

# Trabajo Fin de Grado

Preparación de fotoánodos sensibilizados por colorantes orgánicos para su integración en sistemas de producción fotoelectroquímica de hidrógeno verde

*Preparation of photoanodes sensitized by organic dyes for their integration in green hydrogen photoelectrochemical production systems*

Autora

Aitana Blanco Cambronero

Directores

María Jesús Blesa Moreno

Alejandro Ansón Casaos

Escuela de ingeniería y arquitectura (Universidad de Zaragoza)

2022/2023



## **RESUMEN**

En los últimos años ha habido un aumento de la demanda energética global, que en una economía dependiente del carbón y petróleo significa más CO<sub>2</sub> y el agravamiento del cambio climático. La descarbonización del planeta es uno de los objetivos que se han marcado países de todo el mundo que nos hace ir en busca de fuentes de energía más eficientes y limpias como el hidrógeno verde. El hidrógeno verde es un combustible universal, ligero y muy reactivo que se produce a través de un proceso químico denominado electrólisis.

Este trabajo se centra en el desarrollo de un fotoánodo con TiO<sub>2</sub> sensibilizado por colorante que pueda realizar la reacción de división del agua utilizando luz solar. En primer lugar, se realiza la síntesis de dos colorantes con su correspondiente caracterización a nivel molecular. A continuación, se desarrolla el fotoánodo: se realiza la adición de las capas de TiO<sub>2</sub>, la impregnación del colorante sobre el TiO<sub>2</sub>, se optimiza el tiempo de inmersión y se realiza su correspondiente estudio fotoelectroquímico.

## **ABSTRACT**

In recent years there has been an increase in global energy demand, which in an economy dependent on coal and oil means more CO<sub>2</sub> and worsening climate change. The decarbonization of the planet is one of the goals set by countries around the world, which makes us look for more efficient and cleaner energy sources such as green hydrogen. Green hydrogen is a universal, light and highly reactive fuel produced through a chemical process called electrolysis.

This work focuses on the development of a dye-sensitized TiO<sub>2</sub> photoanode that can perform the water splitting reaction using sunlight. First, the synthesis of two dyes with their corresponding characterization at the molecular level is performed. Then, the photoanode is developed: the addition of TiO<sub>2</sub>, the impregnation of the dye on TiO<sub>2</sub>, the immersion time is optimized and the corresponding photoelectrochemical study is carried out.



## Tabla de contenido

<b>RESUMEN.....</b>	<b>III</b>
<b>ACRÓNIMOS.....</b>	<b>1</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>3</b>
<b>2 OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO .....</b>	<b>8</b>
<b>3 EXPERIMENTAL.....</b>	<b>10</b>
<b>3.1 SÍNTESIS DE LOS COLORANTES .....</b>	<b>10</b>
3.1.1 Síntesis TT_CNCOOH .....	10
3.1.2 Síntesis TT_Pyri.....	11
<b>3.2 DEPÓSITO DE TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>12</b>
3.2.1 RECUBRIMIENTO POR ESPRAY .....	13
3.2.2 SERIGRAFÍA.....	13
<b>3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....</b>	<b>14</b>
3.3.1 A nivel molecular. Colorantes.....	14
3.3.2 A nivel del material. Fotoánodos.....	16
<b>4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>18</b>
<b>4.1 COLORANTES .....</b>	<b>18</b>
4.1.1 PREPARACIÓN DE LOS COLORANTES.....	18
4.1.2 PROPIEDADES ÓPTICAS LINEALES.....	19
4.1.3 PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS .....	20
<b>4.2 FOTOÁNODOS .....</b>	<b>22</b>
4.2.1 OPTIMIZACIÓN DE LA PELÍCULA DE TiO <sub>2</sub> .....	22
4.2.2 ESTRUCTURA Y SENSIBILIZACIÓN DE LOS FOTOÁNODOS.....	23
4.2.3 PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS .....	26
<b>5 CONCLUSIONES.....</b>	<b>31</b>
<b>6 TRABAJO FUTURO.....</b>	<b>31</b>
<b>7 BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>32</b>
<b>8 FORMACIÓN ACADÉMICA .....</b>	<b>34</b>
<b>9 ANEXOS.....</b>	<b>35</b>
<b>9.1 ESPECTROS Y GRÁFICOS .....</b>	<b>35</b>



## **ACRÓNIMOS**

A: Aceptor  
AcOH: Ácido acético  
CA: Cronoamperometría  
CB: Banda de coducción  
CDCl<sub>3</sub>: Cloroformo deuterado  
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Diclorometano  
<sup>13</sup>C-NMR: Resonancia magnética nuclear de carbono 13  
COSY: Espectroscopia de correlación 2D- RMN  
CV: Voltametría cíclica  
D: Dador  
d: Doblete  
dd: Doblete de dobletes  
DCM: Diclorometano  
DPV: Voltametría de pulso diferencial  
DSPEC: Celda fotoelectroquímica sensibilizada por colorante  
DSSCs: Celda solar sensibilizada por colorante  
Eox: Potencial de oxidación  
EDTA: Ácido etilenodiaminotetraacético  
ESI<sup>+</sup>: Ionización por electrospray  
FTO: Óxido de estaño dopado con flúor  
GOH: Glicerol  
GW: Gigavatios  
HCl: Ácido clorhídrico  
HEC: Catalizador de reducción de agua  
HOMO: Orbital ocupado de mayor energía  
<sup>1</sup>H-NMR: Resonancia magnética nuclear de protón H-RMN  
HRMS: Espectrometría de masas de alta resolución  
Hx: Hexano  
ICT: Transferencia de carga interna  
IR: Espectroscopia infrarroja  
J: Constante de acoplamiento en RMN  
LUMO: Orbital ocupado de menor energía  
m: Multiplete  
MeOH: Metanol  
MgSO<sub>4</sub>: Sulfato de magnesio  
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Sulfato de sodio

NH<sub>4</sub>Cl: Cloruro de amonio

PEC: Celda fotoelectroquímica

Rdto: Rendimiento

RMN: Resonancia magnética nuclear

s: singlete

TEOA: Trietanolamina

THF: Tetrahidrofurano

UV-vis: Ultravioleta

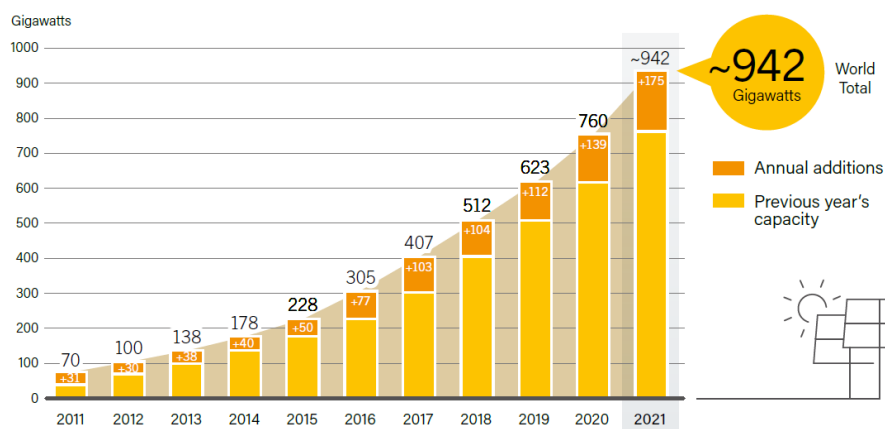
WOC: Catalizador de oxidación de agua

# 1 INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevas formas de energía está motivada principalmente por los problemas de contaminación medio ambiente que el uso de combustibles fósiles y no fósiles generan. Aunque aún distan de ser la respuesta que solucione la crisis energética global, permiten dar atención a necesidades específicas de ciertos sectores.

La investigación en el campo de la energía solar ha recibido un importante apoyo por sectores políticos, sociales y científicos lográndose importantes avances en el desarrollo de celdas fotovoltaicas.

Las incorporaciones de capacidad de energía renovable crecieron un 17% en 2021 para alcanzar un nuevo máximo de más de 314 GW de capacidad adicional, impulsadas por la expansión récord de la energía solar fotovoltaica y eólica. Estos mercados experimentaron un crecimiento significativo en 2021, con un aumento de la energía solar fotovoltaica del 25%, que elevó la capacidad acumulada a 942 GW (**Figura 1. 1**) [1]. Este crecimiento se produjo a pesar de la incertidumbre y las interrupciones a lo largo de la cadena de suministro relacionadas con los efectos continuos de la pandemia del COVID-19 y los aumentos de precios de las materias primas. Los cinco países con mayor desarrollo fueron China, Estados Unidos, India, Japón y Brasil; juntos comprenden alrededor del 61% de la nueva capacidad instalada.

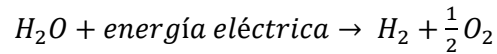


*Figura 1. 1 Capacidad global de energía solar fotovoltaica e incrementos anuales, 2011-2021 [1]*

Uno de los principales problemas de la conversión de energía solar es que es discontinua, por lo tanto, se desea almacenarla para aprovechar mejor la luz solar. Una buena estrategia para este almacenamiento es la conversión directa de la luz solar en energía química, imitando así la fotosíntesis natural. La producción de oxígeno y protones a partir de luz solar y agua, es un proceso que se conoce como fotosíntesis artificial. Los protones y electrones generados por la oxidación del agua se utilizan para generar hidrógeno molecular, que es el combustible solar más importante. La descomposición fotoelectroquímica de la molécula de agua fue descrita por primera vez por Fujishima y Honda en 1972, haciendo uso de óxido de titanio como fotoánodo.

Este método se basa en la electrólisis del agua: al suministrar una diferencia de potencial eléctrico mayor a 1.23 V [2] en la práctica, la rotura de la molécula de agua tiene lugar de acuerdo a la **Ecuación 1**.

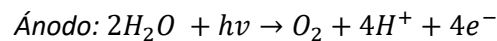
Ecuación 1



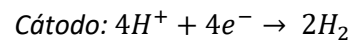
Como alternativa al suministro de energía eléctrica, nace la fotocatalisis, que plantea el aprovechamiento de la radiación lumínica ( $h\nu$ ) sobre un material semiconductor que actúa como ánodo; debido al efecto de los fotones, se reduce o se elimina el voltaje eléctrico necesario para la descomposición de la molécula de agua. De acuerdo con las

Ecuación 2 y Ecuación 3 en una celda constituida por un fotoánodo y un cátodo, las reacciones de oxidación y reducción dan lugar a la formación de oxígeno e hidrógeno respectivamente.

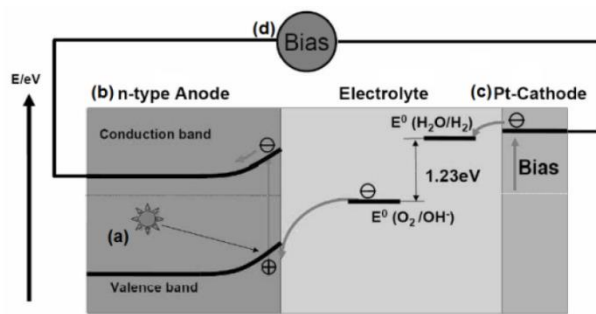
Ecuación 2



Ecuación 3

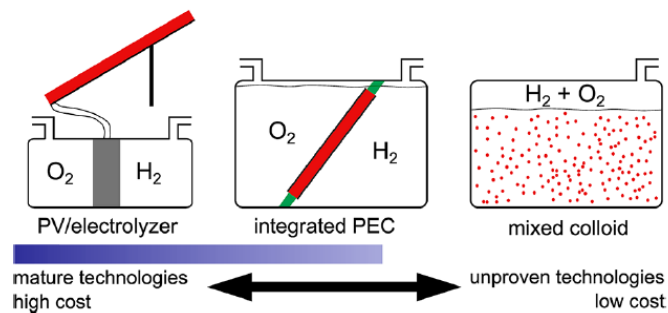


La irradiación lumínica permite que los electrones se exciten y que su paso se promueva a niveles de energía por encima de la energía de Fermi [3]. Esta localización permite que se dé la excitación de los electrones de la banda de valencia a la de conducción mediante el uso de luz. Los fotones de energías mayores al ancho de banda prohibida del semiconductor generan pares electrón-hueco en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente: los huecos ( $h^+$ ) reaccionan en la interfase semiconductor-electrolito dando lugar a la formación de oxígeno. Los electrones fotogenerados, son conducidos a través de un circuito externo hacia el cátodo dando lugar a la formación de hidrógeno [4]. En la **Figura 1. 2** se muestra un esquema de una celda fotoelectrolítica.



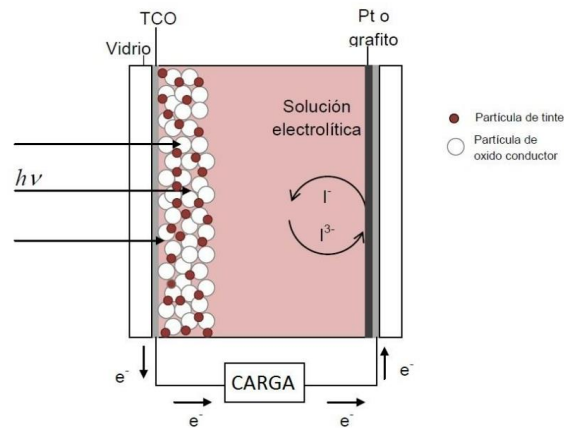
*Figura 1. 2 Celda de fotoelectrólisis: a) Radiación lumínica  $h\nu$ . b) Ánodo activado por radiación. c) Cátodo. d) Suministro de voltaje [4]*

En la **Figura 1. 3** se muestra un esquema de tres celdas diferentes, la primera es un módulo fotovoltaico PV conectado a un electrolizador, que es eficiente pero cara, los fotocatalizadores en suspensión, no son caros, pero no permiten el almacenamiento individual de productos, y por último una PEC integrada, que combina la eficacia de la primera y la sencillez de la segunda [5].



*Figura 1. 3 Esquema de tres diseños de dispositivos para la división de agua [5]*

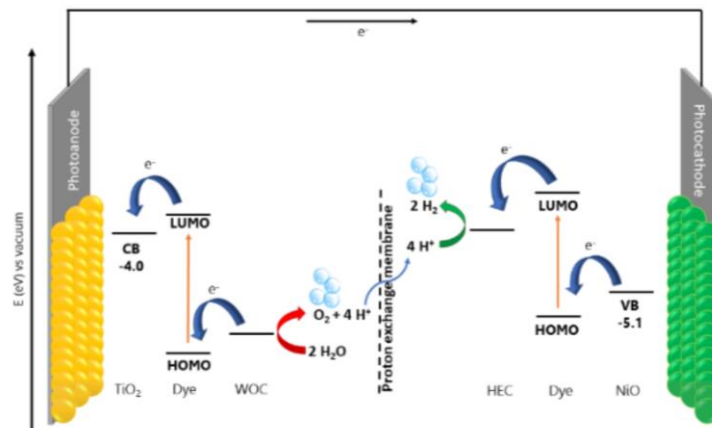
Las celdas fotoelectroquímicas de descomposición de agua (PEC) permiten investigar con detalle la generación de combustibles solares a partir de luz solar y agua. Un caso particular, son las celdas fotoelectroquímicas sensibilizadas con colorante (DSPEC). Estos dispositivos integran sensibilizadores moleculares capaces de recolectar eficientemente la porción visible (Vis) de radiación solar y un semiconductor de tipo n y/o p de banda prohibida ancha con una estructura parecida a las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) que se muestran en la **Figura 1. 4** [6].



*Figura 1. 4 Esquema representativo de una celda solar Grätzel o DSSC [6]*

En una celda DSPEC, en la recolección de luz e inyección de carga en el electrodo fotoactivo participa activamente el colorante; la inyección de carga (electrones en un fotoánodo o huecos en un fotocátodo) se transfiere desde el estado excitado del colorante al semiconductor. En consecuencia, se produce un radical (catión o anión) del colorante, que se regenera mediante la extracción de electrones de un catalizador de oxidación de agua (WOC), que puede ser sustituido por un agente de sacrificio dador en el caso de un fotoánodo y de huecos de un catalizador de reducción de agua (HEC) en el caso de un fotocátodo.

