

Ana Isolda Duerto Jordán

Relación estructura-propiedades
de nuevos colorantes orgánicos
basados en N,N'-dialquilanilina
para celdas solares tipo Grätzel

Director/es

Orduna Catalán, Jesús
Blesa Moreno, M. Jesús

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

**RELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDADES DE
NUEVOS COLORANTES ORGÁNICOS BASADOS
EN N,N'-DIALQUILANILINA PARA CELDAS
SOLARES TIPO GRÄTZEL**

Autor

Ana Isolda Duerto Jordán

Director/es

Orduna Catalán, Jesús
Blesa Moreno, M. Jesús

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado**

4-Química Orgánica

2023



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

Relación estructura-propiedades de
nuevos colorantes orgánicos basados
en *N,N'*-dialquilanilina para celdas
solares tipo Grätzel

Autor

Isolda Duerto Jordán

Director/es

Dr. Jesús Orduna Catalán
Dra. M^a Jesús Blesa Moreno

Facultad de Ciencias
2023

Dr. Jesús Orduna Catalán, Investigador Científico del CSIC en el Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), CSIC-Universidad de Zaragoza

Dra. M^a Jesús Blesa Moreno, Profesora Titular del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Zaragoza.

CERTIFICAN:

Que la Memoria de Tesis Doctoral titulada “Relación estructura-propiedades de nuevos colorantes orgánicos basados en *N,N'*-dialquilanilina para celdas solares tipo Grätzel”, presentada por Dña. **Isolda Duerto Jordán** ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Zaragoza bajo nuestra supervisión y reúne las condiciones exigidas para optar al grado de doctor.

Y, para que así conste, expiden el presente certificado, en Zaragoza, a 30 de junio de 2023.

Fdo: Jesús Orduna Catalán

Fdo: M^a Jesús Blesa Moreno

A mi familia.

Agradecimientos

Llegó el momento de escribir estas líneas, en las que voy a procurar no olvidarme de ninguna de las personas que se han implicado, de una u otra manera, en el desarrollo de esta tesis y a las cuales tengo mucho que agradecer.

En primer lugar, a mis directores Jesús Orduna y M^a Jesús Blesa, sin cuyo apoyo no hubiera sido posible la realización de esta tesis.

A Jesús, por el voto de confianza que depositó en mí cuando iniciamos esta andadura. Gracias por responder siempre de buen agrado y con una sonrisa cada una de mis dudas y por acudir al rescate cada vez que la tecnología se volvía en mi contra. Gracias por hacer de los cálculos teóricos, complejos para la mayoría, un mundo más amable del cual espero haber aprendido aunque sea un poquito. Gracias por tus acertadas aportaciones y por la paciencia a la hora de corregir este trabajo.

A M^a Jesús, qué te puedo decir. Después de 8 años juntas son muchas las cosas que tengo que agradecerte. Gracias por creer en mí desde el principio, y por aguantar los momentos buenos (y los no tan buenos) del transcurso de esta tesis. Por tu dedicación en cuerpo y alma a este proyecto y por todo lo que me has enseñado, que ha sido mucho a nivel científico pero más a nivel personal. Tu calidad humana y tu bondad siempre serán un ejemplo para mí.

Igualmente agradecer al resto de miembros del grupo de Materiales Moleculares Electro y Foto-activos, los TTFs. A Santiago Franco y a Raquel Andreu, por hacerse cargo muchas veces de esas tareas invisibles y poco agradecidas que conlleva el día a día en un laboratorio. Un recuerdo especial al Prof. Javier Gárin, que despertó en mí la pasión por la Química Orgánica. A Belén Villacampa, con la que he llegado a conectar de forma muy especial durante el transcurso de estos años. Gracias por tu disposición y ayuda siempre que lo he necesitado. Por enseñarme con tanto entusiasmo todo lo relacionado con las medidas de dispositivos fotovoltaicos. Al profesor Carlos Aníbal Rodríguez, por su amistad y sabios consejos. Por ser ese soplo de aire fresco cada vez que se deja caer por España.

Y cómo no, a mis compañeros de laboratorio. A Raquel Royo, que también está a punto de alcanzar el final. Gracias por las conversaciones y los momentos distendidos que nos ayudaban a desconectar. Ánimo con el último empujón, únicamente debes creer en tus capacidades, que son muchas. A Daniel, amigo y hermano que la vida puso en mi camino. Gracias por estar ahí en los momentos más complicados, por ayudarme a levantarme de todas las caídas. Tus éxitos están por llegar y tu perseverancia te ayudará sin duda a conseguirlos.

Al Dr. Lorenzo Arnal, por su amistad desde que el máster nos unió. Gracias por tu ayuda a la hora de realizar los experimentos de FTIR-ATR. No tengo dudas de que tu nueva etapa por Italia será de lo más fructífera.

A mi amiga Minerva, que aun no sabiendo muy bien a qué he estado dedicando mi tiempo estos años, ha estado para escuchar mis problemas cada vez que lo he necesitado.

A mis amigos de la carrera: Edu, Clara, Martín, Funes, Chema, Néstor. Mención especial para Miguel, amigo y hermano, gracias por creer siempre en mí y por animarme en su momento a realizar una tesis doctoral. Por escuchar mis problemas y estar siempre cerca aún en la distancia. Aunque la vida nos ha alejado (por el momento) físicamente, eres de las mejores personas con las que la vida ha tenido el honor de premiar me.

A Manel Alentorn, por su cariño y por los momentos distendidos que me ha brindado durante estos años.

A Paco Rallo, por su afecto y por el estupendo colofón que corona la versión impresa de esta tesis.

A Rafael López Pinilla, por su aprecio y su ayuda desinteresada para maquetar la cubierta de mi tesis doctoral.

Y ya pasando a un terreno más personal, gracias a mi familia. A mis padres, Ángel y Ana, pilar fundamental, por apoyarme siempre en cada una de las decisiones que he tomado y por confiar en que todo iba a salir bien. Gracias papá por diseñar una cubierta más bonita de lo que hubiera podido imaginar. A mi hermana Alicia, mi melliza, mi otra mitad. Por tener esa fe inquebrantable en mis capacidades y por tu apoyo incondicional pase lo que pase.

A mis abuelos, de los cuales aprendí tanto. Ángel, cuya maravillosa fotografía ensalza la cubierta de esta tesis; Pepe, por legarme algunos de sus libros de química que son verdaderas joyas. Celia, allá donde estés sé que estarás orgullosa. Y a mi abuela Carmen, con la que tuve la suerte de compartir los primeros

años de esta tesis. Gracias por los momentos juntas que siempre guardaré en mi memoria. Aunque te fuiste a mitad del camino, quiero que sepas que te he hecho caso: me he divertido con la química, hasta el final.

A mi tía Virginia, por ser una segunda madre y estar a disposición siempre que ha hecho falta, por nuestras largas conversaciones y paseos que ayudaban a despejar mi mente.

A mi tía Cati y a mi tío Ricardo, por estar siempre al pendiente de cómo se iba desarrollando esta investigación.

Y por último, gracias a Carlos, amor de mi vida y compañero del alma. Nadie sabe como tú todo lo que hay detrás de esta tesis. Gracias por soportar todos mis altibajos y por aportarme la calma que yo no tengo en los momentos de estrés. Por tu paciencia para enseñarme a escribir en L^AT_EX, que ha dejado esta tesis tan bonita. Por tu inestimable ayuda para la maquetación de esta memoria. Una parte de ella también es tuya.

A todos los que habéis contribuido, de una forma u otra, a desarrollar esta etapa de mi vida: gracias. Os deseo una feliz lectura.

Índice general

Resumen	IX
Summary	XI
Índice de figuras	XIII
Índice de tablas	XXIX
1. Introducción	1
1.1. Energía solar	1
1.1.1. Celdas solares inorgánicas	3
1.1.2. Celdas solares orgánicas	4
1.1.3. Celdas solares fotoelectroquímicas	6
1.1.3.1. Celdas sensibilizadas por colorante	7
1.1.3.2. Celdas de perovskita	8
1.2. Celdas solares sensibilizadas por colorante	9
1.2.1. Componentes del dispositivo	9
1.2.2. Funcionamiento	12
1.2.3. Parámetros fotovoltaicos	16
1.2.3.1. Curva de densidad de corriente frente a voltaje	16

1.2.3.2. Curva IPCE de respuesta espectral	18
1.3. Colorantes para DSSCs	19
1.3.1. Complejos metálicos	21
1.3.2. Porfirinas y ftalocianinas	24
1.3.3. Colorantes orgánicos D- π -A	27
1.4. Bibliografía	37
2. Métodos experimentales y teóricos	53
2.1. Síntesis química	53
2.2. Caracterización molecular del colorante	53
2.2.1. Técnicas de caracterización en Química Orgánica	53
2.2.2. Propiedades ópticas: espectroscopía de absorción óptica UV-Vis	55
2.2.3. Propiedades electroquímicas	62
2.3. Construcción del dispositivo	65
2.3.1. Electrodo de TiO ₂	66
2.3.2. Sensibilización del TiO ₂	68
2.3.3. Contraelectrodo	69
2.3.4. Electrolito	70
2.3.5. Ensamblaje de la celda	70
2.4. Caracterización del dispositivo	71
2.4.1. Curva J/V	71
2.4.2. Medidas de IPCE	72
2.4.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica	73

2.5. Cálculos teóricos	75
2.6. Bibliografía	78
3. Aceptores auxiliares isoíndigo y benzotiadiazol en colorantes tipo D-A'-π-A	83
3.1. Introducción	83
3.2. Planteamiento del capítulo	88
3.3. Discusión de resultados	90
3.3.1. Síntesis de los colorantes D-A'- π -A	90
3.3.2. Estudio a nivel molecular	93
3.3.2.1. Propiedades ópticas lineales	94
3.3.2.2. Propiedades electroquímicas	96
3.3.2.3. Cálculos teóricos	98
3.3.3. Celdas solares tipo Grätzel de los colorantes D-A'- π -A . . .	103
3.4. Conclusiones	112
3.5. Parte experimental	114
3.6. Bibliografía	121
4. Colorantes con nuevos grupos de anclaje	127
4.1. Introducción	127
4.2. Planteamiento del capítulo	134
4.3. Discusión de resultados	135
4.3.1. Colorantes con aceptor vinilquinolina	135
4.3.1.1. Síntesis de los colorantes derivados de quinolina e isoquinolina	137

4.3.1.2. Estudio a nivel molecular	141
4.3.1.2.a. Propiedades ópticas lineales	141
4.3.1.2.b. Propiedades electroquímicas	144
4.3.1.2.c. Cálculos teóricos	146
4.3.1.2.d. Estudio mediante FTIR	151
4.3.1.3. Celdas solares tipo Grätzel	153
4.3.2. Colorantes con aceptor vinilpirimidina	155
4.3.2.1. Síntesis de los colorantes derivados de pirimidina	156
4.3.2.2. Estudio a nivel molecular	157
4.3.2.2.a. Propiedades ópticas lineales	158
4.3.2.2.b. Propiedades electroquímicas	161
4.3.2.2.c. Cálculos teóricos	162
4.3.2.2.d. Estudio mediante FTIR	165
4.3.2.3. Celdas solares tipo Grätzel	166
4.3.3. Colorantes con aceptor succinimida	172
4.3.3.1. Síntesis de los colorantes derivados de succinimida . . .	173
4.3.3.2. Estudio a nivel molecular	174
4.3.3.2.a. Propiedades ópticas lineales	175
4.3.3.2.b. Propiedades electroquímicas	179
4.3.3.2.c. Cálculos teóricos	181
4.3.3.2.d. Estudio mediante FTIR	184
4.3.3.3. Celdas solares tipo Grätzel	186
4.4. Conclusiones	190

4.5. Parte experimental	192
4.5.1. Síntesis de los cromóforos con aceptor vinilquinolina o vini- lisoquinolina	192
4.5.2. Síntesis de los cromóforos con aceptor vinilpirimidina . . .	205
4.5.3. Síntesis de los cromóforos con aceptor succinimida	207
4.6. Bibliografía	212
5. Colorantes con dos puntos de anclaje	221
5.1. Introducción	221
5.2. Planteamiento del capítulo	233
5.3. Discusión de resultados	234
5.3.1. Colorantes basados en plataformas con anillos aromáticos .	234
5.3.1.1. Síntesis de los colorantes	235
5.3.1.2. Estudio a nivel molecular	243
5.3.1.2.a. Propiedades ópticas lineales	244
5.3.1.2.b. Propiedades electroquímicas	248
5.3.1.2.c. Cálculos teóricos	249
5.3.1.3. Celdas solares tipo Grätzel	252
5.3.2. Colorantes basados en plataformas no aromáticas	258
5.3.2.1. Síntesis de los colorantes	259
5.3.2.2. Estudio a nivel molecular	263
5.3.2.2.a. Propiedades ópticas lineales	264
5.3.2.2.b. Propiedades electroquímicas	267
5.3.2.2.c. Cálculos teóricos	269

5.3.2.3. Celdas solares tipo Grätzel	273
5.4. Conclusiones	277
5.5. Parte experimental	279
5.5.1. Síntesis de los cromóforos basados en plataformas con anillos aromáticos	279
5.5.2. Síntesis de los cromóforos basados en plataformas no aromáticas	291
5.6. Bibliografía	298
6. Cosenibilización de colorantes orgánicos	303
6.1. Introducción	303
6.2. Técnicas de cosensibilización	307
6.2.1. Método <i>cocktail</i>	307
6.2.2. Método secuencial	308
6.3. Metodología	309
6.3.1. Estrategias para el proceso de cosensibilización	309
6.4. Discusión de resultados	309
6.4.1. Ampliación del rango de absorción	310
6.4.2. Balance de los parámetros fotovoltaicos	318
6.4.3. Aprovechamiento de los sitios activos del TiO ₂	325
6.5. Conclusiones	333
6.6. Bibliografía	335
7. Contraelectrodos libres de metales para DSSCs	339
7.1. Contraelectrodos libres de metal basados en materiales derivados de óxido de grafeno dopado con nitrógeno	340

