τύπου D-C-A

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΟΛΥΜΟΡΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

2.1 Γενικά σχήματα παραγωγής H₂

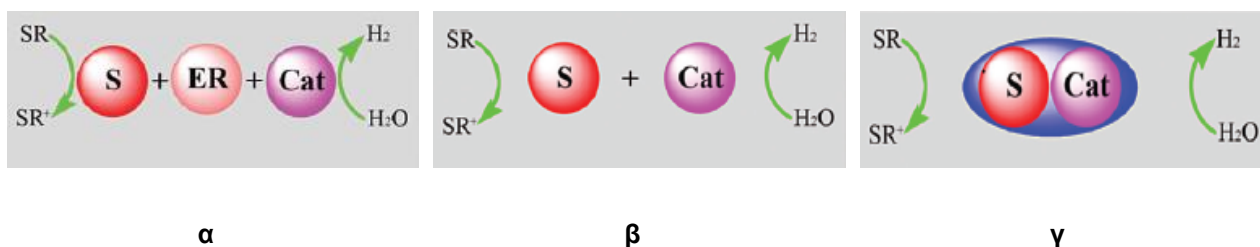
Η αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας με τη μετατροπή της σε χημικό δυναμικό μέσω της διάσπασης του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο αποτελεί μια μορφή τεχνητής φωτοσύνθεσης. Ωστόσο, λίγα μόνο φωτοκαταλυτικά συστήματα έχουν βρεθεί που να μπορούν να διασπάσουν το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. [25, 26, 27, 28] Για τη διευκόλυνση της έρευνας, η διάσπαση του νερού χωρίζεται σε οξειδωτική και αναγωγική ημιαντίδραση, με την τελευταία να είναι η αναγωγή των πρωτονίων του νερού σε H₂:



Προκειμένου η αναγωγική ημιαντίδραση να προχωρήσει καταλυτικά, πρέπει να προστεθεί στο σύστημα ένας θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίων, που οξειδώνεται μη αντιστρεπτά σε κάθε κύκλο. Αν και διαρκώς ανακαλύπτονται νέα συστατικά φωτοκαταλυτικών συστημάτων αναγωγής των πρωτονίων και γίνονται βελτιώσεις των παλαιότερων, η βασική δομή ενός τέτοιου συστήματος παραμένει ίδια: ένας φωτοευαισθητοποιητής (Photosensitizer, PS ή S) απορροφά φως και διεγείρεται, ένας καταλύτης (Catalyst, C ή water reduction catalyst, WRC) ανάγει τα πρωτόνια και ένας δότης ηλεκτρονίων (Sacrificial electron Donor, SR ή D) αναγεννά το φωτοευαισθητοποιητή για να αρχίσει ο επόμενος καταλυτικός κύκλος. Σε ορισμένα συστήματα υπάρχει και ένας δέκτης ηλεκτρονίων (Electron Relay, ER ή R), ο οποίος μεταφέρει ηλεκτρόνια από τον διεγερμένο φωτοευαισθητοποιητή στον καταλύτη. [29, 30]

Μέχρι σήμερα έχουν κατασκευαστεί επιτυχώς τρεις τύποι φωτοκαταλυτικών συστημάτων που περιλαμβάνουν συστήματα τριών, δύο και ενός συστατικού (Σχήμα 6). Σε ένα σύστημα τριών συστατικών χρησιμοποιείται κάποιο μόριο ως δέκτης ηλεκτρονίων ER για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το φωτοευαισθητοποιητή S στον καταλύτη C, ενώ το σύστημα δύο συστατικών μπορεί να παράγει H₂ χωρίς τη

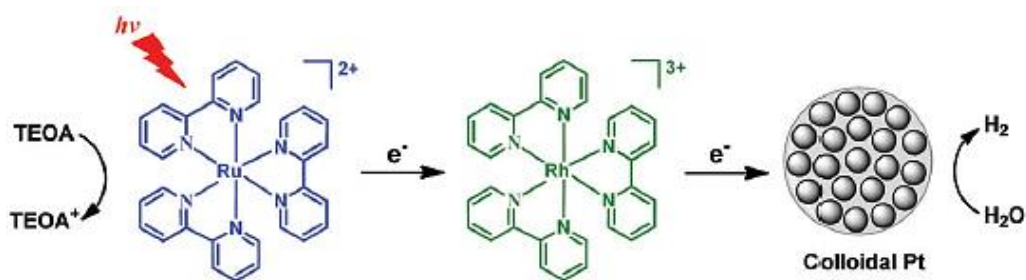
μεσολάβηση τρίτου μορίου μεταξύ S και C. Ωστόσο, στα συστήματα δύο και τριών συστατικών οι διαδικασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες που είναι δύσκολο να ελεγχθούν. Με σκοπό τον έλεγχο των διαδικασιών μεταφοράς ηλεκτρονίων, τα τελευταία χρόνια οι ερευνητές στράφηκαν στο σχεδιασμό υπερμοριακών φωτοκαταλυτών (supramolecular photocatalysts), στους οποίους η μονάδα απορρόφησης φωτός είναι συνδεδεμένη με το καταλυτικό κέντρο. Τα συστήματα που χρησιμοποιούν τέτοιους καταλύτες ονομάζονται συστήματα ενός συστατικού. Στους υπερμοριακούς φωτοκαταλύτες ο μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίου από το φωτοενεργοποιημένο τμήμα στο καταλυτικό κέντρο είναι δυνατό να ελεγχθεί με κατάλληλες τροποποιήσεις των επιμέρους τμημάτων του μορίου. [7]



Σχήμα 6: Συστήματα παραγωγής H₂ α. Τριών β. δύο και γ. ενός συστατικού

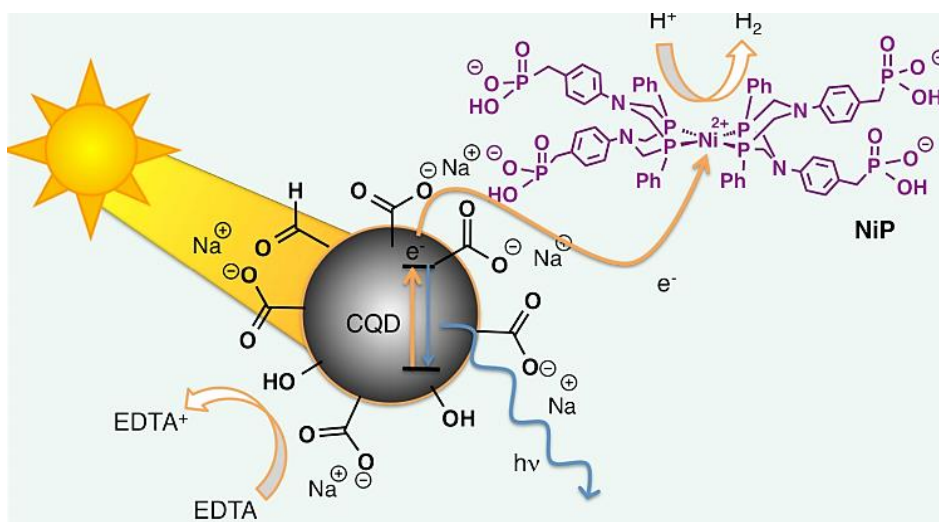
2.2 Παραδείγματα συστημάτων παραγωγής H₂

Το 1977 παρουσιάστηκε το πρώτο επιτυχημένο μοντέλο τεχνητής φωτοσύνθεσης για την παραγωγή H₂ και τα επόμενα χρόνια ακολούθησαν παρόμοια συστήματα τριών συστατικών (Σχήμα 7). Στα συστήματα αυτά, το σύμπλοκο [Ru(bpy)₃]²⁺ (S) πραγματοποιεί φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίων σε έναν δέκτη ηλεκτρονίων (ER), όπως το μεθυλικό βιολογόνο (MV²⁺) ή το [Rh(bpy)₃]³⁺ και ακολούθως ο δέκτης ηλεκτρονίων μεταφέρει το ηλεκτρόνιο σε σωματίδια κολλοειδούς Pt στην επιφάνεια των οποίων γίνεται η αναγωγή των πρωτονίων. Ως δότης ηλεκτρονίων χρησιμοποιήθηκε η τριαιθανολαμίνη, TEOA. Το σύστημα TEOA–[Ru(bpy)₃]²⁺–[Rh(bpy)₃]³⁺–Pt παρουσίασε μέγιστη απόδοση 750 καταλυτικούς κύκλους (Turnover Number, TON) ως προς το [Ru(bpy)₃]²⁺, που σημαίνει ότι για κάθε ισοδύναμο του S παρήχθησαν 750 ισοδύναμα H₂, μέχρι να σταματήσει η φωτοκαταλυτική διαδικασία. [31, 32, 33]



Σχήμα 7: Αναπαράσταση του συστήματος παραγωγής H₂ TEOA–[Ru(bpy)₃]²⁺–[Rh(bpy)₃]³⁺–Pt

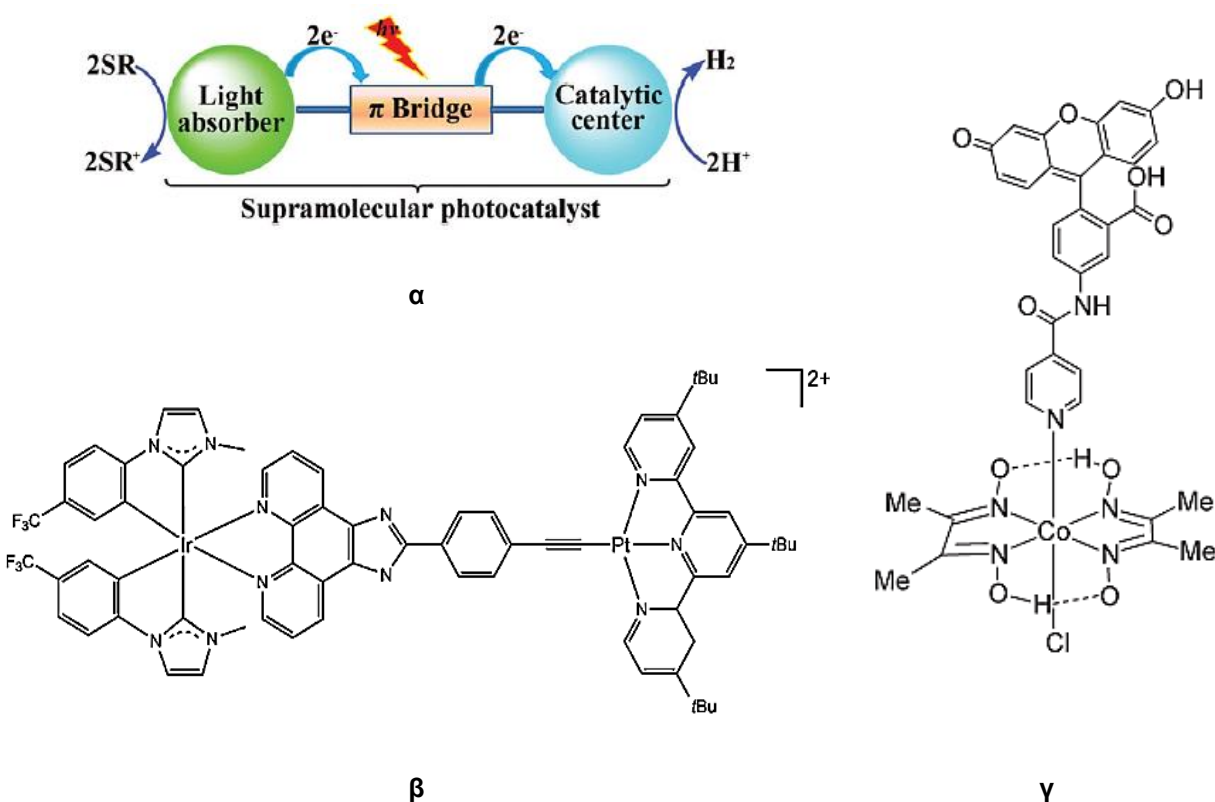
Το 2015 χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά κβαντικές τελείες στο ρόλο του μοναδικού φωτοευαίσθητοποιητή ενός ομογενούς συστήματος παραγωγής H₂. (Σχήμα 8) Σύστημα δυο συστατικών με EDTA ως δότη ηλεκτρονίων, κβαντικές τελείες graphitic carbon nitride (CN_x) ως φωτοευαίσθητοποιητή και ένα ομοληπτικό σύμπλοκο του Ni²⁺ με διφωσφίνες ως καταλύτη σε νερό είχε απόδοση 64 TON ως προς τον καταλύτη. [34]



Σχήμα 8: Αναπαράσταση του μηχανισμού παραγωγής H₂ από κβαντικές τελείες

Ομοιοπολική σύνδεση του S με το καταλυτικό κέντρο μπορεί να επιτευχθεί μέσω μιας π γέφυρας, η οποία επιτρέπει τη φωτοεπαγόμενη ενδομοριακή μεταφορά ηλεκτρονίων από τον S στον Cat. (Σχήμα 9α) Ο υπερμοριακός καταλύτης του Σχήματος 9β αποτελείται από ένα σύμπλοκο του Ir(III) και ένα σύμπλοκο του Pt(II) με terpyridine που λειτουργεί ως καταλυτικό κέντρο. Αυτό το καταλυτικό σύστημα έχει απόδοση 1672 TON σε διαλύτη ακετόνη:νερό 9:1 v/v με δότη ηλεκτρονίων τριαιθυλαμίνη (TEA). Ισομοριακό μίγμα των συμπλόκων του Ir(III) και του Pt(II) στις ίδιες συνθήκες έχει σχεδόν τη μισή

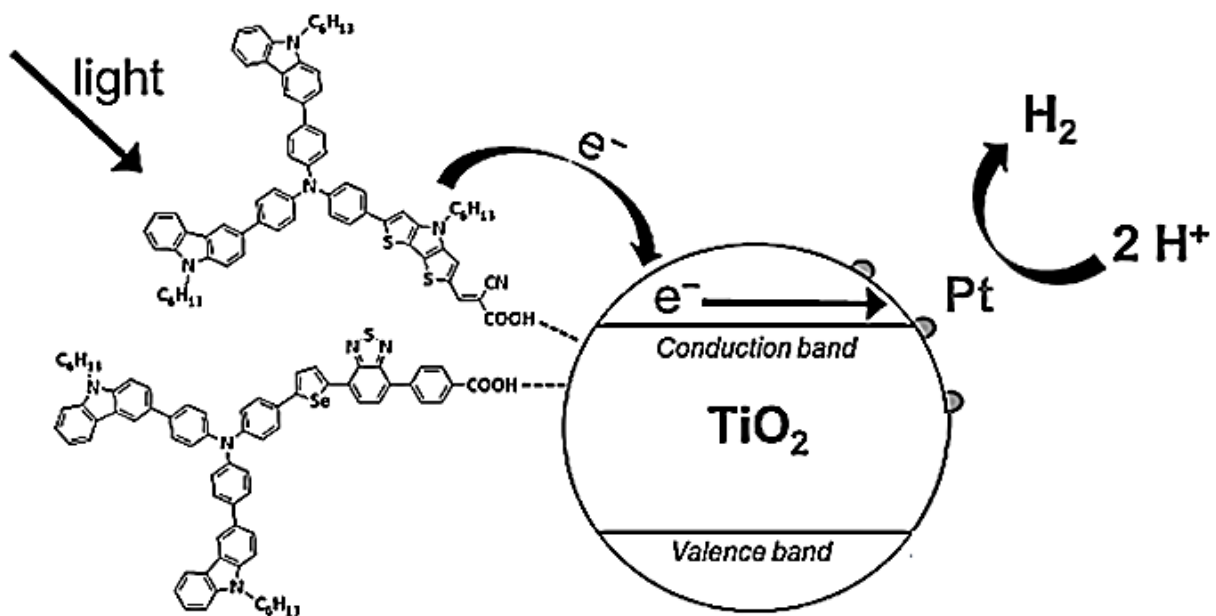
απόδοση, συνεπώς η σύνδεση των συστατικών του συστήματος εξασφαλίζει αποτελεσματική μεταφορά ηλεκτρονίου. [35]



Σχήμα 9: α. Γενική δομή υπερμοριακού καταλύτη β. Υπερμοριακός καταλύτης Ir(III) carbene- Pt(II)-terpyridine γ. Υπερμοριακός καταλύτης φλουορεσκείνης-κοβαλοξίμης

Ωστόσο, για την πλειοψηφία των υπερμοριακών καταλυτών η απόδοση δεν ξεπερνά την απόδοση των μη συνδεδεμένων συστατικών τους, [29] καθώς σε πολλές περιπτώσεις ο δεσμός μεταξύ S και Cat υφίσταται φωτοδιάσπαση, ο Cat προκαλεί δονητική αποδιέγερση του S και άλλες φορές δεν επιτυγχάνεται εντοπισμός του ηλεκτρονίου σε επιθυμητά τροχιακά του καταλυτικού κέντρου. Μια τέτοια περίπτωση είναι το μόριο του Σχήματος 9γ, όπου ο φωτοευαίσθητοποιητής φλουορεσκείνη είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένος με μια κοβαλοξίμη που δρα ως καταλύτης. Σε αυτή την περίπτωση το υπερμόριο σε διαλύτη ακετονιτρίλιο:νερό 1:1 με δότη ηλεκτρονίων τριαιθανολαμίνη (TEOA) έχει απόδοση 20 TON, ενώ μίγμα των μεμονωμένων τμημάτων στις ίδιες συνθήκες έχει απόδοση 63 TON. [36]

Συστήματα ενός συστατικού που παρουσιάζουν μεγάλες προοπτικές είναι αυτά που χρησιμοποιούν επιπλατινωμένο TiO_2 πάνω στο οποίο συνδέεται ομοιοπολικά ο S, μέσω κατάλληλων ομάδων πρόσδεσης, όπως $-\text{COOH}$. [37] Στο Σχήμα 10 παρουσιάζεται ένα τέτοιο σύστημα, στο οποίο μια οργανική ένωση με δομή δότη-π γέφυρας-αποδέκτη (D-π-A) διεγείρεται και μεταφέρει ηλεκτρόνια στη στιβάδα αγωγιμότητας (Conduction band) του ημιαγωγού TiO_2 . Τα σωματίδια Pt στην επιφάνεια του ημιαγωγού καταλύουν την αναγωγή των πρωτονίων. Ως δότης ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται το ασκορβικό οξύ και ο διαλύτης είναι αμιγώς υδατικός. Το σύστημα αυτό έχει απόδοση 10000 TON ως προς τον S. [38] Αξίζει να σημειωθεί ότι ο Pt δρα καταλυτικά ακόμα και σε πολύ μικρές ποσότητες στην επιφάνεια του TiO_2 (100 ng cm^{-2}), γεγονός που αντισταθμίζει το μεγάλο του κόστος. [39]



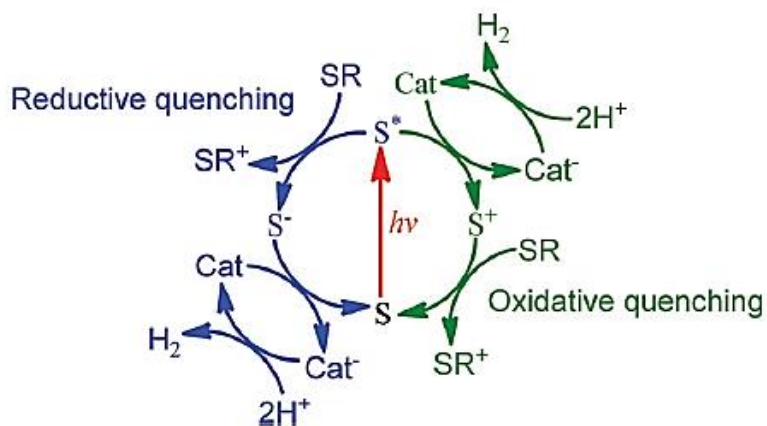
Σχήμα 10: Μηχανισμός παραγωγής H_2 από σωματίδια επιπλατινωμένου TiO_2

2.3 Στοιχεία των συστημάτων φωτοαναγωγής των πρωτονίων

2.3.1 Φωτοευαισθητοποιητής (S)

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, όταν ο S βρίσκεται στη διεγερμένη κατάσταση η οξείδωση και η αναγωγή του ευνοούνται θερμοδυναμικά. Ο S^* μπορεί να αναχθεί σε S^- από έναν θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων, SR, ή να οξειδωθεί σε S^+ από τον δέκτη ηλεκτρονίων, ER, ή τον καταλύτη, Cat (Σχήμα 11). Στην πρώτη περίπτωση έχουμε

αναγωγική αποδιέγερση (Reductive Quenching, RQ) και στη δεύτερη οξειδωτική αποδιέγερση (Oxidative Quenching, OQ). Η πορεία που θα ακολουθήσει ο S^* εξαρτάται από τη φύση των αντιδρώντων και από το περιβάλλον μέσο (διαλύτης, pH κλπ), καθώς είναι αποτέλεσμα θερμοδυναμικών και κινητικών παραμέτρων του συστήματος. Σε ένα σύστημα φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 μπορεί να λαμβάνει χώρα οποιαδήποτε από τις δυο πορείες ή και οι δυο παράλληλα. Στην περίπτωση της RQ πρέπει $E(PS^*/PS^-) > E(SR^+/SR)$ και $E(PS/PS^-) < E(Cat/Cat^-)$, ενώ στην OQ πρέπει $E(PS^+/PS^*) < E(Cat/Cat^-)$ και $E(PS^+/PS) > E(SR^+/SR)$. [29]

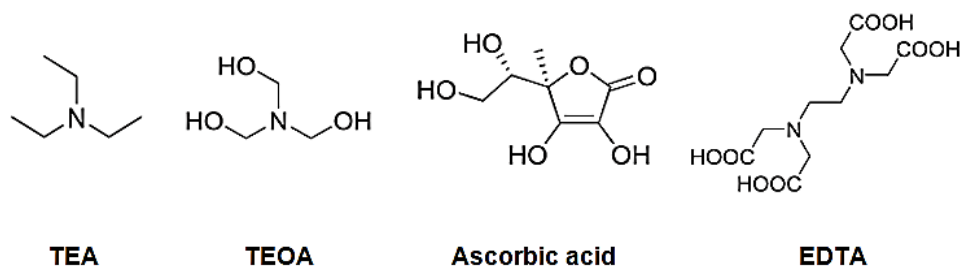


Σχήμα 11: Αναπαράσταση των δυο διαφορετικών μηχανισμών φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2

2.3.2 Δότης ηλεκτρονίων (SR)

Σε κάθε φωτοκαταλυτικό κύκλο ο SR οξειδώνεται από τον S. Ο SR οξειδώνεται μη αντιστρεπτά σε χημικά αδρανή μόρια, προκειμένου τα προϊόντα της οξειδωσής του να μην παρεμβαίνουν στην ομαλή ροή του φωτοχημικού κύκλου. Ο SR πρέπει να αποσυνδέεται γρήγορα από τον S, πριν προλάβει να γίνει αντίδραση ανασυνδυασμού. Επίσης, η μεταφορά ηλεκτρονίου από τον SR στον S^* ή S^+ πρέπει να ευνοείται θερμοδυναμικά. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του SR, τόσο πιθανότερο είναι να παρατηρήσουμε αναγωγική αποδιέγερση και όχι οξειδωτική. Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενοι δότες ηλεκτρονίων είναι οι τεταρτοταγείς αλειφατικές αμίνες, ιδιαίτερα η τριαιθυλαμίνη TEA και η τριαιθανολαμίνη TEOA (Σχήμα 12). [40] Οι αμίνες αυτές είναι βάσεις (TEA: $pK_a = 10.7$ και TEOA: $pK_a = 7.9$), γι αυτό τα περισσότερα συστήματα που βασίζονται σε κάποια από αυτές ως δότη ηλεκτρονίων λειτουργούν σε pH μεγαλύτερο του 8, γεγονός που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν η απόδοση του

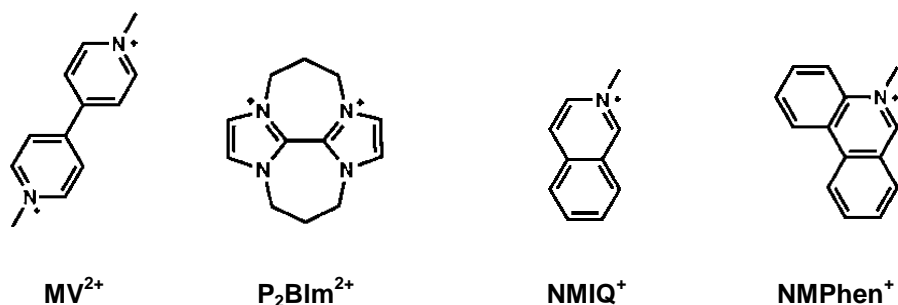
S ή του Cat εξαρτάται από το pH. [41] Στις περιπτώσεις που το επιθυμητό pH του συστήματος είναι μικρότερο συνήθως χρησιμοποιείται το EDTA. [42] Το ασκορβικό οξύ επίσης δρα ως δότης ηλεκτρονίων σε ουδέτερο και όξινο pH και χρησιμοποιείται κυρίως σε υδατικά διαλύματα παραγωγής H₂. [40]



Σχήμα 12: Μόρια που χρησιμοποιούνται ως θυσιαζόμενοι δότες ηλεκτρονίων σε συστήματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου

2.3.3 Δέκτης ηλεκτρονίων (ER)

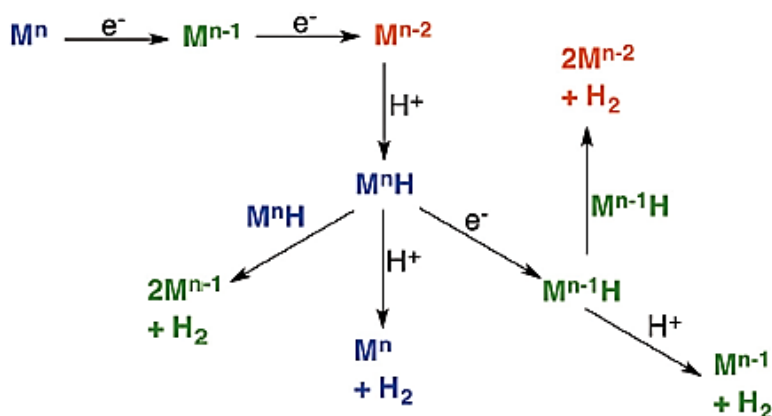
Ο ιδανικός δέκτης ηλεκτρονίων έχει τρία βασικά χαρακτηριστικά: 1) η αναγωγή του είναι πλήρως αντιστρεπτή και η ανηγμένη μορφή του έχει αρκετά μεγάλο χρόνο ζωής ώστε να επιτρέπει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στον Cat, 2) μετά την αναγωγή του απομακρύνεται γρήγορα από τον S και 3) το δυναμικό αναγωγής του είναι κοντά στο δυναμικό οξειδωσης του S* (στην οξειδωτική απόσβεση) ή του S⁻ (στην αναγωγική απόσβεση), ώστε να ελαχιστοποιείται η απώλεια ενέργειας κατά τη μεταφορά ηλεκτρονίου. [43] Το MV²⁺ χρησιμοποιείται συχνότερα ως δέκτης ηλεκτρονίων, όμως έχουν βρεθεί και άλλες ενώσεις που δρουν αποτελεσματικά. (Σχήμα 13)



Σχήμα 13: Δομές μορίων που χρησιμοποιούνται ως δέκτες ηλεκτρονίων σε συστήματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου

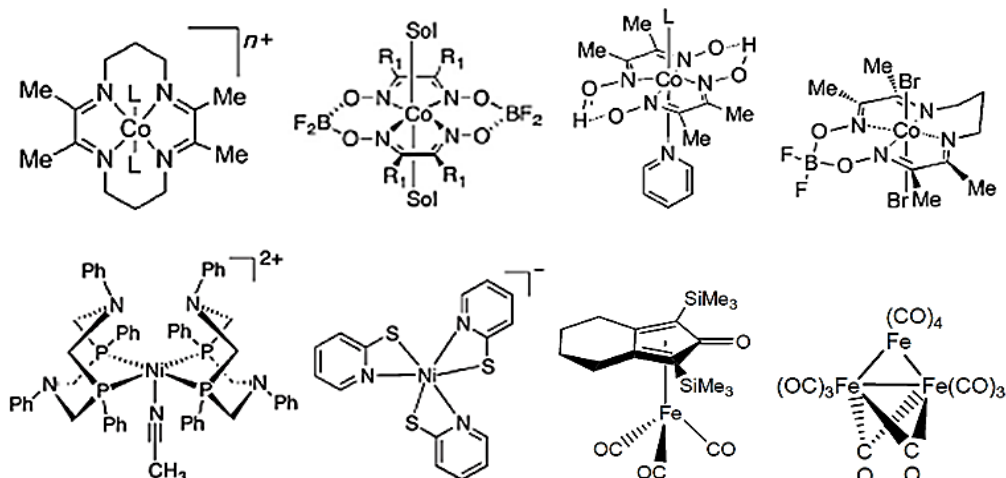
2.3.4 Καταλύτης (Cat)

Οι μοριακοί καταλύτες αναγωγής πρωτονίων που χρησιμοποιούνται στην ομογενή κατάλυση περιλαμβάνουν συνήθως ένα μέταλλο σε οξειδωτική κατάσταση n , M^n , το οποίο υφίσταται δυο αναγωγές ενός ηλεκτρονίου και πρωτονίωση προς σχηματισμό ενός υδριδίου M^nH . (Σχήμα 14) Το τελευταίο αντιδρά με H^+ και παράγεται H_2 και για να ξεκινήσει και πάλι ο καταλυτικός κύκλος. Εναλλακτικά, μπορεί το M^nH να αντιδράσει με άλλο M^nH προς παραγωγή M^{n-1} και H_2 . [29] Τα συστήματα ετερογενούς ή μικροετερογενούς κατάλυσης περιλαμβάνουν συνήθως σωματίδια ή νανοσωματίδια μετάλλων ή οξειδίων μετάλλων, τα οποία μπορούν να δράσουν σαν «μικροηλεκτρόδια». [44] Μεταφορά ηλεκτρονίου από τον δέκτη ηλεκτρονίων (ER) στο σωματίδιο δημιουργεί καθοδικό δυναμικό στην επιφάνεια του μικροηλεκτροδίου, όπου γίνεται η αναγωγή του H^+ . [45]



Σχήμα 14: Πιθανοί μηχανισμοί αναγωγής πρωτονίων για παραγωγή H_2

Κολλοειδή σωματίδια και σύμπλοκα πολύτιμων μετάλλων, όπως κολλοειδής Pt και σύμπλοκα του Pt(II) και του Rh(III) έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία ως καταλύτες στην αναγωγή του νερού. [46, 47, 48, 49, 50, 51] Ωστόσο, είναι ευρέως αποδεκτό ότι τα μέταλλα αυτά πρέπει να αντικατασταθούν από φθηνότερα μέταλλα με μεγαλύτερη φυσική αφθονία. [52] Για το λόγο αυτό, τα τελευταία χρόνια μελετώνται κυρίως μονοπυρηνικά και πολυπυρηνικά σύμπλοκα του Co με υποκαταστάτες κοβαλοξίμες, του Ni με διθειολενικούς, διμινικούς και διφωσφινικούς υποκαταστάτες, Fe υδρογενάσες καθώς και σύμπλοκα των Mn και Cu. [53] (Σχήμα 15)



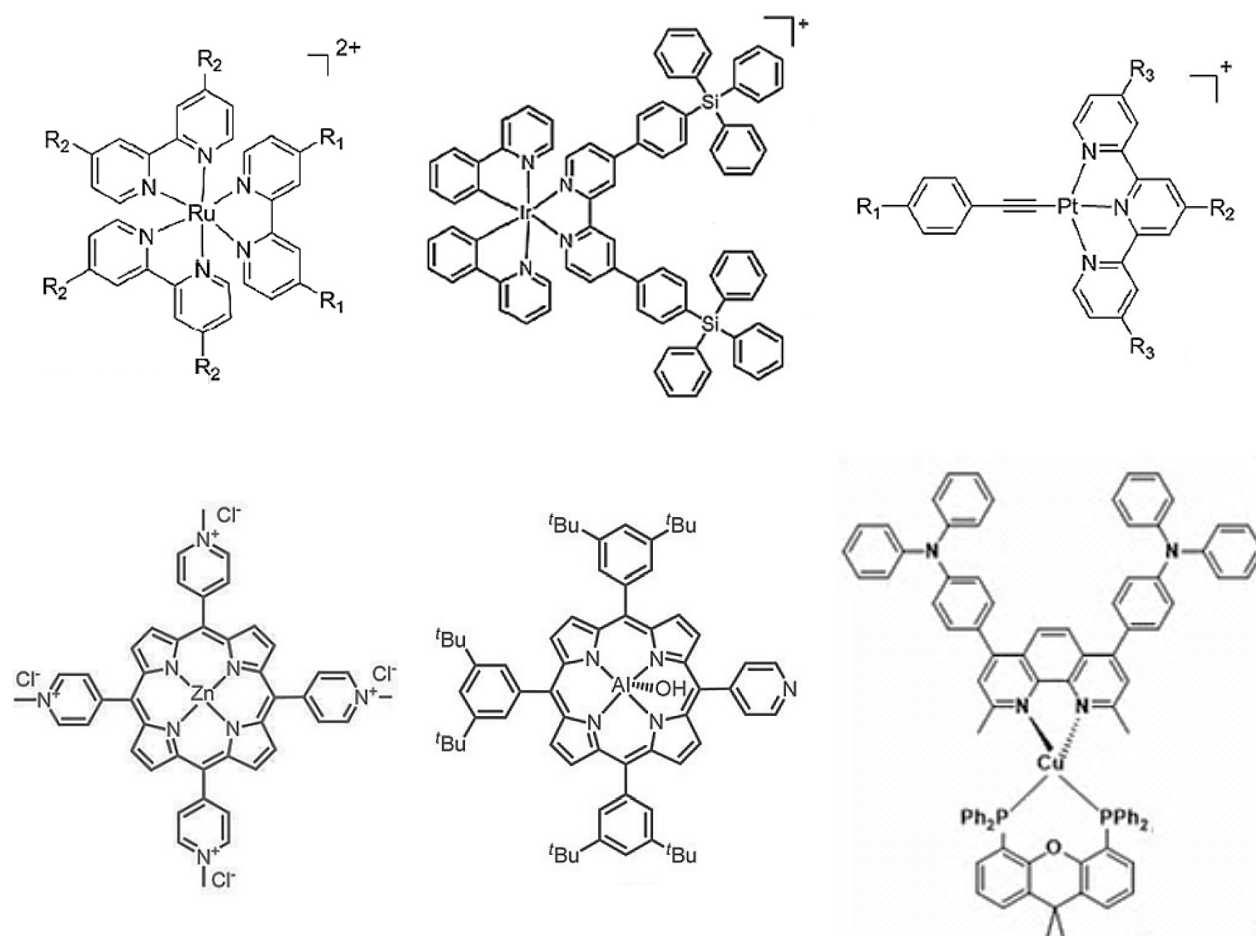
Σχήμα 15: Δομές μερικών καταλυτών που βασίζονται σε μέταλλα με μεγάλη φυσική αφθονία

2.4 Σύμπλοκα μετάλλων ως φωτοευαίσθητοποιητές συστημάτων παραγωγής H₂

Το $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, όπως και τα παράγωγά του, είναι το σύμπλοκο μετάλλου που έχει μελετηθεί εκτενέστερα ως φωτοευαίσθητοποιητής σε συστήματα φωτοεπαγώμενης μεταφοράς ηλεκτρονίων. Οι ιδιότητες που καθιστούν το $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ κατάλληλο για φωτοευαίσθητοποιητή είναι η ισχυρή απορρόφηση στο ορατό φως ($\lambda_{\text{max}} = 452\text{nm}$ στο νερό), ο μεγάλος χρόνος διεγερμένης κατάστασης ($\tau = 1.1\mu\text{s}$) και τα δυναμικά οξειδωσης και αναγωγής του συμπλόκου στη διεγερμένη κατάσταση, $E(\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+*}) = -0.81\text{V}$ και $E(\text{Ru}^{2+*}/\text{Ru}^+) = 0.77\text{V vs SCE}$. [54] Ωστόσο, η φωτοεπαγόμενη διάσπαση του συμπλόκου μέσω της ³MC (Metal Centred) κατάσταση και η μεγάλη ταχύτητα ανασυνδυασμού του φορτίου αποτελούν σημαντικά μειονεκτήματα. Με σκοπό την αύξηση του χρόνου ζωής της χρωστικής, παρασκευάζονται σύμπλοκα της τρίτης σειράς των μετάλλων μετάπτωσης, όπως Ir και Pt, τα οποία εμφανίζουν ισχυρότερο πεδίο υποκαταστατών και συνεπώς φτάνουν δυσκολότερα στην ³MC κατάσταση. Πραγματικά, τα σύμπλοκα του Ir(III) επιτυγχάνουν πολύ καλύτερες αποδόσεις σε σχέση με τα σύμπλοκα του Ru(II). Στο Σχήμα 16 παρουσιάζεται η δομή ενός συμπλόκου του Ir(III) με τριφαινυλ σιλυλ υποκαταστάτες, το οποίο σε σύστημα με TEOA ως δότη ηλεκτρονίων και κolloειδή Pt ως καταλύτη παράγαγε 17000 TON H₂, που είναι η μεγαλύτερη απόδοση φωτοευαίσθητοποιητή του Ir(III) μέχρι σήμερα. Οι ογκώδεις σιλυλ ομάδες προστατεύουν το μεταλλικό κέντρο από μόρια διαλύτη και εμποδίζουν τη φωτοδιάσπαση του συμπλόκου. [55] Ο Eisenberg και οι συνεργάτες του ξεκίνησαν το

2006 να μελετούν σύμπλοκα του Pt(II) με τερπυριδίνες σε συστήματα παρόμοια με αυτά του Σχήματος 7 και ακολούθησαν άλλοι ερευνητές που μελέτησαν τέτοια σύμπλοκα με διάφορους υποκαταστάτες R (Σχήμα 16). [47] Τα σύμπλοκα αυτά δρουν ως φωτοευαίσθητοποιητές, όμως η αποτελεσματικότητά τους δεν φτάνει αυτή των συμπλόκων του Ir(III).

Η δυνατότητα φθηνότερων μετάλλων να αντικαταστήσουν πολύτιμα μέταλλα στις συσκευές μετατροπής της ηλιακής ενέργειας φάνηκε από το 1980, που η ομάδα του Gratzel μελέτησε την πορφυρίνη του Zn του Σχήματος 16. [56] Εκτός από τις πορφυρίνες του Zn, και πορφυρίνες του Al λειτουργούν ως φωτοευαίσθητοποιητές αναγωγής των πρωτονίων. [57] Όπως θα δούμε παρακάτω, σύμπλοκα του Cu(I) έχουν επίσης επιτύχει απρόσμενα μεγάλες αποδόσεις παραγωγής υδρογόνου.