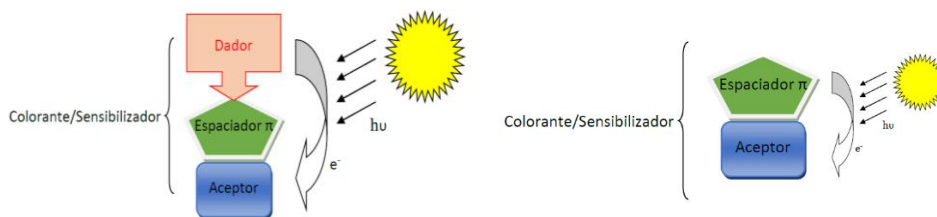
Las DSPEC tienen un mayor potencial que las PEC ya que el colorante convenientemente elegido permite optimizar los pasos críticos de recolección de luz y generación de carga, por lo que, el diseño de ese colorante es fundamental para que el sistema funcione. En la **Figura 1. 5** se muestra el esquema de los niveles de energía de los componentes de una DSPEC. El colorante debe ser fácil de sintetizar y purificar, no tóxico, basado en elementos abundantes de la tierra; además, la estructura debe permitir un ajuste óptimo de las propiedades ópticas y electrónicas. Los colorantes que sensibilizan fotoánodos deben presentar una energía LUMO superior a la banda de conducción del semiconductor y una energía HOMO inferior al potencial del catalizador que soporta la oxidación del agua para permitir la reducción del colorante. En cuanto al colorante que sensibiliza el cátodo, el nivel LUMO debe ser superior al potencial del catalizador donde se produce el hidrógeno y el nivel HOMO debe ser inferior al de la banda de valencia del semiconductor. Los colorantes deben ser foto(electro)químicamente estables y tener un estado excitado con transferencia de carga de larga duración y competitivo con la recombinación del proceso. Asimismo, deben poseer una amplia región de absorción espectral y alto coeficiente de extinción molar [2].



*Figura 1. 5 Niveles de energía de los componentes clave de un DSPEC [2]*

Siguiendo un enfoque similar en términos de estructura y mecanismo, se propone estudiar: la preparación de un fotoánodo con base de dióxido de titanio sensibilizado por colorante. El semiconductor es una matriz importante para soportar la adsorción de colorantes para la producción de H<sub>2</sub>, requiere alta superficie específica, buena estabilidad, buena transferencia electrónica, afinidad con el colorante además del bajo coste y toxicidad [7]. La eficiencia del proceso de la descomposición fotoelectroquímica del agua está lejos de alcanzar la viabilidad industrial, pero para avanzar en el conocimiento de estos sistemas se añaden agentes de sacrificio al electrolito para medir la fotoactividad la producción de H<sub>2</sub> ya que funcionan como una fuerza impulsora externa que dificulta la indeseable recombinación de carga. Los electrones son aportados por estos agentes de sacrificio de manera rápida e irreversible de manera que se intenta evitar la degradación oxidativa del propio colorante [8]. Los más utilizados son el metanol, TEOA y EDTA y se eligen teniendo en cuenta el pH de la disolución, los potenciales de oxidación del colorante, la estructura de bandas del semiconductor y la transferencia e inyección de carga.

Los colorantes orgánicos libres de metales se utilizan por la versatilidad de su síntesis y porque se caracterizan por poseer una amplia región de absorción de luz. Entre ellos se encuentran los derivados del xanteno, orgánicos catiónicos o los D- $\pi$ -A [9]. Estos últimos constan de tres partes principales: un grupo dador, un puente conjugado  $\pi$  y un grupo aceptor (**Figura 1. 6**) [10]. El puente conjugado ayuda al transporte electrónico a través de la molécula siendo el grupo dador, que es rico en electrones la fuente electrónica e iniciando el flujo de cargas con su fotoexcitación hacia la parte aceptora (A) de la molécula.

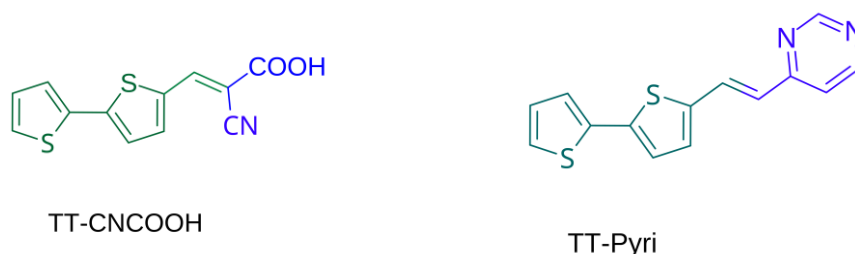


*Figura 1. 6 Estructura de los sistemas D- $\pi$ -A [10] (izda) y los sistemas propuestos "donor-free" (dcha)*

En cuanto a los grupos dadores de electrones, está recogido en la bibliografía que se han utilizado, entre otras unidades, la cumarina, fenotiazina, carbazol, indol y trifenilamina (TPA) [11] También las *N, N'*-dialquilanilinas ofrecen buenas capacidades de sensibilización debido a su buena absorción de luz, lo que se manifiesta con la banda ICT que se corre hacia el rojo con respecto a los derivados de TPA de uso común [12] [13] En cuanto a los espaciadores  $\pi$ , el tiofeno se ha utilizado como anillo heteroaromático porque además de dar estabilidad al sistema, expande la conjugación  $\pi$  en el colorante, estabiliza la forma oxidada de ciertos colorantes en agua [14] y mejora el coeficiente de extinción molar. Finalmente, en lo que respecta al aceptor, el más común es el grupo cianoacético, cuyas propiedades aceptoras de electrones son proporcionadas por el grupo ciano, mientras que el enlace con el  $\text{TiO}_2$  ocurre a través del grupo carboxílico [15]. Sin embargo, la hidrolización del enlace éster que se forma entre el grupo de anclaje del colorante y el  $\text{TiO}_2$ , en ambiente acuoso o en condiciones alcalinas, puede limitar esta aplicación. Como alternativa, los colorantes con grupos piridina han mostrado una mejor estabilidad de adsorción en  $\text{TiO}_2$  con respecto a los grupos fosfonato y carboxilato [16]. En este sentido, la pirimidina, recientemente estudiada, tiene propiedades aceptoras y puede actuar también como grupo de anclaje al  $\text{TiO}_2$ . Este novedoso grupo aceptor y de anclaje permite la unión al titanio con la participación de los átomos de nitrógeno de la pirimidina [17]. La adecuada elección de las unidades estructurales (D,  $\pi$ , A) facilita la optimización de los niveles de energía molecular.

## 2 OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

Así, en este trabajo fin de grado, con objeto de simplificar el sistema D- $\pi$ -A, se pensó preparar sistemas "donor free". Se valoró utilizar como **espaciador- $\pi$**  un anillo de bitiofeno y como **aceptores** el grupo cianoacético (CNCOOH) y el grupo pirimidina (Pyri). La estructura electrónica de los colorantes se encuentra representada en la **Figura 2. 1** y se estudió utilizando cálculos DFT (Teoría Funcional de la Densidad).



*Figura 2. 1 Estructura de los colorantes "donor-free"*

Los parámetros calculados (por el Dr Jesús Orduna, investigador científico del INMA, CSIC, que pertenece al grupo de investigación) se recogen en la **Tabla 1** y cumplen los requisitos teóricos para utilizarse como sensibilizadores de la titania para la descomposición fotoelectroquímica del agua ( $E_{ox} > 1.23$  V) [2].

*Tabla 1 Parámetros calculados de los colorantes TT-Pyri, TT-CNCOOH*

Colorantes	$\lambda_{abs}$ (nm) <sup>a</sup>	$f$	$E_{ox}$ (V) <sup>b</sup>	$E_{ox}^*$ (V) <sup>b,c</sup>
TT-CNCOOH	416	1.08	1.90	-0.81
TT-Pyri	399	1.31	1.53	-1.21

<sup>a</sup>calculados utilizando el funcional  $M06-2x/6-311+G(2d,p)$  y como modelo de solvatación  $CPCM^b$  en  $CH_2Cl_2$ . <sup>b</sup> Referenciado al potencial normal de hidrógeno (NHE). <sup>c</sup> El potencial de oxidación del estado excitado se calculó:  $E^*_{ox} = E_{ox} - E_{o-o}$ .  $f$ : fuerza del oscilador.

Por tanto el objetivo de este trabajo es la preparación de estos dos colorantes tipo “donor-free” **TT\_CNCOOH** y **TT\_Pyri** con distinto grupo aceptor (**Figura 2. 1**), su adsorción a un sustato recubierto de una pasta de  $TiO_2$  adecuada, de manera que el sistema presente propiedades fotoelectroquímicas adecuadas para la producción de hidrógeno verde.

El plan de trabajo es el siguiente:

1. Preparación de colorantes: Síntesis y caracterización molecular por las técnicas habituales en química orgánica (RMN, infrarrojo, espectrometría de masas, etc).

Se medirán sus propiedades físicas:

- a. Propiedades redox. Se estudiarán por voltametría de pulso diferencial (DPV) y voltametría cíclica con el objetivo de obtener el potencial de oxidación del colorante.
  - b. Propiedades ópticas. Se estudiarán por espectroscopia UV-visible. Se determinará el coeficiente de extinción molar de los colorantes.
2. Preparación de películas de  $TiO_2$  sobre FTO: Se realizarán las técnicas de serigrafía y spray.

3. Preparación de los fotoánodos.

Se estudiará la adsorción de los colorantes en el electrodo de  $TiO_2$ , variando los tiempos de inmersión.

Se analizará la cantidad de colorante adsorbido mediante UV-vis.

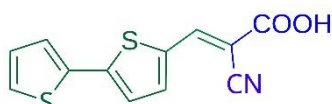
Se realizará el estudio fotoelectroquímico de los electrodos: mediante voltametría cíclica en oscuridad o en condiciones de iluminación con objeto de verificar la fotoactividad del sistema; y se puede determinar también el potencial al que la relación entre la luz y la oscuridad es máxima. A ese potencial se realiza una cronoamperometría y se puede evaluar la estabilidad del sistema en condiciones de trabajo.

### 3 EXPERIMENTAL

#### 3.1 SÍNTESIS DE LOS COLORANTES

##### 3.1.1 Síntesis TT\_CNCOOH

###### (Z)-3-([2,2'-bitiofen]-5-il)-2-(hidroxi(oxo)-λ<sup>5</sup>-metil)acrylonitrilo



TT-CNCOOH

Se disuelve el ácido cianoacético (1.54 mmol, 131 mg) con 5 mL de CHCl<sub>3</sub> seco en un matraz de dos bocas en frío y con agitación. Se coloca un Dean Stark inverso. A continuación, se añade la piperidina (6.79 mmol, 672 μL). El aldehído 5-formil-2,2'-bitiofeno (1.03 mmol, 200 mg) se disuelve con 2 mL de CHCl<sub>3</sub> seco y se añade gota a gota al matraz. Se mantiene con agitación y bajo atmósfera de Argón a reflujo durante 40 h. Una vez determinado el final de la reacción mediante una cromatografía de capa fina, se detiene la calefacción y se deja enfriar.

Se disuelve el crudo de reacción con 150 mL de acetato de etilo y 50 mL de acetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN) manteniendo la agitación durante 30 min.

La acidificación para la obtención del producto final se realiza añadiendo 14 mL de HCl 0,1N durante 30 min, obteniéndose una disolución de color naranja/marrón.

Se diferencian dos fases y se añade NH<sub>4</sub>Cl. Se extrae la fase orgánica y finalmente se lava con H<sub>2</sub>O (x3), recogiendo de nuevo la fase orgánica que se encuentra en la parte superior del embudo de decantación. La fase orgánica se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se evapora a presión reducida.

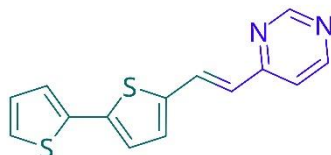
La purificación del producto se realiza por cromatografía en columna, es decir, con una columna rellena de sílica gel, introduciendo la muestra embebida en sílice. Para obtener el producto puro se va aumentando progresivamente la polaridad del eluyente. Primero se utiliza CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro y a continuación CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH:AcOH en proporción 9.7 : 0,2 : 0.1.

Se recogen las fracciones y se llevan al rotavapor para eliminar los disolventes. El producto final obtenido es un sólido de 146 mg de color naranja. (**Rdto: 50 %**)

**Peso molecular** (g/mol): 261.32 IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2215(C≡N), 1682 (C=O) **P. fusión** (°C): 250-263 (d) <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.43 (s, 1H), 7.93 (d, J= 4.4 Hz, 1H), 7.64 (dd, J<sub>1</sub>= 5.2 Hz, J<sub>2</sub>=1.2 Hz, 1H), 7.58 (dd, J<sub>3</sub>=3.6 Hz, J<sub>4</sub>=0.8 Hz, 1H), 7.50 (d, J=4 Hz, 1H), 7.18 (dd, J<sub>1</sub>=5.2 Hz, J<sub>5</sub>=3.6 Hz, 1H) <sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 163.8, 147.4, 147.2, 141.2, 136.4, 135.3, 129.7, 128.8, 127.5, 125.6, 116.8, 99.3 **H.R.M.S** (ESI)<sup>+</sup>, DIT: calculada para [C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>NNaO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]: 283.9812, encontrada: 283.9810 [M]<sup>+</sup>

### 3.1.2 Síntesis TT\_Pyri

#### (E)-4-(2-([2,2'-bitiofen]-5-il)vinil)pirimidina



TT-Pyri

Se disuelve el *terc*-butóxido de potasio ( $K^tBuO$ ) (2.08 mmol, 233 mg, 4 eq) con THF (25 mL) en un matraz de dos bocas. En un baño de hielo y con agitación se añaden lentamente el aldehído 5-formil-2,2'-bitiofeno (0.52 mmol, 101 mg) y la 4-metilpirimidina (0.52 mmol, 47.5  $\mu$ L). La reacción se mantiene a reflujo y con agitación y utilizando atmósfera inerte de Argón durante 31 h. El seguimiento de la reacción se hace mediante una cromatografía de capa fina, se detiene la calefacción y se deja enfriar.

Se evapora el THF en el rotavapor puesto que es miscible en agua y no sería deseable que el compuesto se fuera con el THF a la fase acuosa.

Se añaden 30 mL de  $CH_2Cl_2$  y se lava 3 veces con  $H_2O$ , recogándose la fase orgánica que posee un color amarillo y se encuentra en la parte inferior del embudo de decantación. La fase orgánica se seca con  $MgSO_4$  anhidro y se evapora a presión reducida.

La purificación del producto se realiza por cromatografía en columna, es decir, con una columna rellena de sílica gel, introduciendo la muestra embebida en sílice. Para obtener el producto puro se va aumentando progresivamente la polaridad del eluyente. Para conseguir la separación primero se utiliza hexano: $CH_2Cl_2$  en proporción 2:8, después  $CH_2Cl_2$  puro, y finalmente,  $CH_2Cl_2$ :acetato de etilo en proporción 8:2. Se recogen las fracciones que contienen el producto deseado y se llevan al rotavapor para eliminar el  $CH_2Cl_2$  y el acetato de etilo y se obtienen 55 mg de un sólido amarillo. (**Rdto: 39 %**)

**Peso molecular** (g/mol): 270.37 **IR** (KBr)  $cm^{-1}$ : 1571 (C=N) **P. fusión** ( $^{\circ}C$ ): 127.5  **$^1H$ -RMN** (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 9.13 (s, 1H), 8.63 (d,  $J=5.2$  Hz, 1H), 7.98 (d,  $J=15.6$  Hz, 1H), 7.27 (m, 1H), 7.23 (d,  $J=5.2$  Hz, 1H), 7.21 (d,  $J=3.6$  Hz, 1H), 7.15 (d,  $J=3.6$  Hz, 1H), 7.11 (d,  $J=3.6$  Hz, 1H), 7.04 (dd,  $J_1=3.6$  Hz,  $J_2=5.2$  Hz, 1H), 6.78 (d,  $J=15.6$  Hz, 1H)  **$^{13}C$ -RMN** (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 161.8, 158.9, 157.5, 139.8, 139.3, 136.9, 131.0, 130.1, 128.1, 125.4, 124.5, 124.4, 124.2, 118.7 **H.R.M.S** (ESI)<sup>+</sup>, DIT: calculada para  $[C_{14}H_{10}S_2N_2]^+$ : 271,0280, encontrada: 271,0369 [M]<sup>+</sup>

### 3.2 DEPÓSITO DE TiO<sub>2</sub>

En primer lugar, se debe realizar un proceso de limpieza de los sustratos de vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTOs); un depósito sobre la superficie sucia provocaría la falta de adherencia y pérdida de conductividad.