7.1.1. Introducción	340
7.1.2. Materiales y métodos	341
7.1.2.1. Colorante	342
7.1.2.2. Dispositivos DSSCs	342
7.1.3. Resultados y discusión	344
7.1.4. Conclusiones	349
7.2. Bibliografía	350
Conclusiones finales	353
Abreviaturas, acrónimos y símbolos	357
Anexos	363

Resumen

La energía solar es una de las alternativas más competitivas frente al empleo de combustibles fósiles para satisfacer la creciente demanda energética del planeta. El mercado de la energía fotovoltaica está dominado actualmente por los paneles de silicio ultrapuros, que conllevan un alto coste de producción. Con el objetivo de ampliar el mercado con nuevos materiales que aporten flexibilidad y sean accesibles a un coste competitivo, se han desarrollado alternativas como las DSSCs (*Dye-Sensitized Solar Cells*), también conocidas como celdas tipo Grätzel. Son un tipo de celdas solares que están compuestas por un semiconductor cristalino, un colorante orgánico y un mediador redox. En la presente tesis doctoral se ha llevado a cabo el diseño, la síntesis y la caracterización de nuevos colorantes orgánicos de diferentes arquitecturas basados en la *N,N'*-dialquilanilina como unidad dadora, que han sido empleados como sensibilizadores en este tipo de celdas. En el capítulo 3 se ha ahondado en el estudio de colorantes orgánicos D-A'- π -A que incorporan un aceptor auxiliar A'. En este contexto, se han utilizado las unidades de isoíndigo y benzotiadiazol, y se ha estudiado el papel que juegan estas unidades a la hora de modular el proceso de transferencia de carga. El análisis computacional ha mostrado que mientras que la unidad de isoíndigo impide una transferencia de carga efectiva, el benzotiadiazol es capaz de generar dispositivos eficientes. El capítulo 4 ha profundizado en la parte aceptora de colorantes orgánicos D- π -A dada la importancia a la hora de alcanzar una inyección efectiva al semiconductor. Para ello, se han descrito tres grupos aceptores y de anclaje no descritos con anterioridad en el campo de estudio. Estos nuevos grupos han permitido aprovechar los distintos sitios activos presentes en el TiO₂. De entre ellos, la succinimida ha mostrado eficiencias superiores al anclaje tradicional cianoacético, permitiendo que con un tercio de la cantidad de colorante adsorbido se mejore la respuesta espectral y la eficien-

cia con respecto al anclaje tradicional. En el capítulo 5 se han estudiado nuevos colorantes con dos puntos de anclaje que presentan arquitectura $L(D - \pi - A)_2$. Para ello, se han unido los cromóforos por el grupo dador mediante un enlace σ y se ha encontrado una mejora con respecto a los cromóforos unidos por el espaciador π . Para realizar esa unión se han empleado tres *linkers* diferentes que han posibilitado evaluar la influencia de parámetros como la flexibilidad del *linker*, el lugar de unión de éste con el cromóforo o la distancia que consigue entre ellos en la eficiencia final. La unión por el dador en el *p-terc*-butilcalix[4]areno incrementa la cantidad de colorante adsorbido con respecto a otros derivados basados en esta unidad con unión por el espaciador, lo que ha permitido mejorar las propiedades fotovoltaicas. Tanto con la plataforma *p-terc*-butilcalix[4]areno como con el ácido 3-metil-1-ciclohexano diacético se ha conseguido que los cromóforos se comporten de manera independiente, lo que ha permitido obtener colorantes con una gran absorción de luz. En concreto, el colorante **Chx-2-ATT** ha alcanzado el valor de eficiencia más alto descrito hasta la fecha para un colorante $L(D - \pi - A)_2$ con unión σ por el dador. En el capítulo 6 se han realizado ensayos de cosensibilización, empleando algunos de los colorantes orgánicos descritos en esta memoria para la sensibilización del ánodo. Se ha empleado el método secuencial en tres estrategias que, solas o combinadas, han conseguido mejorar la eficiencia: absorción pancromática, balance de parámetros fotovoltaicos y aprovechamiento de los sitios activos del TiO_2 . Todas ellas han dado lugar a dispositivos altamente estables. Por último, en el capítulo 7 se han desarrollado dispositivos solares con un contraelectrodo innovador basado en aerogeles de óxido de grafeno reducido, y por tanto, libres de metales. Los aerogeles de óxido de grafeno reducido se muestran como un material prometedor debido a su capacidad catalítica y alta conductividad, lo que los hace aptos para funcionar como contraelectrodos en DSSCs.

Summary

Solar energy is one of the most competitive alternatives to fossil fuels to meet the planet's growing energy demands. Currently, the photovoltaic market is dominated by high-cost ultrapure silicon panels. To expand the market with flexible and cost-competitive materials, alternatives like DSSCs (Dye-Sensitized Solar Cells), also known as Grätzel cells, have been developed. These solar cells consist of a crystalline semiconductor, an organic dye, and a redox mediator. In this doctoral thesis, the design, synthesis, and characterization of new organic dyes with different architectures based on *N,N'*-dialkylaniline as a donor unit have been carried out, which have been used as sensitizers in this type of cells. Chapter 3 delves into the study of D-A'- π -A organic dyes that incorporate an auxiliary acceptor A'. Isoindigo and benzothiadiazole units have been used. Computational analysis shows that isoindigo hinders effective charge transfer, while benzothiadiazole can generate efficient devices. Chapter 4 explores the acceptor part of D- π -A organic dyes to achieve effective injection into the semiconductor and three previously undescribed acceptor and anchoring groups are introduced. These new groups have allowed using the different active sites present in TiO₂. Among them, succinimide has shown higher efficiencies than the traditional cyanoacetic anchoring and broader spectral response with just one third of the amount of dye adsorbed. Chapter 5 studies new dyes with two anchoring groups in an L(D- π -A)₂ architecture. For this purpose, the chromophores have been linked by the donor group through a σ bond, and an improvement has been found compared to chromophores linked by the π spacer. Three different linkers have been used to evaluate the influence of parameters such as linker flexibility, the point of attachment of the linker to the chromophore, or the distance achieved between them in the final efficiency. The attachment through the donor in *p*-*tert*-butylcalix[4]arene increases the amount of adsorbed dye and improves

photovoltaic properties compared to other derivatives based on this unit with the attachment through the π spacer. Both the *p*-*tert*-butylcalix[4]arene scaffold and 3-methyl-1-cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid have enabled the chromophores to behave independently, resulting in dyes with high light absorption. Specifically, the **Chx-2-ATT** dye has achieved the highest reported efficiency for an $L(D - \pi - A)_2$ dye with donor attachment via σ bond. In Chapter 6, co-sensitization experiments have been conducted using some of the organic dyes described in this work for anode sensitization. The sequential method has been employed in three strategies that, individually or combined, have improved efficiency: panchromatic absorption, photovoltaic parameter balancing, and utilization of TiO_2 active sites. All of them have resulted in highly stable devices. Finally, in Chapter 7, solar devices with an innovative counter electrode based on reduced graphene oxide aerogels and hence metal-free have been developed. Reduced graphene oxide aerogels show promise as a material due to their catalytic capacity and high conductivity, making them suitable for functioning as counter electrodes in DSSCs.

Índice de figuras

1.1.	Los diez mayores desafíos para la humanidad en los próximos 50 años según Richard Smalley ¹ en 2003.	1
1.2.	Producción de electricidad mediante distintas fuentes ³ . ©Renewables 2022 Global Status Report	2
1.3.	Paneles de silicio microcristalino. ©Shutterstock	3
1.4.	Celda solar de segunda generación.	3
1.5.	Ilustración esquemática de una celda con unión p-n.	4
1.6.	Celda solar orgánica.	5
1.7.	Dador y acceptor para OPVs.	5
1.8.	Ilustración esquemática de (a) celdas solares con heterounión bicapa y (b) celdas solares BHJSC y SMBHJSC.	6
1.9.	Michael Grätzel fue galardonado en el año 2021 con el premio Fronteras del Conocimiento.	8
1.10.	Ilustración esquemática de una celda de perovskita.	9
1.11.	Ilustración esquemática de una celda solar sensibilizada por colorante o DSSC.	10
1.12.	(a) Procesos que tienen lugar en una DSSC y (b) diagrama de niveles de energía. Procesos favorables (—) y desfavorables (—).	13

1.13. (a) Constantes de velocidad (Imagen adaptada con permiso de Acc. Chem. Res. 2009, 42, 11, 1819-1826. ©2009 American Chemical Society) y (b) Escala de tiempo de los procesos favorables (—) y desfavorables (—) en una DSSC.	15
1.14. Ilustración de una curva J/V.	17
1.15. Ilustración de una curva IPCE de respuesta espectral.	19
1.16. Espectro de radiación solar. ©2023 Fondriest Environmental, Inc.	20
1.17. Estrategias para evitar la formación de agregados: introducción de grupos voluminosos (izqda) y empleo de antiagregantes (dcha).	20
1.18. Complejos de rutenio “clásicos”: N3 , N749 o <i>black dye</i> y N719	22
1.19. Complejos de rutenio con algunas de las modificaciones mencionadas con respecto a los complejos “clásicos”.	23
1.20. Bandas de absorción características de porfirinas (—) y ftalocianinas (—).	24
1.21. (a) Estructura molecular del núcleo de porfirina. (b) Colorante SM315	25
1.22. (a) Estructura molecular del núcleo de ftalocianina. (b) Colorante TT40	26
1.23. Generación de corriente en una DSSC mediante un sistema D-π-A.	28
1.24. (a) Primer colorante de cumarina C343 (b) Colorante récord de la familia de cumarinas NKX-2700	29
1.25. (a) Primer colorante basado en la unidad de indol Indolina-1 (b) Colorante récord de la familia del indol D205	30
1.26. Colorante basado en la unidad de carbazol MK-2	30
1.27. Colorante basado en la unidad de perileno.	31

1.28. Colorantes basados en la unidad de TPA y algunas de sus modificaciones: (a) Primer colorante de TPA, (b) Incorporación de grupos dadores DH6 y (c) Incorporación de cadenas alquílicas C219	32
1.29. (a) Uno de los primeros colorantes de <i>N,N'</i> -dialquilanilina, (b) Colorante basado en TPA y (c) su análogo con dador <i>N,N'</i> -dialquilanilina AT-SIL	33
1.30. Algunas de las estructuras que se emplean como unidad dadora en sistemas D- π -A.	34
1.31. Algunas de las estructuras que se emplean como espaciadores en sistemas D- π -A.	35
1.32. Algunas de las estructuras que se emplean como unidad aceptora en sistemas D- π -A.	36
2.1. Orbitales moleculares y transiciones electrónicas.	56
2.2. Cálculo de λ_{corte} por la intersección de los espectros de absorción y emisión	56
2.3. Cálculo de la λ_{corte} a través del <i>onset</i> del espectro de absorción .	57
2.4. Esquema simplificado de la teoría del excitón molecular para explicar los diferentes comportamientos de absorción de los agragados <i>H</i> y <i>J</i>	59
2.5. Estudio de la agregación mediante UV-Vis sobre film de TiO ₂ . .	61
2.6. Voltamograma obtenido mediante voltametría cíclica.	62
2.7. Voltamograma obtenido mediante voltametría de pulso diferencial.	63
2.8. Diagrama de los parámetros termodinámicos críticos para el correcto funcionamiento de una DSSC.	65

2.9. Estructura de una DSSC líquida.	66
2.10. Proceso de “ <i>screen-printing</i> ”.	67
2.11. Ánodo: electrodos de TiO ₂	68
2.12. Inmersión del electrodo de TiO ₂ en la disolución de colorante. . . .	69
2.13. Contraelectrodos de platino.	70
2.14. Celdas solares sensibilizadas por colorante o DSSCs.	71
2.15. Instrumentación para la caracterización del dispositivo.	72
2.16. Sistema para la medida de IPCE.	73
2.17. Gráficos típicos de espectroscopía de impedancia para DSSCs líquidas.	74
3.1. Espectro de luz solar. Imagen adaptada de “Energía solar: de la utopía a la esperanza” Ignacio Martíl de la Plaza ©2020 Guillermo Escolar ediciones.	83
3.2. Estructura D-A'-π-A.	84
3.3. Algunos ejemplos de aceptores auxiliares A'.	85
3.4. Isatis tinctoria (izqda). Índigo e isoíndigo: isómeros estructurales (dcha).	85
3.5. Estructura química y posiciones del isoíndigo.	86
3.6. Colorantes que contienen: (a) isoíndigo como acceptor auxiliar A' (-), (b) diferentes dadores y sus modificaciones (-) y (c) distintos grupos unidos mediante <i>N</i> -alquilación (-).	87

3.7. Colorante propuesto con la unidad de isoíndigo como A' (—), <i>N,N'</i> -dialquilanilina como grupo dador (—) y cadenas C5 para realizar la <i>N</i> -alquilación (—)	88
3.8. Colorantes de estructura D-A'- π -A.	89
3.9. Colorante A-BTZ-Ph-SIL	93
3.10. Espectro UV-Vis de los colorantes A-iI-Ph-SIL y A-BTZ-Ph-SIL	94
3.11. (a) Espectro UV-Vis de los <i>films</i> preparados con A-iI-Ph-SIL tras 2h30 min, 5 h y 8 h de inmersión. (b) Espectros UV-Vis normalizados en film de TiO ₂ y en disolución de THF (--)	95
3.12. (a) Espectro UV-Vis de los <i>films</i> preparados con A-BTZ-Ph-SIL tras 2h30 min, 5 h, 8 h y 24 h de inmersión. (b) Espectros UV-Vis normalizados en film de TiO ₂ y en disolución de THF (--)	96
3.13. Diagrama de niveles de energía de los colorantes A-iI-Ph-SIL y A-BTZ-Ph-SIL	97
3.14. Orbitales moleculares HOMO y LUMO del colorante A-iI-Ph-SIL	99
3.15. Orbitales moleculares HOMO y LUMO del colorante A-BTZ-Ph-SIL	100
3.16. Mapas de diferencia de densidad electrónica para (a) A-iI-Ph-SIL y (b) A-BTZ-Ph-SIL	103
3.17. Esquema de la composición química del interior de una DSSC líquida. Imagen adaptada con permiso de J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 13, 4808-4818. ©2009 American Chemical Society	105
3.18. Estructura molecular de la <i>terc</i> -butilpiridina.	105