Σχήμα 16: Σύμπλοκα μετάλλων που χρησιμοποιούνται ως φωτοευαίσθητοποιητές σε συστήματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΟΥΜΕΝΕΣ ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ

3.1 Δομή και μηχανισμός λειτουργίας των φωτοευαίσθητοποιούμενων ηλιακών κυψελίδων

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο περιγράφεται ως η πόλωση ηλεκτρικών φορτίων και συνεπώς η δημιουργία διαφοράς δυναμικού, ή ηλεκτρικού ρεύματος, σε ένα υλικό όταν αυτό εκτίθεται στο φως. Με βάση το φαινόμενο αυτό έχουν κατασκευαστεί τρεις γενιές συσκευών μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ανάλογα με το είδος του υλικού που χρησιμοποιείται. Συγκεκριμένα, οι ηλιακές κυψέλες 1^{ης} γενιάς βασίζονται στο πυρίτιο, οι 2^{ης} γενιάς σε ημιαγωγούς λεπτού υμενίου (πάχους μερικών μm) και οι 3^{ης} γενιάς βασίζονται σε νανοκρυσταλλικά υλικά. Από τις συσκευές 3^{ης} γενιάς, εκτενέστερα έχει μελετηθεί η φωτοευαίσθητοποιούμενη ηλιακή κυψελίδα (Dye Sensitized Solar Cell, DSSC), που συναρμολογήθηκε και παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1991 από τους O'Regan και Grätzel. [58] Πλεονεκτήματα των DSSCs είναι κυρίως η χαμηλή τιμή και η απλή και εύκολη διαδικασία κατασκευής τους.

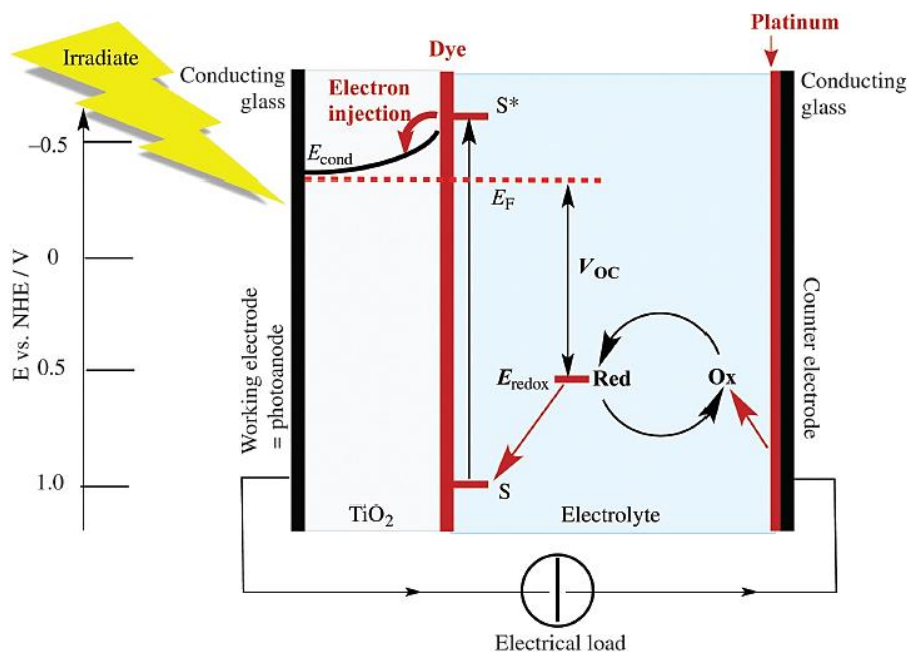
Στο Σχήμα 17 παρουσιάζεται η δομή μιας DSSC n-τύπου, η οποία αποτελείται από τα εξής μέρη:

1. η άνοδος είναι ένα λεπτό στρώμα ημιαγωγού εναποθετημένο πάνω στην αγωγίμη επιφάνεια υποστρώματος διαφανούς αγωγίμου γυαλιού,
2. μονομοριακό στρώμα φωτοευαίσθητοποιητή (χρωστικής) ομοιοπολικά συνδεδεμένο στην επιφάνεια του ημιαγωγού,
3. το αντιηλεκτρόδιο είναι ένα υπόστρωμα διαφανούς αγωγίμου γυαλιού στην αγωγίμη επιφάνεια του οποίου έχει γίνει απόθεση ενός λεπτού στρώματος συνήθως Pt και
4. μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων παρεμβάλλεται ηλεκτρολύτης που περιέχει ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος σε οργανικό διαλύτη.

Όταν η κυψελίδα εκτίθεται στο ηλιακό φως, μόρια της χρωστικής απορροφούν ακτινοβολία και διεγείρονται. Αν το ενεργειακό επίπεδο της διεγερμένης κατάστασης της χρωστικής είναι υψηλότερο από το ενεργειακό επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας (Conduction Band, CB) του ημιαγωγού, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια εισάγονται στη CB

του ημιαγωγού και ακολούθως στο αγώγιμο γυάλινο υπόστρωμα (άνοδος). Η οξειδωμένη χρωστική αναγεννάται από το αντιηλεκτρόδιο, μέσω ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους που πραγματοποιεί τη μεταφορά ηλεκτρονίων.

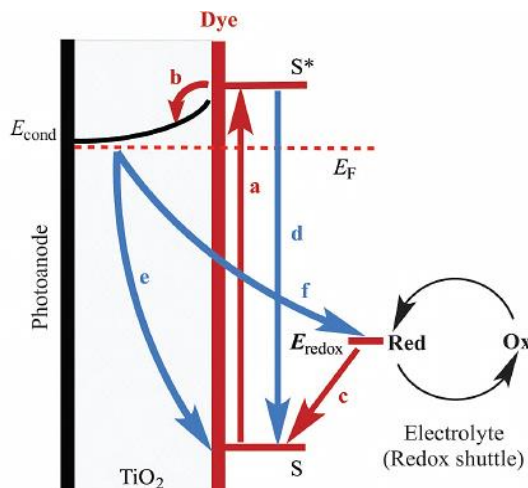
Στις πιο μελετημένες και με τις υψηλότερες αποδόσεις DSSCs μέχρι σήμερα, η χρωστική είναι συχνά ένα σύμπλοκο του Ru(II), που συνδέεται ομοιοπολικά με τον ημιαγωγό μέσω των καρβοξυλικών ομάδων που διαθέτει. Η άνοδος αποτελείται από ένα στρώμα πάχους ~10μm ημιαγωγού TiO₂ σε μορφή πυροσυσσωματωμένων νανοσωματιδίων διαμέτρου 10-20nm, ώστε ο ημιαγωγός να έχει πολύ μεγάλη ενεργή επιφάνεια στη σχετικά μικρή συνολική επιφάνεια της συσκευής. Το γυάλινο υπόστρωμα αποτελείται από οξείδιο του κασσιτέρου με προσμίξεις φθορίου (Fluorine doped Tin Oxide, FTO) και το οξειδοαναγωγικό ζεύγος είναι το I₃⁻/I⁻ συνήθως σε διαλύτη ακετονιτρίλιο. [59] Η έρευνα προσανατολίζεται στην ανάπτυξη νέων υλικών και τη βελτίωση όλων των επιμέρους συστατικών, με στόχο την κατασκευή χαμηλότερου κόστους ηλιακών κυψελίδων με υψηλότερες αποδόσεις. [60]



Σχήμα 17: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας μιας DSSC n-τύπου

Εκτός από τις παραπάνω πορείες μεταφοράς ηλεκτρονίων, λαμβάνουν χώρα και παράπλευρες αντιδράσεις (recombination processes) (Πίνακας 1), οι οποίες οδηγούν σε ανασυνδυασμό της χρωστικής χωρίς να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια (Σχήμα 18). Η

χρωστική μπορεί να αποδιεγερθεί θερμικά ή με εκπομπή φωτός πριν τη μεταφορά ηλεκτρονίου. Επίσης, τα ηλεκτρόνια της CB του ημιαγωγού συχνά επιστρέφουν στη χρωστική ή στην οξειδωμένη μορφή του οξειδοαναγωγικού ζεύγους χωρίς να διέλθουν από την αγώγιμη διάταξη προκειμένου να παραχθεί φωτόρευμα. Η κατανόηση του μηχανισμού και ο περιορισμός τέτοιων πορειών απαιτούνται για την αύξηση της απόδοσης μετατροπής της ηλιακής ενέργειας. [61]



Σχήμα 18: Διαδικασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων στην άνοδο μιας DSSC

Πίνακας 1: Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε μια DSSC κατά τη διάρκεια ενός κύκλου

Διέγερση χρωστικής:	$\text{TiO}_2/\text{PS} + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2/\text{PS}^*$	(a)
Έγχυση ηλεκτρονίων στην CB του ημιαγωγού:	$\text{TiO}_2/\text{PS}^* \rightarrow \text{TiO}_2/\text{PS}^+ + e^-_{(\text{CB})}$	(b)
Αναγέννηση χρωστικής:	$\text{TiO}_2/2\text{PS}^+ + 3\text{I}^- \rightarrow \text{TiO}_2/2\text{PS} + \text{I}_3^-$	(c)
Αναγέννηση ηλεκτρολύτη:	$\text{I}_3^- + 2e^-_{(\text{Pt})} \rightarrow 3\text{I}^-$	OX→RED
Αποδιέγερση χρωστικής:	$\text{TiO}_2/\text{PS}^* \rightarrow \text{TiO}_2/\text{PS} + h\nu$	(d)
Επιστροφή εγχυόμενου e^- στη χρωστική:	$\text{TiO}_2/\text{PS}^+ + e^-_{(\text{CB})} \rightarrow \text{TiO}_2/\text{PS}$	(e)
Επιστροφή εγχυόμενου e^- στον ηλεκτρολύτη:	$\text{I}_3^- + 2e^-_{(\text{CB})} \rightarrow 3\text{I}^-$	(f)

3.2 Χαρακτηριστικά μετρούμενα μεγέθη των κυψελίδων

Η συνολική απόδοση μετατροπής ισχύος, η , ορίζεται ως ο λόγος της μέγιστης παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος προς την εισερχόμενη στην κυψελίδα ηλιακή ισχύ και ουσιαστικά εκφράζει την απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική:

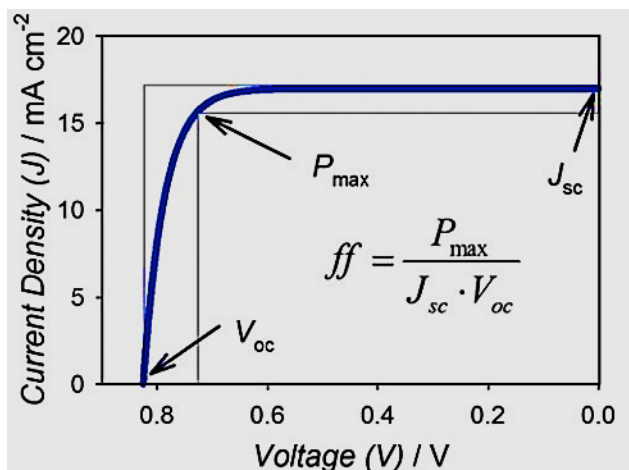
$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}}$$

όπου

- Το φωτορεύμα βραχυκυκλώματος, J_{sc} , αποτελεί την πυκνότητα ρεύματος (A/cm^2) που λαμβάνεται όταν η κυψελίδα βραχυκυκλωθεί. Η τιμή του J_{sc} εξαρτάται κυρίως από τη κβαντική απόδοση της έγχυσης ηλεκτρονίων στην CB του ημιαγωγού και συνεπώς για την αύξησή του χρειάζεται ένας φωτοευαίσθητοποιητής που απορροφά μεγάλο ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας και στη διεγερμένη κατάσταση μπορεί να δώσει ηλεκτρόνια αποτελεσματικά.
- Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, V_{oc} , που ορίζεται ως το δυναμικό της DSSC όταν ακτινοβολείται αλλά δεν διέρχεται ρεύμα, αντιστοιχεί στη διαφορά δυναμικού μεταξύ του επιπέδου Fermi του ημιαγωγού και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του ηλεκτρολύτη. Μεγάλο V_{oc} μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας ηλεκτρολύτη με υψηλότερο οξειδοαναγωγικό δυναμικό E_{redox} , όπως κάποια σύμπλοκα Co(II/III).
- Ο παράγοντας πλήρωσης (Fill Factor), FF, ορίζεται ως ο λόγος της μέγιστης παρατηρούμενης ηλεκτρικής ισχύος δια το γινόμενο των J_{sc} και V_{oc} . Ο FF παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 1 και αντανακλά την ποιότητα της ηλιακής κυψελίδας. Παράγοντες που οδηγούν σε απώλειες ενέργειας, όπως αντιστάσεις, υπερδυναμικά και επιστροφή εγχυόμενων ηλεκτρονίων στη χρωστική ή στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος μειώνουν την τιμή του FF.

Η κβαντική απόδοση μετατροπής των προσπιπτόντων φωτονίων σε ηλεκτρόνια στο εξωτερικό κύκλωμα, $IPCE(\lambda)$, αντιστοιχεί στο λόγο της πυκνότητας ρεύματος (A/cm^2) που λαμβάνεται στο εξωτερικό κύκλωμα της κυψελίδας υπό μονοχρωματική ακτινοβολία μήκους κύματος λ δια τη ροή των φωτονίων που εισέρχονται στην κυψελίδα.

Η μέτρηση της απόδοσης ηλιακών κυψελίδων γίνεται υπό πηγή ακτινοβολίας που προσομοιώνει το ηλιακό φως. Η ένταση του προσπίπτοντος φωτός είναι 1000Wm^{-2} και αντιστοιχεί στην ακτινοβολία που δέχεται η κυψελίδα όταν ο ήλιος βρίσκεται σε γωνία 42° από τον ισημερινό (AM 1.5 G). [61, 62] Για τον προσδιορισμό της απόδοσης μετατροπής ενέργειας, κατασκευάζεται η καμπύλη του ρεύματος που διέρχεται από το εξωτερικό κύκλωμα της κυψελίδας σε συνάρτηση με τη διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων (Σχήμα 19). Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τόσο οι διαδικασίες της προετοιμασίας μιας DSSC όσο και της μέτρησης διαφέρουν πολύ μεταξύ των εργαστηρίων και συχνά τα αποτελέσματα δεν είναι επαναλήψιμα. Γι αυτό το λόγο, το σύστημα προς μελέτη συνηθίζεται να συγκρίνεται με σύστημα γνωστού αποτελέσματος παρασκευασμένο στο ίδιο εργαστήριο. [63]



Σχήμα 19: Καμπύλη JV: διάγραμμα της πυκνότητας ρεύματος σε συνάρτηση με το δυναμικό της κυψελίδας

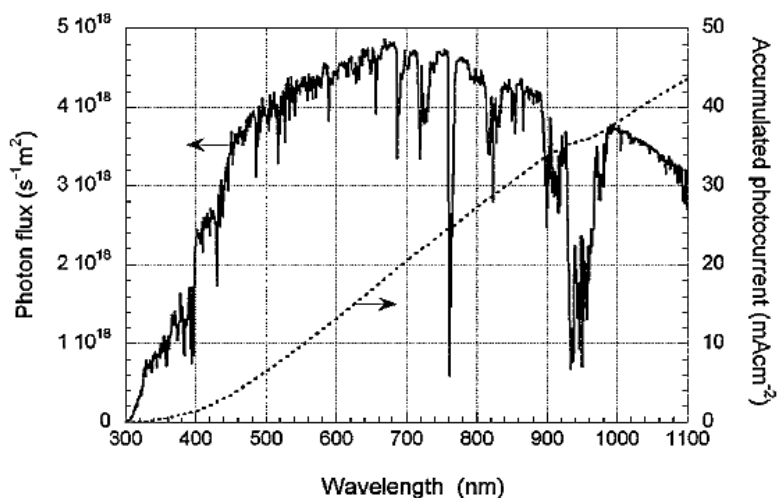
3.3 Χρωστικές

Μετά τη διαπίστωση το 1991 [58] πως η χρήση νανοσωματιδίων ημιαγωγού με μεγάλο εμβαδό επιφάνειας καθιστά βιώσιμες τις DSSC, όλες οι βελτιώσεις της απόδοσης έχουν επιτευχθεί πρωτίστως μέσω βελτίωσης της χρωστικής. [59] Η χρωστική επηρεάζει τα χαρακτηριστικά μετρούμενα μεγέθη της κυψελίδας και συνεπώς τη συνολική απόδοση.

3.3.1 Επιθυμητά χαρακτηριστικά μιας χρωστικής

Υψηλοί συντελεστές μοριακής απορρόφησης της χρωστικής και σε μεγάλο εύρος του ηλιακού φάσματος αυξάνουν την τιμή του J_{sc} και συνεπώς τη συνολική απόδοση.

(Σχήμα 20) Για παράδειγμα, οι χρωστικές N3 και N749 (“black dye” ή “μαύρη χρωστική”, καθώς απορροφά σε όλο το ευρος του ορατού, Σχήμα 21), έχουν κβαντικές αποδόσεις (IPCE) κοντά στο 80% για $\lambda < 650\text{nm}$, αλλά λόγω των χαμηλών συντελεστών μοριακής απορρόφησης της N3 στα 650-900nm, το φωτόρευμα που παράγει είναι μικρότερο σε σύγκριση με της N749, η οποία απορροφά μέχρι τα 900nm. [64]

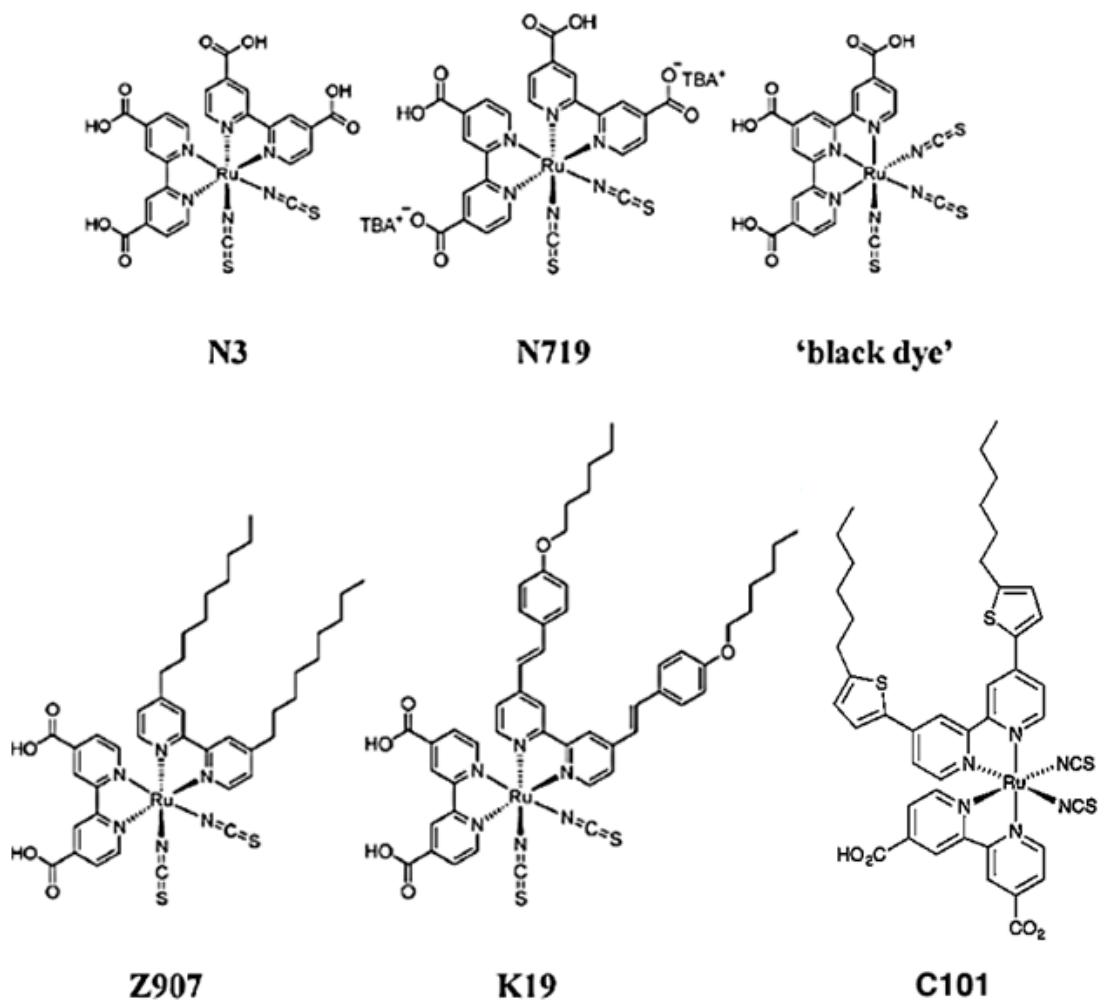


Σχήμα 20: Διαγράμματα της ροής των φωτονίων του φάσματος AM 1.5G στα 1000Wm^{-2} και της τιμής του J_{sc} που αντιστοιχεί στο ρεύμα βραχυκυκλώματος όταν η DSSC μετατρέπει σε ηλεκτρικό ρεύμα όλα τα προσπίπτοντα φωτόνια με μήκος κύματος μικρότερο του λ , σε σχέση με το λ

Το δυναμικό ιοντισμού της χρωστικής επηρεάζει την τιμή του V_{oc} , καθώς η έγχυση ηλεκτρονίων από τη χρωστική στην CB του ημιαγωγού, αυξάνει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του ημιαγωγού και συνεπώς το επίπεδο Fermi ανεβαίνει προς την άκρη της CB. [65] Στις DSSCs με καλές αποδόσεις παρατηρείται πως υπάρχει συμβατότητα μεταξύ του δυναμικού E_{redox} του οξειδοαναγωγικού ζεύγους και του ενεργειακού επιπέδου του HOMO της χρωστικής και μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων της CB του ημιαγωγού και του LUMO της χρωστικής (Σχήμα 17). [66] Η έγχυση ηλεκτρονίων από τη χρωστική στον ημιαγωγό, η αναγέννηση της χρωστικής από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος καθώς και ο ανασυνδυασμός της χρωστικής έχει βρεθεί πειραματικά πως είναι πορείες στις οποίες εφαρμόζεται η θεωρία του Marcus. [67, 68]

Όμως τα ενεργειακά επίπεδα της χρωστικής μπορούν να μεταβληθούν απρόβλεπτα αν μόρια της χρωστικής συσσωματωθούν μεταξύ τους πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Αυτό συνήθως οδηγεί σε επιβράδυνση της έγχυσης ηλεκτρονίων ή σε

αυτοαπόσβεση της διεγερμένης κατάστασης της χρωστικής. [65] Η ελαχιστοποίηση της συσσωμάτωσης της χρωστικής στην επιφάνεια του ημιαγωγού επιτυγχάνεται με τροποποίηση της χρωστικής με κατάλληλες ογκώδεις αλειφατικές ομάδες, όπως οι χρωστικές Z907, K19 και C101 στο Σχήμα 21, και συχνά με ρύθμιση των συνθηκών ευαισθητοποίησης (χρόνος, θερμοκρασία κλπ), δηλαδή εμβάπτισης του ημιαγωγού στο διάλυμα της χρωστικής. [69] Μια εναλλακτική στρατηγική είναι η προσθήκη αλκυλ ή αρυλ ομάδων στην ομάδα πρόσδεσης, όπως η μετατροπή της ομάδας $-PO_3H$ στην $-PO_2H(n\text{-octyl})$. [70]



Σχήμα 21: Δομές χρωστικών βασισμένων στο Ru(II)

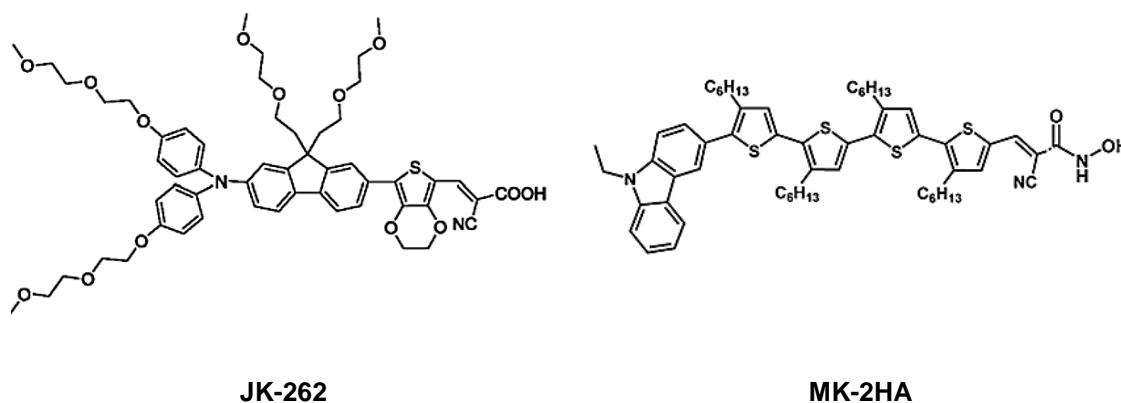
Η χρωστική πρέπει να έχει κατάλληλες ομάδες πρόσδεσης (anchoring groups) για να συνδέεται ομοιοπολικά στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Η έγχυση ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό λαμβάνει χώρα από τα π* τροχιακά της ομάδας πρόσδεσης στα d τροχιακά

του μετάλλου του ημιαγωγού και για να είναι αποτελεσματική πρέπει να υπάρχει σημαντική επικάλυψη των τροχιακών αυτών. [65]

Η χρωστική θα πρέπει να είναι σταθερή στο φως συνεπώς ιδανικά, η έγχυση ηλεκτρονίων και η αναγέννηση της χρωστικής πρέπει να είναι αντιστρεπτές. Μια ηλιακή κυψελίδα θα πρέπει να διατηρεί τη λειτουργία της και να μην έχει υποστεί σημαντική φθορά για τουλάχιστον 20 χρόνια από την κατασκευή της, χρονικό διάστημα που αντιστοιχεί σε 10^8 οξειδοαναγωγικούς κύκλους. [4] Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μεγαλύτερες αποδόσεις μέχρι τώρα ξεπερνούν το 22% και έχουν επιτευχθεί χρησιμοποιώντας χρωστικές βασισμένες στον περοβσκήτη, όμως η αστάθεια των εν λόγω συστημάτων περιορίζει την εφαρμογή τους σε μεγάλη κλίμακα. [71]

Αξίζει να αναφερθεί ότι ο διαλύτης που χρησιμοποιείται στην κυψελίδα μπορεί να επηρεάσει βασικές ιδιότητες της χρωστικής, όπως τα επίπεδα των HOMO και LUMO τροχιακών καθώς και την αντιστρεπτότητα της οξειδωσης της χρωστικής. [72] Επιπλέον, η διαμοριακή αλληλεπίδραση μεταξύ μορίων διαλύτη και των ομάδων πρόσδεσης της χρωστικής μπορεί να εμποδίσει την έγχυση ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό. [65] Η υψηλή ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου Ο διαλυτών όπως η EtOH και το DMSO ενισχύει την εν λόγω αλληλεπίδραση, ενώ το λιγότερο ηλεκτραρνητικό άτομο N του MeCN παρουσιάζει πιο ασθενή αλληλεπίδραση με αποτέλεσμα ο ρυθμός έγχυσης ηλεκτρονίων από τη χρωστική στο TiO_2 να αυξάνεται με τη σειρά $MeCN > EtOH > DMSO$. [73] Μάλιστα, η (αναπόφευκτη) παρουσία ακόμα και ελάχιστης ποσότητας νερού στην κυψελίδα είναι καταστροφική για τη λειτουργία της, επειδή μεταξύ άλλων εξασθενεί το δεσμό χρωστικής-ημιαγωγού, επιταχύνει τη φωτοδιάσπαση της χρωστικής και μειώνει το χρόνο της διεγερμένης κατάστασης και συνεπώς την αποτελεσματικότητα έγχυσης ηλεκτρονίων. [74] Το MeCN χρησιμοποιείται συχνά ως διαλύτης στην ηλεκτροχημεία καθώς έχει χαμηλό ιξώδες, υψηλή διηλεκτρική σταθερά και παρουσιάζει αντίσταση στην οξείδωση. [75] Ωστόσο, οι συνήθεις οργανικοί διαλύτες έχουν υψηλή τάση ατμών και είναι τοξικοί ή/και εκρηκτικοί, συνεπώς η χρήση τους στις ηλιακές κυψελίδες προκαλεί προβλήματα σταθερότητας, ασφάλειας και έχει επιπτώσεις στο περιβάλλον. Έτσι, η επιστημονική κοινότητα στρέφεται στην ανάπτυξη DSSCs με αμιγώς υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη. Εισαγωγή μακρών μη πολικών αλυσίδων στη χρωστική, όπως η 2-(2-μεθοξυ-αιθοξυ)αιθυλ ομάδα της χρωστικής JK-262 (Σχήμα 22),

[76] στοχεύει στη δημιουργία ενός αλειφατικού δικτύου που αποδεικνύεται ότι προστατεύει τη χρωστική. [74]



Σχήμα 22: Χρωστικές σχεδιασμένες για DSSC με υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη

Επίσης, η αντικατάσταση της ομάδας πρόσδεσης κυανοακρυλικού οξέος με ομάδα υδροξαμικού οξέος στη χρωστική MK-2HA προσδίδει ικανότητα ισχυρότερης και σταθερότερης πρόσδεσης της χρωστικής στο TiO₂, με αποτέλεσμα να μην επηρεάζεται τόσο ισχυρά από την παρουσία νερού στην κυψελίδα. [77]

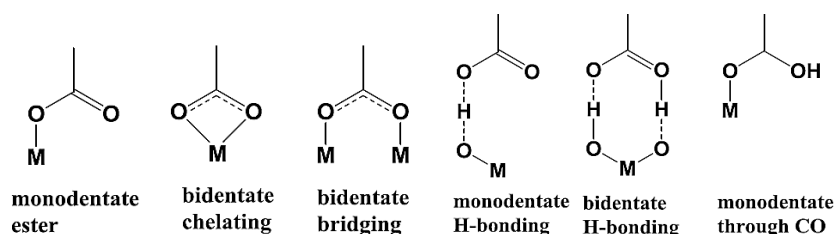
3.3.2 Επιμέρους δομικά χαρακτηριστικά των χρωστικών

Στο Σχήμα 21 παρουσιάζονται δομές ορισμένων χρωστικών βασισμένων στο Ru(II) που χρησιμοποιούνται σε DSSC με μεγάλες αποδόσεις, [78, 79] στις οποίες φαίνονται τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει μια χρωστική (Σχήμα 23)



Σχήμα 23: Δομικά μέρη ενός συμπλόκου που δρα ως χρωστική

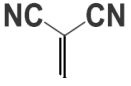
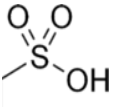
Η ομοιοπολική σύνδεση μεταξύ χρωστικής και ημιαγωγού εξασφαλίζει ισχυρή προσρόφηση, ομογενή κατανομή της χρωστικής και συνολική σταθερότητα της συσκευής. Η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ομάδα πρόσδεσης (anchor group) είναι η ομάδα καρβοξυλικού οξέος (-COOH), ωστόσο έχουν μελετηθεί πολλές άλλες ομάδες (Πίνακας 3.1), πχ φωσφορικού οξέος, κυανοακρυλικού οξέος και σουλφονικού οξέος, με σκοπό να συσχετισθεί το δομικό περιβάλλον της διεπιφάνειας μεταξύ του μονομοριακού στρώματος της χρωστικής και του ημιαγωγού με την απόδοση μετατροπής ενέργειας της DSSC σε κάθε περίπτωση. Οι περισσότερες από τις ομάδες αυτές μπορούν να συνδεθούν στο οξείδιο του μετάλλου με διάφορους τρόπους (Σχήμα 40), εκ των οποίων οι δισχιδείς συνδέσεις προσδίδουν μεγαλύτερη σταθερότητα. [80] Μια χρωστική μπορεί επίσης να έχει περισσότερες από μια ομάδες πρόσδεσης που λειτουργούν συνεργιστικά. [81]



Σχήμα 24: Πιθανοί τρόποι σύνδεσης των ομάδων πρόσδεσης καρβοξυλικού οξέος στο οξείδιο μετάλλου (M = Si, Sn, Ti) που δρα ως ημιαγωγός

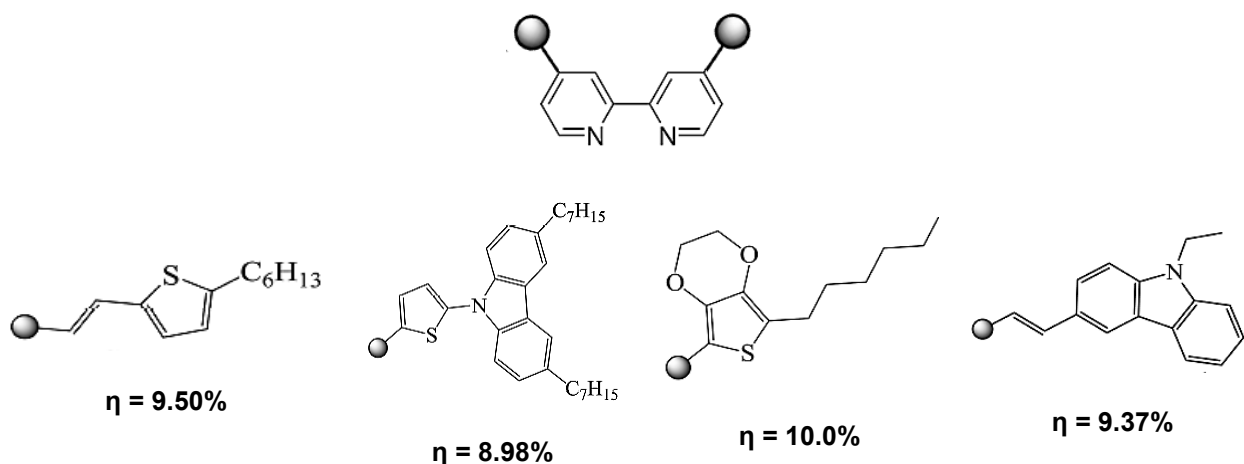
Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά συνηθισμένων ομάδων πρόσδεσης

	Χρησιμοποιείται κυρίως σε σύμπλοκα μετάλλων. Συνδέεται στα όξινα κατά Bronsted σημεία του TiO ₂ (Ti-OH). [82]		Συνδέεται στα όξινα κατά Lewis σημεία του TiO ₂ (Ti ⁿ⁺). [82] Το N-οξείδιο της πυριδίνης εξασφαλίζει επίσης σταθερή πρόσδεση. [83]
	Χρησιμοποιείται κυρίως στις οργανικές χρωστικές τύπου D-π-A. Η ομάδα CN έλκει ηλεκτρονιακή πυκνότητα και		Συνδέεται στο TiO ₂ 80 φορές ισχυρότερα από το COOH και ο δεσμός είναι σταθερός παρουσία νερού

	η COOH εξασφαλίζει ισχυρή πρόσδεση. [83]		και σε pH μεταξύ 0 και 9. [84] Η τετραεδρική του γεωμετρία, όμως, καθιστά τη μεταφορά φορτίου πολύ πιο αργή. [85]
	Ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων, παρουσιάζει καλύτερες αποδόσεις σε συνδυασμό με άλλες ομάδες πρόσδεσης. [83]		Συνδέεται δισχιδώς ή τρισχιδώς στο TiO ₂ . [86]

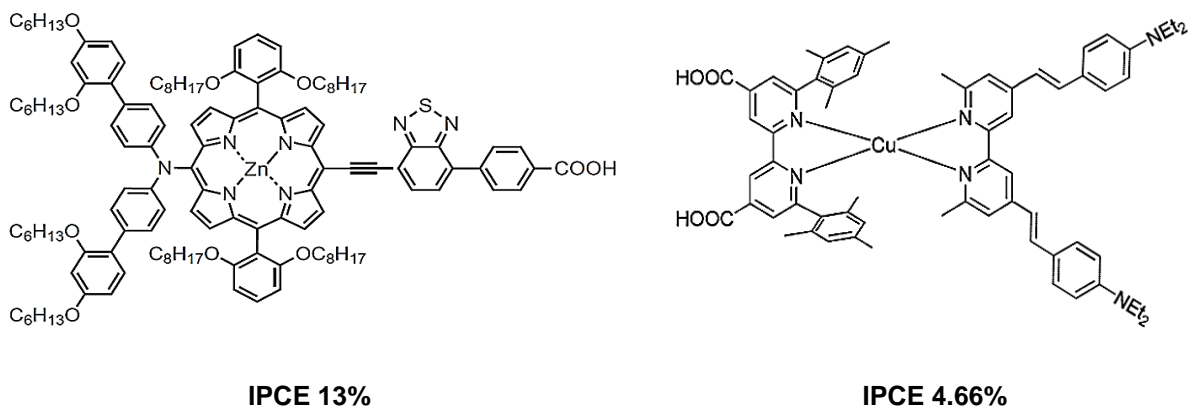
Οι περισσότερες μετατροπές στο σχεδιασμό μιας χρωστικής αφορούν την επιλογή κατάλληλου βοηθητικού υποκαταστάτη (Ancillary Ligand). [87] Επέκταση του π συστήματος του υποκαταστάτη με ένταξη αρωματικών δακτυλίων σε διάφορες θέσεις του υποκαταστάτη αποσκοπεί στην αύξηση του συντελεστή μοριακής απορρόφησης, ε, σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. [88] Με προσθήκη ομάδων που είναι δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων στον βοηθητικό υποκαταστάτη επιτυγχάνεται ρύθμιση των HOMO και LUMO τροχιακών της χρωστικής και συνεπώς του δυναμικού της. [89] Οι ομάδες δότες ηλεκτρονίων επιτρέπουν τον εντοπισμό του θετικού φορτίου στον βοηθητικό υποκαταστάτη, μακριά από την επιφάνεια του ημιαγωγού μειώνοντας το ρυθμό ανασυνδυασμού φορτίου. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η προσθήκη αλειφατικών ομάδων μειώνει τη συσσωμάτωση της χρωστικής στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Ένας επιπλέον σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στο σχεδιασμό του βοηθητικού υποκαταστάτη είναι ο έλεγχος της αλληλεπίδρασης του οξειδοαναγωγικού ζεύγους με τον ημιαγωγό. Οι αλκυλ και αλκόξυ ομάδες εμποδίζουν την προσέγγιση ιόντων στον ημιαγωγό. [90] Επίσης, αν και η προσθήκη ατόμων θείου στον βοηθητικό υποκαταστάτη επιτρέπει τη ρύθμιση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού της χρωστικής και συχνά αυξάνει την απόδοση έγχυσης ηλεκτρονίων, ορισμένες εργασίες έδειξαν πως προκαλούν αύξηση της συγκέντρωσης ιωδιούχων κοντά στον ημιαγωγό με αποτέλεσμα να μειώνεται το V_{oc} . [91] Στο Σχήμα 25 παρουσιάζονται

ορισμένοι βοηθητικοί υποκαταστάτες χρωστικών του Ru(II) που προκύπτουν με προσθήκη λειτουργικών ομάδων στις 4,4' θέσεις της 2,2' διπυριδίνης.