El procedimiento de limpieza difiere según el método de depósito de TiO<sub>2</sub> utilizado.

a) La limpieza antes del recubrimiento con spray se realiza con un lavado de agua Mili-Q y la posterior inmersión de los sustratos en un soporte de vidrio con isopropanol, el cual se mantiene durante 10 min en ultrasonidos. Tras la comprobación con un multímetro, los FTOs son colocados con la cara conductora hacia arriba en el ozonizador durante 10 min.

b) La limpieza antes de la serigrafía comienza con la inmersión de los FTOs en tres soluciones diferentes: agua Mili-Q con detergente Hellmamex III, agua Mili-Q y etanol. Todos los pasos de limpieza tuvieron una duración de 15 min en ultrasonidos. Finalmente, los sustratos se colocaron con la cara conductora hacia arriba, se calentaron siguiendo un programa de 4 h que consiste en un calentamiento en atmósfera de aire de temperatura ambiente a 500°C con una rampa de 4°C/min. Se mantiene a 500°C 30 min. A continuación, se enfría hasta llegar a 120°C con una rampa de enfriamiento de 6°C/min. Se ozonizaron en un ozonizador UV Ozone Cleaner Ossila E511 durante 25 min.

Los fotoánodos utilizados en este Trabajo Fin de Grado se preparan a partir de tres tintas de TiO<sub>2</sub> diferentes que se detallan a continuación:

La primera tinta (*TiO<sub>2</sub>-a*) tiene una composición de 50 mg de TiO<sub>2</sub> (anatasa), 20 mL de agua Mili-Q y 300 µL de NH<sub>3</sub> comercial. El óxido de titanio (anatasa) se prepara en una síntesis sol-gel; se coloca a goteo un embudo de adición con 5 mL de Ti(OiPr)<sub>4</sub> y 50 mL de iPrOH sobre un vaso de precipitados con 25 mL de agua Mili-Q, 25 mL de iPrOH y 5 mg de ácido bórico. Se filtra la disolución con un filtro de 1.2 µm y se calienta en una estufa a 80°C durante 1 día. El TiO<sub>2</sub> amorfo se muele con el mortero de Agata y se cristaliza en un reactor a 550°C con aire durante 30 min.

La segunda tinta (*TiO<sub>2</sub>-b*) tiene una composición de 50 mg de TiO<sub>2</sub> (P25), 20 mL de agua Mili-Q y 300 µL de NH<sub>3</sub> comercial.

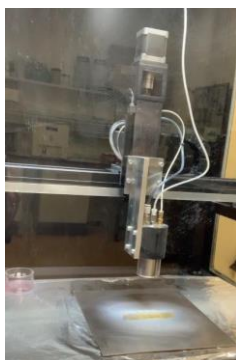
La tercera pasta (*TiO<sub>2</sub>-c*) es una pasta comercial opaca y activa (Greatcell Solar® 18NR-AO Titania Paste) de la marca Aldrich y se mezcla con terpineol.

### 3.2.1 RECUBRIMIENTO POR ESPRAY

Este tipo de depósito está automatizado con el uso del ND-SP Ultrasonic Spray Coater. En la **Figura 3.2. 1** se muestra el equipo usado para el depósito de  $TiO_2$  por spray.

Con este instrumento se realiza el depósito de las dos primeras tintas ( $TiO_2-a$  y  $TiO_2-b$ ).

Los sustratos de vidrio se sujetan con una cinta Kapton poliimida adhesiva sobre la placa calefactora que se encuentra a  $70^{\circ}C$ . El caudal utilizado es de 23 mL/h, se realizan 40 capas de 10 pasadas.

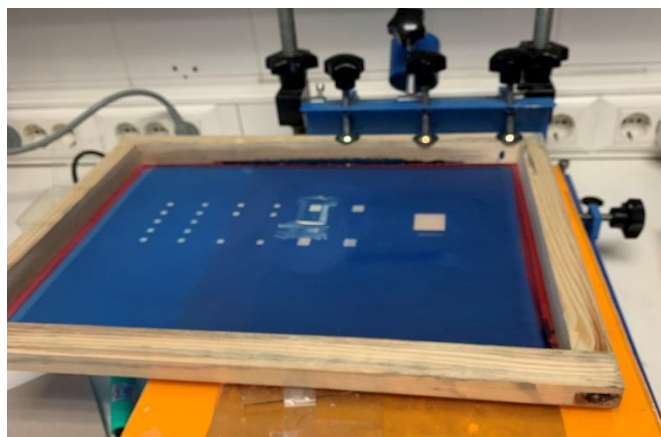


*Figura 3.2. 1 Spray coater usado en la depósito de  $TiO_2$*

### 3.2.2 SERIGRAFÍA

El depósito se realiza de manera manual. Se prepara la pasta Greatcell Solar® 18NR-AO con unas gotas de terpineol en función de la viscosidad de la pasta. Se va realizando el screen printing de cada FTO haciendo pasar la pasta a través de una malla 61T, lo que proporciona fotoánodos de espesor 3-4 micras medido con el perfilómetro Dektak XT.

Tras el depósito de la pasta, tiene lugar la etapa de sinterizado, con un calentamiento gradual hasta  $325^{\circ}C$  ( $10^{\circ}C/min$  que se mantiene 5 min). A continuación, se asciende hasta  $375^{\circ}C$  ( $5^{\circ}C/min$  que se mantiene 5 min) para aumentarla a  $450^{\circ}C$  ( $8^{\circ}C/min$  durante 5 min) para finalizar se aumenta la temperatura hasta  $500^{\circ}C$  con una rampa de  $5^{\circ}C/min$  durante 15 min. Los sustratos se guardan hasta su uso. Como tratamiento previo a su utilización se realiza la sinterización a  $500^{\circ}C$  indicada en el apartado 3.2. En la **Figura 3.2. 2** se muestra el equipo usado en la serigrafía.



*Figura 3.2. 2 Malla usada en el depósito de TiO<sub>2</sub>*

### 3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

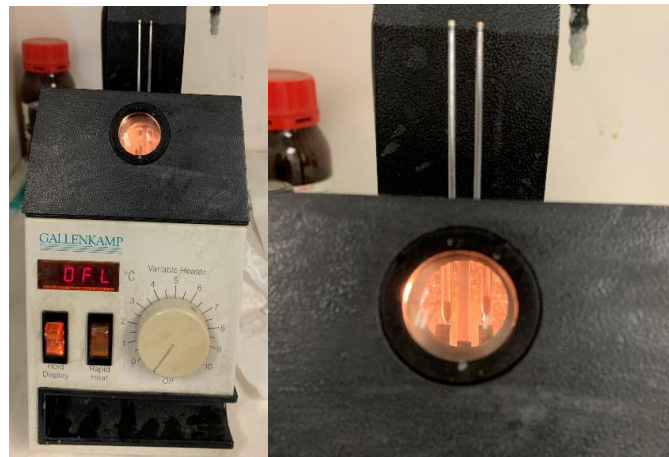
#### 3.3.1 A nivel molecular. Colorantes

- Los *espectros de resonancia magnética nuclear (RMN)* se han registrado en un Bruker AV-400, a 400 MHz para <sup>1</sup>H-RMN y a 100 MHz para <sup>13</sup>C-RMN.
- Los *espectros HRMS-ESI<sup>+</sup>* se registraron en un Bruker MicroTOF-Q, usando formiato de sodio como referencia externa.
- Los *espectros de espectroscopia infrarroja* se registraron en un en un espectrofotómetro FTIR Bruker Tensor. Las vibraciones se expresan en número de ondas (cm<sup>-1</sup>). Las pastillas formadas para realizar esta medida se consiguieron mezclando 1 mg de muestra y 100 mg de KBr. En la **Figura 3.3. 1** se muestran los pasos a seguir para la formación de la pastilla necesaria para el registro del correspondiente espectro.



*Figura 3.3. 1 Montaje de la pastilla para IR.*

- Los *puntos de fusión* se determinaron en un Gallenkamp; se introdujo colorante en unos capilares que se colocaron sobre una placa cerámica calentándose hasta que se observa el paso de sólido a líquido. En la **Figura 3.3. 2** se observan los capilares colocados en el equipo de determinación del punto de fusión, es muy importante que esos capilares se encuentren colocados sobre las placas de cerámica.

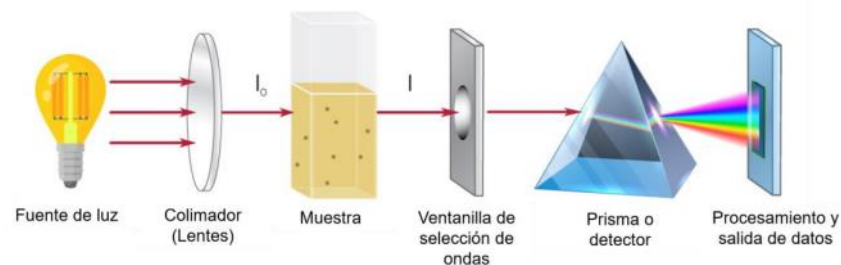


*Figura 3.3. 2 Equipo usado para la determinación de los puntos de fusión*

- *Propiedades ópticas*

Las medidas de absorción UV-vis se llevaron a cabo en el espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 6000 Agilent.

La espectroscopia UV-Vis consiste en una técnica analítica que mide la cantidad de longitudes de onda discretas de luz ultravioleta o visible que son transmitidas a través de una muestra en comparación con una referencia o muestra en blanco. Esta propiedad proporciona información referente a la estructura del colorante y en qué concentración se encuentra presente. En la **Figura 3.3. 3** se muestra un diagrama de funcionamiento de un espectrofotómetro [18].



*Figura 3.3. 3 Diagrama de componentes de un espectrofotómetro UV-Vis [18]*

La absorción óptica del colorante se determina registrando los espectros UV-vis de la molécula tanto en solución como adsorbida en la película del semiconductor. El primero, investiga las propiedades intrínsecas de la molécula y el segundo está más relacionado con el comportamiento del colorante en el sustrato correspondiente. Se requieren altos coeficientes de extinción molar para lograr una recolección de luz eficiente incluso en presencia de bajas cargas de colorante.

Se determinó el *coeficiente de extinción molar*. Se estudió la linealidad de la ley de Lambert-Beer. Esta ley expresa de qué modo la materia absorbe la luz. La ley de Beer afirma que la totalidad de luz que emana de una muestra puede disminuir debido a tres fenómenos físicos: concentración al número de materiales de absorción en su trayectoria, las distancias que la luz debe atravesar a través de las muestras y la probabilidad que tiene un fotón en ser absorbido por la muestra. La concentración debe ser lo suficientemente baja para evitar los fenómenos de dispersión de luz y la agregación del colorante en disolución. Se utilizaron soluciones de colorante en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con concentraciones que variaron entre  $8 \cdot 10^{-5}$  y  $6.4 \cdot 10^{-6}$  M.

La *cantidad de colorante adsorbida en el  $\text{TiO}_2$*  se puede determinar mediante la medida antes y después de la disolución tras la introducción del ánodo; o mediante experimentos de absorción UV-vis en una disolución básica  $\text{NaOH } 10^{-3}$  M  $\text{H}_2\text{O/THF } 2:8$ . En este trabajo, se estudió la cantidad de colorante y se calculó la cantidad adsorbida tras la realización de la recta de calibrado del colorante en la mezcla de desorción. Finalmente, se estimó la concentración de colorante.

- *Propiedades electroquímicas*

Las medidas de voltamperometría cíclica (CV) y voltamperometría de pulso diferencial (DPV) se realizaron con un potenciostato  $\eta$ -Autolab tipo III usando Pt como contraelectrodo, Ag/AgCl como electrodo de referencia, y como electrodo de trabajo una barra de grafito. El electrolito consistía en una disolución 0.1M de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

El potencial de oxidación del estado fundamental se obtiene directamente de la banda de oxidación obtenida bien por CV o por DPV. La diferencia entre el potencial de oxidación y de reducción representa la brecha de energía electroquímica o *gap*. La brecha o *gap* de energía se determina a partir de medidas ópticas. La voltametría de pulso diferencial presenta mayor sensibilidad y nos permite calcular el potencial de oxidación de la molécula (Eox) con mayor precisión.

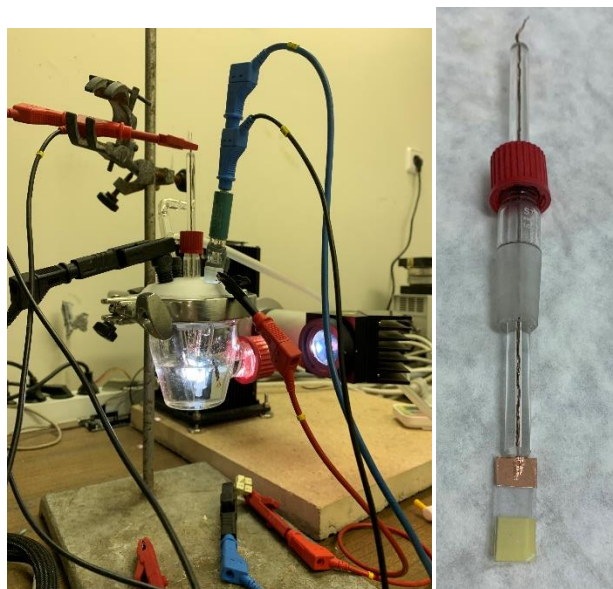
### **3.3.2 A nivel del material. Fotoánodos**

Los experimentos fotoelectroquímicos se realizaron utilizando un Autolab PGSTAT302 de MetroOhm utilizando como fuente de luz una lámpara de Xenon de 150 W de LOT-Oriel.

La celda utilizada consiste en un recipiente de vidrio con una ventana de cuarzo para que traspase la luz UV. Se trabaja con tres electrodos: el electrodo de referencia de Ag/AgCl que se coloca junto a una pequeña malla de oro para reducir el ruido y conseguir una señal más limpia, una barra de grafito que funciona como contraelectrodo y el electrodo de trabajo, el cual se monta pegando con cinta de cobre el FTO. **(Figura 3.3. 4)**

Los electrolitos utilizados en este trabajo son: una disolución 0.1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , o un tampón de acetato de sodio 0.1M a pH=4.5 o un tampón fosfato a pH=6.5. En función de la respuesta obtenida se añaden agentes de sacrificio como TEOA, MeOH o GOH. La disolución se desoxigena con nitrógeno.

Los experimentos se realizan en un rango de -1.4 a 0.4 V vs. Ag/AgCl en condiciones de iluminación u oscuridad. Los experimentos potencioestáticos se realizaron bajo iluminación intermitente a un voltaje constante de 0 V.



*Figura 3.3. 4 Celda de experimentos fotoelectroquímicos y montaje del electrodo de trabajo*

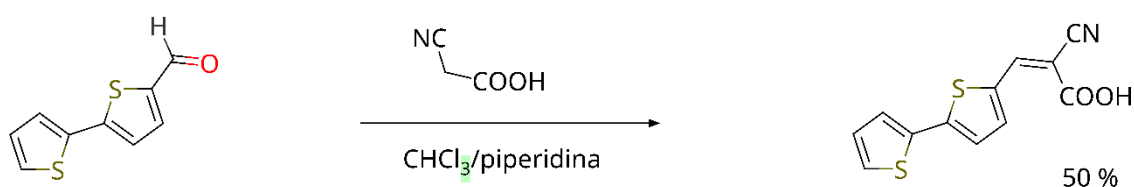
La voltamperometría cíclica (CV) consiste en una medición electroquímica en la que se registra la densidad de corriente en el electrodo de trabajo mientras que el potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y el de referencia abarca un rango fijo. Se realiza tanto en condiciones de luz como de oscuridad para verificar la fotoactividad del sistema. El resultado esperado es una corriente casi nula cuando está en condiciones de oscuridad y una señal clara cuando está iluminado. Además, se realizó una cronoamperometría (CA) que comienza en condiciones de oscuridad y se mide la llamada “corriente oscura”; al encenderse la luz se registra un pico y luego, la señal se estabilizará en un valor constante; apagando la luz es posible registrar la amplitud de la fotocorriente. Este proceso se realiza durante un tiempo de 5 min y realizando varios escalones en intervalos de 15 s. Al finalizar este tiempo, se determina la corriente a la que se estabiliza el colorante. Las mediciones de CA a largo plazo bajo iluminación, permiten evaluar la estabilidad del dispositivo en condiciones de trabajo.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 COLORANTES

#### 4.1.1 PREPARACIÓN DE LOS COLORANTES

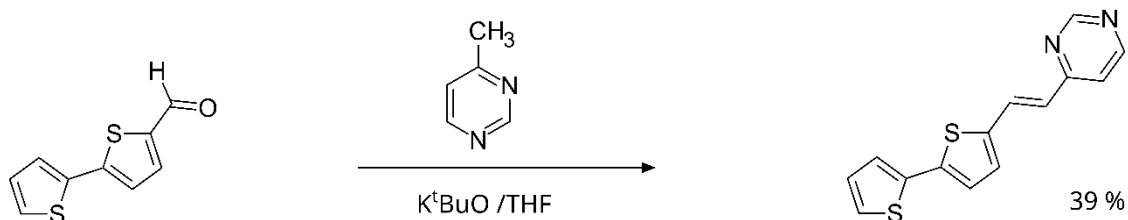
La **Figura 4.1. 1** muestra el esquema de preparación del colorante **TT\_CNCOOH**. Se sintetizó siguiendo el protocolo descrito en la bibliografía [19]. Se trata de una condensación de Knoevenagel del aldehído 2,2'-bitiofen-5-carbaldehído con ácido cianoacético, en presencia de piperidina consiguiéndose el colorante final **TT\_CNCOOH** con el ácido cianoacético como unidad aceptora.