3.19. Ilustración esquemática de la variación del nivel de energía de la CB del TiO ₂ con la concentración de TBP.	106
3.20. (a) Curvas J/V y (b) curva IPCE con [TBP]= 0 M (—) y [TBP]= 0.5 M (--) de los colorantes A-iI-Ph-SIL y A-BTZ-Ph-SIL . Fotoánodo de 6 μm.	107
3.21. Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos para (a) DSSCs de A-iI-Ph-SIL con [TBP]= 0 M (-x-) y [TBP]= 0.5 M (—). (b) DSSCs de A-BTZ-Ph-SIL con [TBP]= 0 M (-x-) y [TBP]= 0.5 M (—).	109
3.22. (a) Curvas J/V. (b) Curvas IPCE del colorante A-iI-Ph-SIL con distintas concentraciones de TBP.	110
4.1. Posibles modos de unión de un ácido carboxílico al TiO ₂	128
4.2. Anclaje de un colorante basado en ácido carboxílico (izqda) y su análogo basado en un grupo piridilo (dcha).	129
4.3. Ejemplos de colorantes con la unidad de quinolina: (a) como grupo aceptor (anclaje -COOH) ²⁰ , (b) como espaciador π ¹⁹ y (c) como grupo de anclaje ²¹	130
4.4. Grupos aceptores y de anclaje propuestos: vinilquinolina (izqda) y vinilisoquinolina (dcha).	131
4.5. (a) Colorante con aceptor y anclaje pirimidina-2-ácido carboxílico ²⁸ (b) Colorante anclaje pirimidina ²⁹	132
4.6. Grupo aceptor y de anclaje propuesto: vinilpirimidina	133
4.7. Grupo aceptor y de anclaje propuesto: succinimida.	134
4.8. Grupos aceptores y de anclaje a sitios ácidos de Lewis (izqda) y a sitios ácidos de Brönsted (dcha).	135
4.9. Dadores, espaciadores y aceptores de la sección 4.3.1.	135

4.10. Colorantes derivados de la vinilquinolina y vinilisoquinolina.	136
4.11. Espectro UV-Vis de (a) Colorantes con anclaje vinilquinolina. (b) Colorantes con anclaje vinilisoquinolina.	142
4.12. Espectro UV-Vis en film de TiO ₂ y disolución en CH ₂ Cl ₂ de (a) Colorante AT-Q . (b) Colorante HO-AT-IQ	143
4.13. Films de TiO ₂ sensibilizados con los colorantes AT-Q , ATT-Q , HO-ATT-IQ y HO-AT-Q a distintos tiempos de inmersión. De izquierda a derecha: 2 h 30 min, 5 h, 24 h y 48 h.	144
4.14. Diagrama de niveles de energía de los colorantes derivados de vinilquinolina y vinilisoquinolina.	146
4.15. Orbitales moleculares HOMO y LUMO de los colorantes AT-Q (arriba) y AT-IQ (abajo).	148
4.16. Orbitales moleculares HOMO y LUMO de los colorantes ATT-Q (arriba) y ATT-IQ (abajo).	148
4.17. Orbitales moleculares HOMO y LUMO de los colorantes HO-AT-Q (arriba) y HO-AT-IQ (abajo).	149
4.18. Orbitales moleculares HOMO y LUMO de los colorantes HO-ATT-Q (arriba) y HO-ATT-IQ (abajo).	149
4.19. Mapas de densidad de spin de los colorantes AT-Q , AT-IQ , ATT-Q y ATT-IQ	150
4.20. Mapas de densidad de spin de los colorantes HO-AT-Q , HO-AT-IQ , HO-ATT-Q y HO-ATT-IQ	151
4.21. Espectro FTIR-ATR del colorante HO-ATT-Q en film de TiO ₂ y en polvo.	152

4.22. Degradación de los dispositivos de vinilquinolina en contacto con el electrolito.	154
4.23. Celdas de los colorantes basados en vinilquinolina a las 24h del montaje.	154
4.24. Dadores, espaciadores y aceptor de la sección 4.3.2.	155
4.25. Colorantes derivados de la pirimidina.	156
4.26. Espectro UV-Vis de los colorantes AT-Piri , ATT-Piri y HO-AT-Piri	158
4.27. (a) Espectro en disolución de CH ₂ Cl ₂ sin (—) y con TFA (—) vs. espectros en film tras 5h de inmersión sin (—) y con CDCA (--) para HO-AT-Piri . (b) Espectro en disolución de CH ₂ Cl ₂ sin (—) y con TFA (—) vs. espectros en film tras 5h de inmersión sin (—) y con CDCA (--) para ATT-Piri	160
4.28. Diagrama de niveles de energía de AT-Piri , ATT-Piri y HO-AT-Piri	162
4.29. Orbitales moleculares HOMO y LUMO de los colorantes AT-Piri (arriba) y ATT-Piri (abajo).	164
4.30. Orbitales moleculares HOMO y LUMO del colorante HO-AT-Piri	164
4.31. Mapa de densidad de spin de AT-Piri , ATT-Piri y HO-AT-Piri	164
4.32. Espectro FTIR-ATR para el colorante HO-AT-Piri en film de TiO ₂ y en polvo.	165
4.33. (a) Curva J/V (b) Curva IPCE de las DSSCs sin coadsorbente de AT-Piri , ATT-Piri y HO-AT-Piri . Fotoánodo de 6.5 μm	167
4.34. (a) Curva J/V (b) Curva IPCE de las DSSCs con coadsorbente de AT-Piri , ATT-Piri y HO-AT-Piri . Fotoánodo de 8 μm.	168

4.35. Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos para (a) DSSCs sin coadsorbente. (b) DSSCs con coadsorbente de AT-Piri , ATT-Piri y HO-AT-Piri	170
4.36. Impedancias para las DSSCs de AT-Piri , ATT-Piri y HO-AT-Piri	171
4.37. Dador, espaciadores y aceptores de la sección 4.3.3.	172
4.38. Colorantes derivados de la succinimida.	172
4.39. Espectro UV-Vis de los colorantes AT-SIL , AT-SIL-SUC , ATT-SIL y ATT-SIL-SUC	175
4.40. (a) Espectro en disolución de AT-SIL en CH ₂ Cl ₂ vs. espectros en film tras 2 h 30 min, 5 h y 24 h de inmersión. (b) Espectro en disolución de ATT-SIL en CH ₂ Cl ₂ vs. espectros en film tras 2 h 30 min, 5 h y 24 h de inmersión.	177
4.41. (a) Espectro en disolución de AT-SIL-SUC en CH ₂ Cl ₂ vs. espectros en film tras 2 h 30 min, 5 h y 24 h de inmersión. (b) Espectro en disolución de ATT-SIL-SUC en CH ₂ Cl ₂ vs. espectros en film tras 2 h 30 min, 5 h y 24 h de inmersión.	177
4.42. Espectro UV-Vis en disolución de CH ₂ Cl ₂ , (--) en film de TiO ₂ (—) y tras el tratamiento con H ₂ O/THF 20:80 10 ⁻³ M en Na ₂ CO ₃ (—).	178
4.43. Apertura de anillo y posterior unión al TiO ₂ del anclaje -SUC	179
4.44. Diagrama de niveles de energía de los colorantes AT-SIL , AT-SIL-SUC , ATT-SIL y ATT-SIL-SUC	180
4.45. Orbitales moleculares HOMO y LUMO de los colorantes AT-SIL (arriba) y AT-SIL-SUC (abajo).	182
4.46. Orbitales moleculares HOMO y LUMO de los colorantes ATT-SIL (arriba) y ATT-SIL-SUC (abajo).	182

4.47. Mapas de densidad de spin de los colorantes AT-SIL , AT-SIL-SUC , ATT-SIL y ATT-SIL-SUC	183
4.48. Espectro FTIR-ATR para el colorante AT-SIL-SUC en film de TiO_2 y en polvo.	184
4.49. Geometría optimizada del modelo SUC -carboxilato de sodio.	185
4.50. Ilustración del modo de unión propuesto para el nuevo grupo aceptor y de anclaje derivado del anillo de succinimida.	185
4.51. (a) Curva J/V (b) Curva IPCE de las DSSCs de AT-SIL , AT-SIL-SUC , ATT-SIL y ATT-SIL-SUC . Fotoánodo de $13 \mu\text{m}$	187
4.52. Impedancias para las DSSCs de los colorantes AT-SIL , AT-SIL-SUC , ATT-SIL y ATT-SIL-SUC	189
4.53. Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos para las DSSCs de los colorantes AT-SIL , AT-SIL-SUC , ATT-SIL y ATT-SIL-SUC	190
5.1. Algunas arquitecturas de colorantes con dos puntos de anclaje: (a) $D-\pi-(A)_2$, (b) $D-(\pi-A)_2$, (c) $A-D-\pi-D-A$, (d) $L(D-\pi-A)_2$, (e) $\pi(D-\pi-A)_2^8$ y (f) $A(D-\pi-A)_2^9$	222
5.2. Diagrama de un colorante sensibilizador basado en la arquitectura $L(D-\pi-A)_2$	223
5.3. Ejemplos de colorantes con dos puntos de anclaje (a) Con linker π (conjugado) (b) Con linker σ (no conjugado).	224
5.4. Primer colorante $L(D-\pi-A)_2$ descrito con <i>linker</i> no conjugado ³ .225	
5.5. Colorante $L(D-\pi-A)_2$ asimétrico con <i>linker</i> no conjugado ¹⁵	225
5.6. Colorantes $L(D-\pi-A)_2$ con <i>linkers</i> no conjugados ²	226

5.7. Estudio de la longitud del <i>linker</i> no conjugado en sistemas $L(D - \pi - A)_2$ ¹⁴	227
5.8. Estudio de la influencia del lugar de unión del <i>linker</i> no conjugado en sistemas $L(D - \pi - A)_2$ ⁴	228
5.9. Ilustración del requerimiento de superficie de TiO ₂ según la posición del <i>linker</i> . J. Mater. Chem. A. 2015, 3, 1333-1344 ©2015 The Royal Society of Chemistry.	229
5.10. (a) Conformaciones del <i>p</i> -terc-butilcalix[4]areno (b) Colorante con linker <i>p</i> -terc-butilcalix[4]areno con aplicación en ONL ¹⁷	230
5.11. Colorante individual de TPA (izqda) y colorante doble tipo $L(D - \pi - A)_2$ basado en la plataforma <i>p</i> -terc-butilcalix[4]areno con unión σ por el espaciador π (dcha).	231
5.12. Arquitectura $L(D - \pi - A)_2$: unión σ por el grupo dador y linkers.	232
5.13. Plataformas: con anillos aromáticos (izqda) y no aromática (dcha).	233
5.14. Linkers, dadores, espaciador y aceptor de la sección 5.3.1.	234
5.15. Colorantes de la sección 5.3.1.	235
5.16. Espectro UV-Vis de los colorantes AT-L , Cx-2-AT-L y Ft-2-AT-L .	244
5.17. Espectro UV-Vis (a) De los <i>films</i> preparados con AT-L tras 30 min, 5 h y 24 h de inmersión. (b) En <i>film</i> tras 24 h de inmersión (—) y en solución de CH ₂ Cl ₂ (--) y CH ₂ Cl ₂ /NEt ₃ (—) para mostrar el efecto de la base sobre $\lambda_{\text{máx}}$.	246
5.18. (a) Espectro UV-Vis de los <i>films</i> preparados con Cx-2-AT-L tras 30 min, 5 h y 24 h de inmersión. (b) En <i>film</i> tras 24 h de inmersión (—) y en solución de CH ₂ Cl ₂ (--) y CH ₂ Cl ₂ /NEt ₃ (—) para mostrar el efecto de la base sobre $\lambda_{\text{máx}}$.	246

5.19. Espectro UV-Vis (a) De los <i>films</i> preparados con Ft-2-AT-L tras 30 min, 5 h y 24 h de inmersión (b) en <i>film</i> tras 24 h de inmersión (—) y en solución de CH ₂ Cl ₂ (--) y CH ₂ Cl ₂ /NEt ₃ (—) para mostrar el efecto de la base sobre λ _{máx.}	247
5.20. Diagrama de niveles de energía de los colorantes AT-L , Cx-2-AT-L y Ft-2-AT-L	249
5.21. Orbitales moleculares HOMO y LUMO del colorante AT-L	251
5.22. Geometría optimizada de los confórmeros del colorante Ft-2-AT-L	252
5.23. (a) Curva de densidad de corriente frente a voltaje J/V. (b) Curva IPCE de las DSSCs de AT-L , Cx-2-AT-L y Ft-2-AT-L . Fotoánodo de 7 μm	253
5.24. (a) Curva de densidad de corriente frente a voltaje J/V. (b) Curva IPCE de las DSSCs de AT-L , Cx-2-AT-L y Ft-2-AT-L . Fotoánodo de 13 μm	254
5.25. Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos para las DSSCs de AT-L , Cx-2-AT-L y Ft-2-AT-L con coadsorbente	256
5.26. Impedancias para las DSSCs de AT-L , Cx-2-AT-L y Ft-2-AT-L	257
5.27. Linker, dadores, espaciadores y aceptor de la sección 5.3.2.	258
5.28. Colorantes de la sección 5.3.2.	259
5.29. Espectro UV-Vis de los colorantes AT-SIL , ATT-SIL , Chx-2-AT y Chx-2-ATT	264
5.30. Espectro UV-Vis (a) de los <i>films</i> preparados con AT-SIL tras 30 min, 2 h 30 min y 5 h de inmersión. (b) En film de TiO ₂ y disolución de THF (--) normalizados	265