Σχήμα 25: Βοηθητικοί υποκαταστάτες που φέρουν αρωματικές και αλειφατικές ομάδες με υψηλές αποδόσεις σε DSSCs με σύμπλοκα του Ru(II)

Μεταξύ των συμπλόκων μετάλλων, διμινικά σύμπλοκα του Ru(II) και πορφυρίνες του Zn(II) [92] έχουν επιτύχει τις υψηλότερες συνολικές αποδόσεις μετατροπής ισχύος που ξεπερνούν το 10%. Τα τελευταία χρόνια μελετώνται επίσης διμινικά σύμπλοκα του Cu(I), που φαίνεται πως έχουν επίσης μεγάλες προοπτικές εξέλιξης. Στο Σχήμα 26 παρουσιάζονται η πορφυρίνη του Zn [93] που έχει επιτύχει τη μεγαλύτερη απόδοση σε DSSC μέχρι σήμερα και το πιο επιτυχημένο σύμπλοκο του Cu(I). Και στις δύο ενώσεις παρατηρούνται τα χαρακτηριστικά δομικά μέρη που αναφέρθηκαν παραπάνω, δηλαδή ο υποκαταστάτης πρόσδεσης με $-COOH$ ως ομάδα πρόσδεσης και ο βοηθητικός υποκαταστάτης με το εκτεταμένο π σύστημα και τις αλειφατικές ομάδες. [94]



Σχήμα 26: Οι πιο επιτυχημένες χρωστικές των Zn και Cu

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

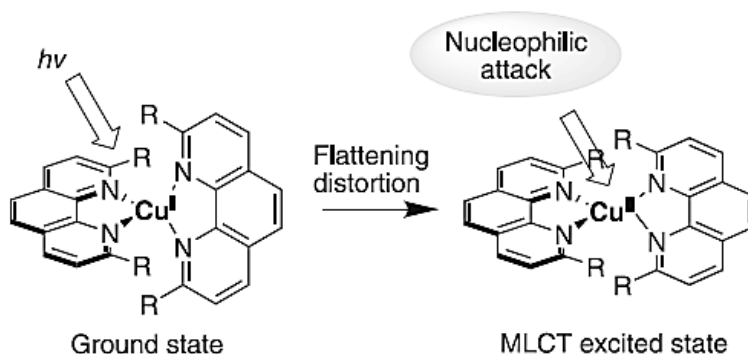
ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ Cu(I) ΩΣ ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΤΕΣ

4.1 Φωτοχημεία των συμπλόκων του Cu(I)

Η προοπτική των συμπλόκων του Cu(I) να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς ως φωτοευαίσθητοποιητές βασίζεται κυρίως στην ηλεκτρονιακή διαμόρφωση της θεμελιώδους τους κατάστασης. Λόγω της d^{10} διαμόρφωσης του Cu(I), τα σύμπλοκά του δεν παρουσιάζουν d-d MC μεταπτώσεις, [95] οι οποίες μπορούν να απενεργοποιήσουν τη διεγερμένη κατάσταση, και αυτό συνεπάγεται ότι μπορούν να επιτευχθούν μεγαλύτερες κβαντικές αποδόσεις της επιθυμητής MLCT διέγερσης καθώς και μεγαλύτερη σταθερότητα στη φωτοδιάσπαση. Για παράδειγμα, η περαιτέρω βελτίωση των διιμινικών συμπλόκων του Ru(II) περιορίζεται εξαιτίας της παρουσίας μιας 3MC διεγερμένης κατάστασης, η οποία περιλαμβάνει την κατάληψη ενός αντιδεσμικού e_g^* τροχιακού και οδηγεί σε εξασθένηση του δεσμού μετάλλου υποκαταστάτη, διευκολύνοντας τη διάσπασή του. [96] Επιπλέον, ο Cu(I) έχει λιγότερη spin-orbit σύζευξη από βαρύτερα μέταλλα φωτοευαίσθητοποιητών, χαρακτηριστικό που θεωρητικά προσδίδει μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής στην 3MLCT κατάσταση. Όλα τα παραπάνω, σε συνδυασμό με τη χαμηλή τοξικότητα, τη χαμηλή τιμή και τη σχετική ευκολία στη σύνθεση των συμπλόκων του Cu(I) αποτελούν τα κυριότερα πλεονεκτήματα της χρήσης τους ως φωτοευαίσθητοποιητές.

Τα διιμινικά σύμπλοκα του Cu(I) που χρησιμοποιούνται συνήθως ως φωτοευαίσθητοποιητές έχουν ελαφρώς παραμορφωμένη τετραεδρική γεωμετρία (D_{2d}). Με την απορρόφηση φωτονίου κατάλληλης ενέργειας πραγματοποιείται μια MLCT μετάπτωση κατά την οποία ένα ηλεκτρόνιο από τα τροχιακά του Cu(I) (d^{10}) διεγείρεται στο π^* τροχιακό που είναι εντοπισμένο στον υποκαταστάτη και το σύμπλοκο αποκτά ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $d^9\pi^*1$. Έτσι, στη διεγερμένη κατάσταση το μεταλλικό κέντρο είναι ο Cu(II) (d^9). Τα εκφυλισμένα e τροχιακά στην d^9 διεγερμένη κατάσταση υφίστανται παραμόρφωση Jahn Teller και το σύμπλοκο παραμορφώνεται επίπεδα, καθώς μειώνεται η γωνία μεταξύ των επιπέδων των υποκαταστατών, με αποτέλεσμα να προσεγγίζει την οκταεδρική (D_2) γεωμετρία. Αυτή η επίπεδη παραμόρφωση στη διεγερμένη κατάσταση καθιστά διαθέσιμη μια πέμπτη θέση ένταξης στο μεταλλικό

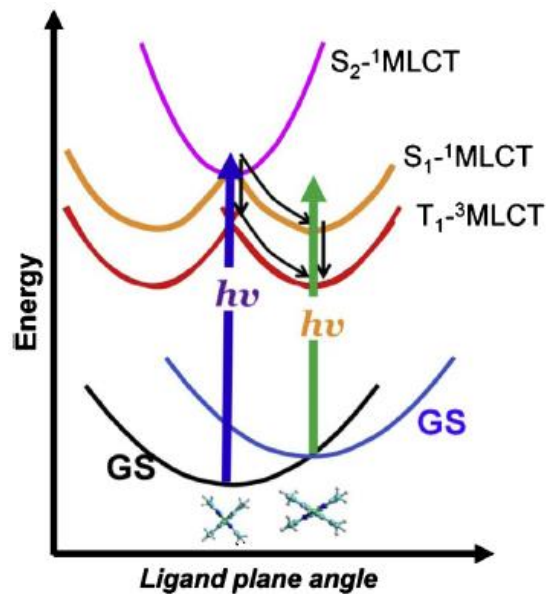
κέντρο Cu(II), στην οποία μπορούν να προσδεθούν πυρηνόφιλα μόρια ή ιόντα, όπως μόρια διαλύτη ή αντισταθμιστικά ιόντα του συμπλόκου (Σχήμα 27). [97]



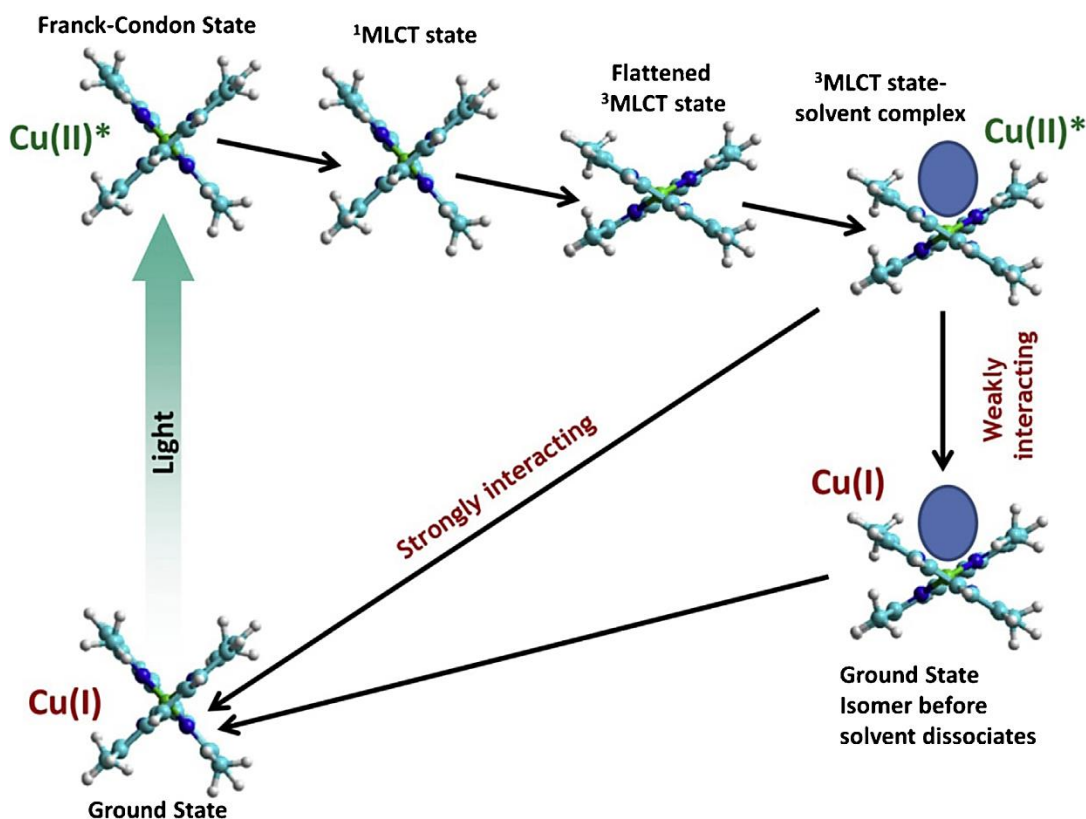
Σχήμα 27: Επίπεδη παραμόρφωση που ακολουθείται από πυρηνόφιλη προσβολή στο μεταλλικό κέντρο Cu(II), κατά την MLCT διέγερση

Τα διμινικά σύμπλοκα του Cu(I) παρουσιάζουν μέγιστη σταθερότητα όταν η γωνία μεταξύ των επιπέδων των δισχιδών υποκαταστατών είναι κοντά στις 90°. Η διέγερση των συμπλόκων αυτών γίνεται κυρίως από τη θεμελιώδη κατάσταση S_0 στη δεύτερη διεγερμένη κατάσταση S_2 , καθώς η μετάπτωση αυτή είναι επιτρεπτή, σε αντίθεση με την $S_0 \rightarrow S_1$, που είναι απαγορευμένη λόγω συμμετρίας. Πολύ γρήγορα (λίγα ps) ακολουθεί δονητική αποδιέγερση στην S_1 κατάσταση και παραμόρφωση Jahn Teller. Η επίπεδη παραμόρφωση μειώνει τη spin-orbit σύζευξη, συνεπώς όσο μικρότερη είναι η παραμόρφωση, τόσο πιο πιθανή και γρήγορη θα είναι η διασυστηματική διασταύρωση στην 3MLCT κατάσταση. Παράλληλα, όσο μικρότερη είναι η παραμόρφωση τόσο μεγαλύτερη είναι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της 3MLCT και της θεμελιώδους κατάστασης, επιμηκύνοντας το χρόνο παραμονής του ηλεκτρονίου στην 3MLCT (Σχήμα 28). [98]

Κατά την πυρηνόφιλη προσβολή του MLCT διεγερμένου συμπλόκου σχηματίζεται ένα exciplex (excited complex). Ο σχηματισμός του exciplex σταθεροποιεί τη διεγερμένη κατάσταση, συνεπώς μειώνει την ενεργειακή διαφορά της με τη θεμελιώδη κατάσταση, και μειώνει το χρόνο ημιζωής της διεγερμένης κατάστασης. Ο μηχανισμός αυτός αποτελεί εμπόδιο στη χρήση συμπλόκων του Cu(I) ως φωτοευαίσθητοποιητές, καθώς εκτός από μικρούς χρόνους ημιζωής συνεπάγεται και μικρές κβαντικές αποδόσεις, λόγω απόσβεσης από το διαλύτη και άλλα μόρια του συστήματος, και μικρή σταθερότητα στο φως, καθώς υπάρχει μεγαλύτερη ταχύτητα φωτοδιάσπασης (Σχήμα 29).



Σχήμα 28: Ενεργειακά διαγράμματα συμπλόκων του Cu(I) σε συνάρτηση με τη γωνία μεταξύ των επιπέδων των δισχιδών υποκαταστατών



Σχήμα 29: Φωτοχημικά μονοπάτια των φαινανθρολινών του Cu(I) κατά την MLCT διέγερση. Στις αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίου συμμετέχει το σύμπλοκο όταν βρίσκεται στην ³MLCT διεγερμένη κατάσταση, καθώς είναι η διεγερμένη κατάσταση με τη μεγαλύτερη διάρκεια ζωής

Οι έρευνες που έχουν γίνει τις τελευταίες δεκαετίες δείχνουν ότι με τροποποίηση των υποκαταστατών των συμπλόκων του Cu(I), όπως η προσθήκη ομάδων κατάλληλης χημικής φύσης, μεγέθους και σε κατάλληλη θέση, είναι δυνατή η δημιουργία συμπλόκων που υφίστανται μειωμένη επίπεδη παραμόρφωση και απόσβεση και συνεπώς έχουν βελτιωμένες ιδιότητες. Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες της διεγερμένης κατάστασης των διιμινικών συμπλόκων του Cu(I) είναι οι ομάδες που βρίσκονται σε α-θέση σε σχέση με τα άτομα N της διιμίνης. Συγκεκριμένα, ογκώδεις υποκαταστάτες σε αυτές τις θέσεις εμποδίζουν στερεοχημικά την επίπεδη παραμόρφωση καθώς και την πρόσδεση κάποιου πυρηνόφιλου στην πέμπτη θέση ένταξης, συνεπώς εμποδίζουν το σχηματισμό του exciplex.

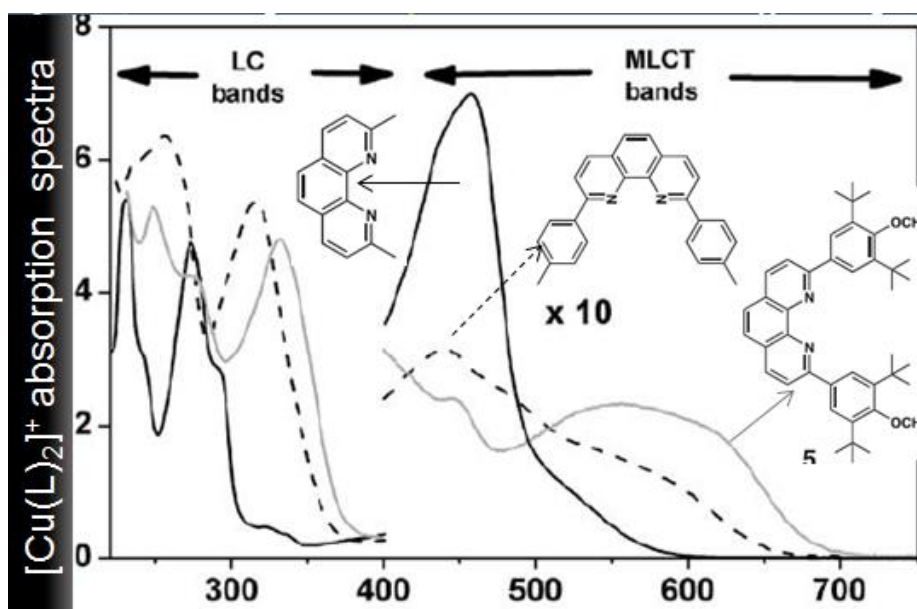
Γενικά, η φύση των υποκαταστατών επηρεάζει τη γεωμετρία τόσο της θεμελιώδους όσο και της διεγερμένης κατάστασης των συμπλόκων του Cu(I), επομένως επηρεάζει τα φάσματα απορρόφησης αλλά και τα φάσματα εκπομπής. Η UV περιοχή των φασμάτων απορρόφησης χαρακτηρίζεται από μεγάλης έντασης ταινίες των υποκαταστατών (ligand centered, LC), που οφείλονται σε ππ* μεταπτώσεις των διιμινών. Οι συντελεστές μοριακής απορρόφησης (ϵ) είναι της τάξης των $50000 - 60000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Γενικά, οι ταινίες απορρόφησης στο ορατό φάσμα είναι πολύ ασθενέστερες από αυτές του υπεριώδους ($\epsilon = 3000 - 15000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) και αποδίδονται σε MLCT ($d_{\text{Cu}} \rightarrow \pi^*_{\text{phen}}$) ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις. Η χαμηλότερη ενέργεια απορρόφησης οφείλεται στην ευκολία οξειδωσης του Cu^{I} καθώς και στο ότι οι διιμίνες διαθέτουν χαμηλής ενέργειας π* τροχιακά.

Συνήθως, στα φάσματα απορρόφησης των φαινανθρολινών του Cu^{I} παρατηρούνται 3 χαρακτηριστικές MLCT ταινίες (Σχήμα 30):

- Band I: $\lambda > 500 \text{ nm}$, έχει τη μορφή ευρύ ώμου και οφείλεται στη διέγερση από τη θεμελιώδη στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση ($S_0 \rightarrow S_1$). Η τετραεδρική γεωμετρία του συμπλόκου του Cu(I) καθιστά αυτή τη μετάπτωση απαγορευμένη λόγω συμμετρίας, όμως η επίπεδη παραμόρφωση που υφίσταται το σύμπλοκο κατά τη διέγερση έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πιθανότητας της $S_0 \rightarrow S_1$ μετάπτωσης. Έτσι, η ένταση της ταινίας αυτής αποτελεί ένδειξη της έκτασης της επίπεδης

παραμόρφωσης. Ένας έντονος ώμος στα ~550 nm δείχνει πως η επίπεδη παραμόρφωση είναι αναλόγως μεγάλη.

- Band II: $\lambda_{\max} = 430-480$ nm, είναι η μεγαλύτερης έντασης κορυφή και οφείλεται στη διέγερση από τη θεμελιώδη στην δεύτερη διεγερμένη κατάσταση ($S_0 \rightarrow S_2$). Η έντασή της είναι μεγάλη σε σύμπλοκα με γεωμετρία που προσεγγίζει πολύ την τετραεδρική. Η ενέργεια της μετάπτωσης εξαρτάται από το μήκος του δεσμού Cu-N: ισχυρότερος δεσμός συνεπάγεται μεγαλύτερο λ .
- Band III: $\lambda = 390-420$ nm, συνήθως η ταινία δεν είναι εμφανής, γιατί είναι μικρής έντασης και καλύπτεται από τη Band II.



Σχήμα 30: Φάσματα απορρόφησης συμπλόκων Cu(I), όπου φαίνονται οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης Band I και Band II. Η ένταση των ταινιών εξαρτάται από το μέγεθος και τη φύση των υποκαταστατών στις 2,9 θέσεις της φαινανθρολίνης

4.2 Μέθοδοι σχεδιασμού υποκαταστατών του Cu(I)

Η μελέτη τόσο της φωτοχημείας όσο και της απόδοσης των συμπλόκων του Cu(I) ως φωτοευαισθητοποιητών έχει οδηγήσει στην εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων ως προς τα δομικά χαρακτηριστικά των υποκαταστατών που μπορούν να βελτιώσουν τις ιδιότητές τους. Τα σύμπλοκα που αναφέρονται στο κείμενο και οι ιδιότητές τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3, ενώ τα αντίστοιχα συστήματα παραγωγής υδρογόνου παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

- Υποκαταστάτες στους α-άνθρακες των ατόμων N των διιμινών

Ογκώδεις αλκυλομάδες σε αυτές τις θέσεις περιορίζουν την επίπεδη παραμόρφωση του διεγερμένου συμπλόκου και ταυτόχρονα εμποδίζουν στερεοχημικά το σχηματισμό του exciplex, προσδίδοντας στα σύμπλοκα μεγαλύτερους χρόνους ημιζωής της MLCT διεγερμένης κατάστασης και μειώνοντας το ρυθμό μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης. Η κατανομή των ατόμων στο χώρο είναι πιο σημαντική από το συνολικό όγκο της ομάδας, για παράδειγμα η αποτελεσματικότητα των ακόλουθων ομάδων στις 2,9 θέσεις της φαινανθρολίνης ομοληπτικών συμπλόκων του Cu(I), μειώνεται με τη σειρά: sec-butyl > neopentyl > n-octyl ~ n-butyl > methyl. [99]

Σε αντίθεση με τις ογκώδεις αλκυλομάδες, οι αρυλομάδες σταθεροποιούν την επίπεδη παραμόρφωση λόγω των π-π αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων των δυο υποκαταστατών. Επίσης, τα σύμπλοκα αυτά παρουσιάζουν μικρότερους συντελεστές μοριακής απορρόφησης σε σχέση με τα αντίστοιχα αλκυλο-υποκαταστημένα. [100] Οι διαφορές στην επίπεδη παραμόρφωση των συμπλόκων με άλκυλ και άρυλ υποκαταστημένες φαινανθρολίνες είναι εμφανής και στο Σχήμα 30, όπου η άρυλ υποκατάσταση ενισχύει τη Band I, ένδειξη ενισχυμένης παραμόρφωσης.

Το ομοληπτικό σύμπλοκο της 4,4',6,6',τετραμέθυλ-2,2'-διπυριδίνης έχει χρόνο ημιζωής της διεγερμένης κατάστασης μόνο 18ns, της 2,9-διμέθυλ-1,10-φαινανθρολίνης έχει 90ns, ενώ της 2,9-διφαίνυλ-1,10-φαινανθρολίνης έχει 250ns σε CH₂Cl₂. [101] Ο μεγάλος όγκος των αρωματικών δακτυλίων εμποδίζει το σχηματισμό exciplex, όμως όταν οι χρόνοι της διεγερμένης κατάστασης συγκριθούν με αντίστοιχου μεγέθους άλκυλ υποκαταστάτες, οι τελευταίοι υπερέχουν: το σύμπλοκο της 2,9-sec-butyl-1,10-φαινανθρολίνης έχει τ=400ns σε CH₂Cl₂. [102]

- Υποκαταστάτες στις 3,8 θέσεις της φαινανθρολίνης

Μεθυλομάδες σε αυτές τις θέσεις περιορίζουν την επίπεδη παραμόρφωση. [99]

- Συμμετρία υποκαταστατών

Συνήθως οι ασύμμετροι υποκαταστάτες επηρεάζουν την απορρόφηση, οδηγώντας σε μικρότερα μήκη κύματος και μικρότερους συντελεστές μοριακής απορρόφησης. [100]

Βασισμένοι στις παραπάνω παρατηρήσεις, το 2013 ο Castellano και οι συνεργάτες του [102] συνέθεσαν μια 2,9 sec-butyl υποκατεστημένη φαινανθρολίνη με μεθυλομάδες στις 3,8 θέσεις, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του ομοληπτικού συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{dsbtmp})_2]^+$ (1). Οι φωτοφυσικές του ιδιότητες αποδείχθηκαν εξαιρετικές και χρησιμοποιήθηκε ως φωτοευαισθητοποιητής σε δυο συστήματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , όπου τα αποτελέσματα ήταν πρωτοφανή για ομοληπτικές διιμίμες του $\text{Cu}(\text{I})$. Η ίδια ομάδα, το 2016 [103] συνέθεσε το αντίστοιχο σύμπλοκο με ισοπροπυλομάδες στις 2,9 θέσεις (2). Η ένωση αυτή έχει παρόμοια φωτοχημεία με την πρώτη, αλλά δεν την ξεπερνά. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αντίστοιχα σύμπλοκα, απουσία των μεθυλομάδων παρουσιάζουν υποδεκαπλάσιες κβαντικές αποδόσεις και χρόνους ημιζωής της διεγερμένης κατάστασης.

ο Ετεροληπτικά σύμπλοκα διφωσφίνης-διιμίνης $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$

Η αντικατάσταση του ενός διιμινικού υποκαταστάτη από διφωσφίνη στα σύμπλοκα του $\text{Cu}(\text{I})$ βελτιώνει σημαντικά τις φωτοφυσικές ιδιότητές τους, αν και οι υποκαταστάτες αυτοί δεν συμμετέχουν στην MLCT μετάπτωση. [104] Οι διφωσφίνες δίνουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο μεταλλικό κέντρο και σταθεροποιούν την τετραεδρική δομή της θεμελιώδους κατάστασης, ενώ παράλληλα προστατεύουν στερεοχημικά το μεταλλικό κέντρο από το σχηματισμό exciplex. Οι παράγοντες που καθορίζουν την επίδραση της φωσφίνης είναι: [105] α. η γωνία P-Cu-P, που όσο μεγαλύτερη είναι τόσο αυξάνεται η ενέργεια της MLCT μετάπτωσης και συνεπώς μειώνεται η ταχύτητα μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης, β. η ηλεκτρονιακή πυκνότητα της φωσφίνης που εξαρτάται τόσο από το συνολικό φορτίο της όσο και από το είδος των ετεροατόμων και την έκταση του π συστήματος της φωσφίνης και γ. η δομική ακαμψία της φωσφίνης περιορίζει φαινόμενα μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης. Αν και τα ετεροληπτικά σύμπλοκα διφωσφίνης-διιμίνης του $\text{Cu}(\text{I})$ έχουν σαφώς μικρότερους μοριακούς συντελεστές απορρόφησης στο ορατό φάσμα από τα σύμπλοκα του $\text{Cu}(\text{I})$ με διιμίμες, έχουν καλύτερες φωτοχημικές ιδιότητες και συνεπώς μεγαλύτερες αποδόσεις.

Το 2013 ο Beller και οι συνεργάτες του συνέθεσαν μια σειρά ετεροληπτικών συμπλόκων του $\text{Cu}(\text{I})$, εκ των οποίων όλα είχαν τον υποκαταστάτη bathocuproine και καθένα είχε μια διαφορετική διφωσφίνη. [106, 107] Συνεχίζοντας τις παραπάνω δοκιμές, το 2016 μελέτησαν την απόδοση παραγωγής H_2 σε συστήματα όπου το σύμπλοκο του $\text{Cu}(\text{I})$

σχηματίζεται *in situ* στο διάλυμα από τους υποκαταστάτες (μια φαινανθρολίνη και μια διφωσφίνη) και το $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$, τα οποία προστίθενται ως στερεά στο διάλυμα που περιέχει το δότη και τον καταλύτη. [108] Υπό αυτές τις συνθήκες, μελετήθηκαν 30 διφωσφίνες και τα σύμπλοκα **3** έως **7** είχαν τις μεγαλύτερες αποδόσεις στην παραγωγή H_2 , με μηχανισμούς οξειδωτικής και αναγωγικής απόσβεσης ταυτόχρονα. [109] Τα σύμπλοκα **8** έως **11** φέρουν την πολική ομάδα SO_3^- στη φαινανθρολίνη, η οποία επιτρέπει την πρόσδεση του φωτοευαισθητοποιητή στην επιφάνεια του TiO_2 , η οποία βελτίωσε την απόδοση του συστήματος συγκριτικά με το ελεύθερο σύμπλοκο, με εξαίρεση το **9**, όπου η πρόσδεση στο TiO_2 μειώνει την παραγωγή H_2 . [110] Αξίζει να σημειωθεί ότι τα σύμπλοκα που φέρουν την ομάδα SO_3^- έχουν σημαντικά μικρότερους χρόνους ημιζωής της διεγερμένης κατάστασης και κβαντικές αποδόσεις από τα αντίστοιχα χωρίς την ομάδα SO_3^- . Αυτό μπορεί να οφείλεται αφενώς σε ηλεκτρονιακούς παράγοντες και αφετέρου στο ότι οι μετρήσεις έγιναν σε MeOH , έναν πολικό διαλύτη που έχει μεγάλη τάση σύμπλεξης και σχηματισμού *exciplex*, και όχι σε THF .

Εκτός από τις φαινανθρολίνες, έχουν μελετηθεί και άλλες διιμίμες σε σύμπλοκα διφωσφίνης-διιμίνης του $\text{Cu}(\text{I})$. Σύμπλοκα διφωσφίνης-διιμίνης του $\text{Cu}(\text{I})$ έχουν χρησιμοποιηθεί ως φωτοκαταλύτες και σε άλλες εφαρμογές. Για παράδειγμα, τα σύμπλοκα **4** και **7** έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην κατάλυση φωτοοξειδοαναγωγικών μετατροπών οργανικών αλογονιδίων, [111] τα **12** και **13** στην φωτοκυκλοποίηση στιλβενίων [112] και τα **13** και **7** στην φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 . [113]

- ο Επέκταση του συστήματος π-σύζευξης των υποκαταστατών

Μια επιτυχημένη μέθοδος αύξησης των σταθερών απορρόφησης και μείωσης της ενέργειας της απορροφούμενης ακτινοβολίας (*red shift*) κατά το σχεδιασμό φωτοευαισθητοποιητών είναι η επέκταση του συστήματος π-σύζευξης των υποκαταστατών. [114] Στα σύμπλοκα του $\text{Cu}(\text{I})$ με 1,10-φαινανθρολίνες η προσθήκη αρωματικών ομάδων έχει ποικίλα αποτελέσματα, ανάλογα με τη θέση της προστιθέμενης ομάδας και με την αλληλεπίδραση αυτής με τον δεύτερο υποκαταστάτη.

Το 2016 η ομάδα του Luo [115] μελέτησε την επίδραση της επέκτασης του π-συστήματος της φαινανθρολίνης σε ετεροληπτικά σύμπλοκα διφωσφίνης-διιμίνης του

τύπου $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$ (**15** και **16**). Τα σύμπλοκα χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοευαίσθητοποιητές για παραγωγή H_2 , αλλά είχαν μικρότερη απόδοση από το σύμπλοκο **6**. Η μετατροπή του απλού δεσμού στις θέσεις 6,7 της φαινανθρολίνης σε διπλό (**16**) υποτετραπλασίασε την απόδοση. Αξίζει να σημειωθεί ότι αντίστοιχα σύμπλοκα χωρίς τις φαινυλομάδες στις 5,8 θέσεις της φαινανθρολίνης δεν παρήγαγαν καθόλου H_2 λόγω της αδυναμίας μεταφοράς των ηλεκτρονίων στον καταλύτη.

Η επέκταση του π-συστήματος από την πλευρά των θέσεων 5,6 της φαινανθρολίνης αυξάνει την απορρόφηση [116], όμως μειώνει την απόδοση. Το 2011 η ομάδα του Odobel [117] συνέθεσε μια σειρά ετεροληπτικών διμινικών συμπλόκων με βάση την 1,10-φαινανθρολίνη. Με βάση τη στρατηγική HETPHEN, ο ένας υποκαταστάτης έχει μεσιτυλ ομάδες στις 2,9 θέσεις, οι οποίες εμποδίζουν την επίπεδη παραμόρφωση και αλληλεπιδρούν με το π-σύστημα του άλλου υποκαταστάτη, προσδίδοντας σταθερότητα, και ο άλλος υποκαταστάτης έχει αλκυλ ομάδες στις 2,9 θέσεις. Η dpprz ομάδα του συμπλόκου **17** προκαλεί ταχύτατη απόσβεση της εκπομπής και μειώνει πολύ το χρόνο της διεγερμένης κατάστασης, σε σύγκριση με το **18**. Σε παρόμοια συμπεράσματα οδηγήθηκε πρόσφατα η ομάδα του Karnahl [118], που επίσης μελέτησε την επίδραση της επέκτασης του π-συστήματος από την πλευρά των θέσεων 5,6 της φαινανθρολίνης στην απόδοση των φωτοευαίσθητοποιητών στην παραγωγή H_2 . (**12**, **19**, **20**) Η επέκταση του π-συστήματος μειώνει πολύ τη δραστικότητα του συμπλόκου και μια πιθανή εξήγηση είναι η πολύ ασθενής εκπομπή των συμπλόκων **19** και **20** και κυρίως οι μικροί χρόνοι ημιζωής, που δεν επιτρέπουν αρκετές συγκρούσεις μεταξύ καταλύτη και διεγερμένου συμπλόκου.

- Ένταξη ομάδων που είναι δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων στους υποκαταστάτες

Η προσθήκη ομάδων που είναι δότες ηλεκτρονίων στους διμινικούς υποκαταστάτες συμπλόκων του $\text{Cu}(\text{I})$ μπορεί να αυξήσει σημαντικά την απορρόφηση των συμπλόκων στο ορατό φάσμα. Για παράδειγμα, συγκρίνοντας τους μοριακούς συντελεστές απορρόφησης των συμπλόκων **21** και **22** παρατηρούμε ότι η απορρόφηση αυξάνεται κατά περίπου μια τάξη μεγέθους όταν η οξαδιαζόλη, που είναι δέκτης ηλεκτρονίων, στις 4,4' θέσεις της διπυριδίνης αντικαθίσταται από τη διφαινυλανιλίνη, που είναι δότης ηλεκτρονίων. [119] Τα σύμπλοκα **23-26** παρουσιάζουν επίσης ιδιαίτερα μεγάλους

συντελεστές απορρόφησης, καθώς η ταινία απορρόφησης στο ορατό είναι αποτέλεσμα MLCT και ILCT μεταπτώσεων της στυρυλ διπυριδίνης. Η ομάδα αυτή είναι δότης ηλεκτρονίων και σταθεροποιεί το LUMO τροχιακό που εντοπίζεται στη διπυριδίνη και έτσι προκαλεί red-shift της ταινίας απορρόφησης. Το σύμπλοκο **27** έχει μικρότερη απορρόφηση, λόγω της η-οκτυλόξυ ομάδας, που δεν είναι τόσο ισχυρός δότης ηλεκτρονίων όσο οι ομάδες των **23-26** στις αντίστοιχες θέσεις. [120] Η διφαινυλανιλίνη έχει χρησιμοποιηθεί ως υποκαταστάτης δότης ηλεκτρονίων στις 4,7 θέσεις της φαινανθρολίνης και τόσο το ομοληπτικό, **28**, όσο και το ετεροληπτικό σύμπλοκο με διφωσφίνη, **29**, είχαν μεγάλους μοριακούς συντελεστές απορρόφησης στο ορατό, που αποδίδονται σε ILCT μεταπτώσεις της φαινανθρολίνης. [121, 122] Παρόμοια αύξηση της απορρόφησης προκαλεί και η διμεθυλανιλίνη στις αντίστοιχες θέσεις της φαινανθρολίνης στο σύμπλοκο **29**. Το σύμπλοκο **25** είχε την καλύτερη απόδοση που έχει παρατηρηθεί σε σύμπλοκο του Cu(I) ως φωτοευαίσθητοποιητής στην παραγωγή H₂. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ταινία απορρόφησης των συμπλόκων **29** και **30** στο ορατό αποδίδεται αποκλειστικά στην ILCT μετάπτωση από τις αμινομάδες (HOMO) στο ετεροκυκλικό σύστημα της φαινανθρολίνης (LUMO) και συνεπώς δεν αλλάζει η οξειδωτική κατάσταση του Cu(I) κατά τη μετάπτωση. [122]

Με στόχο την αύξηση του συντελεστή απορρόφησης και του μήκους κύματος (red shift) της MLCT μετάπτωσης, οι Gordon και Crowley το 2016 πρόσθεσαν ομάδες αιθίνυλ φερροκενίου σε διπυριδίνη. [123] Το φερροκένιο είναι δότης ηλεκτρονίων και παράλληλα αυξάνει την π σύζευξη, όταν συνδέεται με αρωματικά συστήματα, συνεπώς σταθεροποιεί τη διεγερμένη κατάσταση και μειώνει την ενέργεια της MLCT. Τα αντίστοιχα σύμπλοκα του Cu(I) είχαν αυξημένη την ένταση της MLCT κατά 50% και η ενέργεια της μετάπτωσης ήταν μικρότερη κατά 0.2eV. Ωστόσο, τα σύμπλοκα δεν παρουσιάζουν εκπομπή, καθώς υφίστανται απόσβεση από το φερροκένιο.

- Επίδραση της ακαμψίας των υποκαταστατών

Όταν ο υποκαταστάτης έχει μεγάλο βαθμό ελευθερίας, τότε η ενέργεια του φωτονίου που απορρόφησε το σύμπλοκο μπορεί να μετατραπεί σε δονητική ενέργεια και συνεπώς μειώνεται η απόδοση του συστήματος.