*Figura 4.1. 1 Esquema de preparación de **TT\_CNCOOH***

La correspondiente caracterización FTIR, NMR y HRMS del compuesto preparado **TT\_CNCOOH** se encuentra en **ESPECTROS Y GRÁFICOS (Figura 9. 1-Figura 9. 4)**

La **Figura 4.1. 2** muestra el esquema de preparación del colorante **TT\_Pyri** que se sintetizó siguiendo el protocolo descrito en la literatura [20]. Al aldehído de partida 2,2'-bitiofen-5-carbaldehído disuelto en THF utilizando *terc*-butóxido de potasio como base a reflujo se le añadió en frío la pirimidina consiguiéndose como colorante final **TT\_Pyri** con la *pirimidina* como unidad aceptora.



*Figura 4.1. 2 Esquema de preparación de **TT\_Pyri***

La correspondiente caracterización FTIR, NMR y HRMS del compuesto preparado **TT\_Pyri** se encuentra en **ESPECTROS Y GRÁFICOS (Figura 9. 6-Figura 9. 9)**

Ambos colorantes cuentan con la misma unidad dadora y espaciadora y la única diferencia es la fortaleza de la unidad aceptora. Se estudiará a continuación como afecta a las propiedades ópticas y redox.

#### 4.1.2 PROPIEDADES ÓPTICAS LINEALES

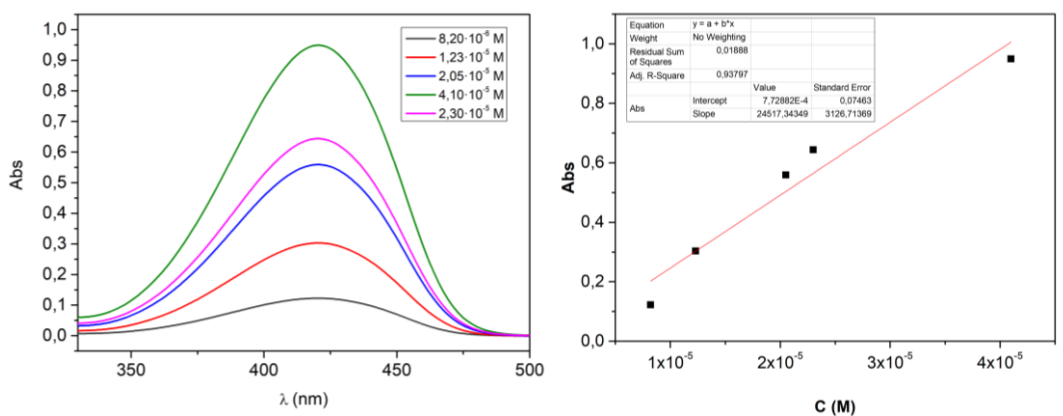
Los coeficientes de extinción molar ( $\epsilon$ ) de los compuestos **TT\_CNCOOH** y **TT\_Pyri** fueron determinados utilizando disoluciones  $8 \cdot 10^{-5}$  y  $8 \cdot 10^{-6}$  M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y registrando los correspondientes espectros UV-vis.

La ley de Lambert-Beer queda expresada en la **Ecuación 4**, donde  $A$  es la absorbancia de la disolución a una longitud de onda,  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción molar, expresada en  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $b$  es la longitud de paso de la cubeta expresada en cm y  $c$  es la concentración de la disolución expresada en M.

##### Ecuación 4

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

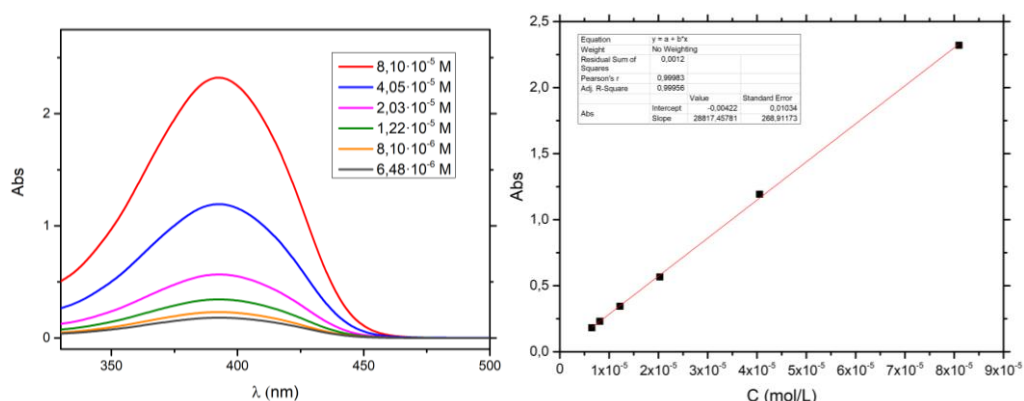
Los espectros registrados se muestran en la **Figura 4.1. 3** y en la **Figura 4.1. 4** obteniéndose la **Ecuación 5** y **Ecuación 6** para los colorantes **TT\_CNCOOH** y **TT\_Pyri**, respectivamente al representar para cada concentración de colorante la absorción registrada a la longitud de máxima absorción.



**Figura 4.1. 3 Espectros UV-Vis y recta de calibrado del colorante **TT\_CNCOOH** en DCM**

##### Ecuación 5

$$A = 24517 \cdot c + 7.7 \cdot 10^{-4}$$



*Figura 4.1. 4 Espectros UV-Vis y recta de calibrado del colorante TT\_Pyri en DCM*

Ecuación 6

$$A = 28818 \cdot c - 0.004$$

Para el rango de concentraciones seleccionadas se cumple que la absorbancia es proporcional a la concentración de los compuestos **TT\_Pyri** y **TT\_CNCOOH** en la longitud de onda analizada.

La **Tabla 2** muestra las propiedades ópticas de absorción de los colorantes preparados.

*Tabla 2 Propiedades ópticas de los colorantes*

Compuesto	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ )
<b>TT_CNCOOH</b>	421	24517
<b>TT_Pyri</b>	394	28817

### 4.1.3 PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS

Las propiedades electroquímicas de los colorantes **TT\_Pyri** y **TT\_CNCOOH** sintetizados se han determinado mediante las técnicas de voltametría cíclica (CV) y voltametría de pulso diferencial (DPV). Para realizar las medidas se utilizó como electrolito soporte o sal de fondo una disolución de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0.1 M en  $CH_2Cl_2$ . Se empleó como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl, como contraelectrodo uno de Pt y el electrodo de trabajo de grafito sumergidos en una disolución de concentración  $10^{-3}M$  en  $CH_2Cl_2$  de cada uno de los colorantes a analizar. Es importante mantener la celda desoxigenada.

En **ESPECTROS Y GRÁFICOS** la **Figura 9. 5** muestra el voltamograma de pulso diferencial para el compuesto **TT\_CNCOOH** y en la **Figura 9. 10** y **Figura 9. 11** se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de voltametría cíclica y voltametría de pulso diferencial para el compuesto **TT\_Pyri**.

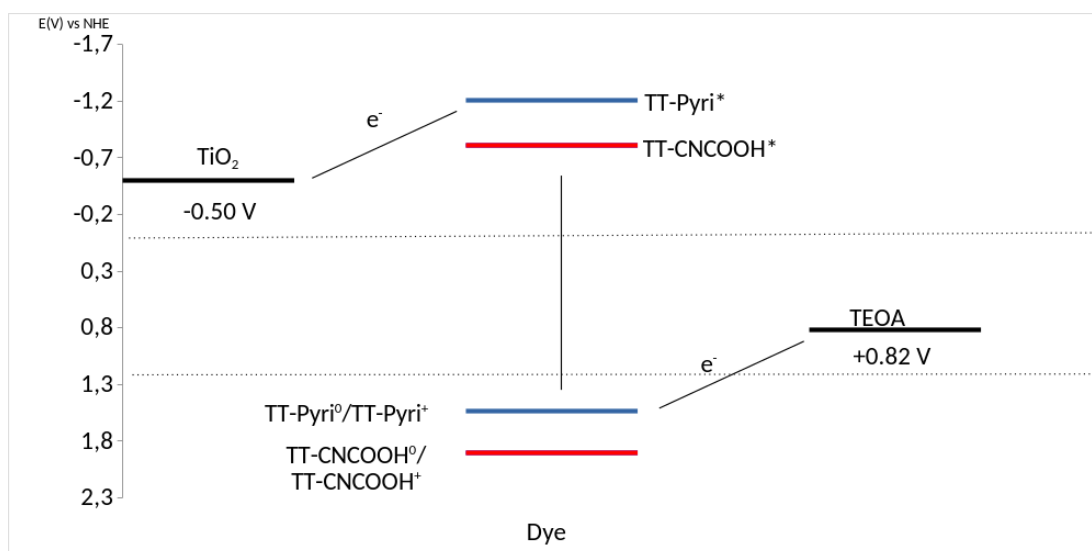
El potencial de oxidación ( $E_{ox}$ ) de los compuestos (**TT-Pyri**) y (**TT\_CNCOOH**) está indicado en las figuras anteriores, así como en la **Tabla 3**.

*Tabla 3 Parámetros experimentales de los colorantes TT\_Pyri, TT\_CNCOOH, Energía de transición  $E_{0-0}$  y potenciales  $E_{ox}$  y  $E_{ox}^*$ .*

Colorante	$E_{ox}$ vs NHE <sup>a</sup> (V)	$\lambda_{corte}$ (nm)	$E_{0-0}$ (eV) <sup>b</sup>	$E_{ox}^*$ vs NHE <sup>a</sup> (V)
<b>TT_CNCOOH</b>	1.81	472	2.63	-0.82
<b>TT_Pyri</b>	1.41	445	2.79	-1.38

a) El primer potencial de oxidación ( $E_{ox}$  vs NHE) es el resultado de la medida de DPV (potencial del electrodo de Ag/AgCl) +0.199 V b) la energía de la transición ( $E_{0-0}$ ) es el resultado del punto de corte entre los espectros de absorción y emisión,  $E_{0-0}=1239.84/\lambda_{corte}$ . c) El potencial de oxidación del estado excitado ( $E_{ox}^*$ ) se calcula como  $E_{ox}^*=E_{ox}-E_{0-0}$ .

Las diferencias entre los potenciales de oxidación estimados (**Tabla 1**) y medidos (**Tabla 3**), es menor que 0,2 V lo que indica la precisión en los cálculos.



*Figura 4.1. 5 Mecanismo propuesto para la sensibilización del  $TiO_2$  por los colorantes TT-Pyri, TT-CNCOOH y AT-Pyri, así como su durabilidad en presencia de TEOA. Potenciales referidos al electrodo normal de hidrógeno.*

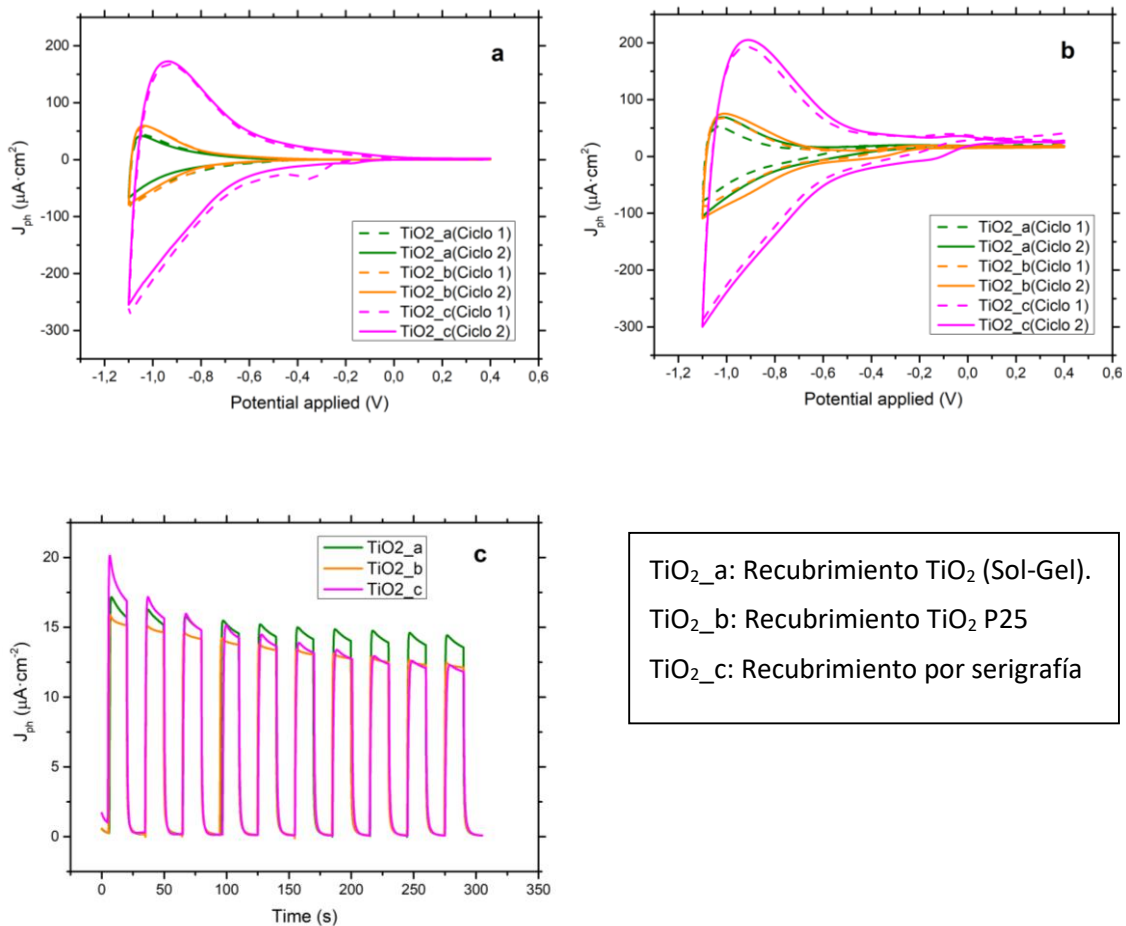
Como se ha comentado en la introducción, para el correcto funcionamiento, los potenciales de oxidación de los colorantes en el estado excitado (**TT\_CNCOOH\*** y **TT\_Pyri\***) deben ser más negativos que el potencial asociado a la banda de conducción del  $TiO_2$  (-0.5 V) lo que permitirá la inyección de electrones del colorante al semiconductor. A su vez, el potencial de oxidación del colorante (**TT\_CNCOOH<sup>0</sup>/TT\_CNCOOH<sup>+</sup>** y **TT\_Pyri<sup>0</sup>/TT\_Pyri<sup>+</sup>**) debe ser más positivo que el potencial de oxidación del agente de sacrificio, permitiendo así la regeneración del colorante [21]. Estos niveles se representan en la **Figura 4.1. 5** y se observa que resultan acordes a los requisitos por lo que se consideran potencialmente adecuados para utilizarse en la descomposición fotoelectroquímica del agua.

## 4.2 FOTOÁNODOS

### 4.2.1 OPTIMIZACIÓN DE LA PELÍCULA DE TiO<sub>2</sub>

En esta sección, se realiza la comparación de los 3 recubrimientos realizados con TiO<sub>2</sub> en los fotoánodos a partir de estudios fotoelectroquímicos.