5.31. Espectro UV-Vis (a) de los <i>films</i> preparados con ATT-SIL tras 30 min, 2 h 30 min y 5 h de inmersión. (b) En film de TiO ₂ y disolución de THF (--), normalizados.	266
5.32. Espectro UV-Vis (a) de los <i>films</i> preparados con Chx-2-AT tras 30 min, 2 h 30 min y 5 h de inmersión. (b) En film de TiO ₂ y disolución de THF (--), normalizados.	266
5.33. Espectro UV-Vis (a) de los <i>films</i> preparados con Chx-2-ATT tras 30 min, 2 h 30 min y 5 h de inmersión. (b) En film de TiO ₂ y disolución de THF (--), normalizados.	267
5.34. Diagrama de niveles de energía de AT-SIL , ATT-SIL , Chx-2-AT y Chx-2-ATT	268
5.35. Orbitales moleculares HOMO y LUMO del colorante AT-SIL . .	270
5.36. Orbitales moleculares HOMO y LUMO del colorante ATT-SIL . .	270
5.37. Orbitales moleculares HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 del colorante Chx-2-AT	271
5.38. Orbitales moleculares HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 del colorante Chx-2-ATT	272
5.39. Mapa de densidad de spin del colorante Chx-2-ATT	273
5.40. (a) Curva J/V (b) Curva IPCE de las DSSCs de AT-SIL , ATT-SIL , Chx-2-AT y Chx-2-ATT . Fotoánodo de 6 µm.	274
5.41. Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos para las DSSCs de AT-SIL , ATT-SIL , Chx-2-AT y Chx-2-ATT con coadsorbente.	275
5.42. Curva Nyquist para las DSSCs de AT-SIL , ATT-SIL , Chx-2-AT y Chx-2-ATT	277
6.1. Estructura molecular del ácido quenodesoxicólico (CDCA).	304

6.2.	Colorante 1 (—), colorante 2 (—) y absorción pancromática (—).	305
6.3.	Diagrama de energías para una DSSCs cosensibilizada.	306
6.4.	Ilustración del método cocktail.	307
6.5.	Ilustración del método secuencial.	308
6.6.	Espectros UV-Vis normalizados de los colorantes disponibles. . .	310
6.7.	Colorantes Chx-2-ATT (izqda) y ATT-SIL-SUC (dcha).	311
6.8.	Espectros UV-Vis de Chx-2-ATT y ATT-SIL-SUC normalizados.	311
6.9.	Estudio de la cosensibilización de Chx-2-ATT y ATT-SIL-SUC . Fotoánodo de 6 μm . (a) Curva J/V (b) Espectro IPCE.	312
6.10.	(a) Curvas J/V y (b) espectros IPCE de los dispositivos cosensi- bilizados con Chx-2-ATT y ATT-SIL-SUC a las 24h (--) y 600 h tras el montaje (-). Fotoánodo de 6 μm	314
6.11.	Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos para las DSSCs cosensibilizadas de Chx-2-ATT y ATT-SIL-SUC (a) Con elec- trodos de 6 μm . (b) Con electrodos de 15 μm	315
6.12.	Colorantes Cx-TPA (izqda) y AT-SIL (dcha).	316
6.13.	Espectros UV-Vis de Cx-TPA y AT-SIL normalizados.	316
6.14.	Estudio de la cosensibilización de Cx-TPA y AT-SIL . Fotoánodo de 13 μm . (a) Curva J/V y (b) curva IPCE	317
6.15.	Estrategia: balance de parámetros fotovoltaicos.	318
6.16.	Colorantes Cx-2-TPA (izqda) y AT-L-SIL (dcha).	319
6.17.	Espectros UV-Vis de Cx-2-TPA y AT-L-SIL normalizados. . .	319
6.18.	Estudio de la cosensibilización de Cx-2-TPA y AT-L-SIL . Fo- toánodo de 6 μm . (a) Curva J/V y (b) curva IPCE.	320

6.19. Estudio de la cosensibilización de Cx-2-TPA y AT-L-SIL . Curva IPCE normalizada.	321
6.20. Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos de las DSSCs cosensibilizadas de Cx-2-TPA y AT-L-SIL . Fotoánodo de 6 μm	321
6.21. Colorantes Cx-2-TPA (izqda) y AT-L (dcha).	322
6.22. Espectros UV-Vis de Cx-2-TPA y AT-L normalizados.	322
6.23. Estudio de la cosensibilización de Cx-2-TPA y AT-L . Fotoánodo de 15 μm . (a) Curvas J/V y (b) Curva IPCE.	323
6.24. Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos para las DSSCs cosensibilizadas de Cx-2-TPA y AT-L . Fotoánodo de 15 μm	324
6.25. Sitios activos del TiO_2	325
6.26. Colorantes AT-L-SIL (izqda) y HO-AT-Piri (dcha).	326
6.27. Espectros UV-Vis de AT-L-SIL y HO-AT-Piri normalizados.	326
6.28. Estudio de la cosensibilización de AT-L-SIL y HO-AT-Piri . Fotoánodo de 6 μm . (a) Curvas J/V y (b) Curva IPCE.	327
6.29. Estudio de la cosensibilización de AT-L-SIL y HO-AT-Piri . Curvas IPCE normalizadas.	328
6.30. Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos para las DSSCs cosensibilizadas de AT-L-SIL y HO-AT-Piri . Fotoánodo de 6 μm	329
6.31. Colorantes ATT-SIL-SUC (izqda) y HO-AT-Piri (dcha).	330
6.32. Espectros UV-Vis de ATT-SIL-SUC y HO-AT-Piri normalizados.	330
6.33. Estudio de la cosensibilización de ATT-SIL-SUC y HO-AT-Piri . Fotoánodo de 6 μm . (a) Curva J/V y (b) Curva IPCE.	331

6.34. Estudio de la cosensibilización de ATT-SIL-SUC y HO-AT-Piri a las 24h (--) y a las 1000h (—). Fotoánodo de 6 μm . (a) Curva J/V y (b) Curva IPCE.	332
6.35. Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos para la cosensibilización ATT-SIL-SUC+HO-AT-Piri . Fotoánodo de 6 μm	332
7.1. Materiales derivados de grafeno.	342
7.2. Ilustración de una DSSC con contraelectrodo de aerogel de óxido de grafeno.	343
7.3. Ajuste del pico 1s del N en XPS (█ N piridínico, █ N pirrólico y █ N cuaternario).	344
7.4. Voltamograma obtenido por VC para los materiales de carbono GO , GA-45 min y GA-18 h vs. Ag/AgCl (KCl 3 M), barrido 20 mV s^{-1} , en electrolito de I_3^-/I^-	345
7.5. Curva Nyquist de EIS para los dispositivos con CE basado en los materiales de carbono GO , GA-45 min y GA-18 h . Fotoánodo de 7 μm	346
7.6. Curva J/V para los dispositivos con CE basado en los materiales de carbono GO , GA-45 min y GA-18 h . Fotoánodo de 7 μm	347
7.7. Curva J/V para los dispositivos con CE basado en materiales de carbono GO , GA-45 min y GA-18 h . 1176 h tras el montaje. Fotoánodo de 7 μm	348

Índice de tablas

2.1. Reglas empíricas de Deacon.	54
3.1. Acrónimo del colorante con A' isoíndigo.	93
3.2. Parámetros ópticos de los colorantes A-iI-Ph-SIL y A-BTZ-Ph-SIL	95
3.3. Propiedades electroquímicas experimentales de los colorantes A-iI-Ph-SIL y A-BTZ-Ph-SIL	97
3.4. Propiedades ópticas y electroquímicas calculadas de los colorantes de A-iI-Ph-SIL y A-BTZ-Ph-SIL	99
3.5. Cargas NPA calculadas para las distintas unidades y diferencia de carga entre estados (Δq) de los colorantes A-iI-Ph-SIL y A-BTZ-Ph-SIL , en estado fundamental (S_0) y excitado (S_1).	101
3.6. Parámetros fotovoltaicos de los colorantes A-iI-Ph-SIL y A-BTZ-Ph-SIL con $[TBP] = 0.5\text{ M}$, 24h tras montaje. Fotoánodo de $6\text{ }\mu\text{m}$	104
3.7. Parámetros fotovoltaicos de los colorantes A-iI-Ph-SIL y A-BTZ-Ph-SIL a distintas concentraciones de TBP. 24 horas tras montaje. Fotoánodo de $6\text{ }\mu\text{m}$	107
3.8. Parámetros fotovoltaicos del colorante A-iI-Ph-SIL con distintas concentraciones de <i>terc</i> -butilpiridina.	111

4.1. Acrónimos de los colorantes 13a-16b	141
4.2. Parámetros ópticos de los colorantes derivados de la vinilquinolina y vinilisoquinolina.	143
4.3. Propiedades electroquímicas experimentales de los colorantes de- rivados de vinilquinolina y vinilisoquinolina.	145
4.4. Propiedades ópticas y electroquímicas calculadas de los colorantes derivados de la vinilquinolina y vinilisoquinolina.	147
4.5. Parámetros fotovoltaicos de los colorantes derivados de la vinil- quinolina y vinilisoquinolina, 24h tras montaje. Fotoánodo de 6.5 μm.	153
4.6. Acrónimos de los colorantes 17-19	157
4.7. Parámetros ópticos de AT-Piri , ATT-Piri y HO-AT-Piri	159
4.8. Propiedades electroquímicas experimentales de AT-Piri , ATT- Piri y HO-AT-Piri	161
4.9. Propiedades ópticas y electroquímicas calculadas de AT-Piri , ATT-Piri y HO-AT-Piri	163
4.10. Cantidad de colorante adsorbido y parámetros fotovoltaicos de AT-Piri , ATT-Piri y HO-AT-Piri , 24h tras montaje. Foto- ánodo de 6.5 μm.	167
4.11. Cantidad de colorante adsorbido y parámetros fotovoltaicos de AT-Piri , ATT-Piri y HO-AT-Piri con coadsorbente, 24h tras montaje. Fotoánodo de 8 μm.	168
4.12. Acrónimos de los colorantes 20-23	174
4.13. Parámetros ópticos de los colorantes AT-SIL , AT-SIL-SUC , ATT-SIL y ATT-SIL-SUC	176

4.14. Propiedades electroquímicas experimentales de los colorantes AT-SIL , AT-SIL-SUC , ATT-SIL y ATT-SIL-SUC	179
4.15. Propiedades electroquímicas calculadas de los colorantes AT-SIL , AT-SIL-SUC , ATT-SIL y ATT-SIL-SUC	181
4.16. Cantidad de colorante adsorbido y parámetros fotovoltaicos de los colorantes AT-SIL , AT-SIL-SUC , ATT-SIL y ATT-SIL-SUC , 24h tras montaje. Fotoánodo de 6.5 μm	186
4.17. Cantidad de colorante adsorbido y parámetros fotovoltaicos de los colorantes AT-SIL , AT-SIL-SUC , ATT-SIL y ATT-SIL-SUC , 24h tras montaje. Fotoánodo de 13 μm	187
5.1. Acrónimos de los colorantes de la Sección 5.3.1.	243
5.2. Parámetros ópticos de los colorantes AT-L , Cx-2-AT-L y Ft-2-AT-L	244
5.3. Propiedades electroquímicas experimentales de los colorantes AT-L , Cx-2-AT-L y Ft-2-AT-L	248
5.4. Propiedades ópticas y electroquímicas calculadas de los colorantes AT-L , Cx-2-AT-L y Ft-2-AT-L	250
5.5. Cantidad de colorante adsorbido y parámetros fotovoltaicos de AT-L , Cx-2-AT-L y Ft-2-AT-L , 24h tras montaje. Fotoánodo de 7 μm	253
5.6. Cantidad de colorante adsorbido y parámetros fotovoltaicos de AT-L , Cx-2-AT-L y Ft-2-AT-L , 24h tras montaje. Fotoánodo de 13 μm	255
5.7. Acrónimos de los colorantes de la sección 5.3.2.	263
5.8. Parámetros ópticos de los colorantes AT-SIL , ATT-SIL , Chx-2-AT y Chx-2-ATT	264

5.9. Propiedades electroquímicas experimentales de AT-SIL , ATT-SIL , Chx-2-AT y Chx-2-ATT	268
5.10. Propiedades ópticas y electroquímicas calculadas de AT-SIL , ATT-SIL , Chx-2-AT y Chx-2-ATT	269
5.11. Cantidad de colorante adsorbido y parámetros fotovoltaicos de AT-SIL , ATT-SIL , Chx-2-AT y Chx-2-ATT , 24h tras montaje. Fotoánodo de 6 µm.	274
5.12. Parámetros fotovoltaicos de AT-SIL , ATT-SIL , Chx-2-AT y Chx-2-ATT , 528h tras montaje. Fotoánodo de 6 µm.	276
6.1. Condiciones de cosensibilización para Chx-2-ATT y ATT-SIL-SUC	312
6.2. Parámetros fotovoltaicos de la cosensibilización de Chx-2-ATT y ATT-SIL-SUC , 24h tras montaje. Fotoánodo de 6 µm.	312
6.3. Parámetros fotovoltaicos de la cosensibilización de Chx-2-ATT y ATT-SIL-SUC , 24h tras montaje. Fotoánodo de 15 µm.	313
6.4. Parámetros fotovoltaicos a las 600 h tras el montaje de la cosensibilización de Chx-2-ATT y ATT-SIL-SUC . Fotoánodo de 6 µm	314
6.5. Condiciones de cosensibilización para Cx-TPA y AT-SIL	316
6.6. Estudio de la cosensibilización de Cx-TPA y AT-SIL , 24h tras montaje. Fotoánodo de 13 µm. Parámetros fotovoltaicos.	317
6.7. Condiciones de cosensibilización para Cx-2-TPA y AT-L-SIL	319
6.8. Estudio de la cosensibilización de Cx-2-TPA y AT-L-SIL , 24h tras montaje. Fotoánodo de 6 µm. Parámetros fotovoltaicos.	320
6.9. Condiciones de cosensibilización para Cx-2-TPA y AT-L	323