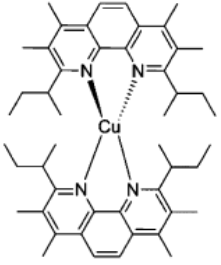
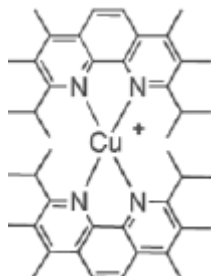
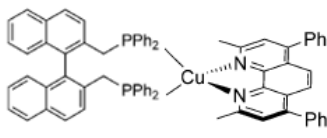
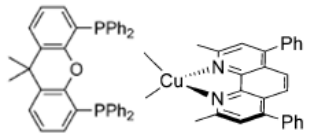
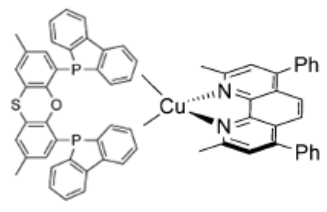
- ο Χηλικοί υποκαταστάτες P^ΛN

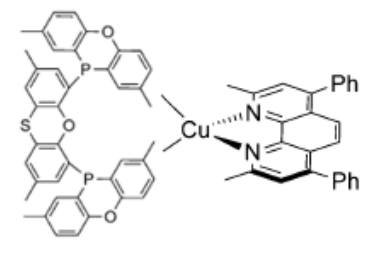
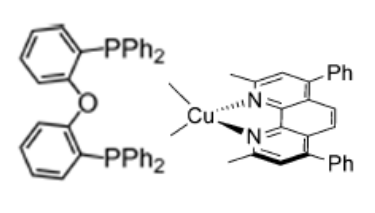
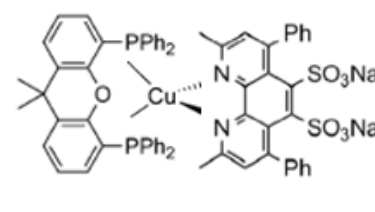
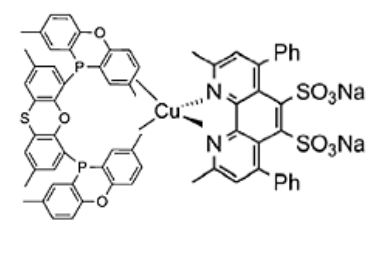
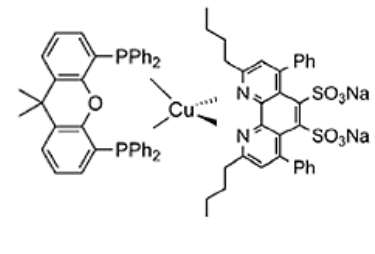
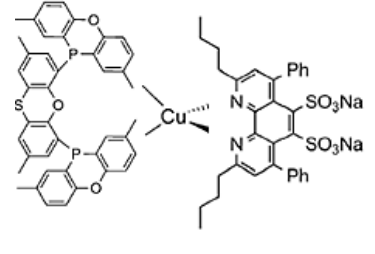
Ο συνδυασμός των ιδιοτήτων των N-ετεροκυκλικών υποκαταστατών με αυτές των φωσφινών σε έναν P^ΛN χηλικό υποκαταστάτη είναι μια αποτελεσματική μέθοδος σύνθεσης σταθερών συμπλόκων του Cu(I), που παρουσιάζουν φωταύγεια. Πολυπυρηνικά σύμπλοκα του Cu(I) με υποκαταστάτες της μορφής P^ΛN, N^ΛP^ΛN και P^ΛN^ΛP συχνά παρουσιάζουν καλές φωτοφυσικές ιδιότητες. [124] Το σύμπλοκο **31** απορροφά στο ορατό και έχει ισχυρή εκπομπή σε θερμοκρασία δωματίου. [125] Η ισχυρή απορρόφηση των συμπλόκων **32**, **33**, **34** και **35** στο ορατό οφείλεται σε μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη I και το κεντρικό μέταλλο (MLCT) στο N-ετεροαρωματικό σύστημα, ενώ στο σύμπλοκο **36** οφείλεται σε μεταφορά φορτίου από το σ δεσμό Cu-P στα π* τροχιακά της πυριδίνης. Αν και τα σύμπλοκα αυτά έχουν ασθενή φωταύγεια σε θερμοκρασία δωματίου, εκπέμπουν στους 77 K, γεγονός που υποδηλώνει ότι η ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης χάνεται θερμικά με δονητική αποδιέγερση. Έτσι, η περιορισμένη δυνατότητα στρέψης της φαινυλ-αζώνυλ ομάδας του **33** σε σχέση με τη φαινυλ-πυριδύλ ομάδα του **32** ενδέχεται να είναι η αιτία της εξαιρετικά μεγάλης κβαντικής απόδοσης του πρώτου. [126]

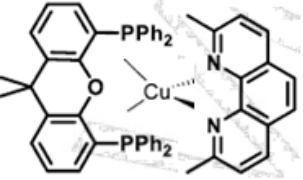
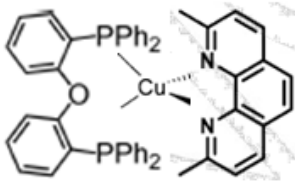
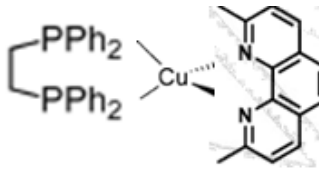
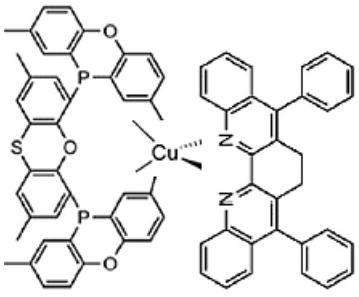
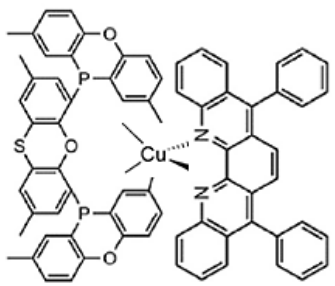
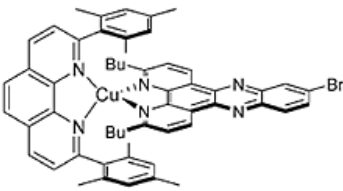
- ο Ετεροληπτικά σύμπλοκα με διισονιτρίλια και διιμίνες

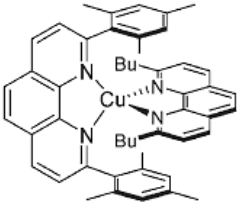
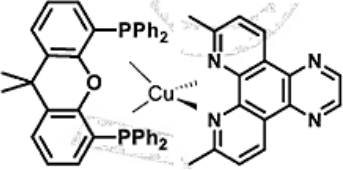
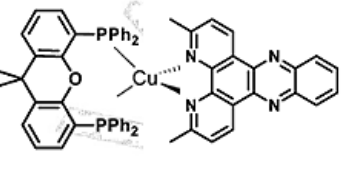
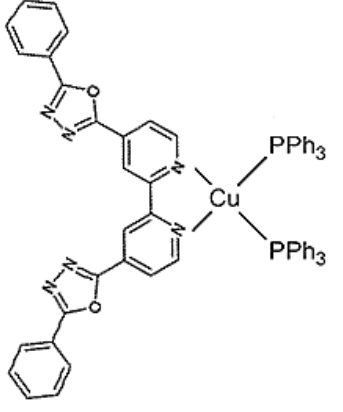
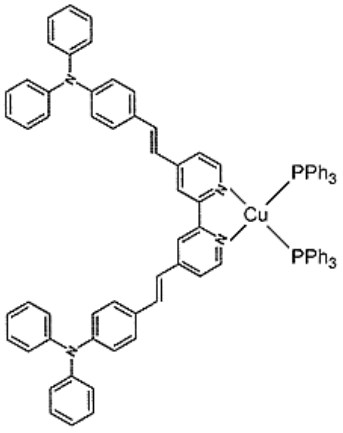
Το 2012 η ομάδα του Mann [127] σχεδίασε και μελέτησε ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) με διισονιτρίλια και διιμίνες (**27**, **28**) με εξαιρετικά μεγάλους χρόνους ημιζωής της διεγερμένης κατάστασης. Το εντυπωσιακό αποτέλεσμα ώθησε τον Reiser και τους συνεργάτες του στην προσπάθεια ανάπτυξης τέτοιων συμπλόκων του Cu(I) με βελτιωμένα φωτοφυσικά χαρακτηριστικά. Το σύμπλοκο **29** δρα ως φωτοκαταλύτης σε αντιδράσεις μεταφοράς ατόμου μέσω ριζών (atom transfer radical addition, ATRA) και η απόδοσή του ξεπερνά τόσο αντίστοιχα ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) με διιμίνες όσο και σύμπλοκα διφωσφίνης-διιμίνης. [128] Η γωνία του δεσμού C-Cu-C των συμπλόκων με υποκαταστάτες διισονιτρίλια είναι μεγαλύτερη από την N-Cu-N των φαινανθρολινών και συνεπώς το σύμπλοκο υφίσταται μικρότερη επίπεδη παραμόρφωση και έχει μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής. Έχει μελετηθεί ο φωσφορισμός συμπλόκων και άλλων μετάλλων με διισονιτρίλια [129, 130] και φαίνεται πως οι υποκαταστάτες αυτοί γενικά βελτιώνουν σημαντικά τις φωτοχημικές ιδιότητες των συμπλόκων.

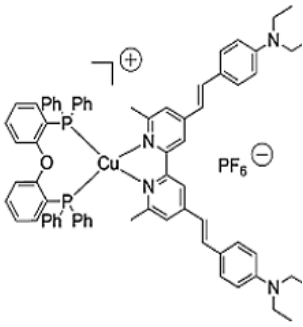
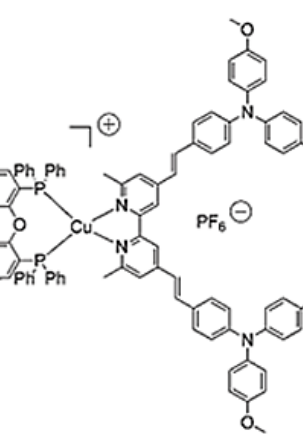
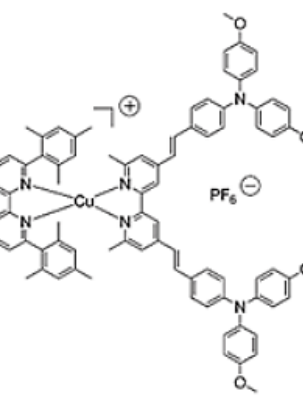
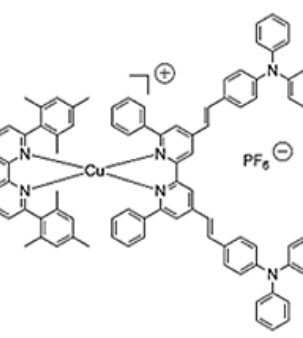
Πίνακας 3: Φωτοφυσικές ιδιότητες συμπλόκων του Cu(I)

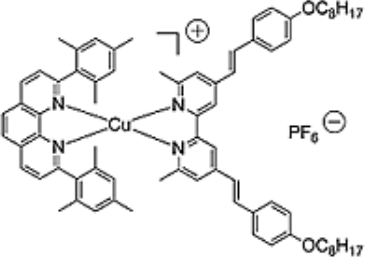
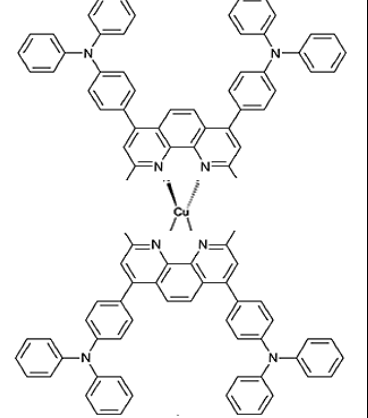
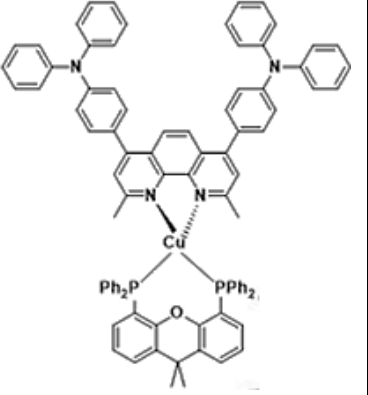
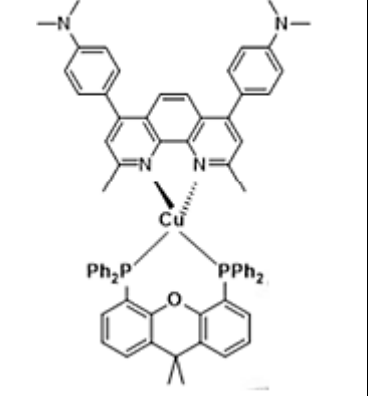
Σύμπλοκο	Απορρόφηση		Εκπομπή				Δ/της	Αναφ
	λ_{\max} , nm	ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$	λ_{\max} , nm	Φ_{abs} %	τ_0 , μs			
1 	445	5060	631	6.3	2.8	DCM	[102]	
2 	445	-	630	4.7	2.3	DCM	[103]	
3 							[106]	
4 	389	5702	569	8	6.4	THF	[106]	
5 							[106]	

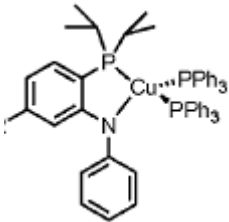
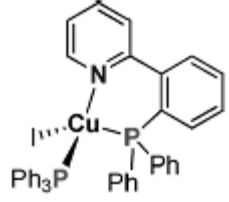
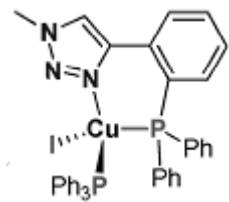
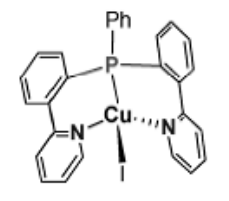
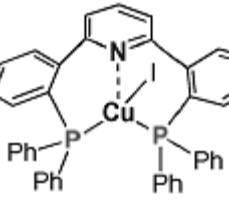
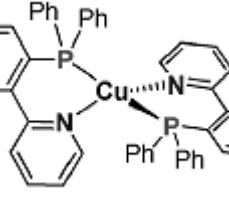
6		386	5433	545	5	16.3	THF	[106]
7								[108]
8		390		585	6	1.9	MeOH	[110]
9		389		572	1	0.5	MeOH	[110]
10		385		572	6	4.3	MeOH	[110]
11		380		575	0.5	7.7	MeOH	[110]

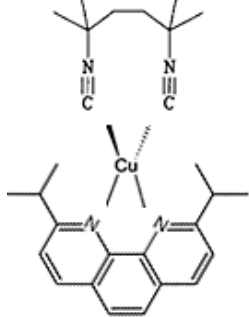
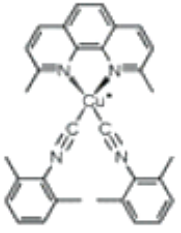
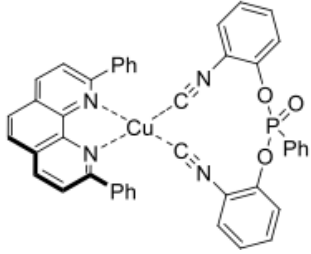
12		378	3100	564	-	0.064	MeCN	[118]
13		383	-	570	15	14.3	DCM	[104]
14		400	-	630	1	1.33	DCM	[104]
15		378	30635	422	18	1.26	MeCN	[115]
16		333	26988	427	7	-	MeCN	[110]
17		630	6300	800	-	0.005	DCM	[117]

18		570	4250	730	-	0.064	DCM	[117]
19		379	3100	577	-	0.028	MeCN	[118]
20		364	13500	nd	-	0.014	MeCN	[118]
21		415	7900	460		< 0.001	DCM	[119]
22		446	65700	620		< 0.001	DCM	[119]

23		439 68000		DCM	[17]
24		445 49000		DCM	[17]
25		438 51000		DCM	[17]
26		418 48000		DCM	[17]

27		484 11000		DCM	[17]
28		486 ~ 22000		DCM	[121]
29		397 34700	10 88	THF: H ₂ O 8:2	[122]
30		403 29400	6.2 120	THF: H ₂ O 8:2	[122]

31		444	2000	552	16	150	C ₆ H ₆	[125]
32		273	25502	594	38	29	2-Me-THF 77 K	[126]
33		275	21713	500	97	177	2-Me-THF 77 K	[126]
34		334	5816	590	1	67	2-Me-THF 77 K	[126]
35		285	21084	567	1	148	2-Me-THF 77 K	[126]
36		272	31297	571	1	63.6	2-Me-THF 77 K	[126]

37		375	530	22.6	1159	solid state	[127]	
38			520	22.8	383	solid state	[127]	
39		450	500	560	3	17	DCM*	[128]

4.3 Συγκεντρωτικός πίνακας συστημάτων φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ με σύμπλοκα του Cu(I)

Πίνακας 4: Συστήματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου με σύμπλοκα του Cu(I)

PS	Donor	Electron relay	WRC	Δ/της	TON	Αναφ.
1	DMT	-	[Co(dmgH) ₂ (py)]Cl	1:1 MeCN:H ₂ O	35 (/Co)	[131]
1	TEOA		[Co(dmgH) ₂ (py) ₂]PF ₆	DMF	34	[43]

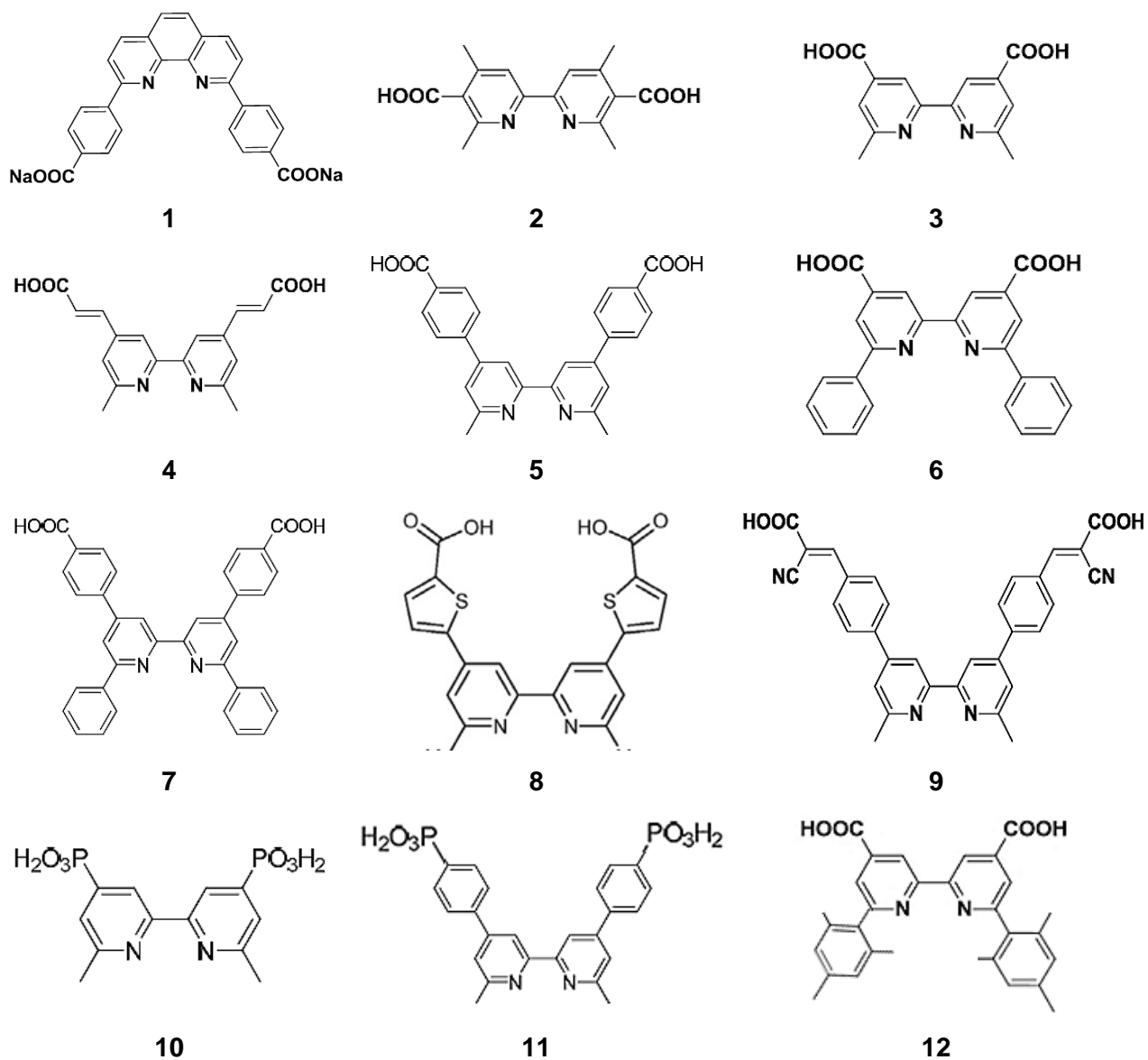
12	TEA	-	[Fe ₃ (CO) ₁₂]	THF:TEA:H ₂ O 4:3:1	305	[118]
19	TEA	-	[Fe ₃ (CO) ₁₂]	THF:TEA:H ₂ O 4:3:1	25	[118]
20	TEA	-	[Fe ₃ (CO) ₁₂]	THF:TEA:H ₂ O 4:3:1	29	[118]
15	TEA	-	[Fe ₃ (CO) ₁₂]	THF:TEA:H ₂ O 4:3:1	441	[115]
16	TEA	-	[Fe ₃ (CO) ₁₂]	THF:TEA:H ₂ O 4:3:1	118	[115]
3	TEA	-	[Fe ₃ (CO) ₁₂]	THF:TEA:H ₂ O 4:1:1	646	[106]
4	TEA	-	[Fe ₃ (CO) ₁₂]	THF:TEA:H ₂ O 4:1:1	781	[106]
5	TEA	-	[Fe ₃ (CO) ₁₂]	THF:TEA:H ₂ O 4:1:1	797	[106]
6	TEA	-	[Fe ₃ (CO) ₁₂]	THF:TEA:H ₂ O 4:1:1	804	[106]
7	TEA	-	[Fe ₃ (CO) ₁₂]	THF:TEA:H ₂ O 4:3:1	1090	[108]
8	TEA	-	[Fe ₃ (CO) ₁₂]	THF:TEA:H ₂ O 4:3:1	PS: 1025 PS- TiO ₂ : 1154	[110]
9	TEA	-	[Fe ₃ (CO) ₁₂]	THF:TEA:H ₂ O 4:3:1	PS: 1197 PS-	[110]

					TiO ₂ : 2359	
10	TEA	-	[Fe ₃ (CO) ₁₂]	THF:TEA:H ₂ O 4:3:1	PS: 1181 PS- TiO ₂ : 598	[110]
11	TEA	-	[Fe ₃ (CO) ₁₂]	THF:TEA:H ₂ O 4:3:1	PS: 1530 PS- TiO ₂ : 2049	[110]
4	TEA	-	[Co(dmg)(dmgH)pnBr ₂]	MeCN:H ₂ O 1:1	1184	[132]
4	TEA	-	K ₂ PtCl ₄	THF:H ₂ O:TEA 8:2:2	2000	[122]
29	TEA	-	K ₂ PtCl ₄	THF:H ₂ O:TEA 8:2:2	19000	[122]
30	TEA	-	K ₂ PtCl ₄	THF:H ₂ O:TEA 8:2:2	3200	[122]

4.4 Σύμπλοκα του Cu(I) ως χρωστικές σε φωτοευαίσθητοποιούμενες ηλιακές κυψελίδες

Το πρώτο σύμπλοκο του Cu(I) με διμινικούς υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική σε DSSC με ημιαγωγό TiO₂ και ZnO συντέθηκε από την ομάδα του Sauvage το 1994 και ήταν το ομοληπτικό σύμπλοκο της 2,9-δифαινυλ-1,10-φαινανθρολίνης, όπου οι para θέσεις των φαινυλίων είχαν τροποποιηθεί με ομάδες πρόσδεσης καρβοξυλικού νατρίου. [133] (**1**, Σχήμα 31) Οι αποδόσεις των κυψελίδων ήταν χαμηλές και τα αποτελέσματα έδειξαν πως οι καρβοξυλομάδες σε αυτές τις θέσεις δεν ευνοούν την έγχυση ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό. Το 2002 ο Sakaki και οι συνεργάτες του συνέθεσαν το ομοληπτικό σύμπλοκο **2**, όπου οι καρβοξυλομάδες είναι συνδεδεμένες απευθείας πάνω στη διπυριδίνη και είναι πρωτονιωμένες. Η απόδοση μετατροπής ενέργειας ήταν 2.5%, που έδειξε πως οι διπυριδίνες του Cu(I) έχουν μεγάλες προοπτικές ως χρωστικές. Το 2008 ο Constable και οι συνεργάτες του μελέτησαν και άλλα ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) με υποκατεστημένες διπυριδίνες και αργότερα ακολούθησαν πολλές ακόμα εργασίες, στις οποίες εξετάστηκε η επίδραση των υποκαταστατών σε διάφορες θέσεις της διπυριδίνης στην απόδοση της DSSC (Σχήμα 31). Τα σύμπλοκα του Cu(I) με διπυριδίνες συνήθως δεν παρουσιάζουν εκπομπή λόγω της ευελιξίας της διπυριδίνης, η οποία επιτρέπει τη δονητική αποδιέγερση του συμπλόκου. Ωστόσο, η έγχυση ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό είναι μια πολύ γρήγορη (ps) διαδικασία και συνεπώς ο χρόνος της διεγερμένης κατάστασης της χρωστικής είναι αρκετά μεγάλος. [94]

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της απόδοσης των DCCSs των ομοληπτικών συμπλόκων του Cu(I) με τους υποκαταστάτες του Σχήματος 31. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο σύμπλοκο **[Cu(5)₂]⁺** η αντικατάσταση της ομάδας –COOH με –COONa ή –COONBu₄ δεν επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της χρωστικής. [134] Αν και γενικά τα ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) έχουν κατάλληλες φωτοχημικές ιδιότητες, δεν έχουν τη δομή δότη-χρωμοφόρου-αποδέκτη που παρατηρείται στις πιο επιτυχημένες χρωστικές των Ru(II) και Zn, λόγω της συμμετρίας της σφαίρας σύνταξης.



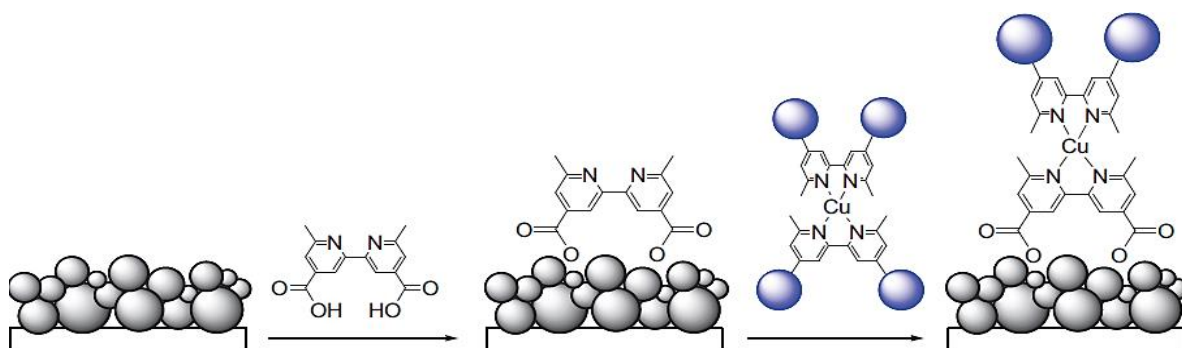
Σχήμα 31: Υποκαταστάτες πρόσδεσης συμπλόκων του Cu(I)

Πίνακας 5: Στοιχεία των DSSCs με ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) ως χρωστικές

Σύμπλοκο	λ nm	ϵ $M^{-1}cm^{-1}$	J_{sc} $mAcm^{-2}$	V_{oc} V	FF	η %	Αναφ.
[Cu(1) ₂] ⁺	440	3000	0.6	0.60	0.6	0.1	[133]
[Cu(2) ₂] ⁺	450	6400	3.9	0.63	-	2.5	[135]
[Cu(3) ₂] ⁺	483	9900	5.25	0.566	0.64	1.9	[136]
[Cu(4) ₂] ⁺	515	6700	5.9	0.556	0.7	2.3	[136]
[Cu(5) ₂] ⁺	475	15800	7.3	0.59	0.69	3.0	[134]

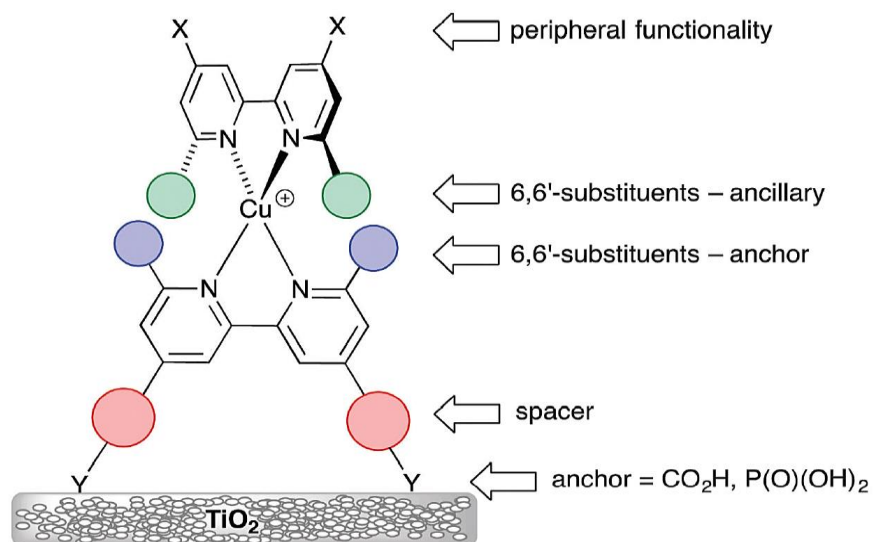
$[\text{Cu}(6)_2]^+$	608	1170	0.69	0.484	0.63	0.21	[137]
$[\text{Cu}(8)_2]^+$	506	9030	3.01	0.56	0.63	1.06	[138]
$[\text{Cu}(9)_2]^+$	496	8000	4.69	0.57	0.79	2.2	[139]

Τα σύμπλοκα του Cu(I) είναι ευκίνητα, συνεπώς τα ετεροληπτικά σύμπλοκα είναι δύσκολο να ληφθούν σε καθαρή μορφή, αφού δημιουργούν μίγματα. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με την εξής στρατηγική: το FTO με το υμένιο του ημιαγωγού εμβαπτίζεται σε διάλυμα του υποκαταστάτη πρόσδεσης (συνήθως για μια μέρα) και στη συνέχεια αφήνεται να ξηραθεί (Σχήμα 32). Μετά το ευαισθητοποιημένο ηλεκτρόδιο εμβαπτίζεται σε διάλυμα ομοληπτικού συμπλόκου του Cu(I) με το βοηθητικό υποκαταστάτη και με εναλλαγή υποκαταστατών σχηματίζεται το ετεροληπτικό σύμπλοκο στην επιφάνεια του ημιαγωγού. [140]



Σχήμα 32: Αναπαράσταση της τεχνικής σύνθεσης ετεροληπτικών συμπλόκων του Cu(I) στην επιφάνεια του ημιαγωγού

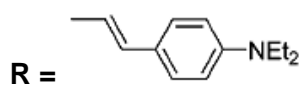
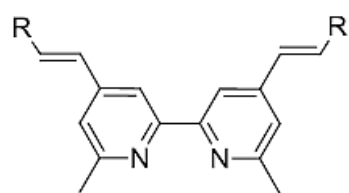
Στο Σχήμα 33 απεικονίζεται η χαρακτηριστική δομή ετεροληπτικών συμπλόκων του Cu(I) με υποκατεστημένες διπυριδίνες. Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται οι αποδόσεις ορισμένων DSSCs με σύμπλοκα του Cu(I). Το σύμπλοκο $[\text{Cu}(12)(13)]^+$ είναι η πιο επιτυχημένη μέχρι σήμερα χρωστική του Cu(I). Το π σύστημα του βοηθητικού υποκαταστάτη **13** επεκτείνεται μέσω της στυρυλ ομάδας και του αρωματικού δακτυλίου, η διαιθυλαμίνη δρα ως δότης ηλεκτρονίων και οι αιθυλομάδες εμποδίζουν τη συσσωμάτωση της χρωστικής.



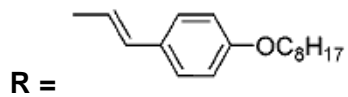
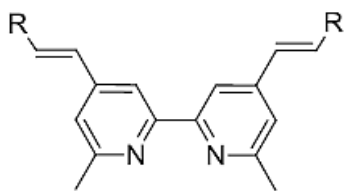
Σχήμα 33: Δομικές μετατροπές χρωστικών του τύπου $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]^+$

Γενικά, τα σύμπλοκα του $\text{Cu}(\text{I})$ με φωσφορικές ομάδες πρόσδεσης παρουσιάζουν μεγαλύτερες αποδόσεις από τα αντίστοιχα σύμπλοκα με καρβοξυλομάδες. [141]

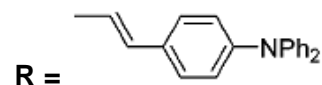
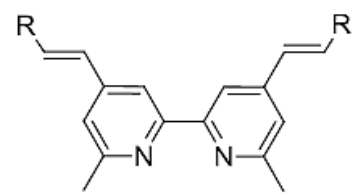
Προκειμένου να εξασφαλιστεί η σταθερότητα των συμπλόκων του $\text{Cu}(\text{I})$ και να μειώνεται η έκταση της επίπεδης παραμόρφωσης στη διεγερμένη κατάσταση, οι 2,2' διπυριδίνες πρέπει να φέρουν υποκαταστάτες στις 6,6' θέσεις. Ακόμη και αν η διπυριδίνη είναι ασύμμετρη και φέρει έναν μόνο υποκαταστάτη στην 6 θέση, η απόδοση της χρωστικής μειώνεται σημαντικά. [142] Από τη σύγκριση των χρωστικών $[\text{Cu}(\mathbf{10})(\mathbf{21})]^+$ και $[\text{Cu}(\mathbf{10})(\mathbf{21})]^+$ παρατηρούμε ότι η προσθήκη της ογκώδους τριφαινυλαμίνης βελτιώνει την απόδοση της χρωστικής. [143] Το ίδιο παρατηρούμε και για τις χρωστικές $[\text{Cu}(\mathbf{11})(\mathbf{16})]^+$ και $[\text{Cu}(\mathbf{11})(\mathbf{17})]^+$. Οι αρυλομάδες σε αυτές τις θέσεις έχουν το πλεονέκτημα ότι αυξάνουν το εύρος απορρόφησης της χρωστικής, γιατί το π σύστημα των αρωματικών δακτυλίων αλληλεπιδρά με το π σύστημα της άλλης διπυριδίνης με αποτέλεσμα την επίπεδη παραμόρφωση του συμπλόκου στη θεμελιώδη κατάσταση. Έτσι, κατά τη διέγερση της χρωστικής δεν επέρχεται μεγάλη δομική αλλαγή και συνεπώς ο χρόνος της διεγερμένης κατάστασης αυξάνεται. [144] Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι οι ογκώδεις υποκαταστάτες είναι προτιμότερο να βρίσκονται στις 6,6' θέσεις του βοηθητικού υποκαταστάτη και όχι του υποκαταστάτη πρόσδεσης. [140]



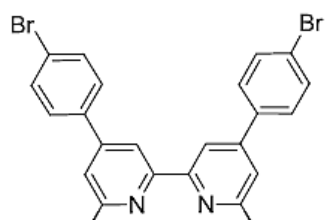
13



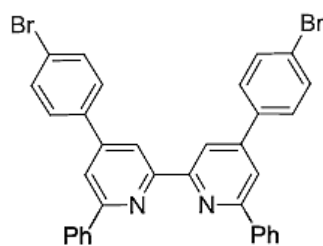
14



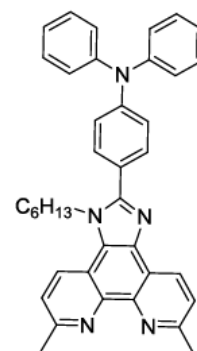
15



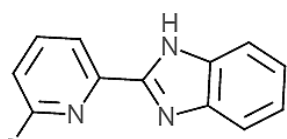
16



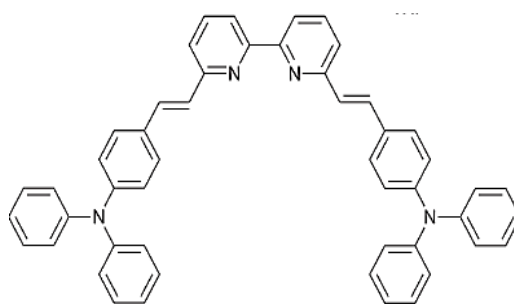
17



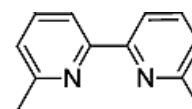
18



19



20



21

Σχήμα 34: Βοηθητικοί υποκαταστάτες ετεροληπτικών συμπλόκων του Cu(I)

Πίνακας 6: Στοιχεία των DSSCs με ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) ως χρωστικές

Σύμπλοκο	J_{sc} mAcm^{-2}	V_{oc} V	FF	η %	Αναφ.
[Cu(12)(13)] ⁺	10.86	0.605	0.70	4.66	[94]
[Cu(12)(14)] ⁺	4.99	0.565	0.72	2.04	[94]
[Cu(12)(15)] ⁺	10.13	0.625	0.69	4.42	[94]
[Cu(11)(16)] ⁺	6.01	0.527	0.73	2.30	[141]
[Cu(11)(17)] ⁺	6.70	0.592	0.73	2.89	[141]
[Cu(11)(18)] ⁺	3.48	0.619	0.70	1.51	[145]
[Cu(11)(19)] ⁺	7.16	0.607	0.72	3.12	[146]
[Cu(10)(20)] ⁺	0.006	0.627	0.61	2.35	[143]
[Cu(10)(21)] ⁺	0.005	0.643	0.44	1.30	[143]

Εκτός από σύμπλοκα του Cu(I) με παράγωγα της διπυριδίνης και της φαινανθρολίνης, έχουν μελετηθεί και σύμπλοκα με δικινολίνες, [147] τα οποία είχαν πολύ χαμηλές αποδόσεις.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΕΣ

5.1 Αντιδραστήρια

Για τις παρασκευές που έγιναν στα πλαίσια της μελέτης μας χρησιμοποιήθηκαν οι υποκαταστάτες 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane, dppe, και bathocuproinedisulfonic acid disodium salt hydrate, BCDS, και το σύμπλοκο K_2PtCl_6 αγορασμένα από τις Sigma Aldrich, Alfa Aesar και Merck.

Τα οργανικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν επίσης ήταν τουλάχιστον αναλυτικού βαθμού καθαρότητας p.a. Αγοράστηκαν και αυτά από τις εταιρείες Aldrich, Merck καθώς και Fluka, SDS, Alfa.

Το πρόδρομο αντιδραστήριο $[Cu(MeCN)_4]BF_4$ προϋπήρχε στο εργαστήριο και παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. [148] Ομοίως οι καταλύτες φωτοαναγωγής των πρωτονίων $[Co^{III}(dmgH)_2pyCl]$ [149] και $[Ni\{S_2C_2(Ph)(Ph-p-OCH_3)\}_2]$. [150] Ο καταλύτης $Fe(CO)_5$ αγοράστηκε από την εταιρεία Aldrich.

Το νερό ήταν απεσταγμένο ή προερχόμενο από τη συσκευή Milli-Q του εργαστηρίου της Χημείας Περιβάλλοντος.

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη λήψη φασμάτων ορατού-υπεριώδους ήταν αγορασμένοι διαλύτες φασματοσκοπικής καθαρότητας.

Οι δευτεριωμένοι διαλύτες που διαλύσαμε τα δείγματα για το NMR αγοράστηκαν από τις Aldrich και Merck και αντιστοιχούσαν σε 99.9% καθαρότητα.

Το DMF για τη βολταμετρία ξηράνθηκε με τη βοήθεια molecular sieves 5Å.

5.2 Όργανα

Τα φάσματα ηλεκτρονικής απορρόφησης καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο τύπου Cary 300 της Varian συνδεδεμένο με υπολογιστή με το αντίστοιχο λογισμικό, σε θερμοκρασία δωματίου 25°C. Χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες χαλαζία οπτικής διαδρομής 1cm.

Τα φάσματα υπερύθρου καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο FT-IR τύπου IR-Affinity-1 της Shimadzu, συνδεδεμένο με υπολογιστή.

Τα φάσματα Raman καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο LabRam HR800 (Jobin Yvon) με laser He-Cd και χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο με μεγέθυνση 50x για να εστιάσει το φως σε σημείο του δείγματος διαμέτρου 3μm.

Τα πειράματα ^1H NMR πραγματοποιήθηκαν σε όργανο τύπου Unity Plus 300/54 της Varian συνδεδεμένο με υπολογιστή Sun Ultra 5.

Οι κυκλικές βολταμετρίες πραγματοποιήθηκαν με όργανο Bipotentiostat AFCBP1 από την Pine Instrument Company ελεγχόμενο με λογισμικό PineChem 2.7.9. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα διαμέτρου 2mm και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag / Ag⁺ (0.01 M AgCl, Bioanalytical Systems, Inc). Ένα λεπτό φύλλο Pt (8 cm², Sigma-Aldrich), χρησιμοποιήθηκε ως αντιηλεκτρόδιο.

Τα χρωματογραφήματα των πειραματικών δοκιμών καταγράφηκαν σε αέριο χρωματογράφο τύπου 430-GC (Gas Chromatographer), TCD της BRUCHER, συνδεδεμένο με υπολογιστή.

Τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής καταγράφηκαν σε φθορισμόμετρο τύπου RF-5301PC (Spectrofluorophotometer) της Shimadzu, με λάμπα ξένου 1000W, συνδεδεμένο με υπολογιστή.

Οι χαρακτηριστικές καμπύλες J-V των κυψελίδων ελήφθησαν με ποτενσιοστάτη-γαλβανοστάτη (AMEL, model 2053) με γεννήτρια (AMEL, model 586) και μειωτήρα θορύβου (AMEL NR 2000). Η ακτινοβολήση των κυψελίδων έγινε με λάμπα αλογόνου βολφραμίου 50W. Η ένταση του προσπίπτοντος φωτός ήταν περίπου 1000Wm⁻². Η βαθμονόμηση έγινε με Melles Griot 13PE001 Broad Band Power Meter.