En la **Figura 4.2. 1** se representa la caracterización fotoelectroquímica de los electrodos de TiO<sub>2</sub> en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acuoso. En la oscuridad (**Figura 4.2. 1.a**), la medida de CV del TiO<sub>2</sub> muestra un ciclo bastante reversible, mostrando tanto un claro aumento de la corriente para la tercera pasta como una posible pérdida de oxígeno en el primer ciclo con un potencial aplicado de -0.3 V, relacionado con las reacciones de reducción en la superficie del TiO<sub>2</sub>. Con irradiación de luz (**Figura 4.2. 1.b**) el gráfico muestra algo de actividad en la tercera pasta, TiO<sub>2</sub>-c. Las medidas de fotocorriente transitoria (**Figura 4.2. 1.c**) revelan picos bajos que disminuyen con el tiempo. La disminución de la densidad de corriente máxima durante la posición de encendido es particularmente pronunciada en el pulso de irradiación inicial y al comienzo de cada pulso. La disminución de  $J_{ph}$  continúa constantemente dentro de cada pulso y durante todo el experimento de 5 min, comprobándose además una degradación más pronunciada en la tercera pasta, TiO<sub>2</sub>-c.



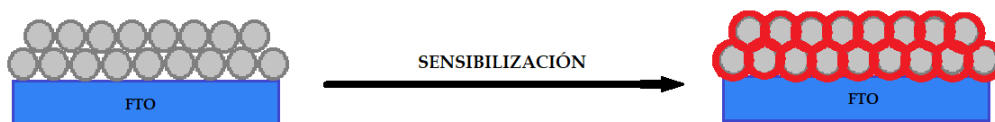
TiO<sub>2</sub>\_a: Recubrimiento TiO<sub>2</sub> (Sol-Gel).  
 TiO<sub>2</sub>\_b: Recubrimiento TiO<sub>2</sub> P25  
 TiO<sub>2</sub>\_c: Recubrimiento por serigrafía

*Figura 4.2. 1 Estudios fotoelectroquímicos de los sustratos de TiO<sub>2</sub> a, TiO<sub>2</sub> b y TiO<sub>2</sub> c en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M : a) Barridos de CV en la oscuridad, a partir de 0,4 V vs Ag/AgCl; b) Barridos de CV bajo irradiación de luz; c) Mediciones de fotocorriente transitoria on-off en E = -0 V*

#### 4.2.2 ESTRUCTURA Y SENSIBILIZACIÓN DE LOS FOTOÁNODOS

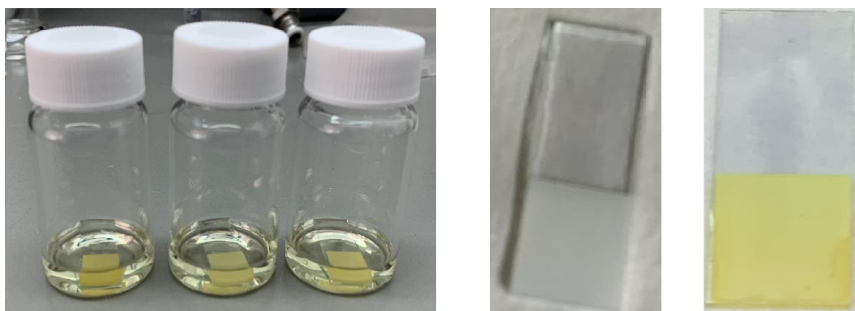
La **Figura 4.2. 2** muestra el esquema de sensibilización de los fotoánodos con el colorante sobre la superficie de TiO<sub>2</sub>.

Los fotoánodos constan de 2 partes; la base de los ánodos es un vidrio transparente revestido que sirve de soporte y transportador de carga (FTO). El núcleo del ánodo se compone de TiO<sub>2</sub> que permite la reacción de división del agua. La parte sensible es un colorante orgánico que ayuda al sistema a aprovechar la parte visible de la luz del sol para mejorar sus propiedades fotoelectroquímicas.

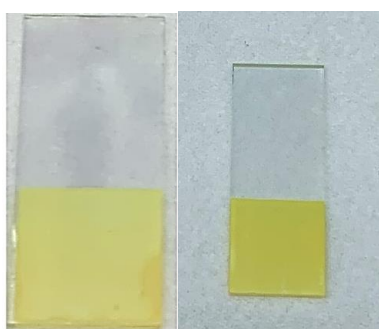


*Figura 4.2. 2 Estructura del fotoánodo con TiO<sub>2</sub> y sensibilizado con colorante*

La sensibilización de los fotoánodos se realiza utilizando disoluciones  $10^{-4}$  M del colorante en DCM. Las inmersiones se realizan en viales individuales a los que se añaden 2.5 mL de la disolución, que se mantienen durante los distintos tiempos elegidos en oscuridad. El fotoánodo extraído tras el tiempo de inmersión oportuno sale coloreado como se observa en la **Figura 4.2. 3**. La **Figura 4.2. 4** muestra los fotoánodos sensibilizados de los colorantes **TT\_Pyri** y **TT\_CNCOOH**, respectivamente tras el tiempo de inmersión de 1h. Ambos fotoánodos poseen un color amarillo observándose más coloreado y con más intensidad el correspondiente al colorante **TT\_CNCOOH**.



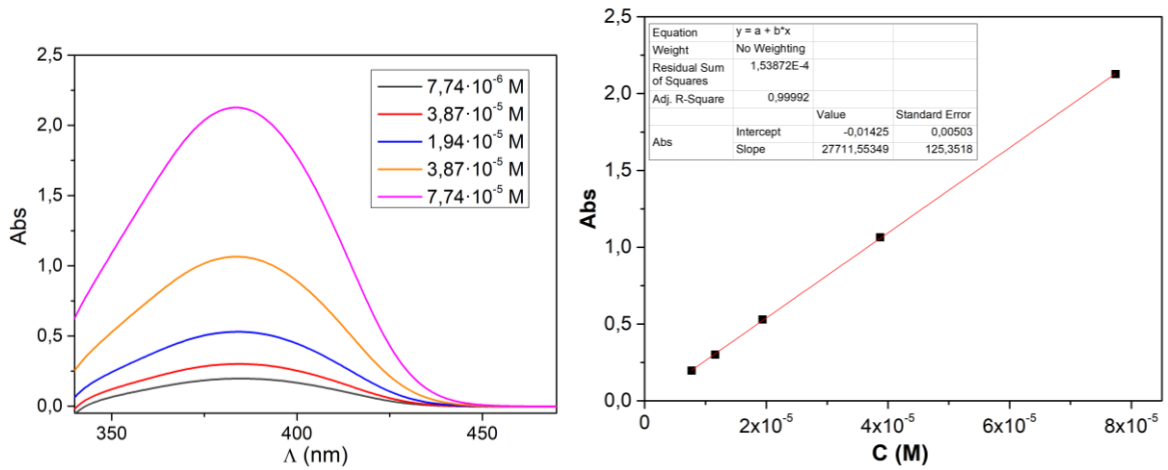
*Figura 4.2. 3 Viales de inmersión (izda) y fotoánodo antes (centro) y después (dcha) de la sensibilización*



*Figura 4.2. 4 Fotoánodos sensibilizados con **TT\_Pyri** (izda) y **TT\_CNCOOH** (dcha)*

La cantidad de colorante adsorbido se determina sensibilizando un electrodo durante 1h con los colorantes **TT\_CNCOOH** y **TT\_Pyri** y a continuación se procede a la desorción del colorante en 2,5 y 5 mL, respectivamente de una mezcla de THF:H<sub>2</sub>O (8:2)  $10^{-3}$  M NaOH durante 1h para después medir la absorción de esta disolución. Previamente es necesario realizar una recta de calibrado de cada colorante en esta disolución para luego interpolar el valor de absorbancia obtenido. La absorción de los colorantes **TT\_CNCOOH** y **TT\_Pyri** en las disoluciones de NaOH se

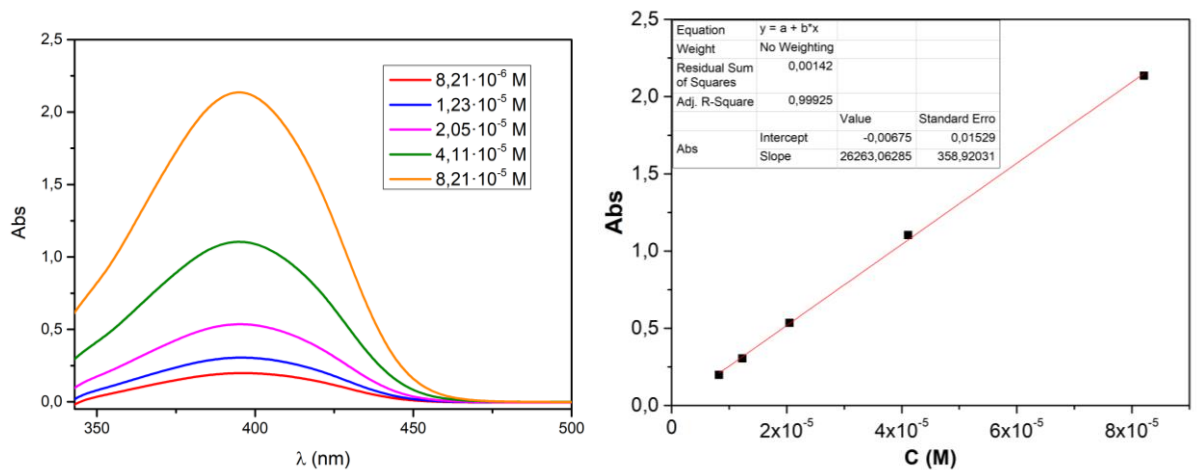
representa en la **Figura 4.2. 5** y **Figura 4.2. 6**. De los distintos máximos de absorción, se obtiene el valor de la absorbancia para cada concentración y representando los datos se obtienen la **Ecuación 7** y la **Ecuación 8** como rectas de calibrado de los colorantes **TT\_CNCOOH** y **TT\_Pyri**.



*Figura 4.2. 5 Espectro de absorción UV-Vis del colorante **TT\_CNCOOH** en función de la concentración en una mezcla THF:H<sub>2</sub>O (8:2) 10<sup>-3</sup> M NaOH (izda) y ajuste por regresión de los máximos de absorción en función de la concentración de **TT\_CNCOOH** en una mezcla THF:H<sub>2</sub>O (8:2) 10<sup>-3</sup> M NaOH (dcha)*

*Ecuación 7*

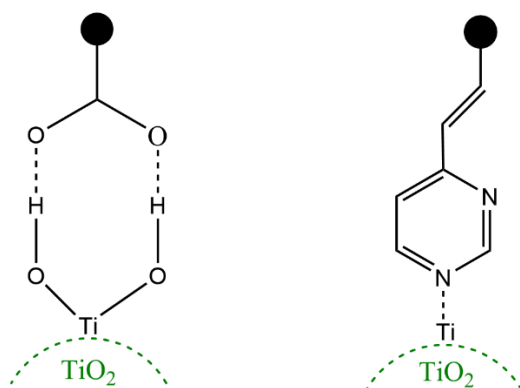
$$A = 27712 \cdot C - 0.01425$$



*Figura 4.2. 6 Espectro de absorción UV-Vis del colorante **TT\_Pyri** en función de la concentración en una mezcla THF:H<sub>2</sub>O (8:2) 10<sup>-3</sup> M NaOH (izda) y ajuste por regresión de los máximos de absorción en función de la concentración de **TT\_Pyri** en una mezcla THF:H<sub>2</sub>O (8:2) 10<sup>-3</sup> M NaOH (dcha)*

*Ecuación 8*

$$A = 26263 \cdot C - 0.00675$$



*Figura 4.2. 7 Sitio ácido de Brönsted de TT\_CNCOOH con TiO<sub>2</sub> y sitio ácido de Lewis de TT\_Pyri con TiO<sub>2</sub>*

Tras la desorción de los colorantes de los fotoánodos se obtiene una absorbancia de 0.491 para TT\_CNCOOH y de 0.520 para TT\_Pyri, respectivamente. Por tanto, el colorante adsorbido es de  $9 \cdot 10^{-8}$  (mol/cm<sup>2</sup>) para TT\_CNCOOH y de  $5 \cdot 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> para TT\_Pyri. Comparando ambos colorantes que poseen distinto aceptor, se observa que el colorante con cianoacético se adsorbe en mayor proporción a la superficie de TiO<sub>2</sub>. Esto es debido a que la unión del grupo carboxilo ocurre en los sitios ácidos de Brönsted y la pirimidina en los sitios ácidos de Lewis. (Figura 4.2. 7)

### 4.2.3 PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS

#### 4.2.3.1 Fotoánodos sensibilizados con TT\_CNCOOH

Para el estudio de la caracterización fotoelectroquímica de los fotoánodos sensibilizados por el colorante TT\_CNCOOH, los medios electrolíticos seleccionados son 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH=6; tampón de acetato de sodio 0.1M a pH=4.5 y tampón fosfato a pH=6.5.

Tras la realización de la primera voltametría cíclica en oscuridad se observa que el fotoánodo ha perdido el color amarillo, por tanto, se decide realizar la comprobación de si ha sido debido por la aplicación del potencial o por la incompatibilidad del mismo en los medios escogidos. A modo de ejemplo, la Figura 4.2. 8 muestra el fotoánodo inmerso en una disolución de tampón acetato en un recipiente de vidrio comprobándose que la pérdida de color del mismo no corresponde a la aplicación de potencial en la celda, además, la imagen de la celda corresponde justo al momento de introducción del fotoánodo en la misma y se puede observar que alrededor del mismo, se encuentra una especie de película de color amarillo que corresponde a la disolución del colorante.



Figura 4.2. 8 Fotoánodo sensibilizado por TT\_CNCOOH inmerso en disolución tampón de acetato y en la celda electroquímica con tampón acetato como electrolito

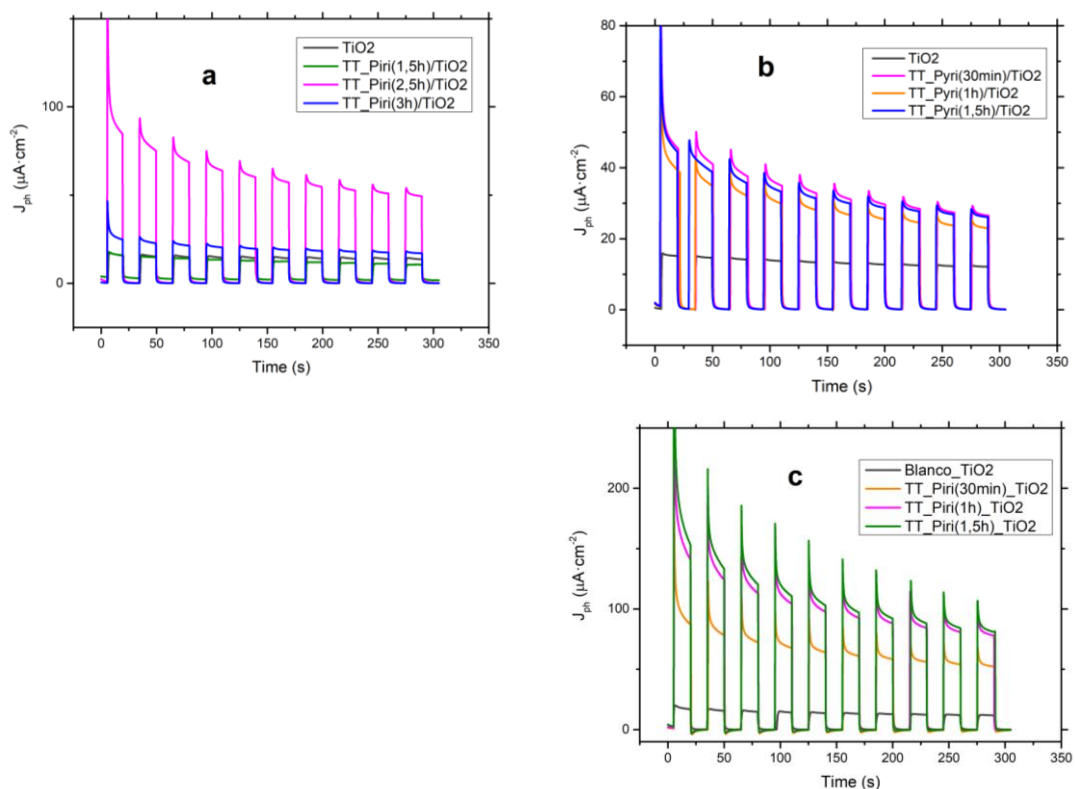
El colorante TT\_CNCOOH es soluble en agua, y se desorbe del sustrato, por lo que no es adecuado para esta aplicación. En un futuro se probará su aplicación como colorante en celdas solares, dado que el grupo cianoacético es el grupo aceptor de anclaje más utilizado en DSSCs.