6.10. Estudio de la cosensibilización de Cx-2-TPA y AT-L , 24h tras montaje. Fotoánodo de 15 μm . Parámetros fotovoltaicos.	323
6.11. Condiciones de cosensibilización para AT-L-SIL y HO-AT-Piri	326
6.12. Estudio de la cosensibilización de AT-L-SIL y HO-AT-Piri , 24h tras montaje. Fotoánodo de 6 μm . Parámetros fotovoltaicos.	327
6.13. Parámetros fotovoltaicos a las 1000 h de la cosensibilización de AT-L-SIL y HO-AT-Piri . Fotoánodo de 6 μm	328
6.14. Condiciones de cosensibilización para ATT-SIL-SUC y HO-AT-Piri	330
6.15. Estudio de la cosensibilización de ATT-SIL-SUC y HO-AT-Piri , 24h tras montaje. Fotoánodo de 6 μm . Parámetros fotovoltaicos.	331
7.1. Contenido de O y N de los materiales derivados de grafeno por XPS y análisis elemental ¹³ . n.d: no determinado (inestable en la cámara de vacío).	344
7.2. Parámetros fotovoltaicos de las celdas sensibilizadas con AT-Piri y CE basado en materiales de carbono, 24h tras montaje. Fotoánodo de 7 μm	347
7.3. Parámetros fotovoltaicos de las celdas sensibilizadas con el colorante AT-Piri y con CE basado en materiales de carbono, 1176 h tras montaje. Fotoánodo de 7 μm	348

Capítulo 1

Introducción

1.1. Energía solar

Uno de los mayores desafíos al que se va a enfrentar la humanidad en los próximos 50 años es la obtención de energía. Al menos eso se deduce de un estudio

en el año 2003.

Los diez principales desafíos de la humanidad para los próximos 50 años

- | | |
|-------------------------|---|
| 1. Energía |  |
| 2. Agua | |
| 3. Alimentos | |
| 4. Medioambiente | |
| 5. Pobreza | |
| 6. Terrorismo y guerras | |
| 7. Enfermedad | |
| 8. Educación | |
| 9. Democracia | |
| 10. Población | |

2003 6.3 billones de personas
2050 8-10 billones de personas

Figura 1.1: Los diez mayores desafíos para la humanidad en los próximos 50 años según Richard Smalley¹ en 2003.

Desde la revolución industrial y más concretamente desde la Segunda Guerra Mundial, el consumo de energía ha aumentado rápidamente. No obstante, es conocido por todos que los combustibles fósiles de los cuales se ha estado dependiendo no son fuentes inagotables: se estima que las reservas conocidas de petróleo durarán unos 40 años, 60 años para las de gas natural y unos 200 años para el carbón². En un intento por afrontar este reto, la Unión Europea en el programa *H2020* ha identificado, en el apartado Retos de la Sociedad, siete aspectos en los que la inversión en investigación e innovación puede reportar beneficios a la población, y uno de ellos es la energía segura, limpia y eficiente, lo que nos da una idea de la importancia de la investigación en el campo de los nuevos materiales para la obtención de energía. Desde el 2018, el porcentaje de energía eléctrica obtenido de fuentes renovables sigue aumentando y actualmente son cada vez más los países que generan alrededor del 28 % de su electricidad mediante energía hidroeléctrica, fuentes eólicas o paneles solares³ (Figura 1.2). Así pues, la energía solar está cobrando cada vez más relevancia, ya que podríamos decir que el sol es una gran fuente de energía: es capaz de producir 3×10^{24} J en un año, 10 mil veces lo que la población consume en dicho tiempo. En otras palabras, cubriendo el 0.1 % de la superficie de la tierra con paneles solares, con una eficiencia en torno al 10 %, podríamos satisfacer la demanda energética de la población⁴.

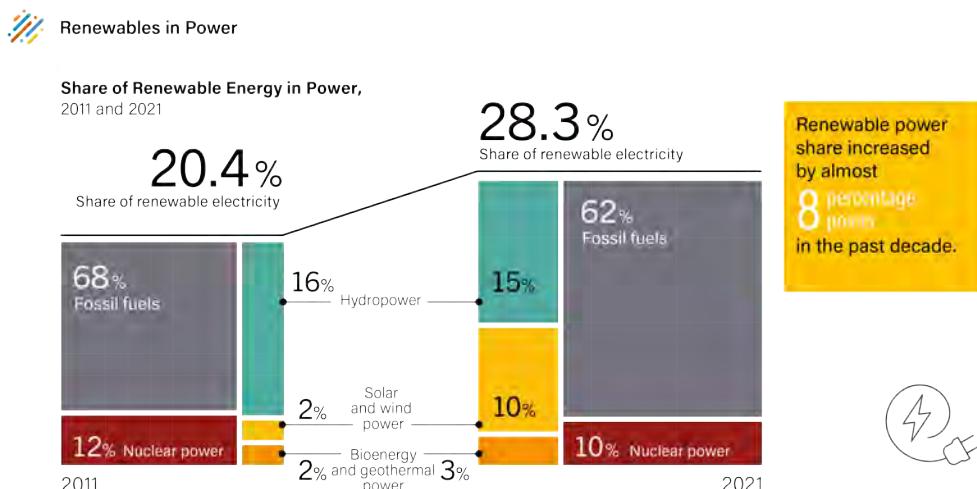


Figura 1.2: Producción de electricidad mediante distintas fuentes³. ©Renewables 2022 Global Status Report

1.1.1. Celdas solares inorgánicas

Actualmente, los paneles de silicio microcristalino ultrapuro, también llamadas celdas solares de primera generación (Figura 1.3), son los que dominan muy por encima del resto el mercado de la energía fotovoltaica, ya que son capaces de transformar entre el 20 % y el 26 % de fotones recibidos en energía útil⁵. Sin embargo, su alto coste de producción ligado a costes medioambientales derivados de su proceso de fabricación, así como su escasa flexibilidad que dificulta su incorporación a determinados materiales, hace que se hayan buscado alternativas.



Figura 1.3: Paneles de silicio microcristalino. ©Shutterstock

A lo largo de la última década materiales como el arseniuro de galio⁶ (GaAs), el telururo de cadmio⁷ (CdTe) o el seleniuro de indio, cobre y galio⁸ (conocido como CIGS) (Figura 1.4), con unas eficiencias del 28 %, 21 % y del 22.9 % respectivamente⁵, han suscitado gran interés y las celdas que incorporan películas delgadas de estos materiales se conocen como celdas solares de segunda generación.

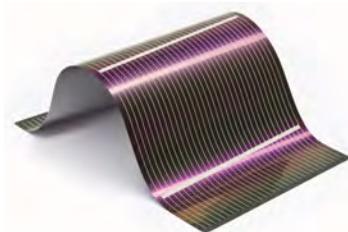


Figura 1.4: Celda solar de segunda generación.

Estas celdas, tanto las de primera como las de segunda generación, se basan en la unión de un material de tipo p con un material de tipo n. Un material de tipo p es aquel constituido por un semiconductor que se dopa con elementos del grupo inferior, con lo que se aumenta el número de portadores de carga positiva. Un ejemplo sería el Si dopado con boro, aluminio o galio. Por el contrario, un material de tipo n es aquel obtenido tras donar un semiconductor con un elemento del

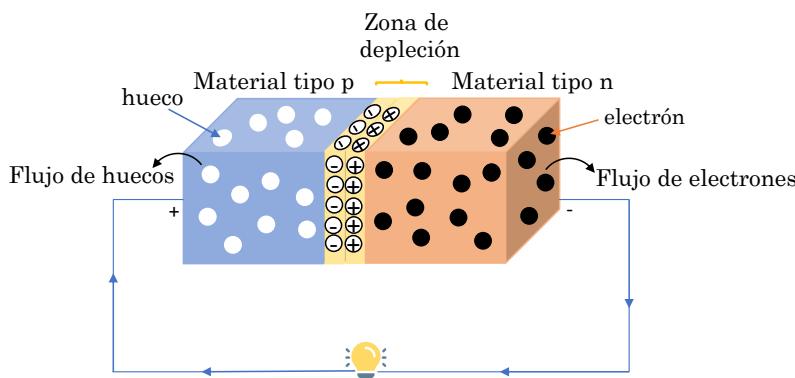


Figura 1.5: Ilustración esquemática de una celda con unión p-n.

1.1.2. Celdas solares orgánicas

Para intentar solventar las desventajas mencionadas que presentan las celdas de silicio, surgen las denominadas celdas solares orgánicas (OPVs: *Organic Photovoltaic cells*). Este tipo de celdas presentan una serie de ventajas como su bajo coste, fácil procesabilidad y la posibilidad de ser depositadas en sustratos flexibles (Figura 1.6), ya que los materiales a elegir son prácticamente ilimitados⁴. Sin embargo, han enfrentado dificultades para su comercialización a gran escala debido a su estabilidad moderada, baja eficiencia y baja absorción en la región infrarroja. Estos desafíos han estimulado la investigación en este campo.

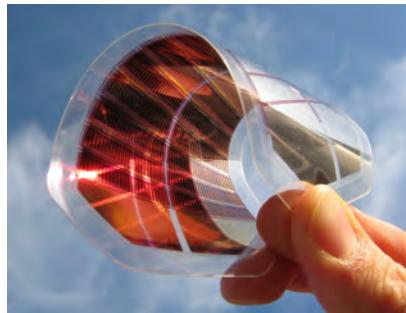


Figura 1.7: Dador y aceptor para OPVs.

Estos dispositivos pueden disponerse en dos arquitecturas principales según la organización de la interfase: a) formación con heterounión en bicapa¹¹ (Figura 1.8a) y b) heterounión masiva o volumétrica (BHJ: *bulk heterojunction*)¹² (Figura 1.8b). En el caso de la primera arquitectura, destacan las denominadas PSC (del inglés *Polymer Solar Cells*), que fueron las primeras celdas solares de este tipo desarrolladas y que están basadas en polímeros con heterouniones de

bicapas D-A. A mediados de la década de 1990 surgen las sucesoras mejoradas de estas celdas, las BHJSC, que presentan una heterounión masiva de los materiales D-A. Esto es, los materiales D-A forman un conjunto interpenetrado a lo largo

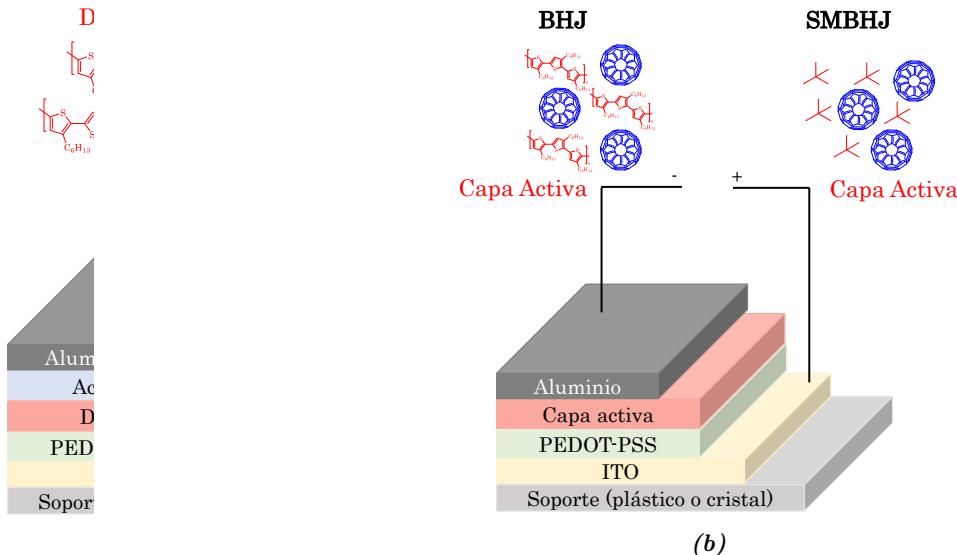


Figura 1.8: Ilustración esquemática de (a) celdas solares con heterounión bicapa y (b) celdas solares BHJSC y SMBHJSC.

Es interesante destacar otras alternativas a los polímeros dadores, como las *small molecules*, moléculas orgánicas con un sistema D-A que dan lugar a las conocidas SMBHJSC (del inglés *Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells*) (Figura 1.8b). El empleo de estas moléculas presenta ciertas ventajas con respecto a los polímeros, ya que tienen un peso molecular definido, su preparación es altamente reproducible y son más fáciles de purificar y caracterizar¹³.

1.1.3. Celdas solares fotoelectroquímicas

Este tipo de celdas se basan en un ánodo semiconductor y un cátodo metálico inmersos en una disolución de electrolito (líquido, gel o sólido orgánico). Dentro de esta categoría, encontramos las celdas solares sensibilizadas por co-

lorante o *DSSCs* (del inglés *Dye Sensitized Solar Cells*). Estas celdas tienen la capacidad de generar energía eléctrica y, además, ofrecen la posibilidad de obtener otros productos de interés como por ejemplo el hidrógeno, en el caso de que se aproveche el efecto fotoeléctrico para generar una reacción electroquímica en el propio electrolito de medio acuoso¹⁴.

1.1.3.1. Celdas sensibilizadas por colorante

Podríamos decir que la historia de las celdas solares sensibilizadas por colorante comienza principios de la década de los 70, cuando H. Tributsch y M. Calvin en la Universidad de Berkeley obtuvieron corriente eléctrica sensibilizando un electrodo de ZnO con clorofila, demostrando que era posible obtener energía a través de celdas electroquímicas sensibilizadas^{15,16}. En los años siguientes, este tipo de celdas suscitaron gran interés y se convirtieron en un objeto de estudio prometedor en el campo de las celdas solares.