5.3 Μέθοδοι

Για τα φάσματα IR κατασκευάστηκε με το δείγμα παστίλια με χρήση άνυδρου KBr. Η παστίλια αυτή φτιάχτηκε σε χειροκίνητη πρέσα.

Για τη λήψη φάσματος NMR, το δείγμα διαλύθηκε στον ανάλογο δευτεριωμένο διαλύτη, σε σωληνάκι 5mm.

Ο προσδιορισμός του H_2 έγινε με αέριο χρωματογράφο TCD (Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας), με τα εξής στοιχεία:

- Εισαγωγέας: θερμοκρασία $80^\circ C$
- Ανιχνευτής: θερμοκρασία $150^\circ C$
- Φέρον αέριο: N_2
- Ροή: 10mL/min
- Στήλη: 5Å molecular sieves

Η βαθμονόμηση του αέριου χρωματογράφου έγινε με τον εξής τρόπο: Σε ειδική γυάλινη φωτοχημική συσκευή όγκου 30mL, προστέθηκαν 30mL καθαρού DMF και απαερώθηκαν υπό Ar για 15min και η συσκευή σφραγίστηκε με πλαστικό πώμα septum. Σε γυάλινη κωνική φιάλη 150mL προστέθηκαν π. HCl και νερό 1:1 και ρινίσματα Zn προς παραγωγή H_2 . Στην συνέχεια με σύριγγα 2mL προσθέταμε ποσότητες υδρογόνου στην φιάλη Schlenk (0.5mL, 1mL, 2mL κλπ) και με σύριγγα 10μL εισάγαμε το αέριο από την φιάλη Schlenk στο όργανο. Το H_2 δίνει κορυφή στα 0.94min, σύμφωνα με τις συνθήκες της μεθόδου που χρησιμοποιήσαμε και ανάλογα με την ποσότητα H_2 που εισάγαμε παίρναμε κορυφή με διαφορετικό εμβαδόν, μετά την ολοκλήρωση αυτών των κορυφών καταλήξαμε στα συγκεκριμένα αποτελέσματα της βαθμονόμησης.

Για τη σύνθεση των νέων συμπλόκων έγινε χρήση τεχνικών τύπου Schlenk με εξέλιξη της πειραματικής διαδικασίας σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου Ar (καθαρότητας 99.999%).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

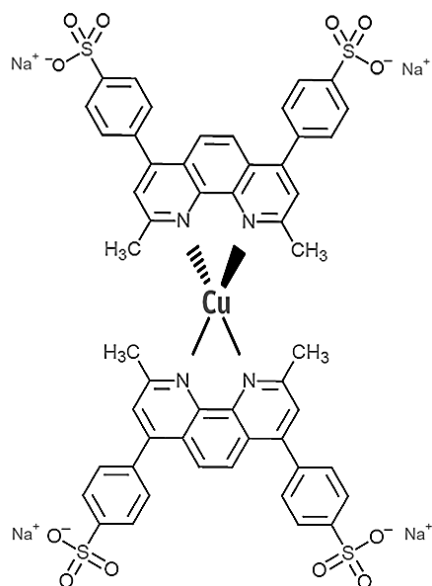
ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

6.1 Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$

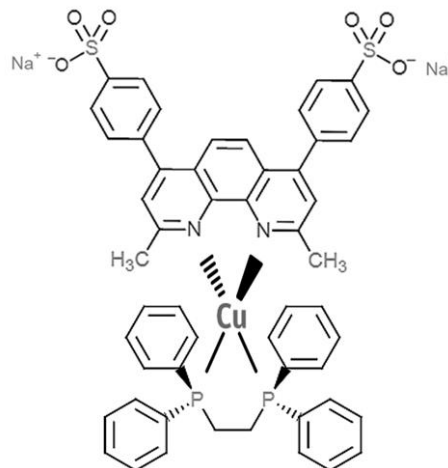
Σε σφαιρική φιάλη Schlenck φέρονται 10mL άνυδρου DMF και απαερώνονται με τρεις freeze-pump-thaw κύκλους. Υπό ροή Ar, προστίθενται 0.0319g (0.1mmol) $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$, αφήνονται υπό ανάδευση για λίγα λεπτά και μετά προστίθενται 0.12010g (0.2mmol) BCDS και το διάλυμα χρωματίζεται αμέσως κόκκινο. Αφήνεται όλο το βράδυ υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου υπό ατμόσφαιρα Ar. Ο διαλύτης απομακρύνεται υπό κενό και στο στερεό που προκύπτει προστίθεται ακετονιτρίλιο και ακολουθεί διήθηση και ξήρανση υπό κενό. Λαμβάνεται σκούρο κόκκινο στερεό 0.11843g. Η απόδοση είναι 92.8%.

6.2 Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{BCDS})(\text{dprpe})]\text{BF}_4$

Σε σφαιρική φιάλη Schlenck φέρονται 10mL άνυδρου DMF και απαερώνονται με τρεις freeze-pump-thaw κύκλους. Υπό ροή Ar, προστίθενται 0.0319g (0.1mmol) $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$, αφήνονται υπό ανάδευση για λίγα λεπτά και μετά προστίθενται 0.03984g (0.1mmol) dprpe και το διάλυμα αφήνεται για 0.5h υπό ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα υπό ατμόσφαιρα Ar σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, προστίθενται 0.06005g (0.1mmol) BCDS και το διάλυμα χρωματίζεται αμέσως κόκκινο. Αφήνεται όλο το βράδυ υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου και υπό ατμόσφαιρα Ar. Ο διαλύτης απομακρύνεται υπό κενό και στο στερεό που προκύπτει προστίθεται H_2O και ακολουθεί διήθηση, έκπλυση με THF και ξήρανση υπό κενό. Λαμβάνεται πορτοκαλί στερεό 0.08124g. Η απόδοση είναι 73.6%.



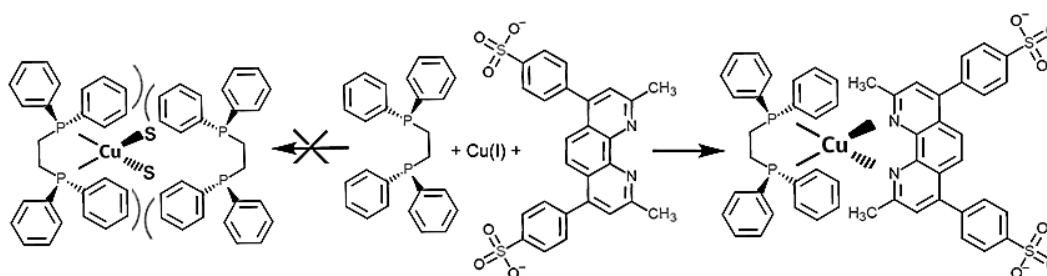
[Cu(BCDS)₂]BF₄



[Cu(BCDS)(dppe)]BF₄

Σχήμα 35: Δομές των συμπλόκων [Cu(BCDS)₂]BF₄ και [Cu(BCDS)(dppe)]BF₄

Η σύνθεση του ετεροληπτικού συμπλόκου πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο HETPHEN, με την οποία σχηματίζονται κινητικά κλειδωμένες ετεροληπτικές δομές, παρά την τάση του Cu(I) ως μεταλλικό κέντρο να δημιουργεί μίγματα συμπλόκων. Σύμφωνα με τη μέθοδο, στοιχειομετρικές ποσότητες των υποκαταστατών προστίθενται διαδοχικά σε διάλυμα της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου, πρώτα ο πιο ογκώδης υποκαταστάτης, dppe. (Σχήμα 36)

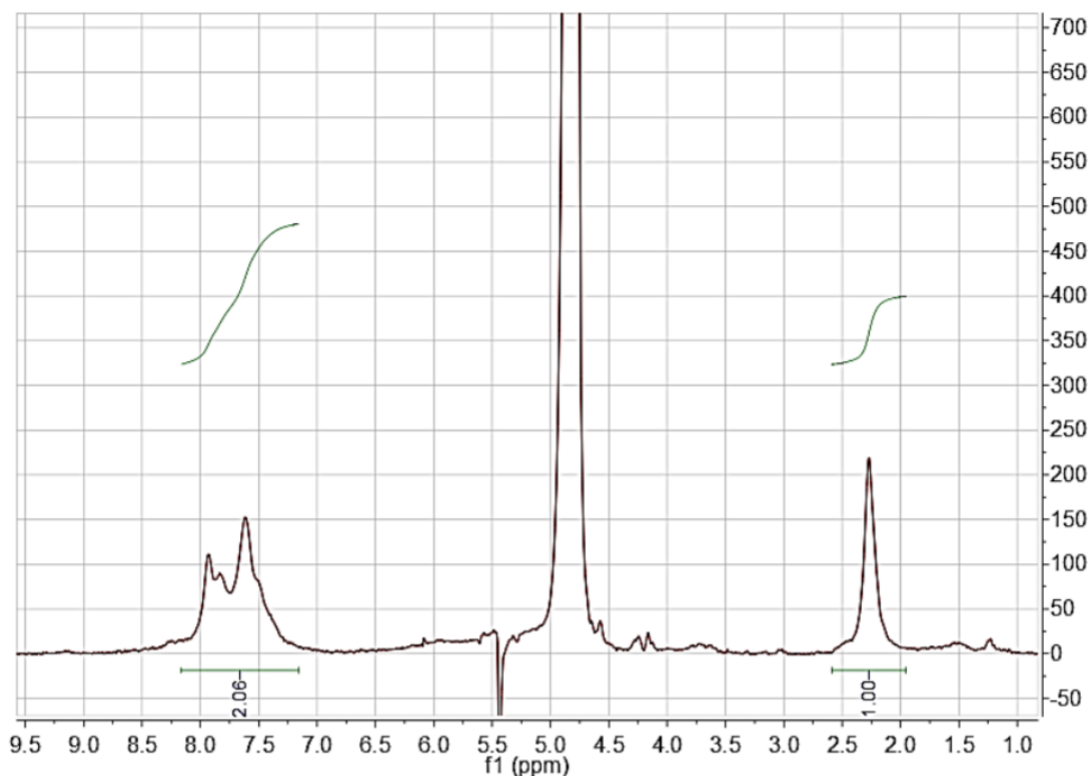


Σχήμα 36: Απεικόνιση της μεθόδου HETPHEN για τη σύνθεση ετεροληπτικών συμπλόκων. S = μόριο διαλύτη

6.3 Χαρακτηρισμός των συμπλόκων $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$ και $[\text{Cu}(\text{BCDS})(\text{dppe})]\text{BF}_4$

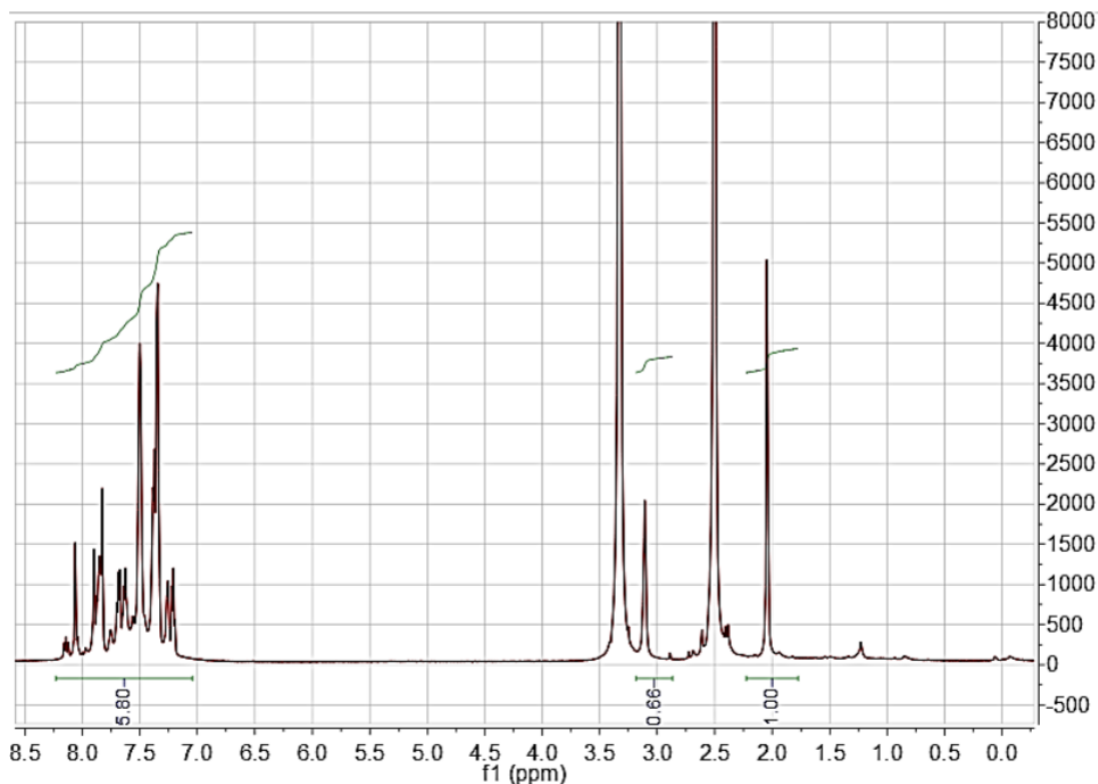
Τα σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού $^1\text{H-NMR}$, με φασματοσκοπία υπερύθρου IR, με φασματοσκοπία Raman και με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους UV-Vis. Μελετήθηκε επίσης η εκπομπή των συμπλόκων και προσδιορίστηκαν τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά τους με κυκλική βολταμμετρία.

ο Φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$



Σχήμα 37: $^1\text{H-NMR}$ φάσμα του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$ σε διαλύτη D_2O

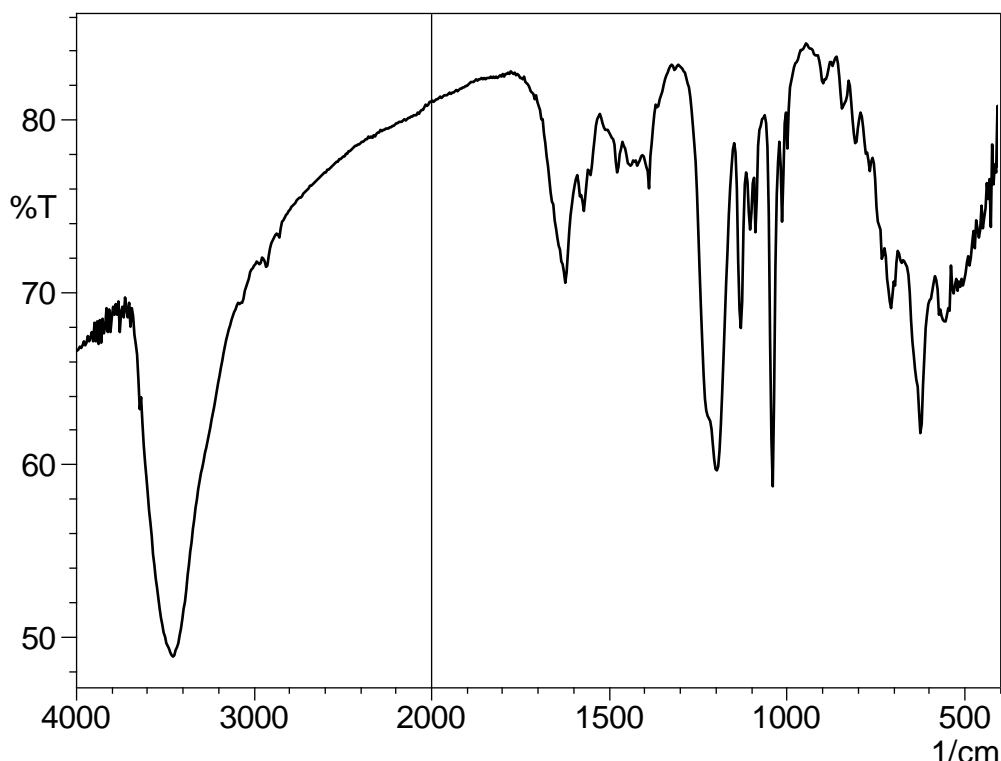
Στο φάσμα του ομοληπτικού συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$ διακρίνεται μια κορυφή στην αλειφατική περιοχή στα 2.27ppm που αντιστοιχεί στα πρωτόνια των μεθυλίων της φαινανθρολίνης και ένα σύνολο κορυφών στην αλειφατική περιοχή από τα 7.0ppm μέχρι τα 8.5ppm που αντιστοιχεί στα πρωτόνια των αρωματικών δακτυλίων της φαινανθρολίνης.



Σχήμα 38: $^1\text{H-NMR}$ φάσμα του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{dprpe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ σε διαλύτη DMSO-d^6

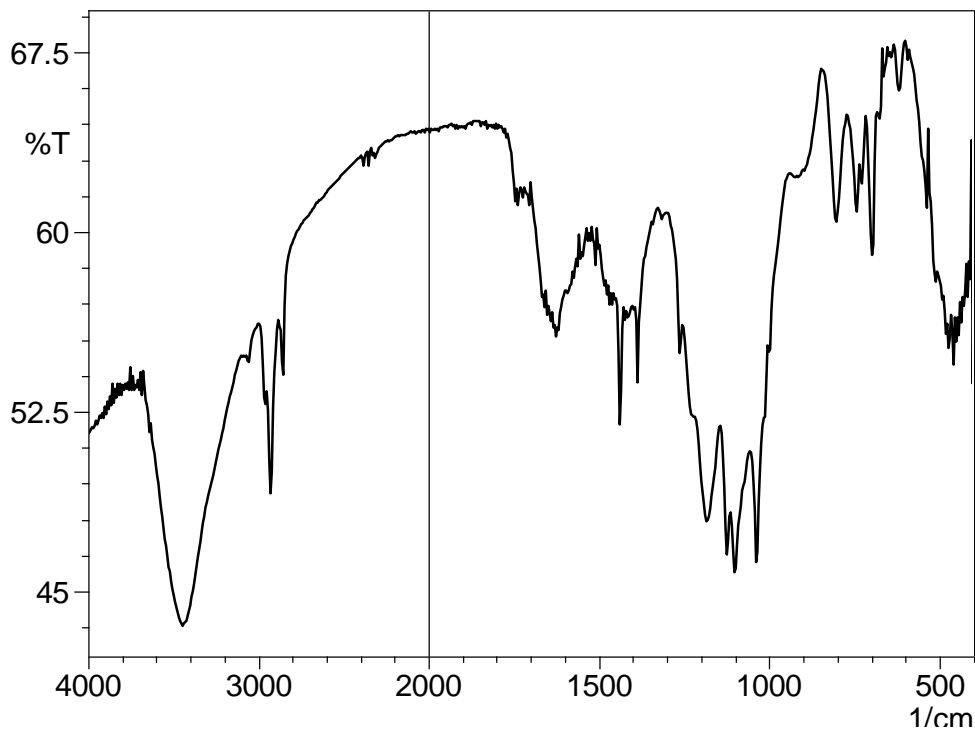
Στο φάσμα του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{dprpe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ παρατηρούνται δύο κορυφές στην αλειφατική περιοχή και ένα σύνολο κορυφών στην αρωματική περιοχή από τα 7.0ppm μέχρι τα 8.5ppm, οι οποίες οφείλονται στα πρωτόνια του αρωματικού συστήματος της βαθοφαινανθρολίνης και των φαινυλομάδων της διφωσφίνης. Η κορυφή στα 2.05ppm οφείλεται στα πρωτόνια των μεθυλίων της βαθοφαινανθρολίνης. Παρατηρούμε ότι η κορυφή των πρωτονίων των μεθυλίων του ομοληπτικού συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$ βρίσκεται στα 2.27ppm. Αυτή η διαφορά οφείλεται στην επίδραση του ρεύματος του αρωματικού δακτυλίου των φαινυλομάδων της διφωσφίνης στα πρωτόνια της βαθοφαινανθρολίνης στο ετεροληπτικό σύμπλοκο. Το μαγνητικό πεδίο που δημιουργεί το π σύστημα των φαινυλομάδων αυξάνει την προστασία των εν λόγω πρωτονίων από το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο (deshielding ring current effect). Η κορυφή στα 3.18ppm οφείλεται στα πρωτόνια της αλειφατικής αλυσίδας της διφωσφίνης.

ο Φασματοσκοπία IR



Σχήμα 39: Φάσμα FT-IR του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$ σε δισκίο KBr

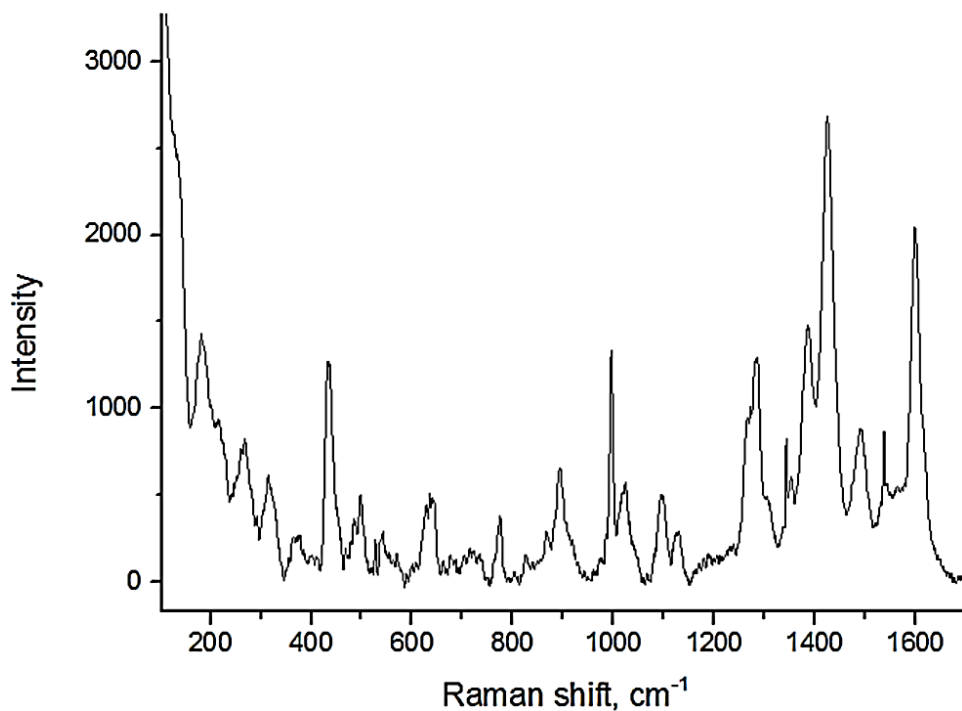
Η κορυφή στα 3074cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης των δεσμών C-H των αρωματικών δακτυλίων. Οι κορυφές στα 2923cm^{-1} και στα 2851cm^{-1} αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των μεθυλίων της φαινανθρολίνης, η κορυφή στα 1476cm^{-1} στη μη συμμετρική δόνηση κάμψης των ίδιων δεσμών και η κορυφή στα 1383cm^{-1} στη συμμετρική δόνηση κάμψης. Οι κορυφές στα 1621cm^{-1} και 1569cm^{-1} αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης των δεσμών C=N και C=C των αρωματικών δακτυλίων, αντίστοιχα, και οι κορυφή στα 1127cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις κάμψης εντός επιπέδου των δεσμών C-H των αρωματικών δακτυλίων. Οι κορυφές στα 1195cm^{-1} και στα 1222cm^{-1} αντιστοιχούν στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης του O=S=O, η κορυφή στα 1038cm^{-1} στη συμμετρική δόνηση τάσης και η κορυφή στα 620cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C-S.



Σχήμα 40: Φάσμα FT-IR του συμπλόκου [Cu(dppe)(BCDS)]BF₄ σε δισκίο KBr

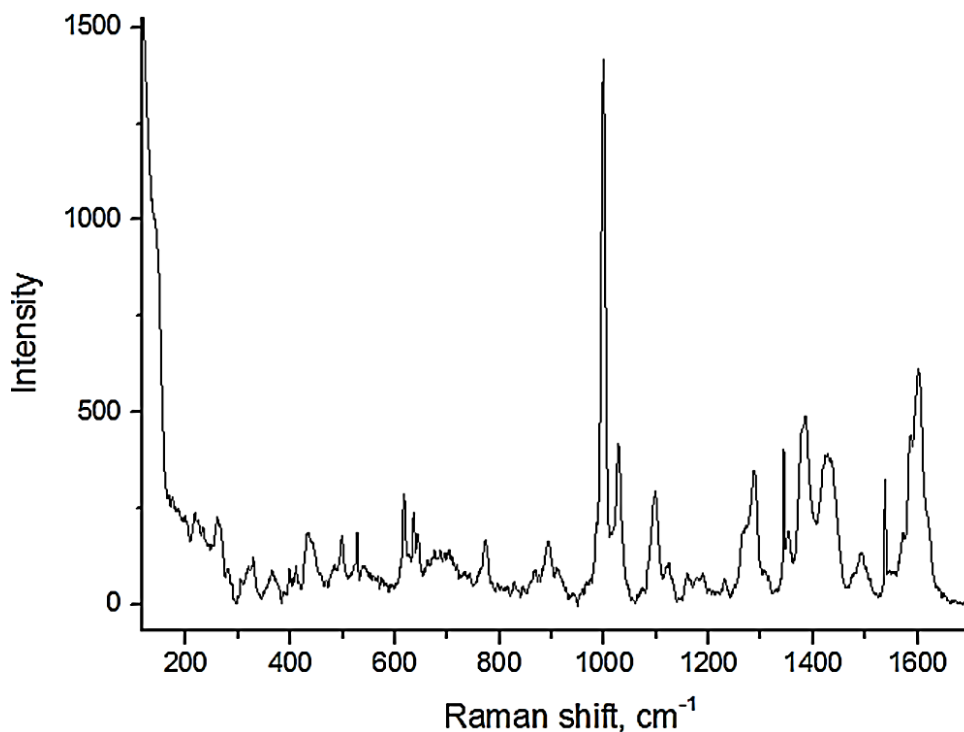
Η δόνηση τάσης των δεσμών C-H των αρωματικών δακτυλίων εμφανίζεται στα 3062 cm^{-1} . Οι κορυφές στα 2921 cm^{-1} και στα 2850 cm^{-1} αντιστοιχούν σε δονήσεις των δεσμών C-H των μεθυλίων της φαινανθρολίνης. Οι χαρακτηριστικές κορυφές των δεσμών C=N και C=C των αρωματικών δακτυλίων εμφανίζονται στα 1624 cm^{-1} και 1466 cm^{-1} και στα 1123 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις κάμψης εντός επιπέδου των δεσμών C-H των αρωματικών δακτυλίων. Στα 1439 cm^{-1} παρατηρούμε τη χαρακτηριστική κορυφή της δόνησης τάσης του δεσμού P-C με το άτομο C του αρωματικού δακτυλίου. Η κορυφή στα 742 cm^{-1} οφείλεται στην ταλάντωση εντός φάσης της αλυσίδας (-CH₂)₂ του υποκαταστάτη dppe. Οι κορυφές στα 1184 cm^{-1} και στα 1228 cm^{-1} αντιστοιχούν στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης του O=S=O, η κορυφή στα 1037 cm^{-1} στη συμμετρική δόνηση τάσης και η κορυφή στα 618 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C-S.

ο Φασματοσκοπία Raman



Σχήμα 41: Φάσμα Raman του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$ σε μήκος κύματος 785nm

Οι ταινίες στα 1599cm^{-1} και 995cm^{-1} αντιστοιχούν σε δονήσεις του δεσμού C-C των αρωματικών δακτυλίων. Χαρακτηριστικές δονήσεις των δακτυλίων της φαινανθρολίνης εμφανίζονται στα 1493cm^{-1} , στα 1281cm^{-1} και 1271cm^{-1} .⁴ Οι δονήσεις των μεθυλίων στις 2,9 θέσεις τις φαινανθρολίνης εμφανίζονται στα 1386cm^{-1} . Η ταινία στα 1097cm^{-1} αποδίδεται στο δεσμό C-S και στα 1356cm^{-1} αποδίδεται στις σουλφονικές ομάδες $-\text{SO}_2-$ O.



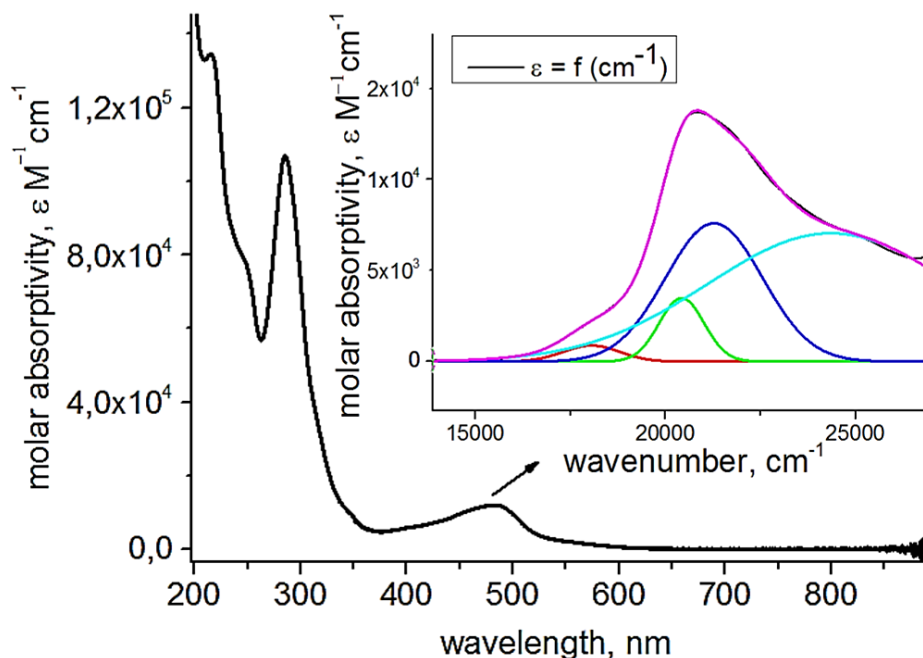
Σχήμα 42: Φάσμα Raman του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{dprpe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ σε μήκος κύματος 785nm

Στο φάσμα του ετεροληπτικού συμπλόκου φαίνονται επίσης οι χαρακτηριστικές κορυφές της φαινανθρολίνης στα 1490cm^{-1} , στα 1286cm^{-1} και 1270cm^{-1} . Παρατηρούμε επίσης έναν ώμο στα 1473cm^{-1} που οφείλεται στο αλειφατικό μέρος $(-\text{CH}_2)_2$ του υποκαταστάτη dprpe. Η ταινία στα 998cm^{-1} έχει πολύ μεγαλύτερη ένταση στο φάσμα του ετεροληπτικού συμπλόκου, ενδεχομένως λόγω των αρωματικών δακτυλίων του dprpe, οι δεσμοί των οποίων έχουν μεγαλύτερη ελευθερία δόνησης από αυτούς του φαινανθρολινικού δακτυλίου. Ο δεσμός C-S εμφανίζεται στα 1098cm^{-1} και οι σουλφονικές ομάδες στα 1355cm^{-1} .

- ο Φασματοσκοπία UV-Vis

Η απορρόφηση των συμπλόκων στην περιοχή του υπεριώδους οφείλεται σε ILCT $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις των χρωμοφόρων των υποκαταστατών, ενώ στην περιοχή του ορατού εμφανίζονται οι MLCT μεταπτώσεις, στις οποίες οφείλεται το χρώμα κάθε συμπλόκου. Στις MLCT μεταπτώσεις πραγματοποιείται μεταφορά φορτίου από τα 3d τροχιακά του μεταλλικού κέντρου Cu^+ στα π^* τροχιακά του διιμινικού υποκαταστάτη BCDS. Στα φάσματα απορρόφησης των δύο συμπλόκων παρατηρούμε μια κορυφή στα 289nm, η οποία αποδίδεται σε ILCT μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ της φαινανθρολίνης. Η MLCT

κορυφή του ομοληπτικού συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$ εμφανίζεται στα 481nm με μοριακό συντελεστή απορρόφησης $12000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, ενώ αυτή του ετεροληπτικού συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{dprpe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ εμφανίζεται στα 414nm με μοριακό συντελεστή απορρόφησης $4500\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Με ανάλυση των MLCT ταινιών απορρόφησης παρατηρούμε πως κάθε μια αποτελείται από ένα σύνολο MLCT κορυφών.



Σχήμα 43: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$ σε διαλύτη H_2O

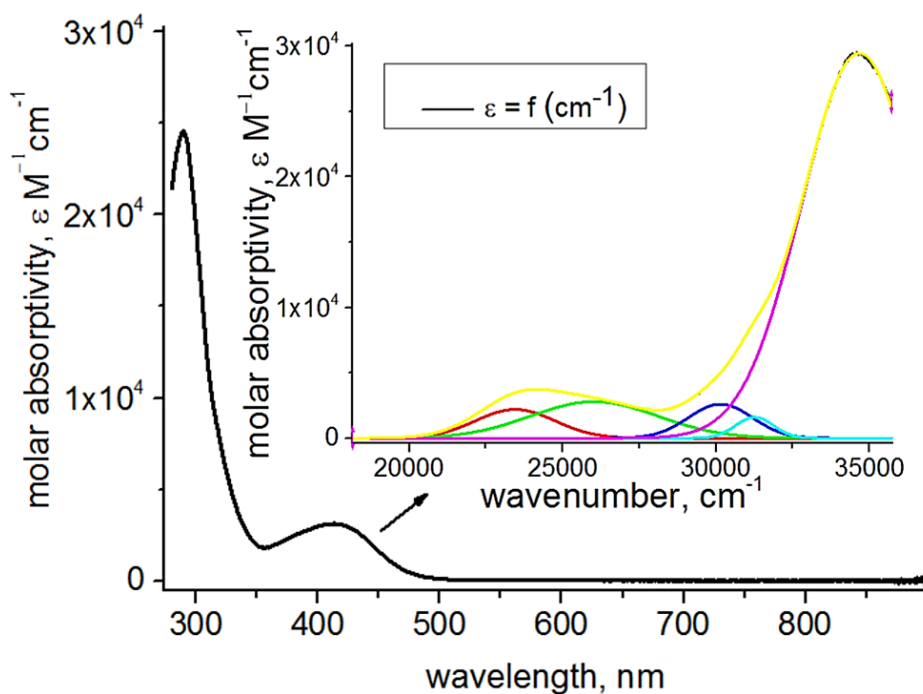
Το σχήμα της ταινίας απορρόφησης της MLCT μετάπτωσης αποτελεί καλή ένδειξη της γεωμετρίας των συμπλόκων του $\text{Cu}(\text{I})$ με δυο φαινανθρολίνες στη θεμελιώδη κατάσταση. Η ευρεία κορυφή του $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$ στα 483nm εμπεριέχει 4 ξεχωριστές MLCT μεταπτώσεις. Η πιθανότητα να γίνει κάθε μια από αυτές τις ηλεκτρονιακές μεταβάσεις εκφράζεται με την «ισχύ ταλαντωτή» (oscillator strength) f , η οποία ορίζεται ως:

$$f = 4 \times \varepsilon_0 \times \ln 10 \times \frac{m_0 \times c^2}{N_0 \times e^2} \times \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \varepsilon \times d\tilde{\nu}$$

$$= 4 \times \varepsilon_0 \times \ln 10 \times \frac{m_0 \times c^2}{N_0 \times e^2} \times I$$

όπου $\epsilon_0=8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ η διαπερατότητα του κενού, $c=3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ ταχύτητα του φωτός, $N_0=6.022 \times 10^{23}$ ο αριθμός Avogadro, $e=1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$ το φορτίο του ηλεκτρονίου, $m_0=9.1094 \times 10^{-31}$ η μάζα του ηλεκτρονίου. Για τις πάρα πολύ πιθανές μεταβάσεις η τιμή του f τείνει στην μονάδα, ενώ για τις λιγότερο πιθανές είναι μικρότερη της μονάδος.

Η κορυφή στα 553nm (Band I) με ισχύ ταλαντωτή $f=0.0052$ αποδίδεται στην $S_0 \rightarrow S_1$ μετάπτωση. Η πιθανότητα της συγκεκριμένης μετάπτωσης αποτελεί μέτρο του βαθμού επίπεδης παραμόρφωσης του συμπλόκου. Οι κορυφές στα 490nm με $f=0.020$ και στα 470nm με $f=0.10$ (Band II) αντιστοιχούν στην $S_0 \rightarrow S_2$ μετάπτωση. Ο διαχωρισμός της (Band II) σε δυο κορυφές οφείλεται σε δονητικά φαινόμενα των δεσμών C-N. Η μεγάλη ισχύς ταλαντωτή της $S_0 \rightarrow S_2$ μετάπτωσης, σε αντίθεση με την $S_0 \rightarrow S_1$ μετάπτωση που είναι απαγορευμένη, δείχνει πως οι μεθυλομάδες στις 2,9 θέσεις της φαινανθρολίνης προστατεύουν το μεταλλικό κέντρο από επίπεδη παραμόρφωση και από οξείδωση του Cu(I) σε Cu(II), με αποτέλεσμα το σύμπλοκο να διατηρεί τετραεδρική γεωμετρία, παρότι είναι διαλυμένο στο H_2O , έναν πολικό διαλύτη με μεγάλη τάση συναρμογής. Τέλος, η κορυφή στα 410nm (Band III) αποδίδεται σε δονητικά φαινόμενα και καλύπτεται σε μεγάλο βαθμό από τις κορυφές των υποκαταστατών.

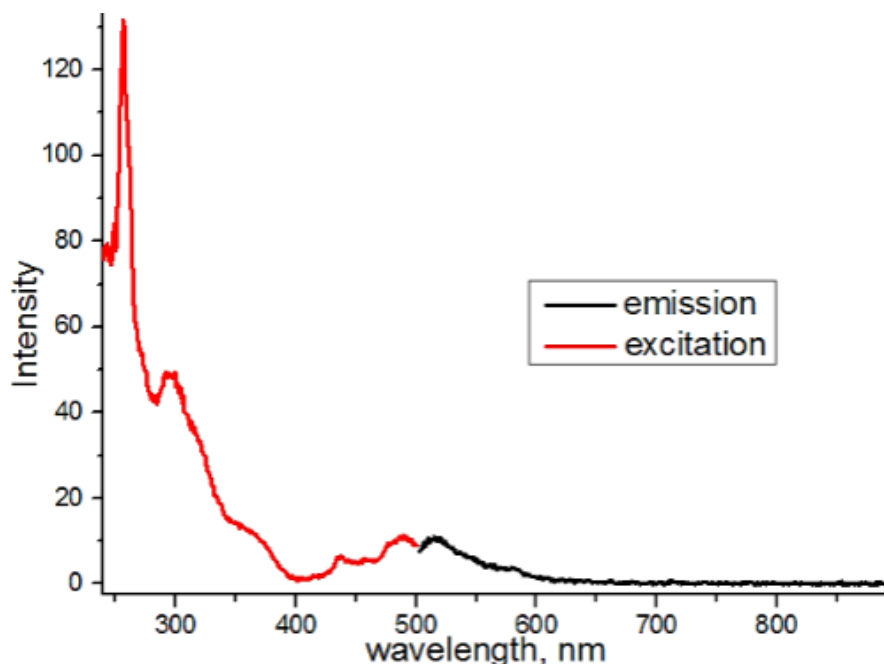


Σχήμα 44: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{dppe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ σε διαλύτη DMF

Η ταινία απορρόφησης της MLCT μετάπτωσης του $[\text{Cu}(\text{dprp})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ αποτελείται από δυο MLCT κορυφές: μια στα 426nm με ισχύ ταλαντωτή $f=0.033$ και μια στα 384nm με $f=0.065$. Οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των συμπλόκων διιμίνης-διφωσφίνης του Cu(I) μπορούν να περιγραφούν χρησιμοποιώντας γραμμικούς συνδυασμούς των κατειλημένων και μη τροχιακών τους.