#### 4.2.3.2 Fotoánodos sensibilizados con TT\_Pyri

En primer lugar, se realiza un estudio para determinar el tiempo óptimo de inmersión para el colorante TT\_Pyri sensibilizando fotoánodos con cada una de las pastas. Se prepararon fotoánodos con cada pasta, para ello se sumergieron en la disolución del colorante  $10^{-4}$  M variando los tiempos de inmersión entre 30 min y 3 h.

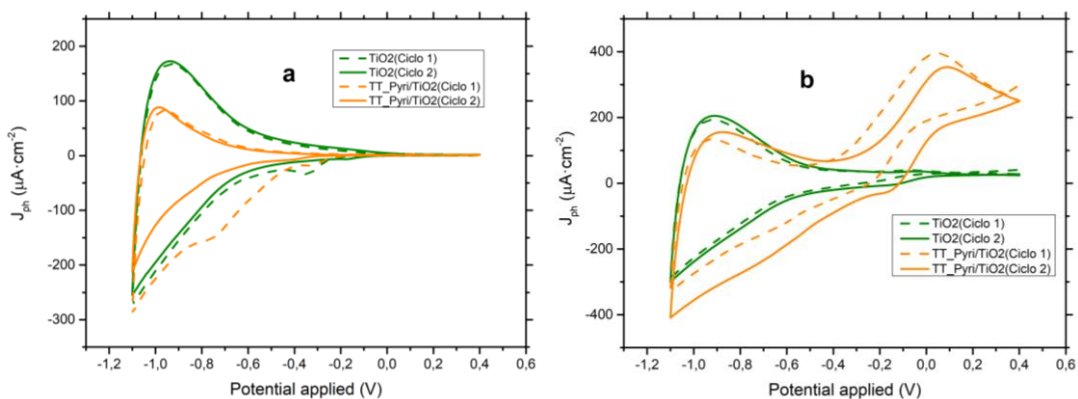
Se realizaron ensayos de fotocorriente transitoria con objeto de determinar qué pasta tiene mejor comportamiento.

En la **Figura 4.2. 9** se representa las medidas de fotocorriente transitoria de los electrodos de  $\text{TiO}_2$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  acuoso a un pH casi neutro. La **Figura 4.2. 9.a** muestra las medidas para distintos tiempos de inmersión del colorante TT\_Pyri adherido a la pasta  $\text{TiO}_2_a$  donde se observa un claro aumento de corriente para un tiempo de inmersión de 2.5 h estabilizándose en unos  $60 (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$ . La **Figura 4.2. 9.b** muestra las medidas para distintos tiempos de inmersión del colorante TT\_Pyri adherido a la pasta  $\text{TiO}_2_b$  donde los 3 tiempos de inmersión generan una corriente muy pareja, determinándose finalmente como tiempo de inmersión óptimo el de 1.5h estabilizándose en unos  $50 (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$ . La **Figura 4.2. 9.c** muestra las medidas para distintos tiempos de inmersión del colorante TT\_Pyri adherido a la pasta  $\text{TiO}_2_c$  donde los mayores valores de corriente se dan para los tiempos de 1 y 1.5 h que se estabilizan en unos  $100 (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$  determinándose como tiempo de inmersión óptimo el de 1h. Cabe destacar que, para la tercera pasta estudiada, se generan picos (*spikes*) que se intentarán mitigar posteriormente con la adición de agentes de sacrificio.



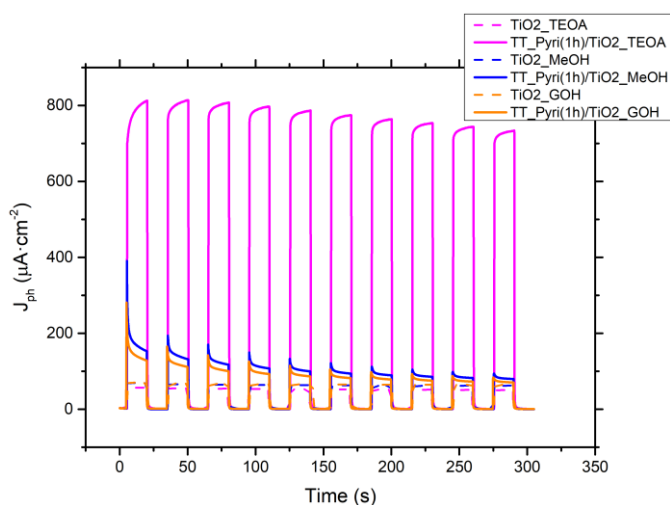
*Figura 4.2. 9 Mediciones de fotocorriente on-off en  $E = -0\text{ V}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 0,1\ \text{M}$  de **TT Pyri** en distintos tiempos de inmersión: a) Sensibilizado en pasta  $\text{TiO}_2$  a ; sensibilizado en pasta  $\text{TiO}_2$  b; sensibilizado en pasta  $\text{TiO}_2$  c*

Se ha determinado como pasta óptima  $\text{TiO}_2$ \_c y el tiempo de inmersión óptimo de 1h. La **Figura 4.2. 10** representa la comparación de caracterización fotoelectroquímica de los electrodos de  $\text{TiO}_2$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  acuoso y sensibilizado con **TT\_Pyri** para un tiempo de inmersión de 1h. En la oscuridad (**Figura 4.2. 10.a**), la medida de CV del  $\text{TiO}_2$  muestra un ciclo bastante reversible, mostrando una posible pérdida de oxígeno en el primer ciclo del fotoánodo sensibilizado con colorante que se puede observar en la aplicación de un potencial de -0.8 a -0.4V. Con irradiación de luz (**Figura 4.2. 10.b**) el gráfico muestra un claro aumento de la actividad en el fotoánodo sensibilizado por el colorante **TT\_Pyri**, en potenciales aplicados de -0.4 a 0.4V.



**Figura 4.2. 10 Estudios fotoelectroquímicos en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M de TT\_Pyri sensibilizado en pasta  $\text{TiO}_2$  c : a) Barridos de CV en la oscuridad, a partir de 0,4 V vs Ag/AgCl; b) Barridos de CV bajo irradiación de luz**

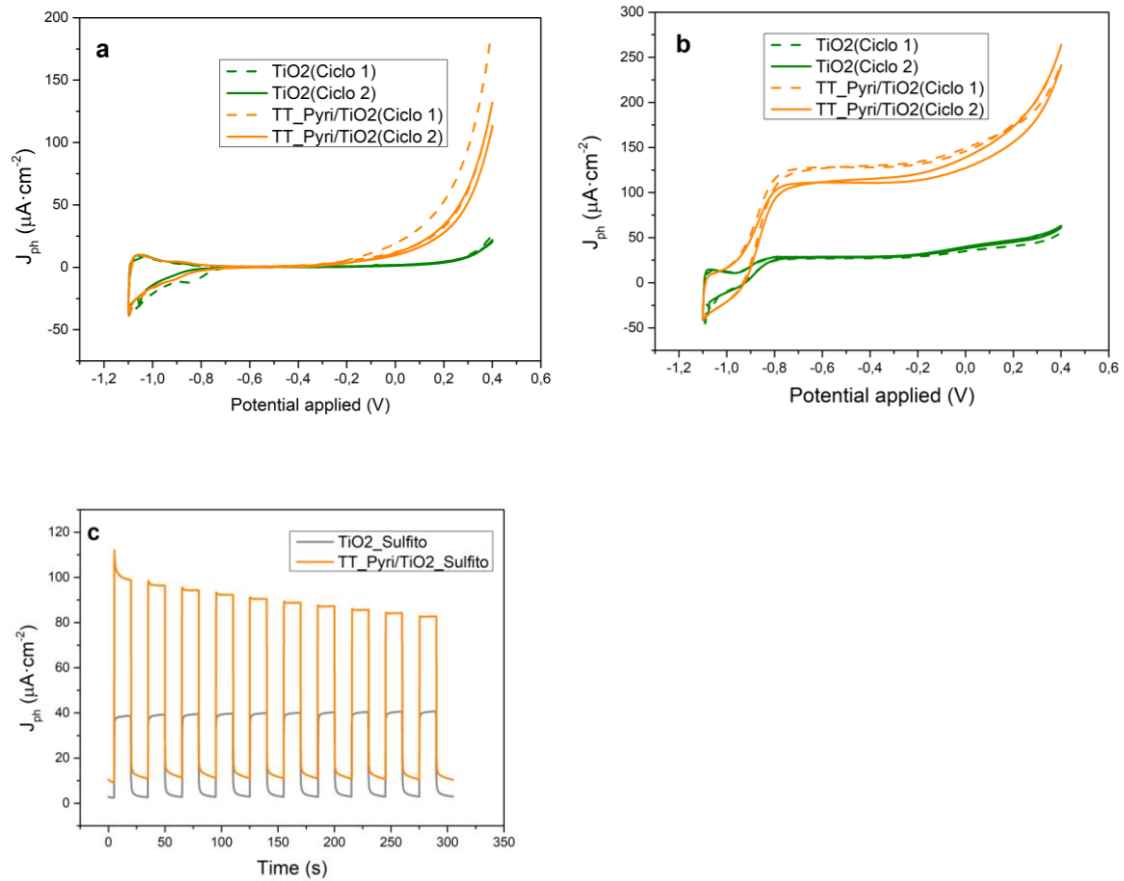
Con la idea de hacer desaparecer los picos observados en la **Figura 4.2. 9** se realiza el estudio del comportamiento de 3 agentes de sacrificio con el colorante TT\_Pyri. Se preparan disoluciones 0.1M de cada agente de sacrificio con el electrolito. La **Figura 4.2. 11** muestra el estudio de fotocorriente transitoria donde tanto el MeOH como GOH siguen un comportamiento similar estabilizándose a los 5 min en unos  $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La TEOA consigue mitigar los picos observados en la **Figura 4.2. 9.c** siguiendo unos pulsos regulares y estabilizándose en unos  $750 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  consiguiéndose una corriente muy significativa.



**Figura 4.2. 11 Mediciones de fotocorriente transitoria on-off en  $E = -0 \text{ V}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M de TT\_Pyri en  $\text{TiO}_2$  c con distintos agentes de sacrificio.**

Para intentar evitar la pérdida de color del colorante TT\_Pyri del fotoánodo se propone el estudio de un nuevo medio electrolítico. La **Figura 4.2. 12** representa la comparación de caracterización fotoelectroquímica de los electrodos de  $\text{TiO}_2$  sensibilizados con TT\_Pyri en  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0.25 M y  $\text{Na}_2\text{S}$  0.25M acuoso [22] y con un tiempo de inmersión de 1h. En la oscuridad (**Figura 4.2. 12.a**), la medida de CV del  $\text{TiO}_2$  muestra un ciclo bastante reversible, mostrando una aumento de fotocorriente de 0 a 0.4V. Con irradiación de luz (**Figura 4.2. 12.b**) el gráfico muestra

un claro aumento de la actividad en el fotoánodo sensibilizado por el colorante **TT\_Pyri**, en potenciales aplicados de -0.4 a 0.4V.



**Figura 4.2. 12 Estudios fotoelectroquímicos en  $Na_2SO_3$  0,25 M y  $Na_2S$  0,25M de **TT\_Pyri** sensibilizado en pasta  $TiO_2$  c : a) Barridos de CV en la oscuridad, a partir de 0,4 V vs Aq/AqCl; b) Barridos de CV bajo irradiación de luz; c) Mediciones de fotocorriente transitoria o on-off en  $E = -0$  V.**

## **5 CONCLUSIONES**

- Se han preparado dos colorantes nuevos para la descomposición fotoelectroquímica del agua con estructura  $\pi$ -A basados en el bitiofeno como espaciador  $\pi$  y en la pirimidina o el cianoacético como grupo aceptor.
- Se han medido las propiedades ópticas mediante espectroscopia UV-vis y las propiedades electroquímicas mediante voltametría de pulso diferencial (DPV) para estimar el valor del potencial de oxidación del colorante tanto en el estado fundamental como en el excitado. Los valores se encuentran dentro de los valores exigidos para que puedan ser utilizados como colorantes sensibilizadores en DSPEC.
- Se han preparado fotoánodos depositando tres tipos de pastas de  $\text{TiO}_2$  y sensibilizados con los dos colorantes (**TT\_CNCOOH** y **TT\_Pyri**) y se ha determinado por medidas fotoelectroquímicas que la pasta  $\text{TiO}_2$ -c es la más adecuada para la reacción de descomposición del agua.
- El tiempo de inmersión de los fotoánodos en los colorantes influye en la generación de fotocorriente.
- La naturaleza estructural del colorante y sus propiedades en el medio son fundamentales para lograr la aplicación estudiada.
- El fotoánodo  $\text{TiO}_2$ /**TT\_Pyri** muestra una fotocorriente aumentada en comparación con el blanco de  $\text{TiO}_2$  en el caso de los dos electrolitos probados:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en pH neutro y  $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$  en pH=13.
- Entre varios agentes de sacrificio probados con el electrolito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en pH neutro, la TEOA estabiliza los picos y proporciona una fotocorriente notable, por tanto, es un sistema adecuado para la división del agua.

## **6 TRABAJO FUTURO**

Se realizarán los estudios de medida de fotocorriente durante 5h del fotoánodo sensibilizado con **TT\_Pyri** que nos indicará la estabilidad del sistema con los dos electrolitos estudiados,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en pH neutro y  $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$  en pH=13.

Se estudiará con mayor detalle el colorante **TT\_Pyri** añadiendo nuevos agentes de sacrificio o catalizadores que puedan mejorar el comportamiento del sistema en la reacción de descomposición fotoelectroquímica del agua.

Se diseñarán colorantes más grandes, insolubles en agua, para evitar el problema de la desorción del colorante en el medio acuoso.

## 7 **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Renewables global status report. 2022: 42-128.
- [2] Decavoli C, Boldrini C, Manfredi N, Abbotto A. Molecular Organic Sensitizers for Photoelectrochemical Water Splitting. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2020;(11-12): 978-999. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000026>
- [3] Candal RJ, Bilmes SA, Blesa MA. Semiconductores con actividad fotocatalítica. <https://www.psa.es/en/units/stw/projects/solwater/files/CYTED01/10cap04.pdf>
- [4] Ortega Diaz, IM. Celdas fotoelectroquímicas (PEC) basadas en fotoánodos de WO<sub>3</sub> para producción de hidrógeno. Universidad de los Andes. 2012. <http://hdl.handle.net/1992/24924>
- [5] McKone JR, Lewis NS, Gray HB. Will Solar-Driven Water-Splitting Devices See the Light of Day? *Chemistry of Materials*. 2014; 26(1):407-414. <https://doi.org/10.1021/cm4021518>
- [6] Méndez Hidalgo A, Monsibais Silva E. Celda solar de Gratzel. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México. 2013. <https://docplayer.es/59072142-Celda-solar-de-gratzel.html>
- [7] Song H, Luo S, Huang H, Deng B, Ye J. Solar-Driven Hydrogen Production: Recent Advances, Challenges, and Future Perspectives. *ACS Energy Letters*. 2022;7(3):1043-1065. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c02591>
- [8] Manfredi N, Boldrini C, Abbotto A. Organic Sensitizers for Photoanode Water Splitting in Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells. *ChemElectroChem*. 2018;5(17):2395-2402. <https://doi.org/10.1002/celec.201800592>
- [9] Zhang X, Peng T, Song S. Recent advances in dye-sensitized semiconductor systems for photocatalytic hydrogen production. *Journal of Materials Chemistry, A: Materials for Energy and Sustainability*. 2016;4(7):2365-2402. <https://doi.org/10.1039/c5ta08939e>
- [10] Sarasa San José S. Trabajo de fin de grado “Diseño de colorantes para celdas solares basados en un aceptor de pirimidina”. Facultad de Ciencias de la universidad de Zaragoza. 2020
- [11] Huang JF, Lei Y, Luo T, Liu JM. Photocatalytic H<sub>2</sub> production from water by metal-free dye-sensitized TiO<sub>2</sub> semiconductors: the role and development process of organic sensitizers. *ChemSusChem*. 2020;13:5863-5895.
- [12] Liu B, Zhu WH, Zhang Q, Wu WJ, Xu M, Ning ZJ, Xie YS, Tian H. *Chem. Commun*. 2009;1766–1768.
- [13] Duerto I, Colom E, Andrés JM, Franco S, Garín J, Orduna J, Villacampa B, Blesa MJ. DSSCs based on aniline derivatives functionalized with a *tert*-butyldimethylsilyl group and the effect of the  $\pi$ -spacer. *Dyes Pigments*. 2018;148: 61–71.
- [14] Abe R, Shinmei K, Hara K, Ohtani B. Robust dye-sensitized overall water splitting system with two-step photoexcitation of coumarin dyes and metal oxide semiconductors. *Chem. Commun*. 2009;3577–3579.
- [15] Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, Kloo L, Pettersson H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem Rev*. 2010;110: 6595–6663.