Pero no es hasta principios de los años 90 cuando dos investigadores de la *École Polytechnique Fédérale de Lausanne* (EPFL), Michael Grätzel y Brian O'Regan, desarrollan un nuevo dispositivo solar popularmente conocido en la actualidad como *DSSC*^{17,18}, en el que un colorante orgánico unido a un sustrato semiconductor es capaz de generar corriente eléctrica a través de un circuito. Esta celda imitaba el proceso de fotosíntesis que tiene lugar en las plantas, empleando TiO₂ poroso sensibilizado con colorantes de rutenio con ligandos bipiridina, llegando a alcanzar eficiencias entre el 7.1 % y el 7.9 %¹⁹. Este trabajo ha convertido a Grätzel en uno de los químicos más citados, además de suponerle numerosos premios como el premio Fronteras del Conocimiento otorgado por la Fundación BBVA (Figura 1.9), por “*su contribución al desarrollo de nuevos nanomateriales con aplicaciones en la energía solar y la electrónica de vanguardia*”.

Desde entonces, la investigación en DSSCs ha experimentado un aumento significativo y se perfilan como alternativas a los paneles solares de silicio. Estas celdas han evolucionado rápidamente a nivel industrial, ya que aúnan virtudes para aplicaciones en el día a día como su bajo coste, alta estabilidad, su flexibilidad, bajo peso, color y transparencia²⁰. Estas cualidades las hacen ideales para

ser integradas en edificios, lo que se conoce como BIPVs²¹ (del inglés *Building Integrated Photovoltaics*) o para su uso en interiores^{22,23}, así como su incorporación en dispositivos portátiles y/o flexibles²⁴. Las eficiencias han sido mejoradas de forma continua, habiéndose alcanzado un 15.2 %²⁵.



Figura 1.9: Michael Grätzel fue galardonado en el año 2021 con el premio Fronteras del Conocimiento.

1.1.3.2. Celdas de perovskita

Las celdas solares de perovskita (Figura 1.10) han atraído los últimos años gran parte de la atención en el campo de la energía solar. Estos dispositivos emplean compuestos con estequiométría y estructura cristalina de perovskita, concretamente $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (donde X es un halógeno, siendo X=I el compuesto más estudiado).

Al comienzo, se empleó la estructura de una DSSC convencional, actuando la perovskita a modo de sensibilizador del TiO_2 . Sin embargo, los dispositivos obtenidos, si bien llegaron a una eficiencia de un 3.8 %, presentaban baja estabilidad debido a la corrosión del electrolito²⁶. No fue hasta el empleo de un electrolito sólido como el spiro-OMeTAD, que actúa como transportador de huecos (HTM: del inglés *Hole Transport Monolayer*) que se logró solventar ese problema. En poco tiempo han logrado alcanzar eficiencias superiores al 20 %²⁷, siendo el avance más rápido hasta la fecha en el ámbito de las celdas solares.

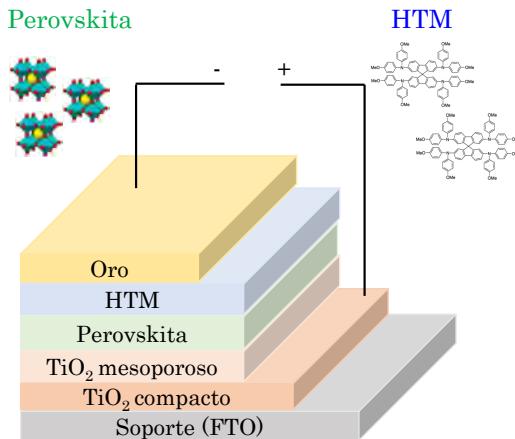


Figura 1.10: Ilustración esquemática de una celda de perovskita.

1.2. Celdas solares sensibilizadas por colorante

1.2.1. Componentes del dispositivo

Los componentes básicos de este tipo de celdas incluyen un ánodo o electrodo de trabajo que incluye un semiconductor sobre el que se deposita el colorante; un cátodo y un electrolito formado por un par redox que actúa como mediador. Por último, un colorante orgánico sensibilizador, que se ancla al semiconductor y cuya excitación es capaz de iniciar el proceso de transferencia electrónica (Figura 1.11).

En el ánodo podemos distinguir a su vez tres partes claramente diferenciadas. En primer lugar se encuentra una lámina de vidrio recubierta de un óxido conductor transparente (TCO: *Transparent Conductive Oxide*). Los TCOs más investigados en el campo de las DSSCs son los semiconductores basados en compuestos ternarios, como son el óxido de estaño dopado con flúor (conocido como FTO por sus siglas en inglés, *Fluorine-doped Tin Oxide*) y el óxido de indio y estaño (ITO: *Indium Tin Oxide*). Este último es el más empleado en numerosas aplicaciones optoelectrónicas como pantallas táctiles o *displays*. Desafortunadamente, es un material con numerosas limitaciones: precio en incremento y constante fluctuación debido a su escasez²⁸, toxicidad aún en debate, dificultades

en cuanto a su manipulación e inestabilidad en ambientes ácidos y básicos²⁹. A ello se suma que aunque es mejor conductor, no es muy estable térmicamente³⁰. Aunque se han propuesto otros materiales³¹, el FTO es la referencia en las DSSCs debido a su buena estabilidad térmica, su alta durabilidad química y mecánica, su baja toxicidad y su bajo coste con respecto a otros materiales empleados con el mismo fin³².

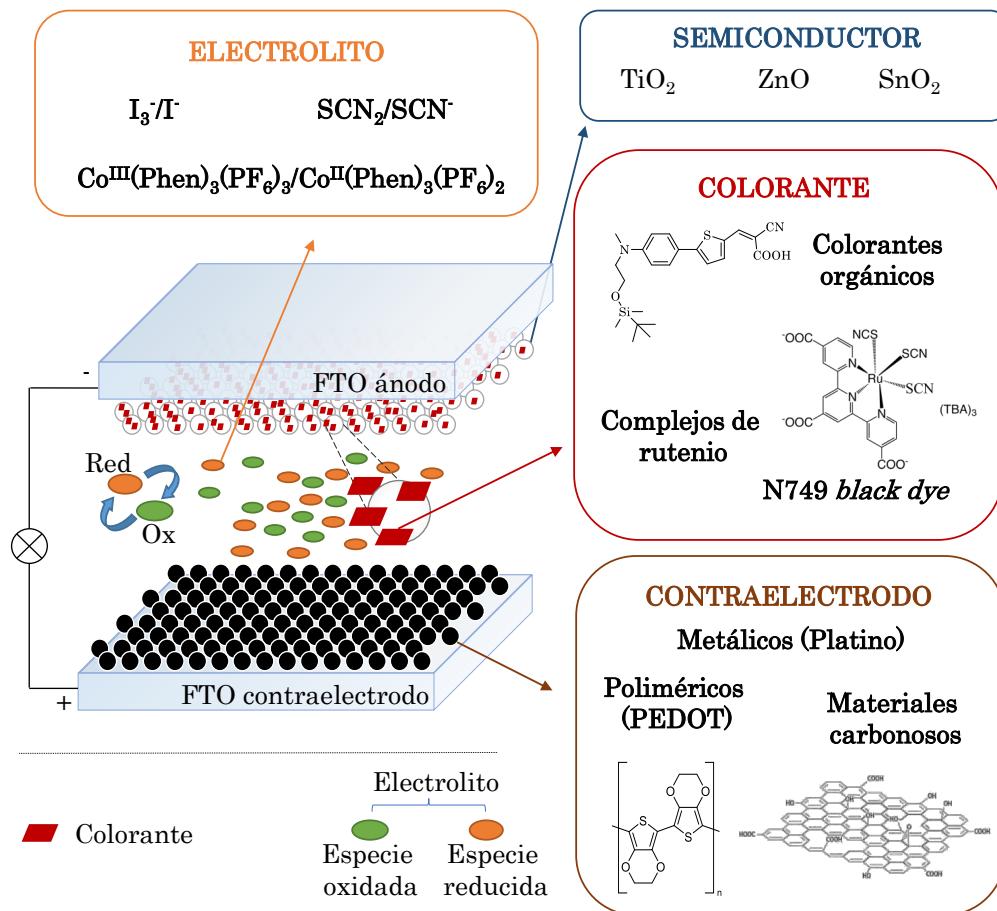


Figura 1.11: Ilustración esquemática de una celda solar sensibilizada por colorante o DSSC.

Sobre este sustrato conductor se deposita una capa de unas pocas micras de espesor (entre 6 y 15) de un semiconductor poroso nanocristalino, generalmente TiO_2 en forma de anatasa que presenta ciertas ventajas como su accesibilidad, su bajo coste y su baja toxicidad. Pueden emplearse también otros óxidos metálicos como el ZnO ³³ o el SnO_2 ³⁴, obteniéndose resultados aceptables aunque no tan buenas eficiencias como las obtenidas con el TiO_2 ¹⁹.

Otro elemento clave en las DSSCs es el contraelectrodo, cuya función será la de regenerar la especie oxidada del electrolito. Debe cumplir una serie de requisitos³⁵ tales como poseer una baja resistencia a la transferencia de carga (resistencia en la interfase electrolito-electrodo), una alta densidad de corriente de intercambio (nº de electrones transferidos entre electrolito y electrodo) y una alta superficie específica²⁹. A tal fin, se suele emplear un sustrato de vidrio conductor (FTO) sobre el que se deposita una fina capa de platino. El empleo del platino ofrece ciertas ventajas, ya que posee un buen valor de resistencia y se deposita fácilmente mediante deposición térmica³⁶.

Sin embargo, el empleo de metales nobles como el platino conlleva un elevado gasto de producción. Además, tiende a degradarse con el tiempo cuando está en contacto con el electrolito I_3^-/I^- ³⁷, por lo que se han estudiado alternativas como polímeros conductores³⁸ (PEDOT), nanotubos de carbono³⁹ u óxido de grafeno⁴⁰ que, sin embargo, no consiguen obtener las altas eficiencias del platino⁴¹.

Ánodo y cátodo se encuentran conectados mediante un circuito eléctrico externo, a través del cual fluyen los electrones generados en el proceso de excitación del colorante produciendo corriente eléctrica. Entre ambos se sitúa el electrolito, que desempeña dos funciones importantes. Por un lado, regenera el colorante que se ha oxidado en el proceso de excitación y transferencia del electrón al semiconductor. Por otro lado, el electrolito se regenera mediante el contraelectrodo, lo que permite cerrar el circuito y asegurar el funcionamiento del dispositivo. Así pues, el electrolito es un componente crucial en la DSSC, ya que es el responsable del transporte de carga entre electrodos y de la regeneración del colorante oxidado durante el funcionamiento del dispositivo, teniendo gran influencia tanto en la eficiencia como en la estabilidad de los dispositivos a largo plazo. Generalmente

consiste en una disolución de naturaleza orgánica que contiene un par redox⁴², siendo el par I_3^-/I^- el más empleado. Aunque presenta muy buenas características en cuanto a regeneración del colorante se refiere, presenta ciertas desventajas como su alta capacidad corrosiva o su absorción en la zona UV-Vis⁴³. Debido a estas limitaciones, se han estudiado otros electrolitos que utilizan diferentes pares redox, como los basados en sales de $Co^{III/II}$, que generan electrolitos menos coloreados pero más inestables⁴⁴. Otras alternativas incluyen sales de Fc/Fc^+ ⁴⁵ o el par $SCN^-/(SCN)_2$ ⁴⁶.

También existen electrolitos basados en líquidos iónicos⁴⁷, que presentan una volatilidad reducida, una alta conductividad iónica y una gran estabilidad térmica. Sin embargo, al ser altamente viscosos, no aseguran la impregnación total de la celda. Por otro lado, existen también los electrolitos sólidos, materiales transportadores de huecos basados por ejemplo en triarilamina⁴⁸ (spiro-TAD o spiro-MeOTAD) que presentan una elevada estabilidad, pero tienen inconvenientes como su baja conductividad, ya que no cubren totalmente toda la superficie porosa de TiO_2 .

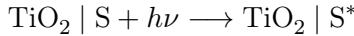
Por último, merece la pena mencionar los electrolitos basados en cristales líquidos, que presentan buenas propiedades como una baja volatilidad y unos buenos coeficientes de difusión para los iones del electrolito⁴⁹, siendo capaces de transportar el par redox implicado de forma eficaz. El empleo de compuestos mesógenos con una fase cristal líquido estable ha mostrado buenos resultados en DSSCs que emplean colorantes orgánicos⁵⁰, y además, son capaces de proporcionar buenos valores de eficiencia por encima de los 120 °C. Esto los ha convertido en candidatos idóneos para la generación de energía eléctrica en condiciones de alta temperatura⁵¹.

1.2.2. Funcionamiento

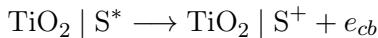
En la Figura 1.12 se muestran todos los procesos (favorables y desfavorables) que tienen lugar durante el funcionamiento básico de una DSSC (Figura 1.12a), así como la representación de los mismos en el diagrama de niveles correspondiente (Figura 1.12b).

El proceso de separación de cargas que tiene lugar en una DSSC y lleva a la obtención de corriente eléctrica podríamos describirlo en las siguientes etapas:

- Al incidir la radiación solar sobre el colorante, este pasa al estado excitado de energía.



- Seguidamente cede un electrón a la banda de conducción del TiO_2 , quedando en su forma oxidada. Este electrón es transportado a través del circuito hasta el cátodo, generando corriente eléctrica.



- El colorante oxidado vuelve al estado neutro mediante los iones yoduro del electrolito.