- Φασματοσκοπία εκπομπής

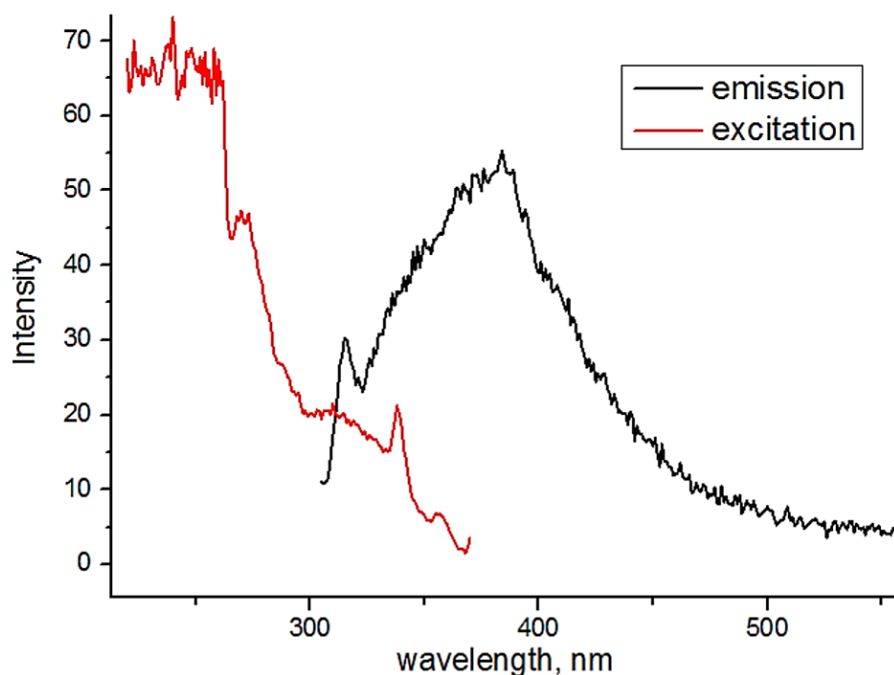
Παρατίθενται τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων σε διάλυμα:



Σχήμα 45: Φάσμα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$ σε διαλύτη DMF

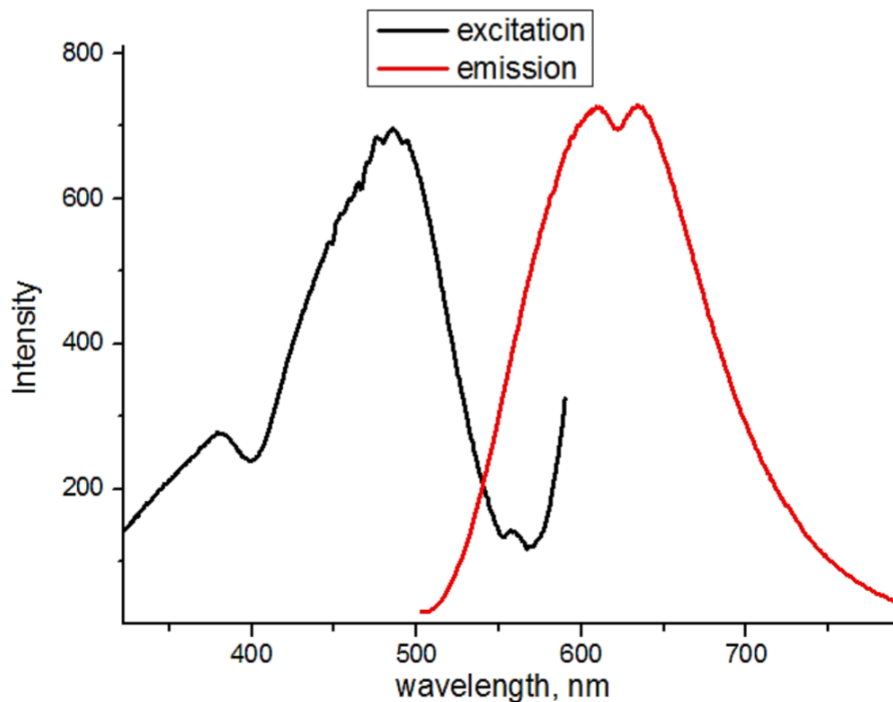
Το σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$ παρουσιάζει ασθενή εκπομπή στα 515nm κατά την MLCT διέγερση. Ο λόγος της πολύ ασθενούς εκπομπής του ομοληπτικού συμπλόκου είναι ίσως η πολική φύση του διαλύτη DMF που οδηγεί στη γρήγορη αποδιέγερση του συμπλόκου, πριν προλάβει να βρεθεί στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση $^3\text{MLCT}$. Η υπόθεση αυτή στηρίζεται στο γεγονός ότι στη βιβλιογραφία [151] το αντίστοιχο ομοληπτικό σύμπλοκο του Cu(I) με 2,9-διμεθυλ-4,7-διφαινυλ-1,10-φαινανθρολίνη σε διαλύτη DCM εκπέμπει στα 770nm και έχει χρόνο ημιζωής της διεγερμένης κατάστασης 80ns, ενώ το ίδιο σύμπλοκο σε MeOH δεν παρουσιάζει ανιχνεύσιμη εκπομπή. Το DCM είναι χαμηλότερης πολικότητας διαλύτης και επιτρέπει στο διεγερμένο σύμπλοκο να βρεθεί στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση $^3\text{MLCT}$ και γι αυτό παρατηρούμε εκπομπή σε

μεγαλύτερο μήκος κύματος. Όμως, λόγω της παρουσίας των σουλφονικών ομάδων το σύμπλοκο δεν είναι διαλυτό σε μη πολικούς διαλύτες.



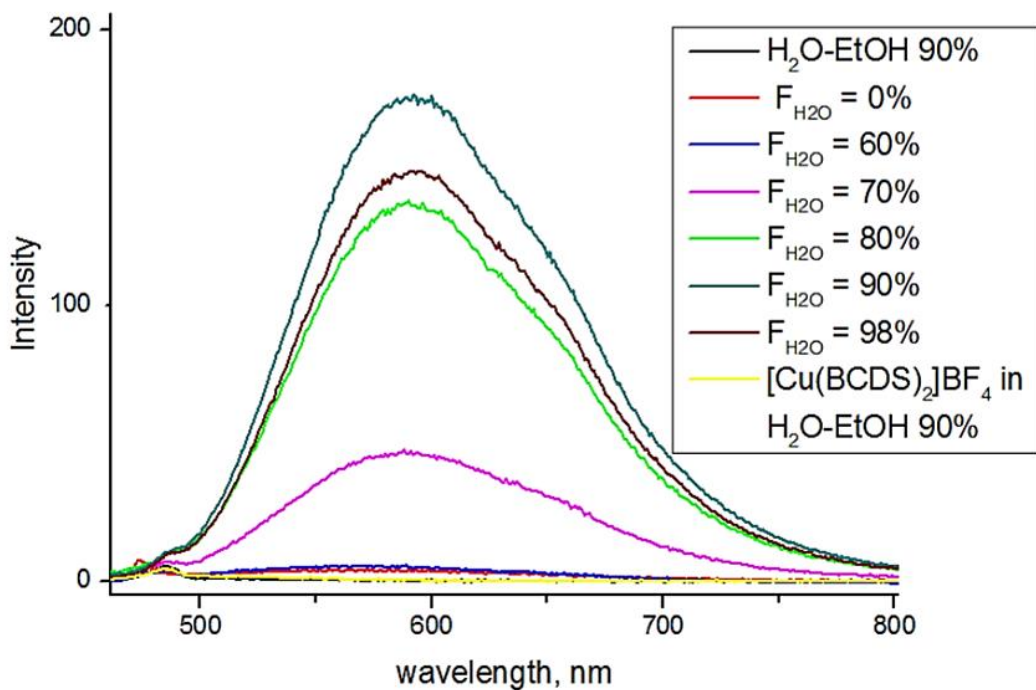
Σχήμα 46: Φάσμα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{dppe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ σε διαλύτη DMF

Το $[\text{Cu}(\text{dppe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ εκπέμπει στα 390nm όταν διεγείρεται στο UV, όμως δεν παρουσιάζει εκπομπή όταν διεγείρεται στο ορατό. Σε αραιό διάλυμα του $[\text{Cu}(\text{dppe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$, οι ευέλικτες $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}$ αλυσίδες υφίστανται ενδομοριακές δονήσεις, που προκαλούν τη μη ακτινοβόλο αποδιέγερση του συμπλόκου με αποτέλεσμα να μην παρουσιάζει εκπομπή. Ωστόσο, σε στερεά κατάσταση απορροφά στα 483nm και εκπέμπει στα 620nm (Σχήμα 47). Σε στερεά κατάσταση το $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$ δεν παρουσιάζει εκπομπή.

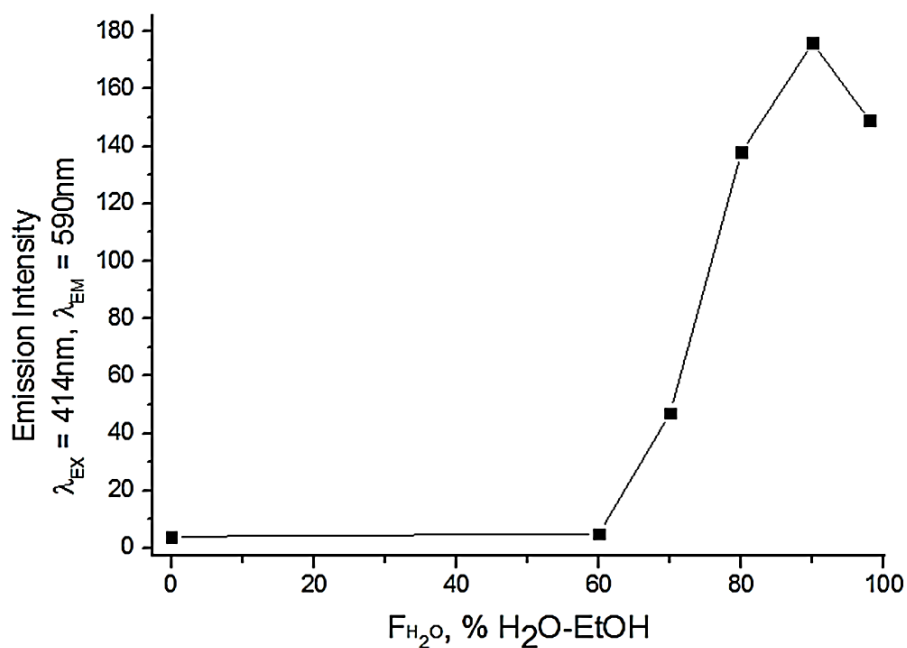


Σχήμα 47: Φάσμα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{dprpe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ σε στερεά κατάσταση

Ο μεγάλης έντασης φωσφορισμός του $[\text{Cu}(\text{dprpe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ στη στερεά κατάσταση δείχνει ότι το σύμπλοκο αναμένεται να παρουσιάζει το φαινόμενο της εκπομπής που επάγεται από τη συσσωμάτωσή του, Aggregation-Induced Phosphorescence Emission (AIPE). Προκειμένου να διερευνηθεί η AIPE συμπεριφορά, διάφορες ποσότητες H_2O , στο οποίο το σύμπλοκο δεν είναι διαλυτό, προστέθηκαν σε διαλύματα του συμπλόκου σε EtOH.



Σχήμα 48: Φάσμα εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{dppr})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ σε διάφορες αναλογίες H_2O - EtOH με $\lambda_{\text{EX}}=414\text{nm}$

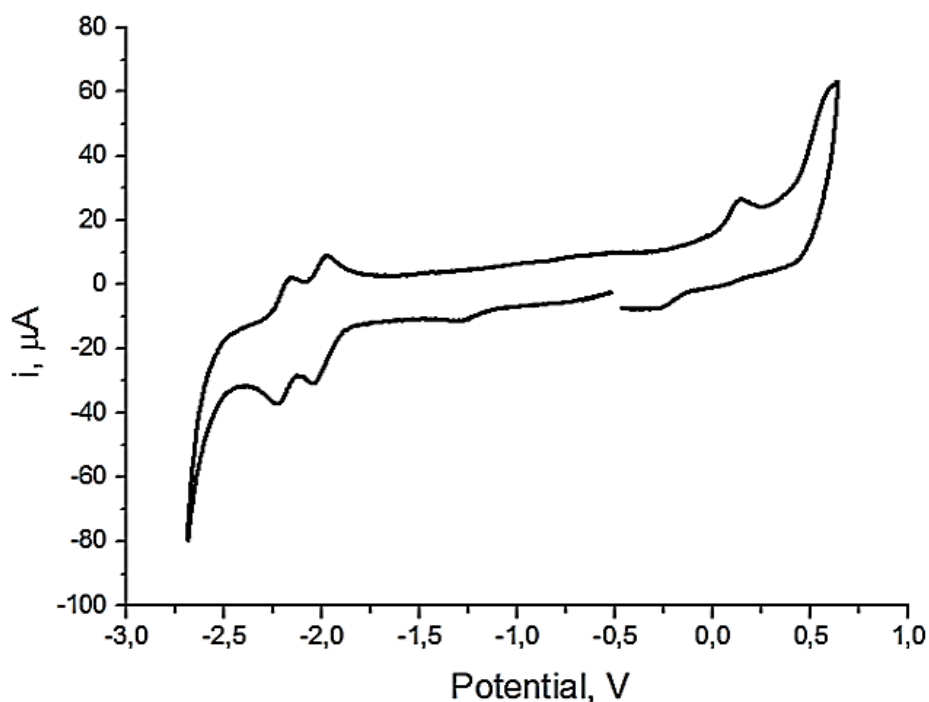


Σχήμα 49: Γραφική παράσταση της έντασης της εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{dppr})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ σε συνάρτηση με το ποσοστό H_2O στο μίγμα $\text{H}_2\text{O-EtOH}$

Παρατηρούμε ότι σε μίγμα H₂O-EtOH το σύμπλοκο εκπέμπει στα 590nm, συνεπώς παρουσιάζει ΑΙΡΕ συμπεριφορά. Η ένταση της εκπομπής του συμπλόκου γίνεται μέγιστη όταν η περιεκτικότητα του αντιδιαλύτη είναι 90%.

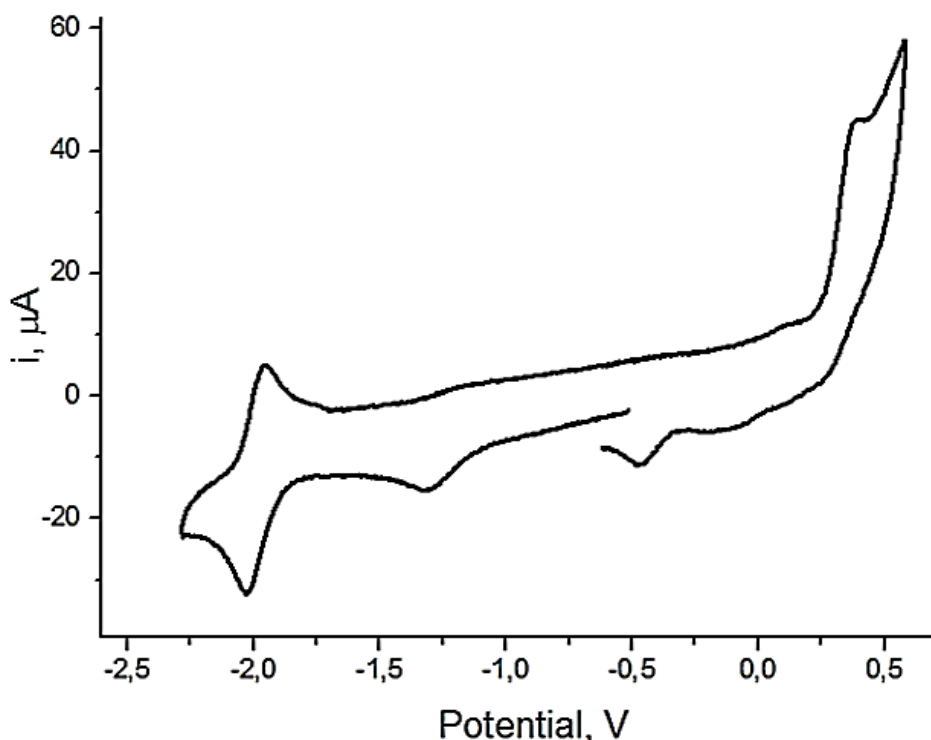
- Κυκλική Βολταμμετρία

Ακολουθούν τα κυκλικά βολταμμογραφήματα των συμπλόκων σε διαλύτη DMF, 0.1M TBAPF₆ με ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα, ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl, αντιηλεκτρόδιο Pt, ταχύτητα σάρωσης 0.1V/s και φερροκένιο ως εσωτερικό πρότυπο:



Σχήμα 50: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου [Cu(BCDS)₂]BF₄

Παρατηρείται ένα ημιαντιστρεπτό κύμα με $E_a = 0.148V$ και $E_c = -0.282V$, το οποίο αποδίδεται στην οξείδωση του μεταλλικού κέντρου $Cu(I) \rightarrow Cu(II)$. Δυο ακόμη αντιστρεπτά κύματα, το πρώτο με $E_a = -1.98V$ και $E_c = -2.04V$ και το δεύτερο με $E_a = -2.17V$ και $E_c = -2.23V$ που αποδίδονται στην αναγωγή του υποκαταστάτη.



Σχήμα 51: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{dppe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$

Παρατηρείται ένα μη αντιστρεπτό κύμα με $E_a=0.399\text{V}$ και $E_c=-0.476\text{V}$, το οποίο αποδίδεται στην οξείδωση του μεταλλικού κέντρου $\text{Cu(I)}\rightarrow\text{Cu(II)}$. Ένα ακόμη αντιστρεπτό κύμα με $E_a=-1.95\text{V}$ και $E_c=-2.01\text{V}$ αποδίδεται στην αναγωγή του υποκαταστάτη.

Από το σημείο τομής των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής του κάθε συμπλόκου, υπολογίζεται η ενέργεια διέγερσης της μετάπτωσης E_{0-0} μέσω της σχέσης:

$$E_{0-0} = \frac{h * c}{e * \lambda}$$

όπου h η σταθερά του Planck ($6.626 \times 10^{-34} \text{Js}$),

c η ταχύτητα του φωτός ($2.998 \times 10^8 \text{ms}^{-1}$),

e το φορτίο του ηλεκτρονίου ($1.6022 \times 10^{-19} \text{C}$)

λ το μήκος κύματος σε m στο οποίο αντιστοιχεί στο σημείο τομής των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής.

Το σημείο τομής των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής βρίσκεται στα 504nm και στα δυο σύμπλοκα.

Ο υπολογισμός των δυναμικών οξειδωσης και αναγωγής, αντίστοιχα, των συμπλόκων στην MLCT διεγερμένη κατάσταση γίνεται από τη σχέση:

$$E_{\text{red/ox}}^* = E_{\text{red/ox}} \pm E_{0-0}$$

Πίνακας 7: Φωτοφυσικά και ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά των συμπλόκων σε διαλύτη DMF. Τα δυναμικά δίνονται σε σχέση με το φερροκένιο

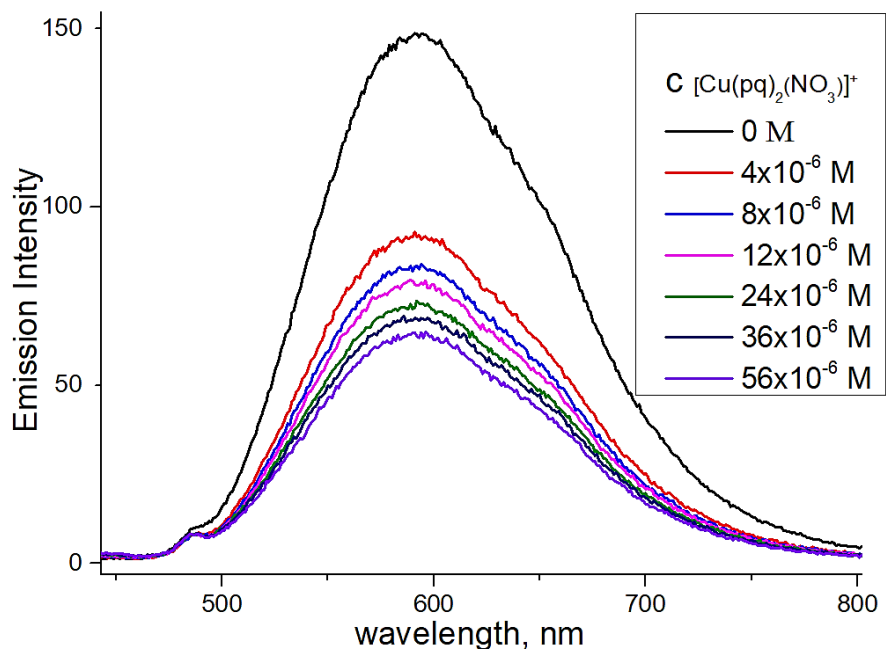
Complex	λ_{abs} (nm)	ϵ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	E_{0-0} (V)	E_{ox}^* (V)	E_{red}^* (V)
[Cu(BCDS) ₂] ₂ BF ₄	481	12000	515	0.15	-2.01	2.46	-2.31	0.45
[Cu(dppe)(BCDS)]BF ₄	414	4500	595 ^a	0.40	-1.98	2.46	-2.06	0.48

^a σε 90% H₂O-EtOH

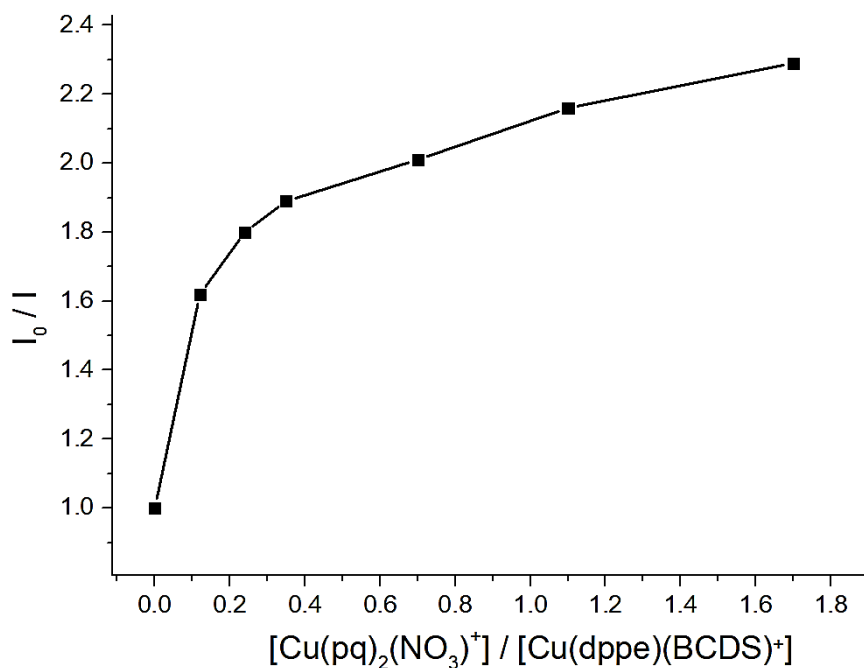
6.4 Φωτοχημική συμπεριφορά των συμπλόκων

6.4.1 Οξειδωτική και αναγωγική απόσβεση του συμπλόκου [Cu(dppe)(BCDS)]BF₄

Με δεδομένο ότι τα συσσωματώματα του ετεροληπτικού συμπλόκου [Cu(dppe)(BCDS)]BF₄ παρουσιάζουν εκπομπή, υπάρχει η δυνατότητα μελέτης της οξειδωτικής και αναγωγικής απόσβεσης της εκπομπής από δέκτες και δότες ηλεκτρονίων, αντίστοιχα. Ο καταλύτης [Co^{III}(dmgH)₂pyCl], που έχει χρησιμοποιηθεί σε συστήματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου με σύμπλοκα του Cu(I), δεν προκαλεί απόσβεση της εκπομπής του συμπλόκου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 52 το σύμπλοκο [Cu(pq)₂(NO₃)⁺] προκαλεί απόσβεση της εκπομπής του συμπλόκου, που δείχνει πως πραγματοποιείται φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίου από το [Cu(dppe)(BCDS)]BF₄ στο [Cu(pq)₂(NO₃)⁺].



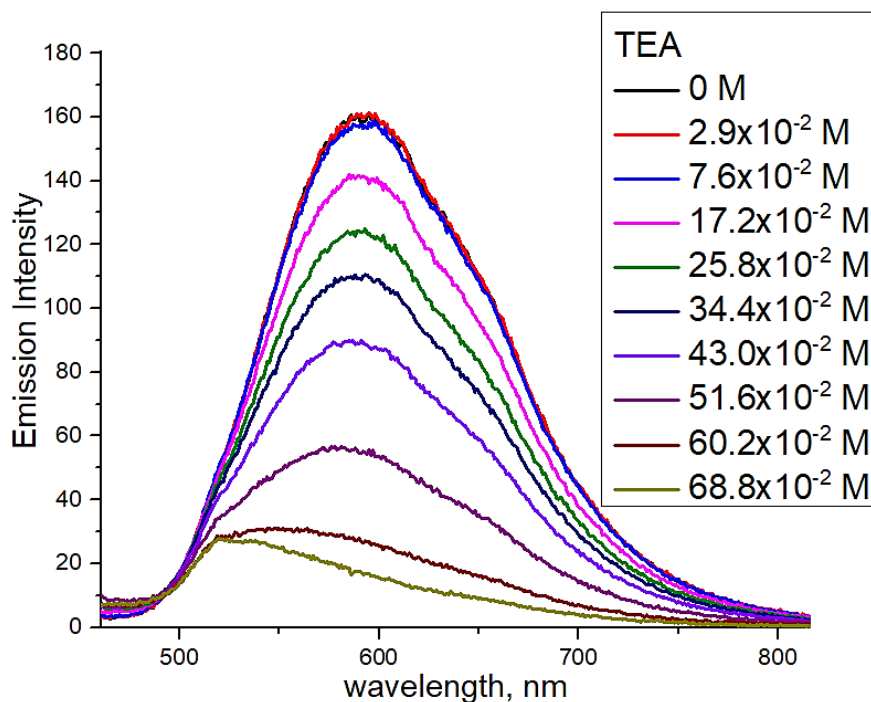
Σχήμα 52: Φάσμα εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{dppe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ $3.4 \times 10^{-5} \text{ M}$ σε διαλύτη H_2O - EtOH 90% με μήκος κύματος διέγερσης $\lambda_{\text{EX}}=414 \text{ nm}$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{pq})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$



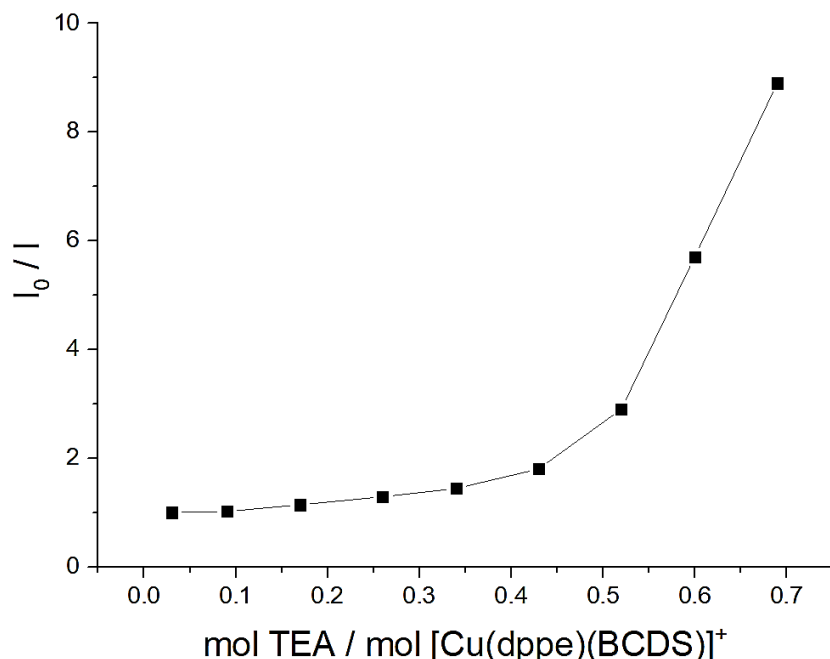
Σχήμα 53: Διάγραμμα του λόγου της έντασης της εκπομπής του διαλύματος του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{dppe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ προς την εκπομπή του μίγματος των $[\text{Cu}(\text{dppe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ και $[\text{Cu}(\text{pq})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ σε συνάρτηση με το λόγο των συγκεντρώσεων

Από τη μορφή της καμπύλης απόσβεσης του Σχήματος 53 συμπεραίνουμε ότι υπάρχουν περισσότερες από μια μορφές του φωτοευαισθητοποιητή στο διάλυμα.

Μελετήθηκε επίσης η αλληλεπίδραση του $[\text{Cu}(\text{dprpe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ με τους δότες ηλεκτρονίων TEOA, TEA, EDTA και ασκορβικό οξύ. Από τα μόρια αυτά, μόνο το TEA προκαλεί απόσβεση της εκπομπής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 54.



Σχήμα 54: Φάσμα εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{dprpe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ 3.4×10^{-5} M σε διαλύτη H_2O - EtOH 90% με μήκος κύματος διέγερσης $\lambda_{\text{EX}}=414\text{nm}$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της τριαιθυλαμίνης, TEA



Σχήμα 55: Διάγραμμα του λόγου της έντασης της εκπομπής του διαλύματος του συμπλόκου [Cu(dppe)(BCDS)]BF₄ προς την εκπομπή του μίγματος των [Cu(dppe)(BCDS)]BF₄ και TEA σε συνάρτηση με το λόγο των συγκεντρώσεων

Από τη μορφή της καμπύλης του Σχήματος 55 συμπεραίνουμε ότι το TEA προκαλεί δυναμική και στατική αποδιέγερση του συμπλόκου, δηλαδή κάποια διεγερμένα μόρια του [Cu(dppe)(BCDS)]BF₄ συγκρούονται με μόρια του αποσβέστη και κάποια μόρια του [Cu(dppe)(BCDS)]BF₄ στη θεμελιώδη κατάσταση σχηματίζουν σύμπλοκο με τον αποσβέστη, το οποίο δεν παρουσιάζει εκπομπή.

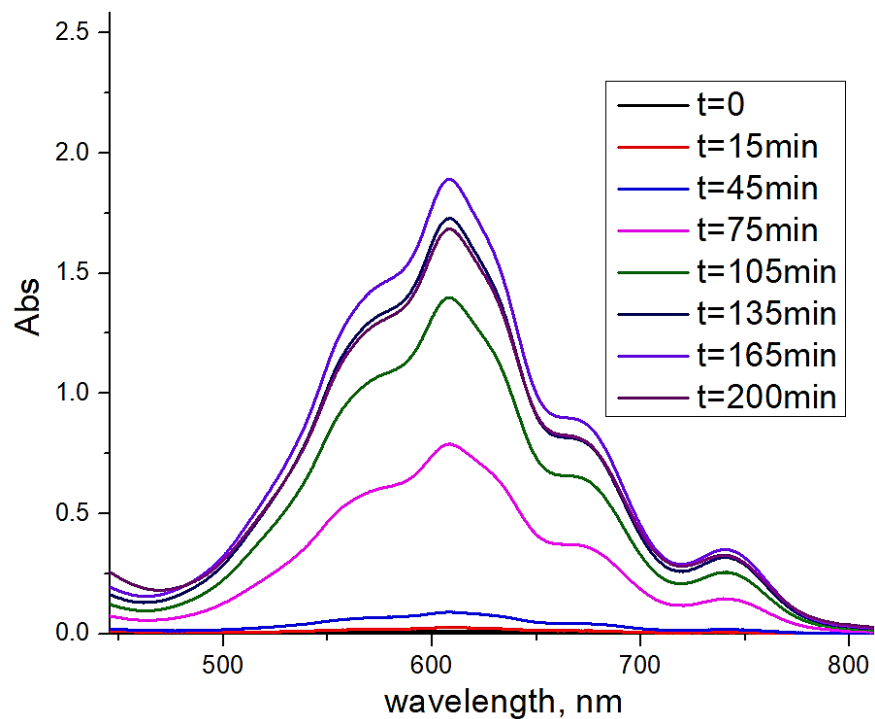
6.4.2 Φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίων στον δέκτη ηλεκτρονίων μεθυλικό βιολογόνο, MV²⁺

Πραγματοποιήθηκε μελέτη της αλληλεπίδρασης των συμπλόκων με το δέκτη ηλεκτρονίων μεθυλικό βιολογόνο (methyl viologen, MV²⁺) με φασματοσκοπική παρακολούθηση φωτιζόμενων μιγμάτων δότη-φωτοευαισθητοποιητή-δέκτη ηλεκτρονίων. Παρασκευάστηκαν διαλύματα συμπλόκου 5x10⁻⁶M, MV²⁺ 5x10⁻⁴M και TEOA 2.5% σε διαλύτη DMF και απαερώθηκαν με Ar. Για τη λήψη των φασμάτων απορρόφησης χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες οπτικής διαδρομής 0.5cm. Στο διάλυμα με το σύμπλοκο [Cu(BCDS)₂]BF₄ δεν παρατηρείται σχηματισμός MV^{•+}. Στο διάλυμα του συμπλόκου [Cu(dppe)(BCDS)]BF₄ ο σχηματισμός του MV^{•+} γίνεται αντιληπτός από το

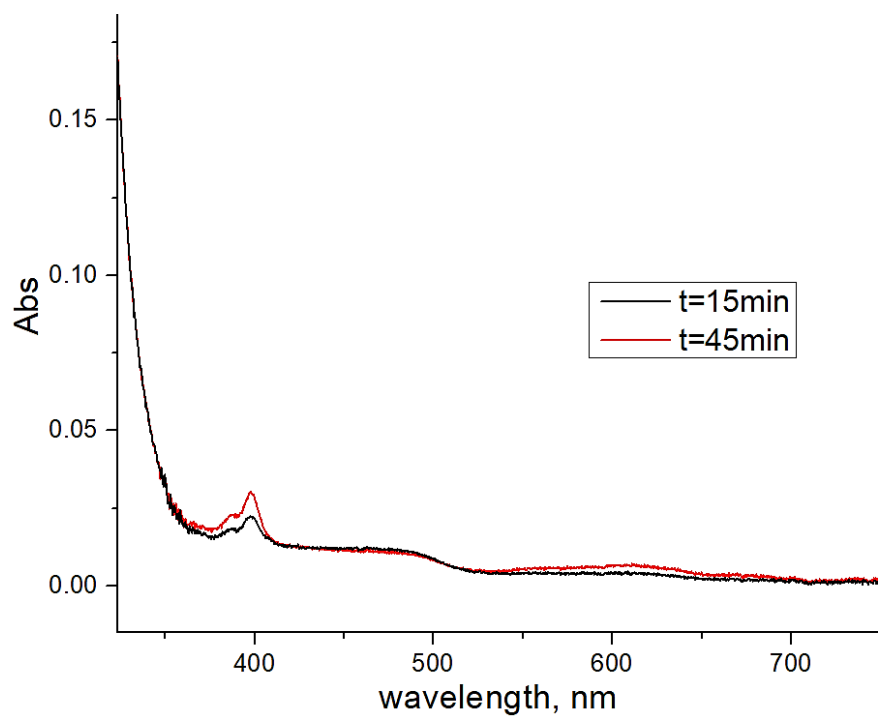
χαρακτηριστικό μπλε χρώμα του, αμέσως μόλις το διάλυμα εκτεθεί στο φως. Ο σχηματισμός του MV^{+} παρουσία φωτός δείχνει πως το σύμπλοκο δρα ως φωτοευαίσθητοποιητής, καθώς πραγματοποιεί φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι απουσία του θυσιαζόμενου δότη ηλεκτρονίων (TEA, TEOA) δεν παρατηρείται παραγωγή MV^{+} , ενδεχομένως εξαιτίας της ταχείας επιστροφής του ηλεκτρονίου στο φωτοευαίσθητοποιητή. Στο φάσμα απορρόφησης του μίγματος σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης, φαίνεται η ποσότητα του παραγόμενου MV^{+} από τις χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης στα 396nm και στα 607nm. Η σταθερά απορρόφησης του MV^{+} στα 607nm συμφωνά με τη βιβλιογραφία είναι $13700M^{-1}cm^{-1}$. Από τις τιμές αυτές μπορούμε να υπολογίσουμε την αναλογία συγκέντρωσης MV^{+} /σμπλόκου, η οποία αντιστοιχεί στους κύκλους (turnover) παραγωγής MV^{+} :

$$C_{MV^{+}} / C_{\text{complex}} = (A_{607}/13700) / C_{\text{complex}}$$

Στο διάλυμα του συμπλόκου $[Cu(dprpe)(BCDS)]BF_4$ παρατηρούμε ότι μετά από 165min κάθε ισοδύναμο του συμπλόκου παράγαγε 28 ισοδύναμα MV^{+} . (Σχήμα 56) Διάλυμα ίδιας σύστασης παρουσία 5% H_2O παράγει ελάχιστη ποσότητα MV^{+} (Σχήμα 57). Συνεπώς, η παρουσία νερού εμποδίζει τη δράση του ετεροληπτικού συμπλόκου ως φωτοευαίσθητοποιητή. Για το λόγο αυτό, δοκιμάστηκαν ορισμένα συστήματα παραγωγής υδρογόνου σε αμιγώς οργανικούς διαλύτες απουσία νερού, με CH_3COOH αντί του H_2O ως δότη πρωτονίων.



Σχήμα 56: Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος $[\text{Cu}(\text{dppe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ $5 \times 10^{-6} \text{M}$, MV^{2+} $5 \times 10^{-4} \text{M}$ και TEOA 2.5% σε διαλύτη DMF σε συνάρτηση με το χρόνο



Σχήμα 57: Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος $[\text{Cu}(\text{dppe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ $5 \times 10^{-6} \text{M}$, MV^{2+} $5 \times 10^{-4} \text{M}$ και TEOA 2.5% σε διαλύτη H_2O -DMF 5% σε συνάρτηση με το χρόνο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

7.1 Διαδικασία προετοιμασίας, δειγματοληψίας και μέτρησης των συστημάτων φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂

Σε ειδική γυάλινη φωτοχημική συσκευή όγκου 30mL, προστίθεται η επιθυμητή ποσότητα του συμπλόκου που θα χρησιμοποιηθεί ως φωτοευαισθητοποιητής διαλυμένο σε 10mL διαλύτη. Ακολούθως προστίθενται ο δότης ηλεκτρονίων διαλυμένος σε 5mL διαλύτη και ο δότης πρωτονίων, σε περίπτωση που το δείγμα δεν περιέχει H₂O. Τέλος, προστίθενται ο καταλύτης διαλυμένος ή σε μορφή κolloειδούς εναιωρήματος σε 10mL διαλύτη και ο δέκτης ηλεκτρονίων διαλυμένος σε 5mL διαλύτη. Το μίγμα απεαρώνεται υπό Ar για 15min και στη συνέχεια η συσκευή κλείνεται με πλαστικό πόμα septum.