- [16] Ooyama Y, Uenaka K, Ohshita J. Development of a functionally separated D- $\pi$ -A fluorescent dye with a pyrazyl group as an electron-accepting group for dye-sensitized solar cells. *Org Chem. Front.* 2015;2:552-559.
- [17] Duerto I, Sarasa S, Barrios D, Orduna J, Villacampa B, Blesa MJ. Enhancing the temporal stability of DSSCs with novel vinylpyrimidine anchoring and accepting group. *Dyes and Pigments.* 2022;203:110310.
- [18] Zamora Delgado M. Tesis "Optimización de celda solar sensibilizada con colorante (DSSC) utilizando electrodos de TiO<sub>2</sub>-c". Universidad Politécnica de Aguascalientes. 2022
- [19] Decavoli C, Boldrini C, Trifiletti V, Luong S, Fenwick O, Manfredi N, Abboto A. Dye-catalyst dyads for photoelectrochemical water oxidation based on metal-free sensitizers. *RSC Advances.* 2021;11(10):5311-5319. <https://doi.org/10.1039/d0ra10971a>
- [20] Achelle S, Rodríguez-López J, Bureš F, Guen FR. Dipicolylamine styryldiazine derivatives: Synthesis and photophysical studies. *Dyes and Pigments.* 2015;121:305-311. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.05.026>
- [21] Ansón-Casaos A, Martínez-Barón C, Angoy-Benabarre S, Hernández-Ferrer J, Benito AM, Maser WK, Blesa MJ. Stability of a pyrimidine-based dye-sensitized TiO<sub>2</sub> photoanode in sacrificial electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2023;929:117114 <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.117114>
- [22] Yıldız B, Güzel E, Akyüz D, Arslan BS, Koca A, Şener MK. Unsymmetrically pyrazole-3-carboxylic acid substituted phthalocyanine-based photoanodes for use in water splitting photoelectrochemical and dye-sensitized solar cells. *Solar Energy.* 2019; 191:654-662. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.09.043>

## 8 FORMACIÓN ACADÉMICA

Durante la realización de este TFG considero haber desarrollado y ampliado mis conocimientos en laboratorios de química. Considero estos aspectos de gran valor académico para mi formación, así como de cara a estudios futuros. Este conocimiento se puede resumir en:

Experiencia y autonomía para trabajar en un laboratorio de química con un grupo de trabajo.

Preparar cuadernos de laboratorio con la planificación de experimentos y reacciones a realizar, recoger datos y resultados tanto cuantitativos como cualitativos.

Nuevos conocimientos en síntesis orgánica experimental como secado y eliminación de disolventes, reacción a baja o alta temperatura y/o atmósfera de gas inerte, extracción y lavado de mezclas inmiscibles, o purificación de productos mediante cromatografía en columna con bomba de media presión.

Preparación de muestras para determinaciones como la preparación de tubos para espectroscopia de RMN, muestras para espectrometría de masas, soluciones para pruebas cualitativas mediante cromatografía de capa fina (TLC) o preparación de pastillas de KBr para IR.

Procedimientos de caracterización mediante técnicas espectroscópicas comunes en química orgánica, como Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protones y carbono, Espectrometría de Masas (EM), Espectroscopia Infrarroja (IR) y Espectroscopia UV-Vis.

Uso adecuado de equipos y software para recoger, analizar y procesar resultados: programas como MestReNova (tratamiento de espectros de RMN), Origin (espectroscopía IR, CV y Fotocorriente), DataAnalysis (procesamiento de espectrometría de masas ESI), ChemDraw (dibujar y nomenclatura de moléculas orgánicas), NOVA 2.1 (Experimentos fotoelectroquímicos), programación del equipo utilizado para el espray, manejo del robot AV400 entre otros.

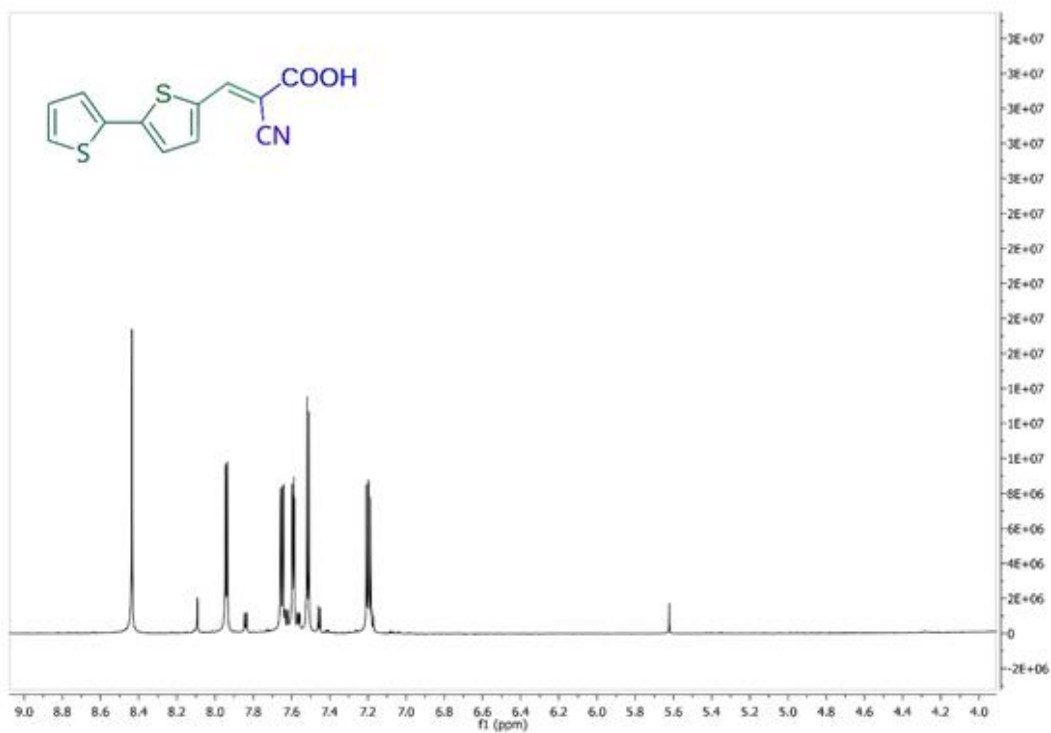
Búsqueda de literatura bibliográfica (Scifinder, Web of Science) para comprender y explicar aspectos teóricos y prácticos en el contexto de la síntesis orgánica, así como en el campo de las celdas fotovoltaicas.

Redacción de un informe final que recoja los resultados obtenidos en los experimentos y la discusión de los mismos.

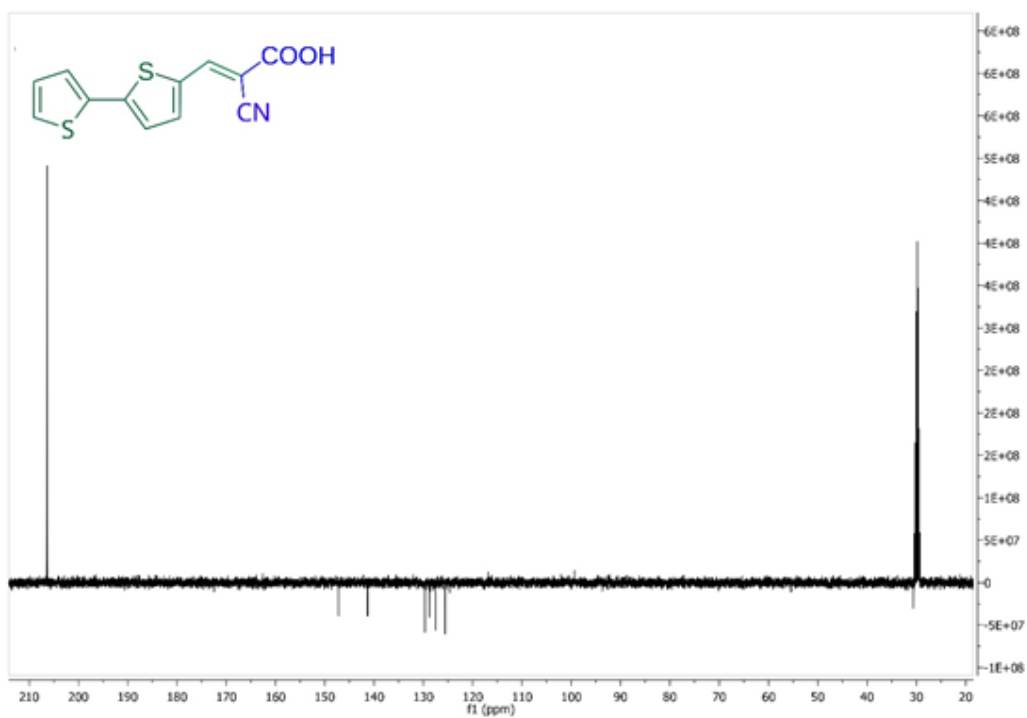
## 9 ANEXOS

### 9.1 ESPECTROS Y GRÁFICOS

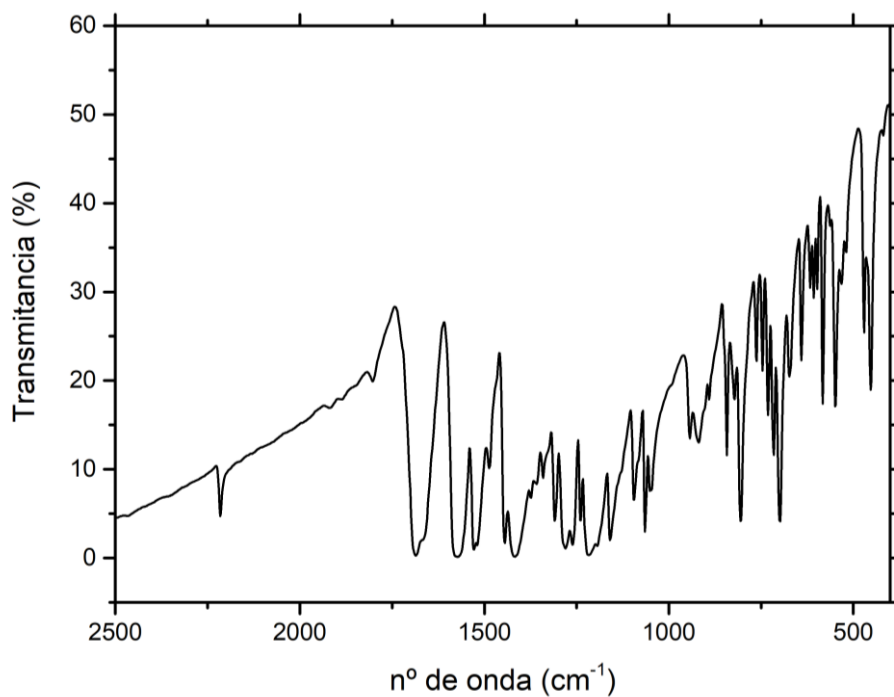
REFERENCIA	ESPECTROS	FIGURA
TT_CNCOOH	$^1\text{H}$ -RMN	Figura 9. 1
	$^{13}\text{C}$ -RMN	Figura 9. 2
	IR	Figura 9. 3
	HRMS (ESI <sup>+</sup> )	Figura 9. 4
	DPV	Figura 9. 5
TT_Pyri	$^1\text{H}$ -RMN	Figura 9. 6
	$^{13}\text{C}$ -RMN	Figura 9. 7
	IR	Figura 9. 8
	HRMS (ESI <sup>+</sup> )	Figura 9. 9
	CV	Figura 9. 10
	DPV	Figura 9. 11



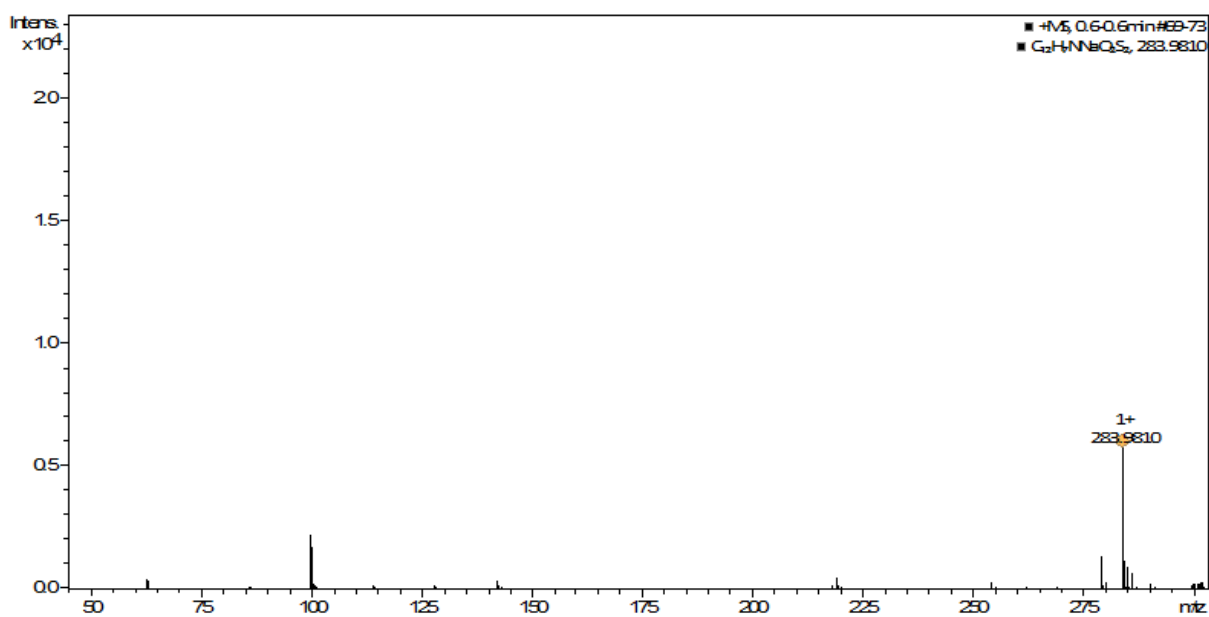
*Figura 9. 1 Espectro <sup>1</sup>H-RMN de (TT-CNCOOH)*



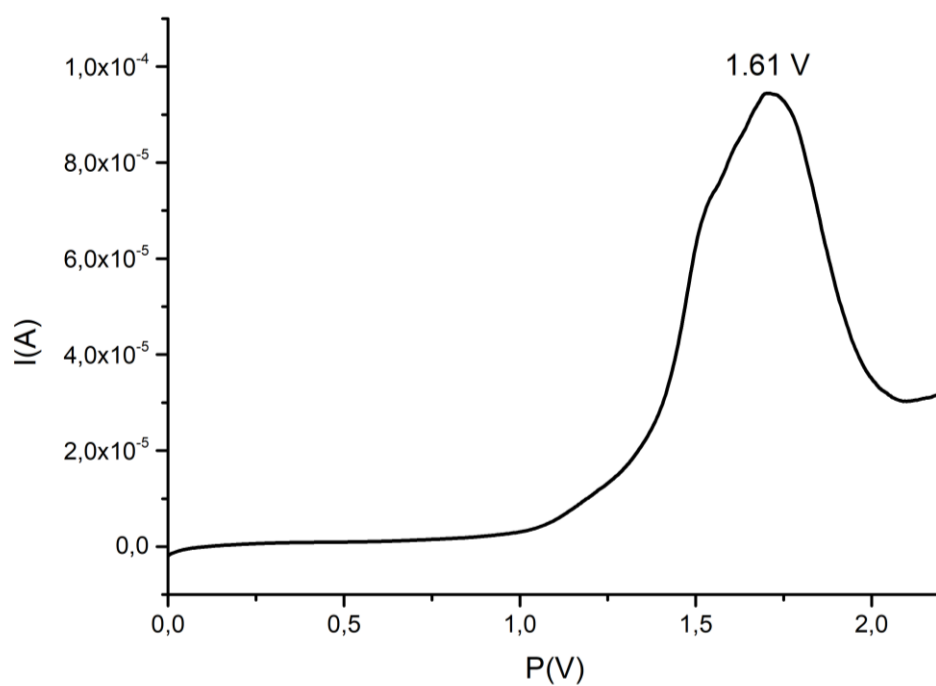
*Figura 9. 2 Espectro <sup>13</sup>C-RMN de (TT-CNCOOH)*