- Por último, los iones triyoduro formados por la regeneración del colorante

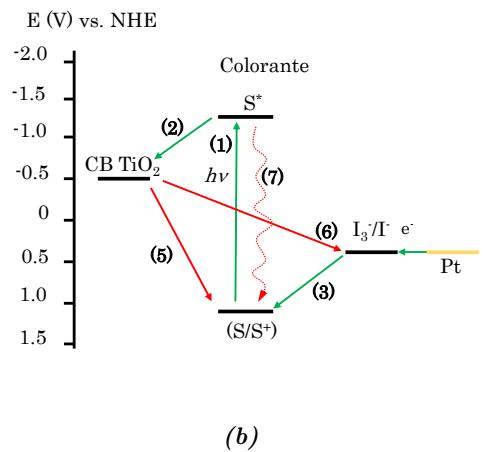
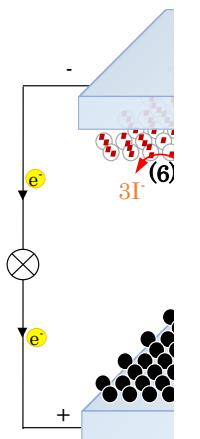


Figura 1.12: (a) Procesos que tienen lugar en una DSSC y (b) diagrama de niveles de energía. Procesos favorables (—) y desfavorables (—).

Para el correcto funcionamiento de la celda, deben cumplirse una serie de requisitos termodinámicos que permitan a los electrones fluir en el sentido correcto. Esto es, los niveles de energía semiconductor-colorante-electrolito deben tener unos valores determinados. El valor del potencial redox del estado excitado (E_{ox}^*) debe ser más negativo que el valor asociado a la banda de conducción del TiO_2 (-0.5 V vs NHE)^{52,53} y el potencial de oxidación del colorante (E_{ox}) debe ser más positivo que el potencial redox del electrolito I_3^-/I^- para permitir así la regeneración del mismo^{18,53}. Estos valores aseguran tanto una buena inyección de electrones por parte del colorante al semiconductor como una buena regeneración del colorante por parte del electrolito.

Son numerosos los estudios acerca de la cinética implicada en esos procesos, y de ellos se deduce que, en general, la mínima diferencia de energía entre el potencial asociado al nivel de Fermi del semiconductor (el nivel a partir del cual, a una temperatura de 0 K, todos los niveles electrónicos por debajo están ocupados por electrones, mientras que los niveles por encima están desocupados) y el potencial del estado excitado del colorante debe ser de +0.2 V para que la inyección de electrones sea termodinámicamente favorable^{54,55}. En el caso de una celda que emplee el electrolito I_3^-/I^- , el potencial de oxidación en estado fundamental del colorante debe ser al menos +0.3 V más positivo que el potencial redox del electrolito, para favorecer así la regeneración de la forma oxidada^{56,57}.

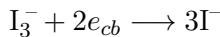
Si todos estos procesos son termodinámicamente favorables, el dispositivo es capaz de generar en condiciones de iluminación una determinada corriente que da lugar a un potencial concreto establecido entre los dos electrodos. El potencial máximo que puede desarrollar una celda (V_{oc} o voltaje de circuito abierto) viene dado por la diferencia de potencial entre el nivel de Fermi del semiconductor y el electrolito⁵⁸. Así, para la construcción de una celda solar eficiente va a ser muy importante la elección tanto del semiconductor como del electrolito, ya que tendrán gran influencia en los parámetros fotovoltaicos del dispositivo.

Sin embargo, es importante destacar que estos procesos de separación de cargas pueden verse desfavorecidos por algunos procesos indeseados, que evitan que los electrones del colorante sean capaces de llegar al contraelectrodo⁵⁹. Se han representado también en la Figura 1.12 y son los siguientes:

6. Recombinación de los electrones injectados en la banda de conducción del TiO_2 con la especie oxidada del colorante.



7. Recombinación de los electrones inyectados con la especie oxidada del electrólito.



8. Relajación del colorante desde el estado excitado al estado fundamental.

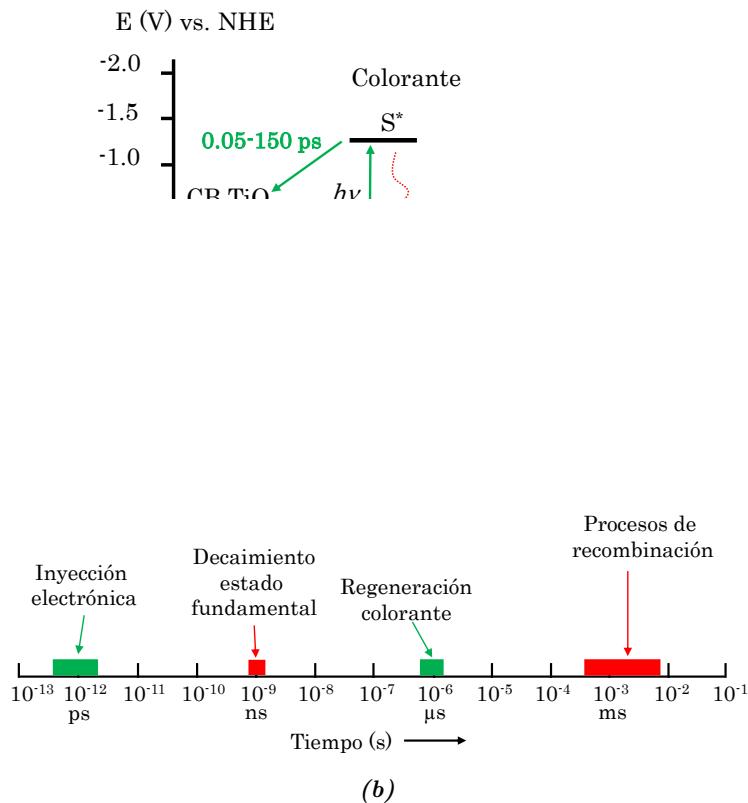


Figura 1.13: (a) Constantes de velocidad (Imagen adaptada con permiso de Acc. Chem. Res. 2009, 42, 11, 1819-1826. ©2009 American Chemical Society) y (b) Escala de tiempo de los procesos favorables (—) y desfavorables (—) en una DSSC.

Todos estos procesos que tienen lugar en el dispositivo, tanto deseados como indeseados tienen asociadas unas constantes cinéticas, cuyos valores aproximados pueden verse en la Figura 1.13. La diferencia entre estas constantes hará que predomine un proceso u otro.

Generalmente, los procesos electrónicos favorables ocurren a una mayor velocidad que los no deseados. Así, la inyección de electrones a la banda de conducción del TiO₂ tiene lugar a una velocidad de entre decenas de femtosegundos (10^{-15} s) a cientos de picosegundos (10^{-12} s)³⁶ dependiendo del acoplamiento entre dador y acceptor en el estado excitado⁵³. La inyección es por tanto suficientemente superior en velocidad a las reacciones implicadas en los procesos desfavorables, ya que los fenómenos de recombinación de los electrones inyectados en el TiO₂ con el colorante oxidado o con el electrolito se encuentran en torno a los milisegundos (10^{-3} s)^{18,36} y la desactivación del colorante por decaimiento al estado fundamental se encuentra en torno a los nanosegundos (10^{-9} s)⁶⁰. La regeneración del colorante por parte de los iones yoduro del electrolito tiene lugar en torno a los microsegundos (10^{-6} s). Esta velocidad es lo bastante rápida para impedir tanto la degradación del colorante como la recombinación de este con los electrones inyectados en el semiconductor.

1.2.3. Parámetros fotovoltaicos

El rendimiento de una celda solar tipo Grätzel puede cuantificarse mediante una serie de parámetros que caracterizan su comportamiento y que se obtienen de dos representaciones gráficas que se describen a continuación: la gráfica de densidad de corriente frente a voltaje (conocida como curva J/V) y la curva IPCE (del inglés *Incident Photon to Current conversion Efficiency*).

1.2.3.1. Curva de densidad de corriente frente a voltaje

La medida de la corriente y el voltaje es una de las formas más prácticas de evaluar el comportamiento de los dispositivos electrónicos⁶¹. En el caso de las DSSCs, se representan densidad de corriente frente a voltaje.

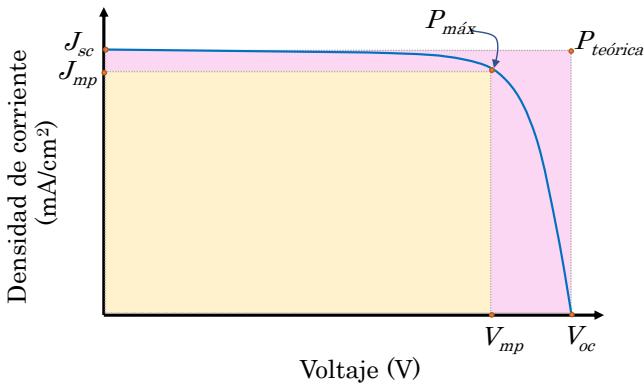


Figura 1.14: Ilustración de una curva J/V .

De estas curvas, que suelen tener la forma representada en la Figura 1.14 se obtienen cuatro parámetros importantes:

1. **J_{sc}** o **densidad de corriente de cortocircuito**: es la corriente por unidad de área cuando la celda es cortocircuitada en condiciones de iluminación. Tiene relación con la interacción que ocurre entre el colorante y el TiO_2 , así como con los procesos de regeneración de la forma oxidada del colorante. Está relacionada con el coeficiente de extinción (ϵ) del colorante⁶² y, como norma general, un colorante con gran capacidad de absorción de luz y por tanto elevado ϵ da lugar a valores altos de J_{sc} . Su valor se extrae del corte con el eje de ordenadas.
2. **V_{oc}** o **voltaje de circuito abierto**: es el potencial máximo que puede generar una celda en condiciones de iluminación y circuito abierto, es decir, sin haber flujo de electrones. Corresponde con el potencial máximo que puede desarrollar una celda, y como se ha mencionado anteriormente, está relacionado con la diferencia de energía entre semiconductor y electrolito. El valor se obtiene del corte con el eje de abcisas.
3. **ff** o **factor de llenado**: relacionado fundamentalmente con los parámetros asociados a la construcción de la celda. Se define como el cociente entre la potencia máxima desarrollada por la celda ($P_{\max} = J_{mp} \cdot V_{mp}$,

donde J_{mp} y V_{mp} son los valores de potencial y corriente donde se alcanza la máxima potencia generada) dividido por el producto entre $V_{oc} \cdot J_{sc}$.

$$ff = \frac{J_{mp} \cdot V_{mp}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad (1.1)$$

Su valor está comprendido entre 0 y 1 y nos indica la cantidad de área del rectángulo $V_{oc} \cdot J_{sc}$ que está ocupada por el rectángulo definido por $J_{mp} \cdot V_{mp}$

4. **η o eficiencia:** es la relación entre la potencia máxima de salida y la energía solar incidente y está relacionada con todos los parámetros anteriores. Hace referencia al porcentaje de energía solar que es transformada en electricidad. Se calcula mediante la fórmula:

$$\eta (\%) = \frac{J_{sc}(\text{mA/cm}^2) \cdot V_{oc}(\text{V}) \cdot ff}{I_0(\text{mW/cm}^2)} \quad (1.2)$$

Donde J_{sc} es la densidad de corriente de cortocircuito, V_{oc} el voltaje de circuito abierto, ff el factor de llenado y I_0 energía de la radiación incidente. Así, unos buenos valores tanto de J_{sc} como de V_{oc} aseguran un buen valor de eficiencia de la celda.

1.2.3.2. Curva IPCE de respuesta espectral

Este parámetro evalúa la eficiencia del dispositivo para convertir fotones en electrones a cada una de las longitudes de onda. Así, la respuesta espectral de las celdas solares sensibilizadas por colorante se determina midiendo la eficiencia de la transformación en corriente de un fotón incidente para una luz monocromática. Viene definido por la Ecuación 1.3 y suele tener la forma representada en la Figura 1.15.

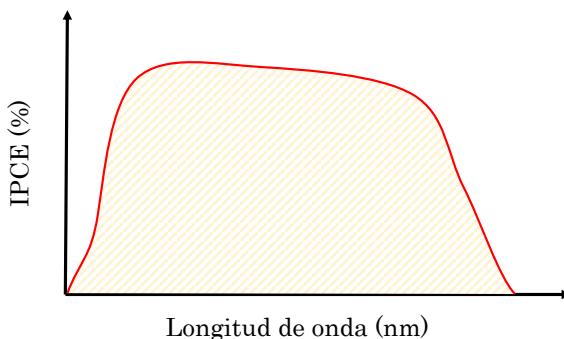


Figura 1.15: Ilustración de una curva IPCE de respuesta espectral.

1.3. Colorantes para DSSCs

El colorante y su estructura molecular es uno de los componentes que juega un papel crucial y determinará en gran medida el funcionamiento de la celda solar, ya que está fuertemente relacionado con los procesos de separación de carga, transferencia electrónica y procesos de regeneración que se dan en la interfase entre el colorante unido al TiO_2 y electrolito redox.

Se definen generalmente unos criterios indispensables^{18,63} a la hora de diseñar colorantes eficientes en DSSCs:

1. El colorante debe poseer una buena absorción (elevado coeficiente de extinción ϵ) en un amplio rango de longitudes de onda de la región del visible, y si es posible, también de zonas del infrarrojo cercano (NIR: *NearInfrared*) con el objetivo de que la radiación solar que llega a la superficie terrestre (Figura 1.16) se aproveche al máximo.

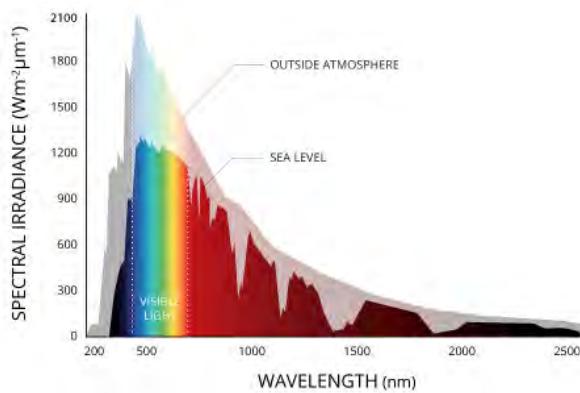


Figura 1.16: Espectro de radiación solar. ©2023 Fondriest Environmental, Inc.