Το μίγμα τοποθετείται ανάμεσα σε δυο λάμπες LED και αφήνεται για 24h υπό ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα, ενώ η θερμοκρασία του διατηρείται ίση με αυτή του περιβάλλοντος με τη βοήθεια ανεμιστήρα. Για τον προσδιορισμό της σύστασης του αερίου της φωτοχημικής συσκευής, γυάλινη σύριγγα 50μL εισάγεται στη συσκευή διαπερνώντας το septum, γίνεται δειγματοληψία του αερίου και το δείγμα εισάγεται σε αέριο χρωματογράφο θερμοκικού ανιχνευτή για ανάλυση. Το H₂ εκλύεται στα 0.94min και με τη βοήθεια των εξισώσεων βαθμονόμησης μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητά του.

7.2 Ομογενή συστήματα

Στον Πίνακα 8 αναφέρονται τα ομογενή συστήματα παραγωγής H₂ που δοκιμάστηκαν με τα σύμπλοκα του Cu(I) ως φωτοευαισθητοποιητές.

Πίνακας 8: Δοκιμές παραγωγής υδρογόνου με ομογενή συστήματα δύο και τριών συστατικών

	Φωτοευαισθητοποιητής	Δότης e ⁻	Δέκτης e ⁻	Καταλύτης	Δότης H ⁺	Διαλύτης
1	[Cu(BCDS) ₂]BF ₄	TEOA	-	[Co ^{III} (dmgH) ₂ pyCl]	H ₂ O	H ₂ O

	$1 \times 10^{-4} \text{M}$	5%v/v		$2 \times 10^{-4} \text{M}$	pH 8.1	
2	[Cu(dppe)(BCDS)] BF ₄ $1 \times 10^{-4} \text{M}$	TEOA 5%v/v	-	[Co ^{III} (dmgH) ₂ pyCl] $2 \times 10^{-4} \text{M}$	AcOH 0.1M	DMF
3	[Cu(dppe)(BCDS)] BF ₄ $1 \times 10^{-4} \text{M}$	TEOA 5%v/v	MV ²⁺ $5 \times 10^{-3} \text{M}$	[Co ^{III} (dmgH) ₂ pyCl] $2 \times 10^{-4} \text{M}$	AcOH 0.1M	DMF
4	[Cu(dppe)(BCDS)] BF ₄ $1 \times 10^{-4} \text{M}$	TEOA 5% v/v	-	[Ni{S ₂ C ₂ (Ph)(Ph-p- OCH ₃) ₂ }] $2 \times 10^{-4} \text{M}$	AcOH 0.1M	DMF
5	[Cu(dppe)(BCDS)] BF ₄ $1 \times 10^{-4} \text{M}$	TEOA 5% v/v	MV ²⁺ $5 \times 10^{-3} \text{M}$	[Ni{S ₂ C ₂ (Ph)(Ph-p- OCH ₃) ₂ }] $2 \times 10^{-4} \text{M}$	AcOH 0.1M	DMF
6	[Cu(dppe)(BCDS)] BF ₄ $1 \times 10^{-4} \text{M}$	TEA 15%v/v	-	Fe(CO) ₅ $1 \times 10^{-3} \text{M}$	H ₂ O	THF-H ₂ O 4:1
7	[Cu(BCDS) ₂]BF ₄ $1 \times 10^{-4} \text{M}$	Ascorbic acid 0.1M	-	[Cu(pq) ₂ (NO ₃) ⁺] $2.7 \times 10^{-5} \text{M}$	H ₂ O pH 4	H ₂ O

Το φάσμα του αέριου χρωματογράφου δεν έδειξε να έχει πραγματοποιηθεί παραγωγή H₂.

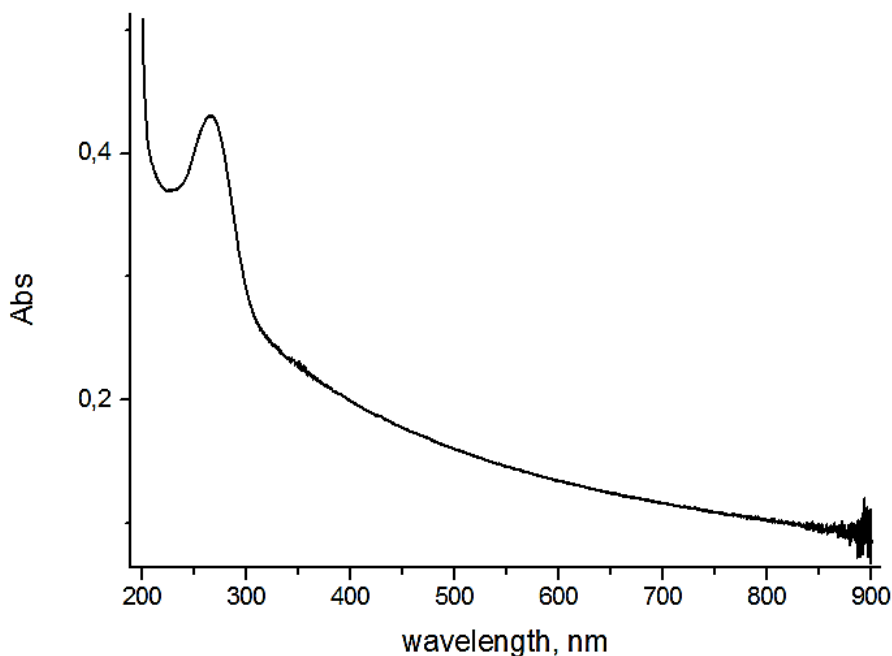
7.3 Μικροετερογενή συστήματα

Ο όρος μικροετερογενές σύστημα περιγράφει ένα συσσωματωμένο σύστημα στο οποίο η δομή των μορίων από τα οποία αποτελείται μαζί με το διαλύτη ή κάποιο άλλο περιβάλλον μέσω καθορίζει τη δομή του συσσωματώματος. Παρότι το κάθε επιμέρους συσσωμάτωμα περιέχει μεγάλο αριθμό μορίων, το μέγεθός του είναι μικρό και συνήθως έχει διαστάσεις κολλοειδούς σωματιδίου. [152]

Διαδικασία παρασκευής κολλοειδούς εναιωρήματος Pt-PVA: [153]

Σε εσφυρισμένη σφαιρική φιάλη των 200mL προστίθενται 0.150g πολυ βινυλ αλκοόλης (PVA) βαθμού πολυμερισμού 500 (3.33mmol ως μονομερές) και διαλύονται σε 50mL

μίγματος H₂O-EtOH 1:1 με θέρμανση στους 80°C υπό ανάδευση. Στη συνέχεια προστίθενται 0.0171g K₂PtCl₆ (0.033mmol) και το κίτρινο διάλυμα που προκύπτει αφήνεται υπό ανάδευση σε reflux για 1.5h. Προκύπτει σκούρο καφέ μίγμα κολλοειδούς εναιωρήματος Pt-PVA. Ακολουθεί το φάσμα UV-Vis του διαλύματος που προέκυψε:



Σχήμα 58: Φάσμα UV-Vis του κολλοειδούς εναιωρήματος Pt-PVA σε μίγμα H₂O-EtOH 1:1

Η καταλυτική δράση του παρασκευασμένου κολλοειδούς εναιωρήματος Pt-PVA επιβεβαιώθηκε με μέτρηση της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ στο σύστημα με φωτοευαισθητοποιητή [Ru(bpy)₃]²⁺, δότη ηλεκτρονίων EDTA και δέκτη ηλεκτρονίων MV⁺ σε H₂O σε pH 5.1 και βρέθηκε πως τα αποτελέσματα συμφωνούν με τη βιβλιογραφία. [46]

Διαδικασία ευαισθητοποίησης των νανοσωματιδίων TiO₂: [154]

Σε σφαιρική φιάλη προστίθενται 2μmol συμπλόκου του Cu(I), διαλύονται σε 30mL EtOH και το διάλυμα απαερώνεται με N₂ για 15min. Μετά, προστίθενται 50mg νανοσωματιδίων TiO₂ και το εναιώρημα αφήνεται υπό ανάδευση στους 40°C για 5h. Ακολουθεί διήθηση, έκπλυση με EtOH και ξήρανση υπό κενό του ροζ στερεού.

Διαδικασία παρασκευής Pt-TiO₂: [37]

Σε 92 mL H₂O προστίθενται 8mL MeOH και διαλύονται 0.00660g K₂PtCl₆. Μετά προστίθενται 0.1g TiO₂ και το εναιώρημα που προκύπτει απαερώνεται με N₂ για 15min. Το μίγμα τοποθετείται σε λάμπα UV για περίπου 2h και το αρχικά λευκό εναιώρημα γίνεται σκούρο γκρι. Το γκρι ίζημα διαχωρίζεται με διήθηση και εκπλένεται αρκετές φορές με H₂O. Στο σύστημα παραγωγής H₂ προστίθενται 24mg Pt-TiO₂.

Ακολουθεί Πίνακας με τα μικροετερογενή συστήματα παραγωγής H₂ που δοκιμάστηκαν με τα σύμπλοκα του Cu(I) ως φωτοευαισθητοποιητές.

Πίνακας 9: Δοκιμές παραγωγής υδρογόνου με μικροετερογενή συστήματα ενός, δύο και τριών συστατικών

	Φωτοευαισθητοποιητής	Δότης e ⁻	Δέκτης e ⁻	Καταλύτης	Δότης H ⁺	Διαλύτης
1	[Cu(dppe)(BCDS)] BF ₄ 3x10 ⁻⁴ M	TEA 15%v/v	-	κολλοειδής Pt-PVA 4x10 ⁻⁵ M	H ₂ O	DMF-H ₂ O 4:1
2	[Cu(dppe)(BCDS)] BF ₄ 4x10 ⁻⁵ M	TEOA 7%v/v	-	K ₂ PtCl ₆ 4.1x10 ⁻⁵ M	H ₂ O	DMF-H ₂ O 4:1
3	[Cu(BCDS) ₂]BF ₄ 3x10 ⁻⁴ M	TEOA 10%v/v	-	κολλοειδής Pt-PVA 4x10 ⁻⁵ M	H ₂ O pH 10.4	H ₂ O
4	[Cu(dppe)(BCDS)] BF ₄ συσσωματώματα 1x10 ⁻⁴ M	TEA 5% v/v	-	NiCl ₂ 1x10 ⁻⁵ M	H ₂ O	H ₂ O- EtOH 25:3
5	[Cu(dppe)(BCDS)] BF ₄ συσσωματώματα 1x10 ⁻⁴ M	TEA 5%v/v	-	K ₂ PtCl ₆ 4.1x10 ⁻⁵ M	H ₂ O	H ₂ O- EtOH 25:3
6	[Cu(dppe)(BCDS)] BF ₄ συσσωματώματα 1x10 ⁻⁴ M	TEA 5%v/v	MV ²⁺ 5x10 ⁻³ M	K ₂ PtCl ₆ 4.1x10 ⁻⁵ M	H ₂ O	H ₂ O- EtOH 25:3
7	[Cu(dppe)(BCDS)] BF ₄	TEA	MV ²⁺	κολλοειδής	H ₂ O	H ₂ O-

	συσσωματώματα $1 \times 10^{-4} \text{M}$	5%v/v	$5 \times 10^{-3} \text{M}$	Pt-PVA $4 \times 10^{-5} \text{M}$		EtOH 25:3
8	[Cu(dppe)(BCDS)] BF ₄ συσσωματώματα $4 \times 10^{-5} \text{M}$	TEOA 7%v/v	-	[Cu(pq) ₂ (NO ₃) ⁺] $2.7 \times 10^{-5} \text{M}$	H ₂ O	H ₂ O- EtOH 25:3
9	[Cu(dppe)(BCDS)] BF ₄ συσσωματώματα $4 \times 10^{-5} \text{M}$	TEA 5% v/v	-	[Cu(pq) ₂ (NO ₃) ⁺] $2.7 \times 10^{-5} \text{M}$	H ₂ O	H ₂ O- EtOH 25:3
10	[Cu(dppe)(BCDS)] BF ₄ $1 \times 10^{-4} \text{M}$	TEOA 5%v/v	-	K ₂ PtCl ₆ $4.1 \times 10^{-5} \text{M}$	AcOH 0.1M	EtOH
11	[Cu(dppe)(BCDS)] BF ₄ $1 \times 10^{-4} \text{M}$	TEOA 5%v/v	MV ²⁺ $5 \times 10^{-3} \text{M}$	K ₂ PtCl ₆ $4.1 \times 10^{-5} \text{M}$	AcOH 0.1M	DMF
12	[Cu(dppe)(BCDS)] BF ₄ $1 \times 10^{-4} \text{M}$	TEOA 5%v/v	MV ²⁺ $5 \times 10^{-3} \text{M}$	κολλοειδής Pt-PVA $4 \times 10^{-5} \text{M}$	AcOH 0.1M	EtOH
13	[Cu(dppe)(BCDS)] BF ₄ $1 \times 10^{-4} \text{M}$	TEA 5%v/v	MV ²⁺ $5 \times 10^{-3} \text{M}$	K ₂ PtCl ₆ $4.1 \times 10^{-5} \text{M}$	AcOH 0.1M	THF- EtOH 4:1
14	[Cu(BCDS) ₂]BF ₄ $1 \times 10^{-4} \text{M}$	TEOA 5%v/v	-	Pt-TiO ₂	H ₂ O	MeCN- H ₂ O 1:1
15	[Cu(dppe)(BCDS)] BF ₄ $1 \times 10^{-4} \text{M}$	TEOA 5%v/v	-	Pt-TiO ₂	H ₂ O	MeCN- H ₂ O 1:1

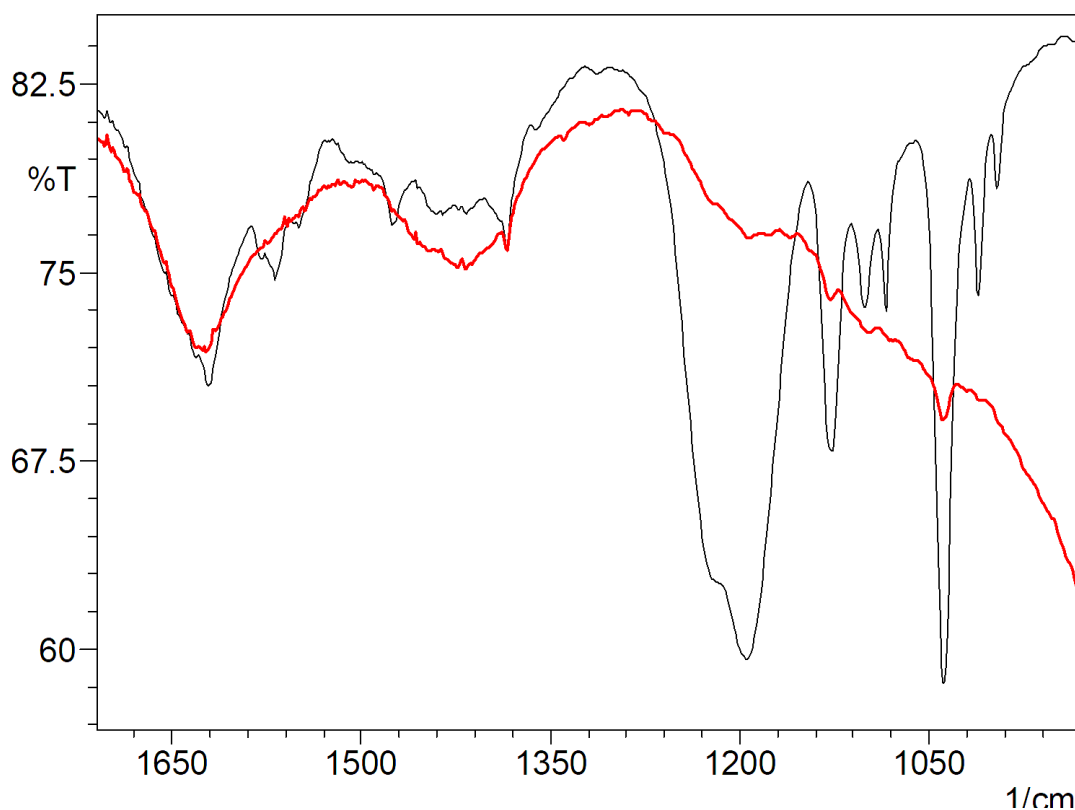
Το φάσμα του αέριου χρωματογράφου δεν έδειξε να έχει πραγματοποιηθεί παραγωγή H₂.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΟΥΜΕΝΕΣ ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ

8.1 Μελέτη της αλληλεπίδρασης των συμπλόκων με τους ημιαγωγούς

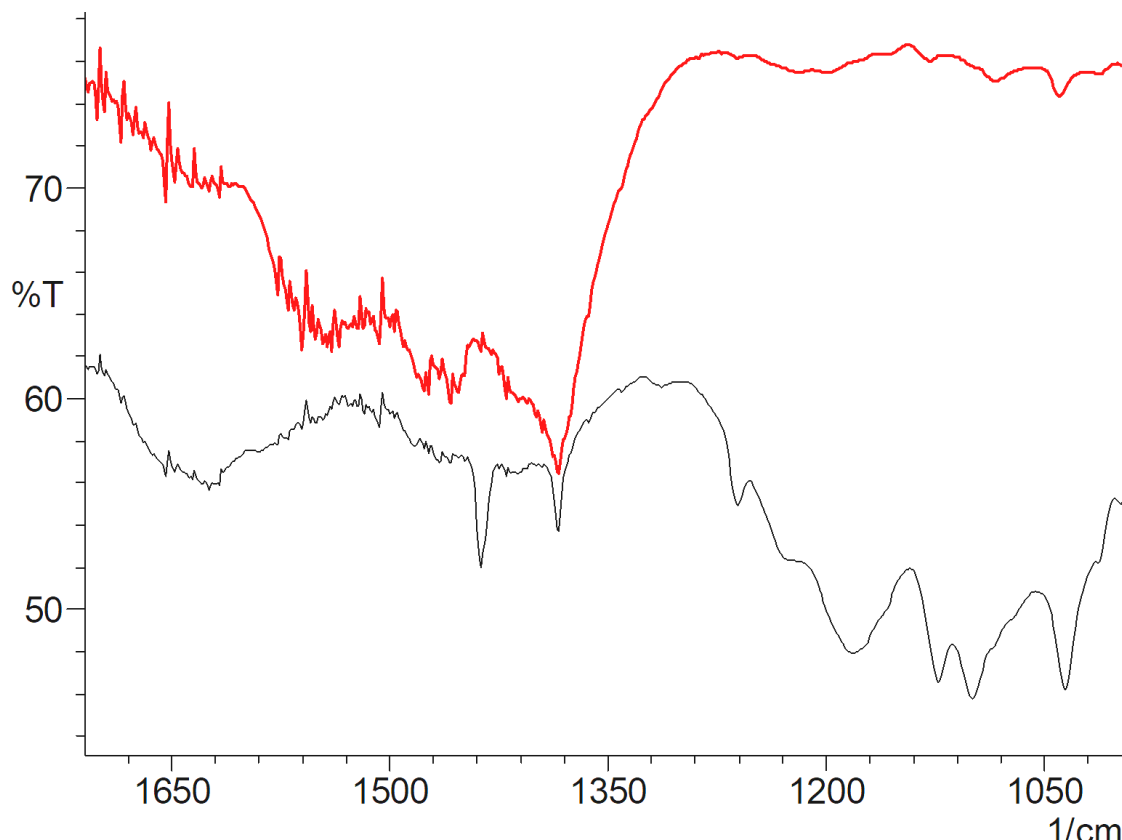
Η μελέτη της αλληλεπίδρασης των σουλφονικών ομάδων πρόσδεσης με το TiO_2 έγινε με φασματοσκοπία IR της σκόνης των ευαισθητοποιημένων νανοσωματιδίων TiO_2 . Παρατίθενται τα φάσματα IR:



Σχήμα 59: Σύγκριση του φάσματος IR του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]$ (μαύρο) με το φάσμα του ευαισθητοποιημένου TiO_2 , $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{-TiO}_2$ (κόκκινο)

Οι χαρακτηριστικές αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις τάσης των σουλφονικών ομάδων αναμένονται κοντά στα 1180cm^{-1} και 1060cm^{-1} , αντίστοιχα. Η κορυφή στα 1038cm^{-1} που αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνηση τάσης των σουλφονικών ομάδων εμφανίζεται ίδια στο φάσμα του συμπλόκου και στο φάσμα του $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{-TiO}_2$. Όμως η αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης εμφανίζονται στα 1195cm^{-1} και 1222cm^{-1} στο $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]$ και στα 1192cm^{-1} και 1224cm^{-1} , αντίστοιχα, στο $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{-TiO}_2$. Οι

παρατηρούμενες αλλαγές στις κορυφές των σουλφονικών ομάδων κατά την πρόσδεση στο TiO_2 δείχνουν την αλληλεπίδραση των σουλφονικών ομάδων των συμπλόκων με το TiO_2 .

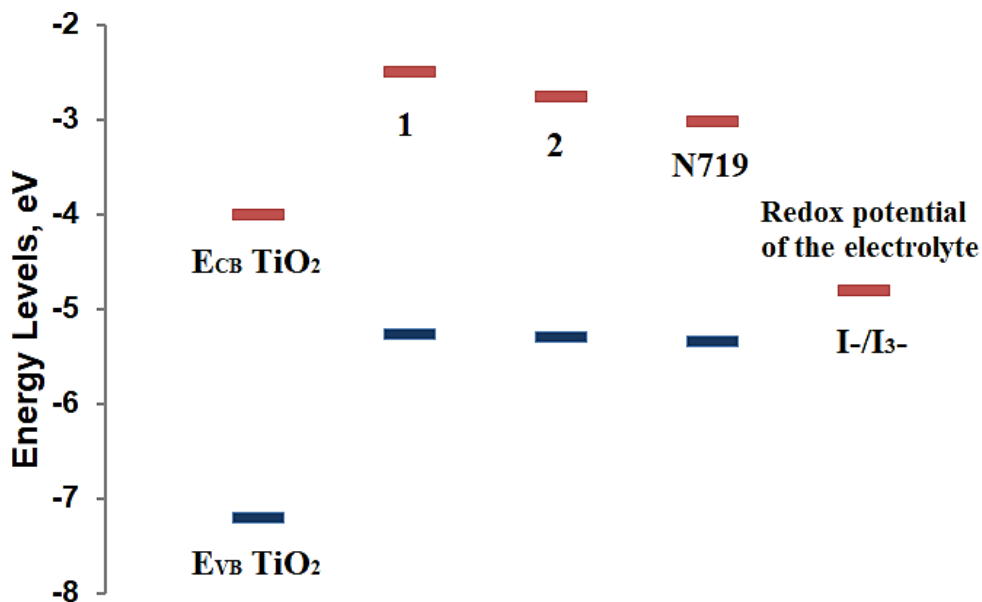


Σχήμα 60: Σύγκριση του φάσματος IR του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{dprpe})(\text{BCDS})]$ (μαύρο) με το φάσμα του ευαισθητοποιημένου TiO_2 , $[\text{Cu}(\text{dprpe})(\text{BCDS})]-\text{TiO}_2$ (κόκκινο)

Ομοίως και στην περίπτωση του ετεροληπτικού συμπλόκου, στο φάσμα του $[\text{Cu}(\text{dprpe})(\text{BCDS})]$ βλέπουμε τις χαρακτηριστικές κορυφές στα 1184cm^{-1} και 1228cm^{-1} , ενώ στο φάσμα του $[\text{Cu}(\text{dprpe})(\text{BCDS})]-\text{TiO}_2$ είναι μετατοπισμένες στα 1199cm^{-1} και 1220cm^{-1} , αντίστοιχα. Επίσης, η κορυφή του συμπλόκου στα 1037cm^{-1} μετατοπίζεται στα 1039cm^{-1} .

Η αλληλεπίδραση του $[\text{Cu}(\text{dprpe})(\text{BCDS})]$ με το TiO_2 επιβεβαιώθηκε επίσης με τη λήψη του φάσματος εκπομπής του στερεού $[\text{Cu}(\text{dprpe})(\text{BCDS})]-\text{TiO}_2$. Σε αντίθεση με το ελεύθερο σύμπλοκο στη στερεά κατάσταση, το $[\text{Cu}(\text{dprpe})(\text{BCDS})]-\text{TiO}_2$ δεν παρουσιάζει εκπομπή. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι πραγματοποιείται έγχυση ηλεκτρονίων από το διεγερμένο σύμπλοκο στον ημιαγωγό.

Στο Σχήμα 61 παρουσιάζονται τα ενεργειακά επίπεδα των συμπλόκων σε σύγκριση με τη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους I_3^-/I^- καθώς και με την εμπορική χρωστική N719.



Σχήμα 61: Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων των συστατικών ηλιακής κυψελίδας με το σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$ (1) ή $[\text{Cu}(\text{dppe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ (2) ως χρωστική. Η μετατροπή του δυναμικού από V σε eV έγινε με βάση τη σχέση: $E(\text{eV}) = E(\text{V}) - 4.80$

Από το διάγραμμα φαίνεται ότι η έγχυση ηλεκτρονίων στην CB του ημιαγωγού και η αναγέννηση της χρωστικής είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτές διαδικασίες.

8.2 Διαδικασία προετοιμασίας και μέτρησης των ηλιακών κυψελίδων

Αρχικά, παρασκευάζεται πάστα νανοσωματιδίων TiO_2 (Degussa P25, μίγμα ανατάση ρουτηλίου 80%-20%) με προσθήκη 1mL υδατικού διαλύματος ακετυλακετόνης 10%v/v σε 3g TiO_2 , ανάδευση για ομογενοποίηση της πάστας και στη συνέχεια προσθήκη 4mL νερού. Για την παρασκευή του ηλεκτροδίου της ανόδου πραγματοποιείται διαδοχική έκπλυση γυάλινου υποστρώματος FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) με EtOH και αποσταγμένο νερό και στη συνέχεια επίστρωση πάστας νανοσωματιδίων TiO_2 στην αγωγήμη πλευρά του FTO με τη μέθοδο doctor blade. Αφού το υμένιο του TiO_2 στεγνώσει, το ηλεκτρόδιο θερμαίνεται στους 450°C για 30min. Το πάχος των υμενίων TiO_2 μετρήθηκε με προφιλόμετρο Ambios XP-1 και βρέθηκε περίπου στα 8 μm.

Η ευαισθητοποίηση του υμενίου TiO_2 γίνεται με εμβάπτιση της ανόδου, ενώ είναι ακόμα ζεστή (80°C), σε διάλυμα του συμπλόκου σε EtOH συγκέντρωσης $5 \times 10^{-4}\text{M}$ για 24h. Ακολούθως, το ηλεκτρόδιο εκπλένεται με MeOH για να απομακρυνθεί η περίσσεια της χρωστικής και αμέσως μετά συναρμολογείται η κυψελίδα.

Για την παρασκευή του αντιηλεκτροδίου γίνεται ηλεκτροαπόθεση Pt σε γυάλινο υπόστρωμα FTO με εμβάπτισή του σε υδατικό διάλυμα H_2PtCl_6 0.002M και εφαρμογή καθοδικού δυναμικού. Για την ηλεκτροαπόθεση χρησιμοποιήθηκε ποτενσιοστάτης-γαλβανοστάτης Autolab PGSTAT 204 και η διαδικασία έλαβε χώρα υπό σταθερή ένταση ρεύματος 0.5mA cm^{-2} για 200s. Το γυάλινο υπόστρωμα FTO είναι το ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και ένα σύρμα Pt χρησιμοποιήθηκε ως αντιηλεκτρόδιο.

Για τη συναρμολόγηση της κυψελίδας, το ευαισθητοποιημένο ηλεκτρόδιο $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{γυάλινο}$ υπόστρωμα και το αντιηλεκτρόδιο $\text{Pt}/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{γυάλινο}$ υπόστρωμα τοποθετούνται το ένα απέναντι από το άλλο, ελαφρά μετατοπισμένα κατά μήκος του διαμήκους άξονά τους για τη διατήρηση χώρου για ηλεκτρικές επαφές. Η συσκευή που προκύπτει σφραγίζεται περιφερειακά με θερμοπλαστικό υλικό (Surlyn, Dyesol, πάχους 50 μm) και θερμαίνεται στους 120°C για 10-20min. Δημιουργείται μια κοιλότητα, μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων χρησιμοποιώντας έναν ο-δακτύλιο. Τα δύο ηλεκτρόδια συγκρατούνται μαζί χρησιμοποιώντας κλιπς και η μεταξύ τους απόσταση είναι περίπου 1mm. Η κοιλότητα πληρώνεται με το διάλυμα ηλεκτρολύτη (0.5M KI, 0.05M I_2 σε ακετονιτρίλιο) χρησιμοποιώντας μια σύριγγα. Η οπή αυτή σφραγίζεται με ένα κομμάτι γυαλιού που επίσης σταθεροποιείται με τη βοήθεια θερμοπλαστικού υλικού. Οι ηλεκτρικές επαφές γίνονται χρησιμοποιώντας αγωγίμη χαλκοταινία (3M).

8.3 Αξιολόγηση της αποδοσης των κυψελίδων

Τα μεγέθη που εξετάζονται πειραματικά προκειμένου να προσδιοριστεί η απόδοση μιας ηλιακής κυψελίδας είναι η ένταση του ρεύματος, I (A) και η τάση, V (Volts). Το ρεύμα βραχυκύκλωσης, όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, είναι το ρεύμα που ρέει στο κύκλωμα όταν οι ακροδέκτες του φωτοστοιχείου είναι βραχυκυκλωμένοι και η τάση στα άκρα του είναι μηδέν. Το ρεύμα βραχυκύκλωσης εξαρτάται από την επιφάνεια του ευαισθητοποιημένου ημιαγωγού και γι αυτό χρησιμοποιείται συχνά η πυκνότητα του

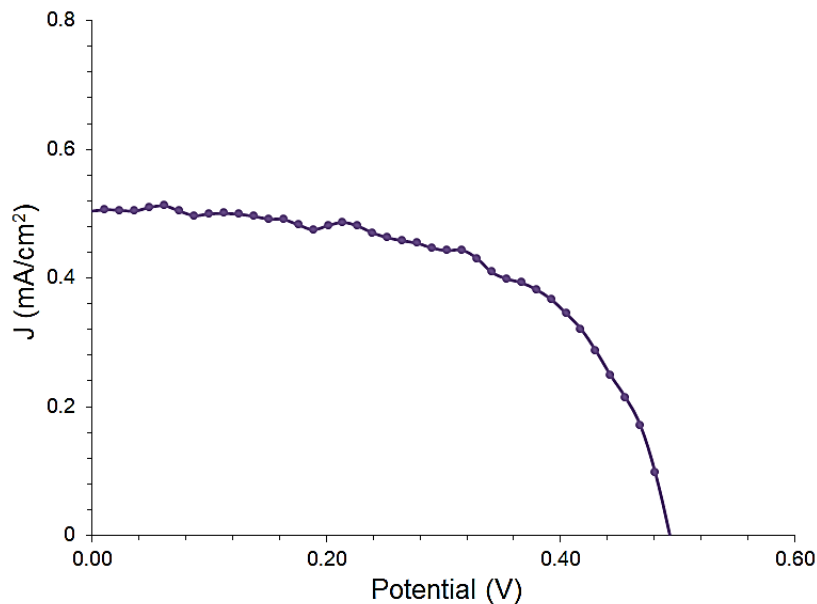
ρεύματος βραχυκύκλωσης J_{sc} (mA/cm^2). Με βάση τα μεγέθη αυτά προκύπτει ο παράγοντας πλήρωσης FF (Fill Factor) από τη σχέση:

$$FF = \frac{(JxV)_{max}}{J_{sc}xV_{oc}}$$

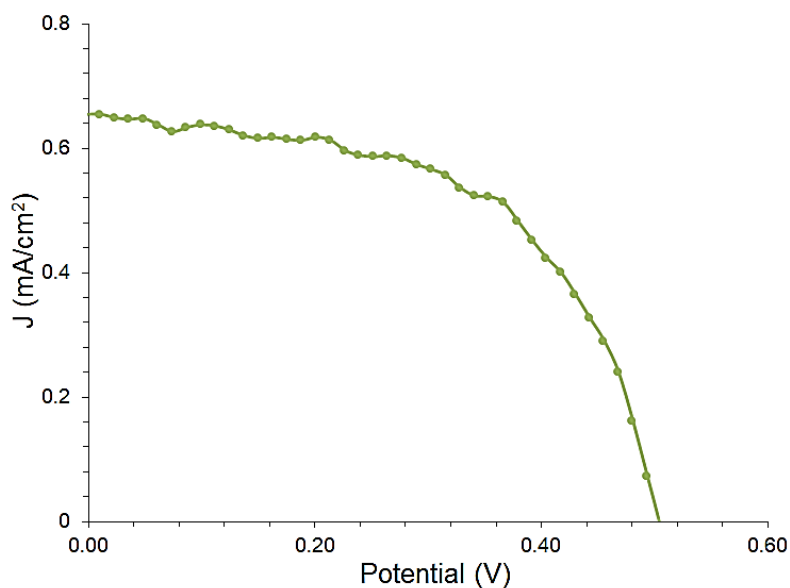
όπου J_{sc} και V_{oc} αντιστοιχούν στη μέγιστη ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος και τη μέγιστη τάση του συστήματος, στη χαρακτηριστική καμπύλη τάσης-ρεύματος (J-V), ενώ το γινόμενο $(JxV)_{max}$, που είναι το εμβαδόν της προηγούμενης καμπύλης, αντιστοιχεί στη μέγιστη ισχύ, P_{max} , του συστήματος. Η απόδοση της ηλιακής κυψελίδας η (%) υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}}$$

Στα Σχήματα 62 και 63 παρουσιάζονται οι καμπύλες J-V των DSSC:



Σχήμα 62: Καμπύλη J-V της DSSC με το σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$



Σχήμα 63: Καμπύλη J-V της DSSC με το σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{dppe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά μετρούμενα μεγέθη των κυψελίδων με τα σύμπλοκα του Cu(I) ως χρωστικές καθώς και με την εμπορική χρωστική του Ru(II) N719. Η κυψελίδα με τη N719 κατασκευάστηκε με τον ίδιο τρόπο, προκειμένου να συγκριθούν τα αποτελέσματά της με τις χρωστικές του Cu(I).

Πίνακας 10: Χαρακτηριστικά μεγέθη των ηλιακών κυψελίδων με χρωστικές τα σύμπλοκα του Cu(I) και την εμπορική χρωστική N719

Complex	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	FF	$\eta\%$	Pmax (mW)
$[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$	0.487	0.167	0.587	0.15	0.0478
$[\text{Cu}(\text{dppe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$	0.500	0.201	0.577	0.19	0.0580
N719	0.739	6.18	0.582	7.22	2.6577

Από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι το ετεροληπτικό σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{dppe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ παρουσιάζει μεγαλύτερη απόδοση ως χρωστική από το

ομοληπτικό σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$, παρότι το δεύτερο απορροφά σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και έχει υψηλότερο συντελεστή απορρόφησης.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε σύνθεση και χαρακτηρισμός των συμπλόκων $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$ και $[\text{Cu}(\text{dprpe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ αναλύοντας τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$, UV-Vis, FT-IR, Raman, καθώς και τα διαγράμματα κυκλικής βολταμμετρίας (CV) και τα φάσματα εκπομπής. Τα σύμπλοκα σε διάλυμα απορροφούν στο ορατό και το $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$ παρουσιάζει ασθενή εκπομπή στα 515nm, ενώ το $[\text{Cu}(\text{dprpe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ εκπέμπει μόνο σε στερεά κατάσταση στα 620nm. Σε μίγμα $\text{H}_2\text{O-EtOH}$ το $[\text{Cu}(\text{dprpe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ δημιουργεί συσσωματώματα που εκπέμπουν στα 590nm. Τα σύμπλοκα χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοευαίσθητοποιητές για την παραγωγή H_2 σε ομογενή και μικροετερογενή συστήματα. Συγκεκριμένα, στα ομογενή συστήματα χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες ή προκαταλύτες μια κοβαλοξίμη, ένα διθειολενικό σύμπλοκο του νικελίου, ο πεντακαρβόνυλο-σίδηρος και ένα διιμινικό σύμπλοκο του χαλκού(II). Στα μικροετερογενή συστήματα χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες μέταλλα Pt^0 και Ni^0 . Έγιναν επίσης δοκιμές παραγωγής H_2 με συσσωματώματα του $[\text{Cu}(\text{dprpe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$, τα οποία αναμένεται πως έχουν μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής της διεγερμένης κατάστασης. Νανοςωματίδια του ημιαγωγού TiO_2 χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό να διευκολύνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίου από το φωτοευαίσθητοποιητή στον καταλύτη. Ωστόσο, στα συστήματα που δοκιμάστηκαν δεν παρατηρήθηκε παραγωγή H_2 . Τα σύμπλοκα χρησιμοποιήθηκαν ως χρωστικές σε φωτοευαίσθητοποιούμενες ηλιακές κυψελίδες με TiO_2 ως ημιαγωγό και οξειδοαναγωγικό ζεύγος το I^-/I_3^- και η απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας συγκρίθηκε με την απόδοση των κυψελίδων με την εμπορική χρωστική N719. Η κυψελίδα με το σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{BCDS})_2]\text{BF}_4$ είχε απόδοση 0.15% και η κυψελίδα με το $[\text{Cu}(\text{dprpe})(\text{BCDS})]\text{BF}_4$ είχε απόδοση 0.19%. Στο μέλλον θα πραγματοποιηθεί βελτίωση της διαδικασίας πρόσδεσης των συμπλόκων στον ημιαγωγό και θα δοκιμαστούν και άλλα οξείδια μετάλλων ως ημιαγωγοί, προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση των συστημάτων.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 11: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
non-radiative decay pathways	μηχανισμοί μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης
charge separated state	κατάσταση διαχωρισμένου φορτίου
charge recombination	ανασυνδυασμός φορτίου
supramolecular photocatalyst	υπερμοριακός φωτοκαταλύτης
oxidative / reductive quenching	οξειδωτική / αναγωγική αποδιέγερση
conduction band	ζώνη αγωγιμότητας
anchor group	ομάδα πρόσδεσης
ancillary ligand	βοηθητικός υποκαταστάτης
oscillator strength	ισχύς ταλαντωτή
aggregation-induced phosphorescence emission	εκπομπή που επάγεται από τη συσσωμάτωση
doctor blade	μέθοδος επίστρωσης πάστας υλικού σε επίπεδη επιφάνεια με χρήση λεπίδας και μονωτικής ταινίας που επιτρέπει τον έμμεσο έλεγχο του πάχους του υμενίου

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ - ΑΚΡΟΝΥΜΑ

MOFs	μεταλλο-οργανικές κατασκευές
MC	μεταπτώσεις του κεντρικού μετάλλου
LC	μεταπτώσεις των υποκαταστατών
MLCT	μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη
D-C-A	δομή δότη-χρωμοφόρου-αποδέκτη
HOMO	υψηλότερης ενέργειας κατηλλειμένα μοριακά τροχιακά
LUMO	χαμηλότερης ενέργειας μη κατηλλειμένα μοριακά τροχιακά
S	φωτοευαίσθητοποιητής
SR	θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίων
R	δέκτης ηλεκτρονίων
Cat	καταλύτης αναγωγής πρωτονίων
TON	αριθμός καταλυτικών κύκλων
TEA	τριαιθυλαμίνη
TEOA	τριαιθανολαμίνη
EDTA	αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ
MV ²⁺	μεθυλικό βιολογόνο
RQ	αναγωγική αποδιέγερση
OQ	οξειδωτική αποδιέγερση
SCE	ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλανος
Fc	φερροκένιο
DSSC	φωτοευαίσθητοποιούμενη ηλιακή κυψελίδα

CB	ζώνη αγωγιμότητας
FTO	γυάλινο υπόστρωμα αποτελείται από οξείδιο του κασσιτέρου με προσμίξεις φθορίου
Jsc	φωτορεύμα βραχυκυκλώματος
Voc	δυναμικό ανοικτού κυκλώματος
FF	παράγοντας συμπλήρωσης
IPCE	κβαντική απόδοση μετατροπής των προσπιπτόντων φωτονίων σε ηλεκτρόνια
ILCT	μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου μεταξύ τροχιακών του υποκαταστάτη
ATRA	αντιδράσεις μεταφοράς ατόμου μέσω ριζών
GC	αέριος χρωματογράφος
PVA	πολυ βινυλ αλκοόλη
AIPE	εκπομπή που επάγεται από τη συσσωμάτωση
HETPHEN	μέθοδος σύνθεσης ετεροληπτικών συμπλόκων του Cu(I) με υποκαταστάτες φαινανθρολίνες

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. EIA's International Energy Outlook, 2017; <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/>.
2. R. K. Pachauri and A. Reisinger, *Climate Change 2007: Synthesis Report*, 2007, Geneva, Switzerland: IPCC, 104.
3. N. S. Lewis and D. G. Nocera, Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization, *PNAS*, 2006, 103(43), pp. 15729-15735.
4. R. C. Armstrong, C. Robert, C. Wolfram, R. Gross, N. S. Lewis and M. V. Ramana, The frontiers of energy, *Nat. Energy*, 2016, 1, pp. 1-7.
5. A. Aukauloo, W. Leibl, *Bioinspired Photocatalysis*, *Adv. Bot. Res.*, 2016, 79, pp. 63-97.
6. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo and H. Pettersson, Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Rev.*, 2010, 110, pp. 6595–6663.
7. Y. J. Yuan, Z. T. Yu, D. Q. Chen and Z. G. Zou, Metal-complex chromophores for solar hydrogen generation, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46(3), pp. 603-631.
8. B. Cecconi, N. Manfredi, T. Montini, P. Fornasiero and A. Abbotto, Dye-Sensitized Solar Hydrogen Production: The Emerging Role of Metal-Free Organic Sensitizers. *Eur. J. Org. Chem.*, 2016, 31, pp. 5194-5215.
9. D. Kandi, S. Martha, K. M. Parida, Quantum dots as enhancer in photocatalytic hydrogen evolution: A review, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2017.
10. C. C. Hou, T. T. Li, S. Cao, Y. Chen and W. F. Fu, Incorporation of a [Ru(dcbpy)(bpy)₂]²⁺ Photosensitizer and a Pt(dcbpy)Cl₂ Catalyst into Metal-Organic Frameworks for Photocatalytic Hydrogen Evolution from Aqueous Solution, *J. Mater. Chem.*, 2012, 3(19), pp. 10386-10394.
11. M. D. Ward, Photophysical properties of metal complexes, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, 2006, 102, pp. 584–614.