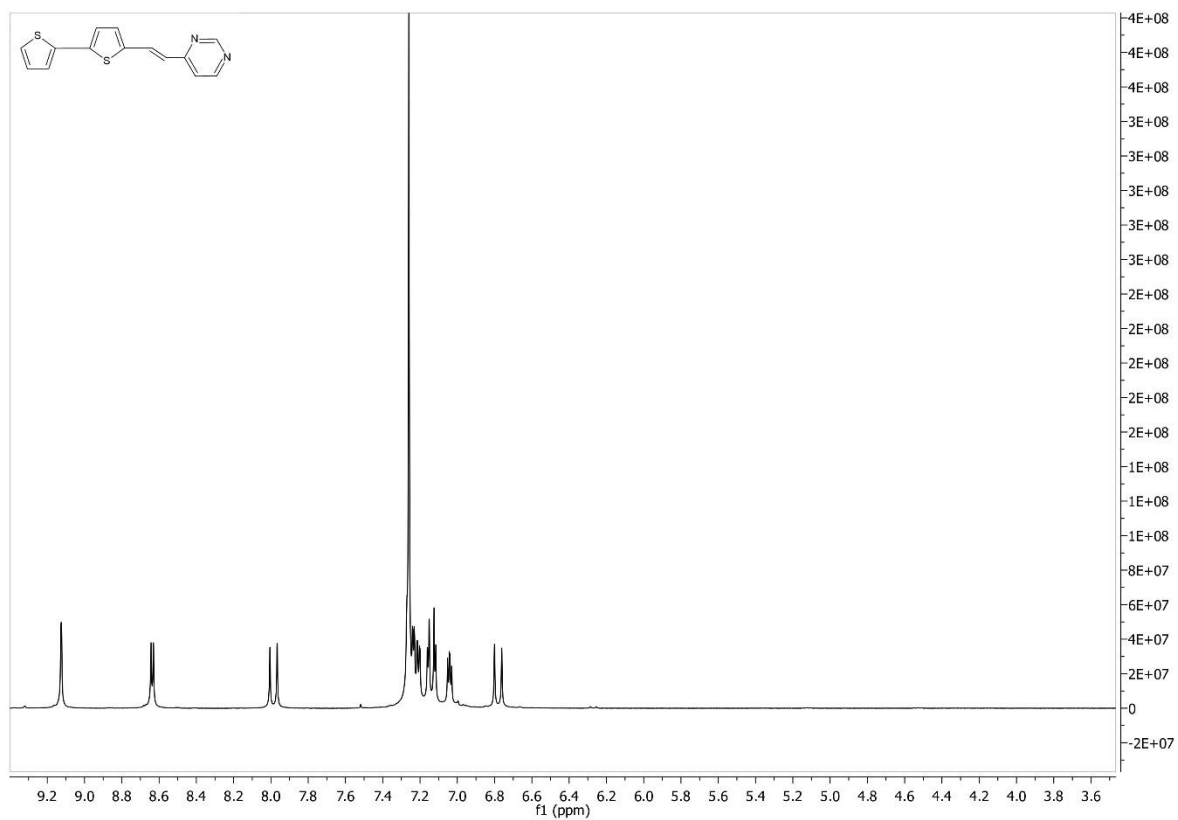
*Figura 9. 3 Espectro IR de (TT\_CNCOOH).*



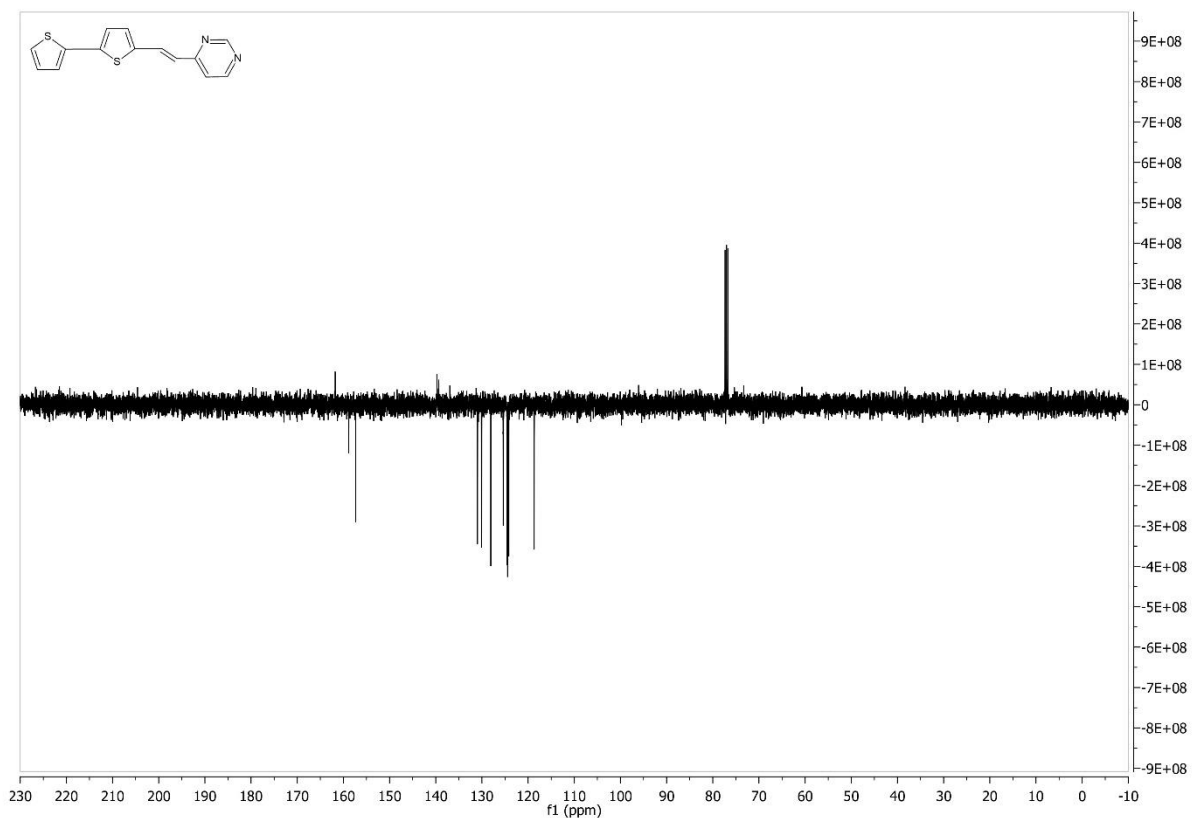
*Figura 9. 4 Espectro HRMS (ESI<sup>+</sup>) de (TT\_CNCOOH).*



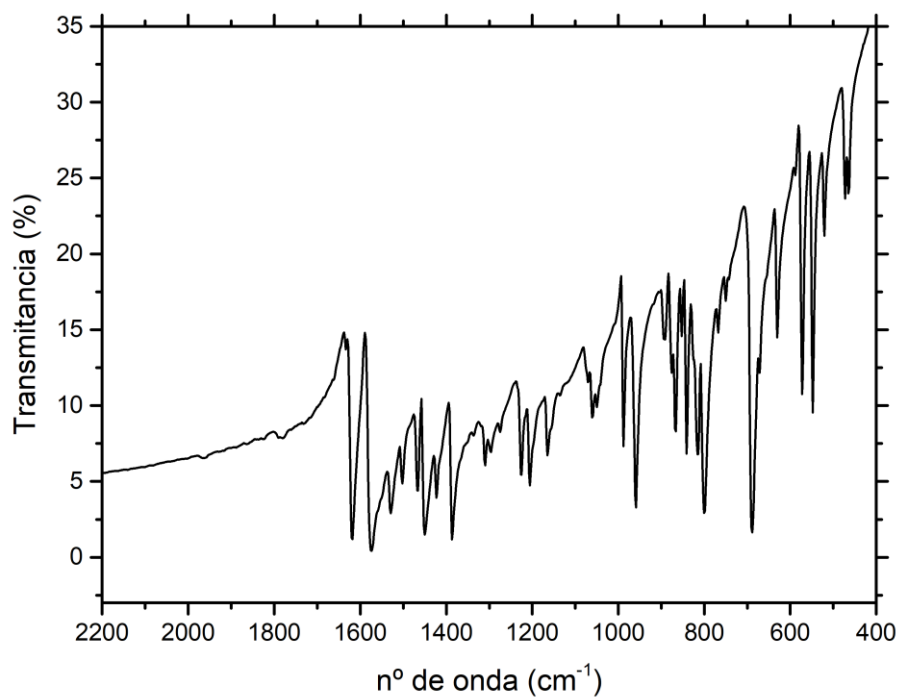
*Figura 9. 5 Voltmetría de pulso diferencial de (TT\_CNCOOH).*



*Figura 9. 6 Espectro  $^1H$ -RMN de (TT\_Pyri).*



*Figura 9. 7 Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN de (TT Pyri).*



*Figura 9. 8 Espectro IR de (TT Pyri).*

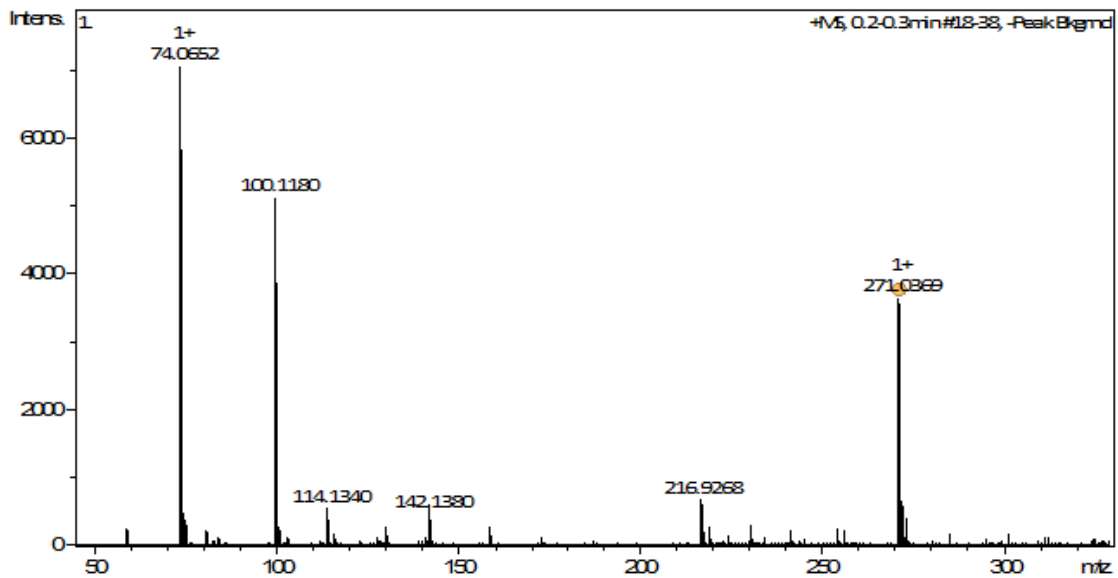


Figura 9. 9 Espectro HRMS (ESI+) de (TT Pyri).

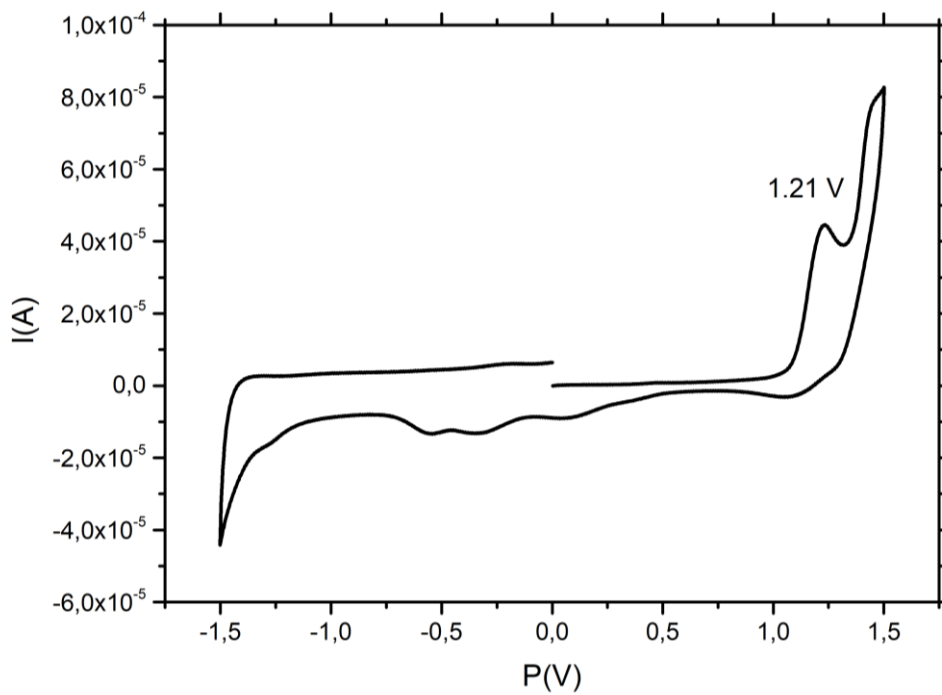
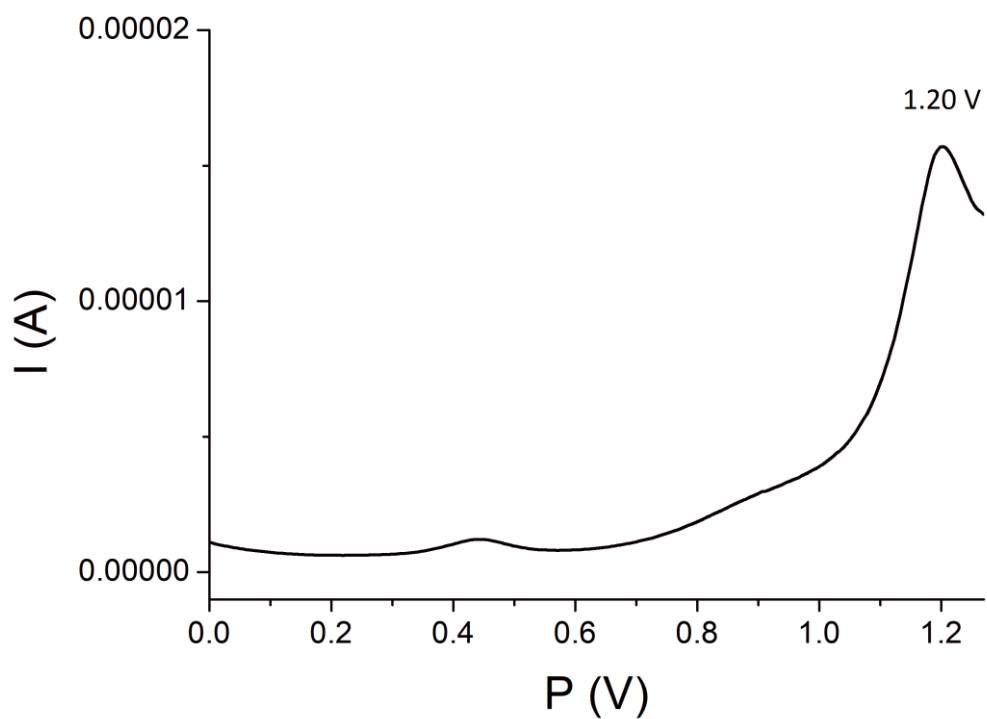


Figura 9. 10 Voltametría cíclica de (TT Pyri) referido al electrodo Ag/AqCl.



*Figura 9. 11 Voltametría de pulso diferencial de (TT Pyri).*