12. B. Bozic-Weber, E. C. Constable and C. E. Housecroft, Light harvesting with Earth abundant d-block metals: development of sensitizers in dye-sensitized solar cells (DSCs), *Coord. Chem. Rev.*, 2013, 257(21), pp. 3089-3106.
13. C. Kutal, Spectroscopic and photochemical properties of d10 metal complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, 99, pp. 213-252.
14. A. Vlcek Jr., Mechanistic roles of metal-to-ligand charge-transfer excited states in organometallic photochemistry, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 177, pp. 219–256.
15. J. Zhao, W. Wu, J. Sun and S. Guo, Triplet photosensitizers: from molecular design to applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42(12), pp. 5323-5351.
16. N. J. Turro, V. Ramamurthy and J. C. Scaiano, Principles of molecular photochemistry: an introduction, University science books, 2009.
17. M. Sandroni, A. Maufroy, M. Rebarz, Y. Pellegrin, E. Blart, C. Ruckebusch, O. Poizat, M. Sliwa and F. Odobel, Design of Efficient Photo-Induced Charge Separation in Donor-Copper(I)-Acceptor Triad, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(49), pp. 28388-28400.
18. M. S. Lazorski, R. H. Gest and C. M. Elliott, Photoinduced Multistep Charge Separation in a Heteroleptic Cu(I) Bis(phenanthroline)-Based Donor–Chromophore–Acceptor Triad, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(42), pp. 17466-17469.
19. J. P. Sauvage, J. P. Collin, J. C. Chambron, S. Guillerez and C. Coudret, Ruthenium(II) and Osmium(II) Bis(terpyridine) Complexes in Covalently Linked Multicomponent Systems: Synthesis, Electrochemical Behavior, Absorption Spectra, and Photochemical and P. Photochemical and Photophysical Properties, *Chem. Rev.*, 1994, 94, pp. 993-1019.
20. O. S. Wenger, How Donor-Bridge-Acceptor Energetics Influence Electron Tunneling Dynamics and Their Distance Dependences, *Acc. Chem. Res.*, 2011, 44(1), pp. 25-35.
21. J. Hankache, M. Niemi, H. Lemmetyinen and O. S. Wenger, Photoinduced Electron Transfer in Linear Triarylamine–Photosensitizer–Anthraquinone Triads with Ruthenium(II), Osmium(II), and Iridium(III), *Inorg. Chem.*, 2012, 51(11), pp. 6333–6344.

22. O. S. Wenger, Long-range electron transfer in artificial systems with d6 and d8 metal photosensitizers, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, 253, pp. 1439–1457.
23. K. C. D. Robson, P. G. Bomben and C. P. Berlinguette, Cycloruthenated sensitizers: improving the dye-sensitized solar cell with classical inorganic chemistry principles, *Dalton Trans.*, 2012, 41, pp. 7814–7829.
24. T. Hiraishi, T. Kamachi and I. Okura, Photoinduced hydrogen evolution with bisviologen-linked ruthenium (II) complexes and hydrogenase, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, 151, pp. 7–15.
25. M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, A. Tanaka, J. N. Kondo and K. Domen, Cu₂O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation, *Chem. Commun.*, 1998, pp. 357–358.
26. Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, and H. Arakawa, Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst, *Nature*, 2001, 414, pp. 625-627.
27. X. Wang, Q. Xu, M. Li, S. Shen, X. Wang, Y. Wang, Z. Feng, J. Shi, H. Han and C. Li, Photocatalytic Overall Water Splitting Promoted by an α - β phase Junction on Ga₂O₃, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, 51, pp. 13089–13092.
28. α . D. F. Katakis, C. Mitsopoulou, J. Konstantatos, E. Vrachnou, P. Falaras, Photocatalytic splitting of water, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1992, 68, pp. 375-388 β . C. Mitsopoulou, J. Konstantatos, D. Katakis, E. Vrachnou, Dithiolenes: A cheap alternative to platinum for catalytic dihydrogen formation. The case of tris-[1-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-1,2-ethylenedithiolenic-S,S'] tungsten, *J. Mol. Catal.*, 1991, 67, pp. 137-146.
29. W. T. Eckenhoff and R. Eisenberg, Molecular systems for light driven hydrogen production, *Dalton Trans.*, 2012, 41, pp. 13004-13021.
30. W. T. Eckenhoff, Molecular catalysts of Co, Ni, Fe, and Mo for hydrogen generation in artificial photosynthetic systems, *Coord. Chem. Rev.*, 2017.

31. J. M. Lehn and J. P. Sauvage, Chemical storage of light energy-catalytic generation of hydrogen by visible-light or sunlight-irradiation of neutral aqueous-solutions, *Nouv. J. Chim.*, 1997, 1(6), pp. 449-451.
32. O. Johansen, A. Launikonis, J. W. Loder, A. W. H. Mau, W. H. F. Sasse, J. D. Swift and D. Wells, Solar reduction of water. I. Competition between light-induced hydrogen formation and hydrogenation of methylviologen in the system water, Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium dication-ethylenediaminetetraacetic acid-platinum, *Aus. J. Chem.*, 1981, 34(5), p.p. 981 - 991.
33. M. Kirch, J. M. Lehn and J. P. Sauvage, Hydrogen Generation by Visible Light Irradiation of Aqueous Solutions of Metal Complexes, An approach to the photochemical conversion and storage of solar energy, *Helv. Chim. Acta*, 1979, 62, pp. 1345-1384.
34. B. C. M. Martindale, G. A. M. Hutton, C. A. Caputo and E. Reisner, Solar Hydrogen Production Using Carbon Quantum Dots and a Molecular Nickel Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137 (18), pp. 6018–6025.
35. Z. T. Yu, Y. J. Yuan, X. Chen, J. G. Cai and Z. G. Zou, Energy Transfer in a Hybrid IrIII Carbene–PtII Acetylide Assembly for Efficient Hydrogen Production, *Chem. Eur. J.*, 2015, 21, pp. 10003–10007.
36. T. M. McCormick, Z. Han, D. J. Weinberg, W. W. Brennessel, P. L. Holland and R. Eisenberg, Impact of Ligand Exchange in Hydrogen Production from Cobaloxime-Containing Photocatalytic Systems, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, pp. 10660–10666.
37. J. Zhang, P. Du, J. Schneider, P. Jarosz, and R. Eisenberg, Photogeneration of Hydrogen from Water Using an Integrated System Based on TiO₂ and Platinum(II) Diimine Dithiolate Sensitizers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, pp. 7726-7727.
38. P. Ho, Y. Wang, S. Yiu, W. Yu, C. Ho and S. Huang, Starburst Triarylamine Donor-Based Metal-Free Photosensitizers for Photocatalytic Hydrogen Production from Water, *Org. Lett.*, 2017, 19(5), pp. 1048–1051.
39. E. Kemppainen, A. Bodin, B. Sebok, T. Pedersen, B. Seger, B. Mei, D. Bae, P. C. K. Vesborg, J. Halme, O. Hansen, P. D. Lund and I. Chorkendorff, Scalability and

feasibility of photoelectrochemical H₂ evolution: the ultimate limit of Pt nanoparticle as an. HER catalyst, *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, pp. 2991-2999.

40. Y. Pellegrin, F. Odobel, Sacrificial electron donor reagents for solar fuel production, *C. R. Chim.*, 2017, 20(3), pp. 283-295.

41. Y. J. Yuan, J. Y. Zhang, Z. T. Yu, J. Y. Feng, W. J. Luo, J. H. Ye and Z. G. Zou, Impact of Ligand Modification on Hydrogen Photogeneration and Light-Harvesting Applications Using Cyclometalated Iridium Complexes, *Inorg. Chem.*, 2012, 51(7), pp. 4123–4133.

42. Q. G. Mulazzani, M. Venturi, M. Z. Hoffman, Radiolytically induced one-electron reduction of methylviologen in aqueous solution. Reactivity of EDTA radicals toward methylviologen, *J. Phys. Chem.*, 1985, 89(4), pp. 722–728.

43. J. Windisch, M. Oraziotti, P. Hamm, R. Alberto and B. Probst, General Scheme for Oxidative Quenching of a Copper Bis-Phenanthroline Photosensitizer for Light-Driven Hydrogen Production, *Chem Sus Chem*, 2016, 9, pp. 1 – 9.

44. V. Artero and M. Fontecave, Solar fuels generation and molecular systems: is it homogeneous or heterogeneous catalysis?, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, pp. 2338-2356.

45. J. Kiwi and M. Gratzel, Protection, Size Factors, and Reaction Dynamics of Colloidal Redox Catalysts Mediating Light Induced Hydrogen Evolution from Water, *Journal of the American Chemical Society*, 1979, 101, pp. 7214-7217.

46. E. Amouyal, P. Koffi, Photochemical production of hydrogen from water, *J. Photochem.*, 1985, 29(1-2), pp. 227-242.

47.P. Du, J. Schneider, P. Jarosz, J. Zhang, W. W. Brennessel and R. Eisenberg, Photoinduced Electron Transfer in Platinum(II) Terpyridyl Acetylide Chromophores: Reductive and Oxidative Quenching and Hydrogen Production, *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, pp. 6887-6894.

48. Q. Xu, W. Fu, G. Zhang, Z. Bian, J. Zhang, X. Han, W. Xu, Photocatalytic H₂ evolution from water based on cyclometalated platinum(II) complex, *Cat. Commun.*, 2008, 10, pp. 49–52.

49. S. Metz and S. Bernhard, Robust photocatalytic water reduction with cyclometalated Ir(III) 4-vinyl-2,20-bipyridine complexes, *Chem. Commun.*, 2010, 46, pp. 7551–7553.
50. T. Stolla, C. E. Castilho, M. Kayanumac, M. Sandroni, C. Danielc, F. Odobeld, J. Fortagea, M. Collomb, Photo-induced redox catalysis for proton reduction to hydrogen with homogeneous molecular systems using rhodium-based catalysts, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, 304–305, pp. 20–37.
51. D. Miller and G. McLendon, Model Systems for Photocatalytic Water Reduction: Role of pH and Metal Colloid Catalysts, *Inorg. Chem.*, 1981, 20, pp. 950-953.
52. H. B. Gray, Powering the planet with solar fuel, *Nat. Chem.*, 2009, 1, p. 7.
53. S. Fukuzumi, Y. Lee, W. Nam, Thermal and photocatalytic production of hydrogen with earth-abundant metal complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 2017.
54. A. A. Vlcek, E. S. Dodsworth, W. J. Pietro and A. B. P. Lever, Excited State Redox Potentials of Ruthenium Diimine Complexes. Correlations with Ground State Redox Potentials and Ligand Parameters, *Inorg. Chem.*, 1995, 34, pp. 1906-1913.
55. D. R. Whang, K. Sakai and S. Y. Park, Highly Efficient Photocatalytic Water Reduction with Robust Iridium(III) Photosensitizers Containing Arylsilyl Substituents, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, 52, pp. 11612–11615.
56. K. Kalyanasundaram and M. Gratzel, Light Induced Redox Reactions of Water Soluble Porphyrins, sensitization of hydrogen generation from water by zincporphyrin derivatives, *Helv. Chim. Acta*, 1980, 63, pp. 478–485.
57. M. Natali, R. Argazzi, C. Chiorboli, E. Iengo and F. Scandola, Photocatalytic Hydrogen Evolution with a Self-Assembling Reductant–Sensitizer–Catalyst System, *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, pp. 9261–9271.
58. B. O'Regan and M. Gratzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, 1991, 353, pp. 737-740.
59. J. W. Ondersma and T. W. Hamann, Recombination and redox couples in dye-sensitized solar cells, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, 257, pp. 1533–1543.

60. J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao and Z. Zhou, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2017, 68, pp. 234–246.
61. T. W. Hamann and J. W. Ondersma, Dye-sensitized solar cell redox shuttles, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, pp. 370–381.
62. S. Ardo and G. J. Meyer, Photodriven heterogeneous charge transfer with transition-metal compounds anchored to TiO₂ semiconductor surfaces, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, pp. 115–164.
63. H. J. Snaith, The perils of solar cell efficiency measurements, *Nat. Photonics*, 2012, 6, pp. 337-340.
64. M. Grätzel, Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells, *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42(11), pp. 1788-1798.
65. V. Thavasi, V. Renugopalakrishna and R. Jose, S. Ramakrishna, Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells, *Mater. Sci. Eng. R*, 2009, 63, pp. 81–99.
66. S. Shalini, R. Balasundaraprabhu, T. S. Kumar, N. Prabavathy, S. Senthilarasu and S. Prasanna, Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): a review, *Int. J. Energy Res.*, 2016, 40(10), pp. 1303-1320.
67. S. M. Feldt, P. W. Lohse, F. Kessler, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, G. Boschloo and A. Hagfeldt, Regeneration and recombination kinetics in cobaltpolypyridine based dye-sensitized solar cells, explained using Marcus theory, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, pp. 7087-7097.
68. D. Kuciauskas, M. S. Freund, H. B. Gray, J. R. Winkler and N. S. Lewis, Electron Transfer Dynamics in Nanocrystalline Titanium Dioxide Solar Cells Sensitized with Ruthenium or Osmium Polypyridyl Complexes, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, pp. 392-403.
69. R. Vittala, K. C. Ho, Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review, *Renew. Sus. Energy Rev.*, 2016.

70. C. I. Oprea, P. Panait, J. Lungu, D. Stamate, A. Dumbravă, F. Cimpoesu, and M. A. Gîrțu, DFT Study of Binding and Electron Transfer from a Metal-Free Dye with Carboxyl, Hydroxyl, and Sulfonic Anchors to a Titanium Dioxide Nanocluster, *Int. J. Photoenergy*,. 2013.
71. G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Grätzel and M. K. Nazeeruddin, One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering, *Nat. Commun.*, 2017, 8, p. 15684.
72. K. Zhu, S. R. Jang and A. J. Frank, Effects of water intrusion on the charge-carrier dynamics, performance, and stability of dye-sensitized solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, pp. 9492–9495.
73. J. A. Pollard, D. Zhang, J. A. Downing, F. J. Knorr, and J. L. McHale, Solvent Effects on Interfacial Electron Transfer from Ru(4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine)₂(NCS)₂ to Nanoparticulate TiO₂: Spectroscopy and Solar Photoconversion,. *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109 (50), pp. 11443–11452.
74. F. Bella, C. Gerbaldi, C. Barolob and M. Grätzel, Aqueous dye-sensitized solar cells, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, pp. 3431-3473.
75. C. K. Mann and K. K. Barnes, *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Solvents*, Marcel Dekker, New York, 1970.
76. H. Choi, B. S. Jeong, K. Do, M. J. Ju, K. Song and J. Ko, Aqueous electrolyte based dye-sensitized solar cells using organic sensitizers, *New J. Chem.*, 2013, 37, pp. 329-336.
77. C. Koenigsmann, T. S. Ripolles, B. J. Brennan, C. F. A. Negre, M. Koepf, A. C. Durrell, R. L. Milot, J. A. Torre, R. H. Crabtree, V. S. Batista, G. W. Brudvig, J. Bisquert and C. A. Schmuttenmaer, Substitution of a hydroxamic acid anchor into the MK-2 dye for enhanced photovoltaic performance and water stability in a DSSC, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, pp. 16629-16641.
78. F. Sauvage, J. D. Decoppet, M. Zhang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, M. Nazeeruddin, P. Wang and M. Grätzel, Effect of Sensitizer Adsorption Temperature on

the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(24), pp. 9304–9310.

79. A. O. Adeloye and P. A. Ajibade, Towards the Development of Functionalized Polypyridine Ligands for Ru(II) Complexes as Photosensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs), *Molecules*, 2014, 19, pp. 12421-12460.

80. L. Zhang and J. Manina Cole, Anchoring groups for dye-sensitized solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(6), pp. 3427-3455.

81. Y. Hao, X. Yang, J. Cong, H. Tian, A. Hagfeldt and L. Sun, Efficient near infrared D- π -A sensitizers with lateral anchoring group for dye-sensitized solar cells, *Chem. Commun.*, 2009, pp. 4031–4033.

82. Y. Harima, T. Fujita, Y. Kano, I. Imae, K. Komaguchi, Y. Ooyama and J. Ohshita, Lewis-Acid Sites of TiO₂ Surface for Adsorption of Organic Dye Having Pyridyl Group as Anchoring Unit, *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, pp. 16364–16370.

83. L. Zhang and J. Manina Cole, Anchoring groups for dye-sensitized solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(6), pp. 3427-3455.

84. P. Pechy, F. P. Rotzinger, M. K. Nazeeruddin, O. Kohle, S. Mohammed Zakeeruddin, R. Humphry-Baker and M. Gratzel, Preparation of Phosphonated Polypyridyl Ligands to anchor Transition-metal Complexes. on Oxide Surfaces: Application for the Conversion of Light to Electricity with Nanocrystalline TiO₂ Films, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 0, pp. 65-66.

85. G. Guerrero, J. G. Alauzun, M. Granier, D. Laurencin and P. H. Mutin, Phosphonate coupling molecules for the control of surface/interface properties and the synthesis of nanomaterials, *Dalton Trans.*, 2013, 42, pp. 12569-12585.

86. C. I. Oprea, P. Panait, J. Lungu, D. Stamate, A. Dumbravă, F. Cimpoesu, and M. A. Gîrțu, DFT Study of Binding and Electron Transfer from a Metal-Free Dye with Carboxyl, Hydroxyl, and Sulfonic Anchors to a Titanium Dioxide Nanocluster, *Int. J. Photoenergy*,. 2013.

87. B. Pashaei, H. Shahroosvand, M. Graetzel and M. K. Nazeeruddin, Influence of Ancillary Ligands in Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Rev.*, 2016, 116, pp. 9485–9564.
88. Y. Qin and Q. Peng, Ruthenium Sensitizers and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells, *Int. J. Photoenergy*, 2012.
89. H. S. Chen, W. C. Chang, C. Su, T. Y. Li, N. M. Hsu, Y. S. Tingare, C. Y. Li, J. H. Shie and W. R. Li, Carbene-based ruthenium photosensitizers, *Dalton Trans.*, 2011, 40(25), pp. 6765-6770.
90. J. N. Clifford, E. Martinez-Ferrerob and E. Palomares, Dye mediated charge recombination dynamics in nanocrystalline TiO₂ dye sensitized solar cells, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, pp. 12415–12422.
91. S. Aghazada, P. Gao, A. Yella, T. Moehl, J. Teuscher, J. E. Moser, M. Grätzel and M. K. Nazeeruddin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52(33), pp. 8731-8735.
92. S. Karthikeyan and J. Y. Lee, Zinc-Porphyrin Based Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117, pp. 10973–10979.
93. S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, K. Nazeeruddin and M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nat. Chem.*, 2013, 6(3), pp. 242-247.
94. M. Sandroni, L. Favereau, A. Planchat, H. Akdas-Kilig, N. Szuwarski, Y. Pellegrin, E. Blart, H. Bozec, M. Boujtita and F. Odobel, Heteroleptic copper(I)–polypyridine complexes as efficient sensitizers for dye sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, pp. 9944-9947.
95. C. Kutal, Spectroscopic and photochemical properties of d¹⁰ metal complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, 99, pp. 213-252.
96. L. L. Tinker, N. D. McDaniel and S. Bernhard, Progress towards solar-powered homogeneous water photolysis, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, pp. 3328–3337.

97. N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali and A. Listorti, Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Copper, *Top. Curr. Chem.*, 280, 2007, pp. 69–115.
98. M. W. Maraa, K. A. Fransted, L. X. Chen, Interplays of excited state structures and dynamics in copper(I) diimine complexes: Implications and perspectives, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, 282, pp. 2-18.
99. M. K. Eggleston, D. R. McMillin, K. S. Koenig and A. J. Pallenberg, Steric Effects in the Ground and Excited States of $\text{Cu}(\text{NN})_2^+$, *Inorg. Chem.*, 36, 1997, pp. 172-176.
100. N. Armaroli, Photoactive mono- and polynuclear $\text{Cu}(\text{I})$ –phenanthrolines. A viable alternative to $\text{Ru}(\text{II})$ –polypyridines?, *Chem Soc Rev*, 30, 2001, pp. 113–124.
101. M. T. Miller, P. K. Gantzel, and T. B. Karpishin, Structures of the copper (I) and copper (II) complexes of 2, 9-diphenyl-1, 10-phenanthroline: implications for excited-state structural distortion. *Inorganic chemistry*, 37, 1998, pp. 2285-2290.
102. C. E. McCusker and F. N. Castellano, Design of a Long-Lifetime, Earth-Abundant, Aqueous Compatible $\text{Cu}(\text{I})$ Photosensitizer Using Cooperative Steric Effects, *Inorganic chemistry*, 2013, 52(14), pp. 8114-8120.
103. S. Garakyaraghi, P. D. Crapps, C. E. McCusker, and F. N. Castellano, Cuprous Phenanthroline MLCT Chromophore Featuring Synthetically Tailored Photophysics, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, pp. 10628–10636.
104. D. G. Cuttell, S. Kuang, P. E. Fanwick, D. R. McMillin, and R. A. Walton, Simple $\text{Cu}(\text{I})$ Complexes with Unprecedented Excited-State Lifetimes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(1), p. 9.
105. T. McCormick, W. Jia, and S. Wang, Phosphorescent $\text{Cu}(\text{I})$ Complexes of 2-(2'-pyridylbenzimidazolyl)benzene: Impact of Phosphine Ancillary Ligands on Electronic and Photophysical Properties of the $\text{Cu}(\text{I})$ Complexes, *Inorg. Chem.*, 2006, 45, pp. 147-155.
106. S. Luo, E. Mej, A. Friedrich, A. Pazidis, H. Junge, A. E. Surkus, R. Jackstell, S. Denurra, S. Gladiali, S. Lochbrunner, and M. Beller, Photocatalytic Water Reduction

with Copper-Based Photosensitizers: A Noble-Metal-Free System, *Angew. Chem*, 2013, 125, pp. 437-441.

107. E. Mej, S. Luo, M. Karnahl, A. Friedrich, S. Tschierlei, A. E. Surkus, H. Junge, S. Gladiali, S. Lochbrunner and M. Beller, A Noble-Metal-Free System for Photocatalytic Hydrogen Production from Water, *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, pp. 15972 – 15978.

108. A. J. J. Lennox, S. Fischer, M. Jurrat, S. Luo, N. Rockstroh, H. Junge, R. Ludwig and M. Beller, Copper-Based Photosensitizers in Water Reduction: A More Efficient In Situ Formed System and Improved Mechanistic Understanding, *Chem. Eur. J.*, 2016, 22, pp. 1233 – 1238.

109. S. Fischer, D. Hollmann, S. Tschierlei, M. Karnahl, N. Rockstroh, E. Barsch, P. Schwarzbach, S. Luo, H. Junge, M. Beller, S. Lochbrunner, R. Ludwig, and A. Brückner, Death and Rebirth: Photocatalytic Hydrogen Production by a Self-Organizing Copper–Iron, System, *ACS Catal.*, 2014, 4, pp. 1845–1849.

110. M. Karnahl, E. Mej, N. Rockstroh, S. Tschierlei, S. Luo, K. Grabow, A. Kruth, V. Bruser, H. Junge, S. Lochbrunner and M. Beller, Photocatalytic Hydrogen Production with Copper Photosensitizer–Titanium Dioxide Composites, *Chem. Cat. Chem.*, 2013, pp. 1–5.

111. B. Michelet, C. Deldaele, S. Kajouj, C. Moucheron, and G. Evano, A General Copper Catalyst for Photoredox Transformations of Organic Halides, *Org. Lett.*, 2017, 19, pp. 3576–3579.

112. A. C. Hernandez-Perez, A. Vlassova, and S. K. Collins, Toward a visible light mediated photocyclization: Cu-based sensitizers for the synthesis of [5] helicene, *Organic letters*, 2012, 14(12), pp. 2988-2991.

113. H. Takeda, K. Ohashi, A. Sekine, O. Ishitani, Photocatalytic CO₂ Reduction Using Cu(I) Photosensitizers with a Fe Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, pp. 4354-4357.

114. L. Troian-Gautier and C. Moucheron, Ruthenium(II) Complexes bearing Fused Polycyclic Ligands: From Fundamental Aspects to Potential Applications, *Molecules*, 2014, 19, pp. 5028-5087.

115. S. Luo, N. Chen, Y. Sun, L. Xia, Z. Wu, H. Junge, M. Beller, Q. Wu, Heteroleptic copper (I) photosensitizers of dibenzo [b, j]-1, 10-phenanthroline derivatives driven hydrogen generation from water reduction. *Dyes and Pigments*, 2016, 134, pp. 580-585.
116. M. G. Fraser, H. Salm, S. A. Cameron, J. E. Barnsley, K. C. Gordon, Structural, electronic and computational studies of heteroleptic Cu (I) complexes of 6, 6'-dimesityl-2, 2'-bipyridine with sulfur-substituted dipyrrophenazine ligands. *Polyhedron*, 2013, 52, pp. 623-633.
117. Y. Pellegrin, M. Sandroni, E. Blart, A. Planchat, M. Evain, N. C. Bera, New heteroleptic bis-phenanthroline copper (I) complexes with dipyrrophenazine or imidazole fused phenanthroline ligands: spectral, electrochemical, and quantum chemical studies, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, pp. 11309-11322.
118. M. Heberle, S. Tschierlei, N. Rockstroh, M. Ringenberg, W. Frey, H. Junge, M. Beller, S. Lochbrunner, and M. Karnahl, Heteroleptic Copper Photosensitizers: Why an Extended π -System Does Not Automatically Lead to Enhanced Hydrogen Production, *Chem.-A Eur. J.*, 2017, 23, pp. 312-319.
119. R. Horvath, M. G. Fraser, S. A. Cameron, A. G. Blackman, P. Wagner, D. L. Officer, and K. C. Gordon, Synthesis, Characterization, and Photophysics of Oxadiazole- and Diphenylaniline-Substituted Re(I) and Cu(I) Complexes, *Inorg. Chem.*, 2013, 52, pp. 1304-1317.
120. M. Sandroni, M. Kayanuma, M. Rebarz, H. Akdas-Kilig, Y. Pellegrin, E. Blart, H. Le Bozec, C. Daniel, and F. Odobel, Heteroleptic diimine copper(I) complexes with large extinction coefficients: synthesis, quantum chemistry calculations and physico-chemical properties, *Dalton Trans.*, 2013, 42, pp. 14628–14638.
121. S. O. Furer, B. Bozic-Weber, M. Neuburger, E. C. Constable and C. E. Housecroft, Heteroleptic copper(I) sensitizers with one versus two hole-transporting units in functionalized 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline ancillary ligands, *RSC Adv.*, 2015, 5, pp. 69430–69440.

122. J. Kim, D. R. Whang, and S. Y. Park, Designing Highly Efficient CuI Photosensitizer for Photocatalytic H₂ Evolution from Water, *ChemSusChem*, 2017, 10, pp. 1883-1886.
123. J. E. Barnsley, S. Scottwell, A. B. S. Elliott, K. C. Gordon, and J. D. Crowley, Structural, Electronic, and Computational Studies of Heteroleptic Cu(I) Complexes of 6,6'-Dimesityl-2,2'-bipyridine with Ferrocene-Appended Ethynyl-2,2'-bipyridine Ligands, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, pp. 8184-8192.
124. M. Wallesch, D. Volz, D. M. Zink, U. Schepers, M. Nieger, T. Baumann, and S. Brase, Bright Coppertunities: Multinuclear CuI Complexes with N–P Ligands and Their Applications, *Chem. Eur. J.*, 2014, 20, pp. 1 – 14.
125. A. J. M. Miller, J. L. Dempsey, and J. C. Peters, Long-Lived and Efficient Emission from Mononuclear Amidophosphine Complexes of Copper, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, pp. 7244-7246.
126. C. Zeng, N. Wang, T. Peng, and S. Wang, Copper(I) Complexes Bearing 1,2-Phenyl-Bridged P \wedge N, P \wedge N \wedge P, and N \wedge P \wedge N Chelate Ligands: Structures and Phosphorescence, *Inorg. Chem.*, 2017, 56, pp. 1616-1625.
127. C. S. Smith and K. R. Mann, Exceptionally Long-Lived Luminescence from [Cu(I)(isocyanide)₂(phen)]⁺ Complexes in Nanoporous Crystals Enables Remarkable Oxygen Gas Sensing, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, pp. 8786–8789.
128. M. Knorn, T. Rawner, R. Czerwieniec and O. Reiser, [Copper (phenanthroline)(bisisonitrile)]⁺-Complexes for the Visible-Light-Mediated Atom Transfer Radical Addition and Allylation Reactions, *ACS Catalysis*, 2015, 5(9), pp. 5186-5193.
129. N. M. Shavaleev, F. Monti, R. Scopelliti, A. Baschieri, L. Sambri, N. Armaroli, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, Extreme Tuning of Redox and Optical Properties of Cationic Cyclometalated Iridium(III) Isocyanide Complexes, *Organometallics*, 2013, 32, pp. 460-467.
130. F. Monti, A. Baschieri, E. Matteucci, A. Mazzanti, L. Sambri, A. Barbieria and N. Armaroli, A chelating diisocyanide ligand for cyclometalated Ir(III) complexes with strong and tunable luminescence, *Faraday Discuss*, 2015, 185, p. 233.

131. R. S. Khnayzer, C. E. McCusker, B. S. Olaiya, and F. N. Castellano, Robust Cuprous Phenanthroline Sensitizer for Solar Hydrogen Photocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, pp. 14068–14070.
132. C. M. Strablara, J. Procka, W. Viertla, R. Pehna, A. Weningera, H. Kopackaa, D. Obendorf, P. Brüggeller, Photocatalytic H₂-Production by Complexes Made from Earth Abundant Metals Stabilized by Phosphane-Ligands, *Materials Today: Proceedings*, 2016, 3, pp. 183-187.
133. N. Alonso-Vante, J. F. Nierengarten and J. P. Sauvage, Spectral Sensitization of Large-band-gap Semiconductors (Thin Films and Ceramics) by a Carboxylated Bis(1, 10-Phenanthroline)copper(I) Complex, *J. Chem. Soc.*, 1994, 11, pp. 1649-1654.
134. A. Colombo, C. Dragonetti, D. Roberto, A. Valore, P. Biagini, F. Melchiorre, A simple copper(I) complex and its application in efficient dye sensitized solar cells, *Inorganica Chim. Acta*, 2013, 407, pp. 204–209.
135. S. Sakaki, T. Kuroki and T. Hamada, Synthesis of a new copper(I) complex, [Cu(tmdcbpy)₂] (tmdcbpy, 4,4', 6,6'-tetramethyl-2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid), and its application to solar cells, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, pp. 840–842.
136. T. Bessho, E. C. Constable, M. Graetzel, A. H. Redondo, C. E. Housecroft, W. Kylberg, K. Nazeeruddin, M. Neuburger and S. Schaffner, An element of surprise-efficient copper-functionalized dye-sensitized solar cells, *Chem. Commun.*, 2008, pp. 3717–3719.
137. E. C. Constable, A. H. Redondo, C. E. Housecroft, M. Neuburger and S. Schaffner, Copper(I) complexes of 6,6'-disubstituted 2,2'-bipyridine dicarboxylic acids: new complexes for incorporation into copper-based dye sensitized solar cells (DSCs), *Dalton Trans.*, 2009, pp. 6634–6644 .
138. K. A. Wills, H. J. Mandujano-Ramírez, G. Merino, G. Oskam, P. Cowper, M. D. Jones, P. J. Cameron, S. E. Lewis, What difference does a thiophene make? Evaluation of a 4,40-bis(thiophene) functionalised 2,20-bipyridyl copper(I) complex in a dye-sensitized s. sensitized solar cell, *Dyes and Pigments*, 2016, 134, pp. 419-426.

139. Y. J. Yuan, Z. T. Yu, J. Y. Zhang, Z. G. Zou, A copper (I) dye-sensitized TiO₂-based system for efficient light harvesting and photoconversion of CO₂ into hydrocarbon fuel *Dalton Trans.*, 2012, 41, pp. 9594-9597.
140. S. Y. Brauchli, F. J. Malzner, E. C. Constable and C. E. Housecroft, Copper(I)-based dye-sensitized solar cells with sterically demanding anchoring ligands: bigger is not always better, *RSC Adv.*, 2015, 5, p. 48516.
141. B. Bozic-Weber, S. Y. Brauchli, E. C. Constable, S. O. Fürer, C. E. Housecroft, F. J. Malzner, I. A. Wright and J. A. Zampese, Improving the photoresponse of copper(I) dyes in dye-sensitized solar cells by tuning ancillary and anchoring ligand modules, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 12293–12308.
142. B. Bozic-Weber, E. C. Constable, C. E. Housecroft, P. Kopecky, M. Neuburger and J. A. Zampese, The intramolecular aryl embrace: from light emission to light absorption, *Dalton Trans.*, 2011, 40, pp. 12584–12594.
143. B. Bozic-Weber, V. Chaurin, E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Meuwly, M. Neuburger, J. A. Rudd, E. Schönhofer and L. Siegfried, Exploring copper(I)-based dye-sensitized solar cells: a complementary experimental and TD-DFT investigation, *Dalton Trans.* 2012, 41, pp. 14157–14169.
144. C. E. Housecroft and E. C. Constable, The emergence of copper(I)-based dye sensitized solar cells, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, pp. 8386-8398.
145. Biljana Bozic-Weber, Edwin C. Constable *, Sebastian O. Fürer , Catherine E. Housecroft *, Lukas J. Troxler and Jennifer A. Zampese, Copper(I) dye-sensitized solar cells with [Co(bpy)₃]^{2+/3+} electrolyte, *Chem. Commun.*, 2013, 49, pp. 7222-7224.
146. F. J. Malzner, A. Prescimone, E. C. Constable, C. E. Housecroft and M. Willgert, Exploring simple ancillary ligands in copper-based dye-sensitized solar cells: effects of a heteroatom switch and of co-sensitization, *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5(9), pp. 4671.
147. K. A. Wills, H. J. Mandujano-Ramírez , G. Merino, D. Mattia, T. Hewat, N. Robertson, G. Oskam, M. D. Jones, S. E. Lewis, P. J. Cameron, Investigation of a copper(I) biquinoline complex for application in dye-sensitized solar cells, *RSC Adv.*, 2013, 3, pp. 3361-23369.

148. G. J. Kubas, Tetrakis(acetonitrile)copper(1+) tetrafluorophosphate, *Inorganic Syntheses: Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Syntheses*, 2007, 28, pp. 68-70.
149. G. Schrauzer, G. W. Parshall and E. R. Wonchoba, Bis (Dimethylglyoximato) Cobalt Complexes: "Cobaloximes". *Inorganic Syntheses*, 1968, 11, pp. 61-70.
150. A. Zarkadoulas, M. J. Field, C. Papatriantafyllopoulou, J. Fize, V. Artero and C. A. Mitsopoulou, Experimental and Theoretical Insight into Electrocatalytic Hydrogen Evolution with Nickel Bis(aryldithiolene) Complexes as Catalysts, *Inorg. Chem.*, 2016, 55. (2), pp. 432–444.
151. A. K. Ichinaga, J. R. Kirchhoff, D. R. McMillin, C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot and J. P. Sauvage, Charge-Transfer Absorption and Emission of Cu(NN)₂⁺ System, *Inorg. Chem.* 1987, 26, pp. 4290-4292.
152. M. Gratzel, *Kinetics and catalysis in microheterogeneous systems*, CRC Press., 1991, Vol.38.
153. T. Naoki, K. Masaki, Y. Yutaka, H. Hidefumi. Colloidal platinum catalyst for light-induced hydrogen evolution from water. A particle size effect. *Chemistry Letters*, 1981, 10(6), pp. 793-796.
154. J. Huang, O. Buyukcakir, M. W. Mara, A. Coskun, N. M. Dimitrijevic, G. Barin, O. Kokhan, A. B. Stickrath, R. Ruppert, D. M. Tiede, J. FraserStoddart, J. P. Sauvage and L. X. Chen, Highly efficient ultrafast electron injection from the singlet MLCT excited state of copper (I) diimine complexes to TiO₂ nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51(51), pp. 12711-12715.