2. Los colorantes deben poseer al menos un grupo de anclaje ($-COOH$, $-CNCOOH$, $-Si(OR)_3\dots$) que les permita unirse fuertemente al TiO_2 para asegurar la inyección de electrones y la estabilidad del dispositivo.
3. Debe evitarse la formación de agregados sobre la superficie del semiconductor, ya que pueden producirse procesos de transferencia de carga entre las moléculas de colorante, lo que disminuye los electrones injectados en el TiO_2 , y por tanto la eficiencia de la celda. Este problema puede evitarse

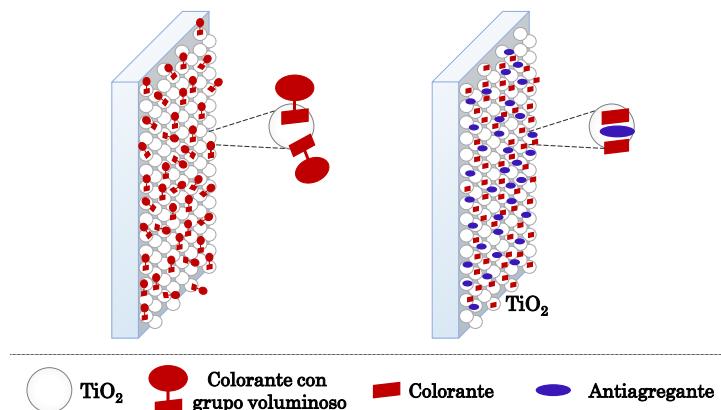


Figura 1.17: Estrategias para evitar la formación de agregados: introducción de grupos voluminosos (izqda) y empleo de antiagregantes (dcha).

4. Debe evitarse la recombinación de los electrones injectados en el TiO₂ con la forma oxidada del colorante. Puede evitarse manteniendo la zona del colorante que ha quedado cargada positivamente lejos de la superficie del TiO₂. Por otro lado, es conveniente evitar que el electrolito y el agua estén en contacto con el TiO₂, lo que ayudará a prevenir otro tipo de recombinación, aquella de los electrones injectados con la forma oxidada del electrolito; y contribuir a aumentar la estabilidad temporal de la celda.
5. Los colorantes deben ser estables química y térmicamente, tanto en estado fundamental como en estado excitado, para garantizar la durabilidad del dispositivo. La destrucción del colorante y la formación de especies radicalarias durante el funcionamiento son factores que pueden disminuir la eficiencia con el tiempo. Por ello, es conveniente proteger el sistema de agentes oxidantes como el agua, lo que ayudará a obtener un dispositivo más robusto.

1.3.1. Complejos metálicos

Los complejos metálicos que se han empleado como colorantes en DSSCs están constituidos por un ion central con ligandos auxiliares, generalmente biperidinas o terpiridinas, que sometidos a distintas modificaciones, permiten modular las propiedades fotofísicas y electroquímicas, y contienen al menos un grupo de anclaje que le permite unirse al semiconductor⁶⁶. La absorción de luz en la zona UV-visible se produce en este caso por procesos de transferencia de carga metal-ligando⁶⁷ MLCT (MLCT: del inglés *Metal to Ligand Charge Transfer*) que tienen lugar en el complejo. El ion central es una parte importante de estos complejos, y en el campo de las DSSCs se han empleado iones variados como osmio (II)⁶⁸, cobre (I)⁶⁹ o rutenio (II)⁷⁰.

En concreto, son los complejos de rutenio los más empleados ya que presentan propiedades adecuadas para el funcionamiento de la celda como son: poseer un amplio espectro de absorción, tener estados fundamentales y excitados disponibles y gozar de un tiempo de vida del estado excitado alto. Todo ello asegura una inyección eficiente y una buena estabilidad electroquímica¹⁸.

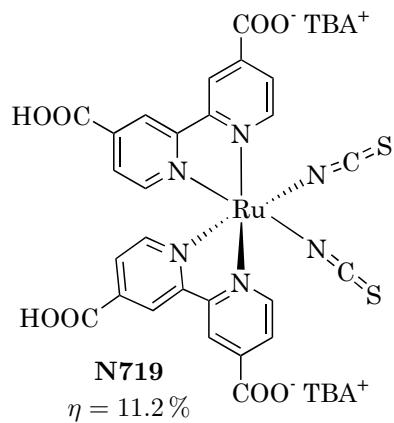


Figura 1.18: Complejos de rutenio “clásicos”: N3, N749 o black dye y N719.

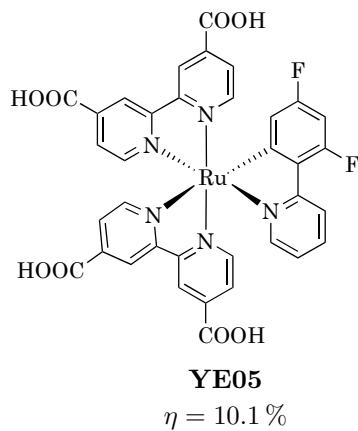


Figura 1.19: Complejos de rutenio con algunas de las modificaciones mencionadas con respecto a los complejos “clásicos”.

Sin embargo, estos complejos también tienen una serie de desventajas a comentar²⁹: (1) poseen una absorción limitada en la zona NIR (2) sus coeficientes de extinción son relativamente bajos ($\epsilon \leq 20000 \text{ L}/(\text{mol cm})$), lo que hace necesarios electrodos de gresores de TiO₂ en torno a las 8 μm (3) presentan una pobre estabilidad térmica (4) el empleo de un metal raro como el Ru, unido a complejas rutas sintéticas y tediosos procesos de purificación, incrementa notablemente el coste final del dispositivo. Además, los residuos de estos compuestos de rutenio son altamente contaminantes⁷⁴. Por todo ello, en esta memoria no se tratará de optimizar este tipo de colorantes.

1.3.2. Porfirinas y ftalocianinas

Debido a su rol como moléculas captadoras de luz en la fotosíntesis, el empleo de las **porfirinas** como colorantes sensibilizadores en DSSCs suscitó gran interés. Son macrociclos aromáticos, compuestos por 4 subunidades de pirrol

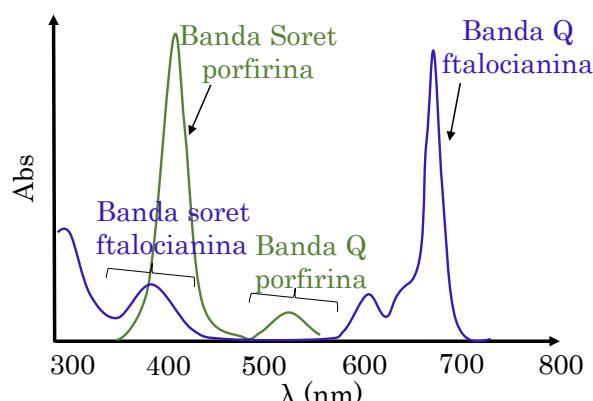


Figura 1.20: Bandas de absorción características de porfirinas (—) y ftalocianinas (—).

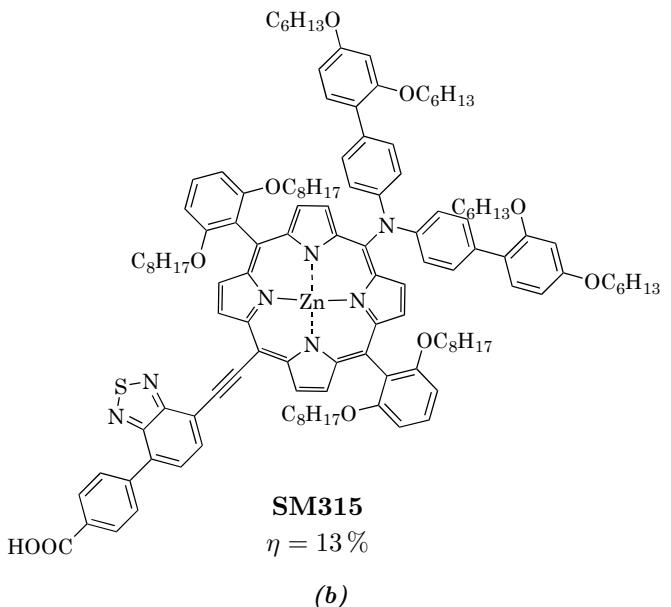


Figura 1.21: (a) Estructura molecular del núcleo de porfirina. (b) Colorante **SM315**.

Así, las porfirinas forman una estructura rígida capaz de formar apilamientos π - π y eso le confiere ciertos inconvenientes: una baja solubilidad y la facilidad de formar agregados sobre la superficie del semiconductor, que como se ha visto en la sección 1.3, disminuyen notablemente la inyección de electrones en la banda del TiO_2 y, por tanto, la eficiencia de la celda. Esto puede solventarse mediante la introducción de grupos voluminosos⁷⁹, ya que las porfirinas pueden funcionalizarse en la posición *meso* o β del pirrol (Figura 1.21a) o mediante el empleo de antiagregantes. Las porfirinas más empleadas en DSSCs son aquellas que incorporan un catión de Zn (II) en su cavidad. Las más eficientes obtenidas hasta la fecha consisten en un dador D y un acceptor A de electrones conectados mediante un espaciador π conjugado que contiene porfirinas en su estructura. En concreto, el récord se alcanzó con el colorante **SM315** (Figura 1.21b) sintetizado por Mathew y colaboradores⁸⁰ en el año 2014, llegando a un 13 % de eficiencia.

Otra familia de moléculas que se han empleado en DSSCs son las **ftalocianinas**. Son un macrociclo constituido por 4 anillos de isoindol unidos por 4 átomos de nitrógeno, formando así un anillo de 16 miembros con 18 electrones π , lo que le confiere un fuerte carácter aromático y una alta estabilidad térmica⁸¹.

A diferencia de las porfirinas, poseen una banda de absorción Q muy fuerte en la región de 660-700 nm, de ahí el interés por estos compuestos respecto a su utilización como sensibilizadores de DSSC que absorban en la zona del infrarrojo

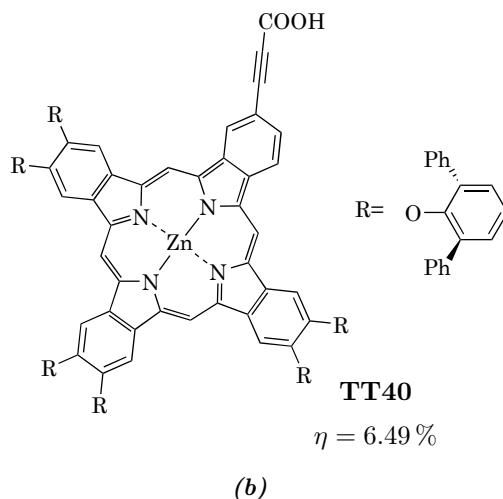


Figura 1.22: (a) Estructura molecular del núcleo de ftalocianina. (b) Colorante **TT40**.

Aunque se han descrito ftalocianinas con diferentes iones centrales, las de Zn son las más utilizadas en DSSCs. Gracias a la posibilidad de modificar la estructura base, se han obtenido ftalocianinas altamente eficientes. Específicamente, el empleo de grupos muy voluminosos como el 2,6-difenilfenóxido y sus derivados ha permitido obtener colorantes con eficiencias del 4.7 % para el colorante **PcS13**⁸². La introducción de numerosos grupos difenilfenoxi ha logrado una eficiencia del 6.05 % para el **TT58**⁸³. Hasta la fecha, la eficiencia más alta obtenida con estos compuestos es del 6.49 % para el colorante **TT40**⁸⁴ (Figura 1.22b). Además de los sustituyentes periféricos voluminosos, este colorante posee un espaciador rígido de tipo alquino entre la estructura conjugada y el grupo de anclaje, que contribuye a una deslocalización electrónica extendida además de situar al núcleo de Zn de forma perpendicular y lo suficientemente cerca del TiO₂. La combinación de ambas estructuras, porfirinas y ftalocianinas, en DSSCs sensibilizadas, ha logrado un valor de eficiencia de un 10.72 %⁸⁵, un valor del orden de los colorantes clásicos de rutenio. Ha permitido además abarcar un amplio rango de longitudes de onda, cercano al IR, gracias a la fuerte absorción de las ftalocianinas en esa zona del espectro.

1.3.3. Colorantes orgánicos D-π-A

Los colorantes orgánicos libres de metales están siendo objeto de interés por parte de los investigadores, sobre todo a partir del año 2000, cuando la eficiencia se mejoró pasando de un 4 % a valores cercanos al 9 %⁷⁴. Se presentan como una alternativa a los complejos de rutenio, ya que tienen una serie de ventajas con respecto a estos. En primer lugar, no contienen ningún metal que sea contaminante o costoso, lo que reduce el impacto medioambiental y el coste económico de la celda. La estructura que pueden presentar es muy amplia, lo que hace posible la modulación de las propiedades ópticas, químicas y electroquímicas llegando a alcanzar unos coeficientes de extinción muy altos, lo que hace que no se necesiten espesores de TiO₂ elevados, una de las desventajas que se ha comentado con respecto a los complejos de rutenio en la sección 1.3.1.

Sin embargo, pese a esta serie de ventajas, durante unos años se alcanzaban eficiencias entre el 6 y el 8 %, valores significativamente más bajos que los

que se obtenían con los colorantes de rutenio. Estos valores fueron atribuidos a que estos colorantes presentan bandas de absorción estrechas en la zona visible del espectro, son moléculas muy polares lo cual incrementa la tendencia de las mismas a formar agregados en la superficie del semiconductor y algunos de ellos poseen una escasa estabilidad térmica y química.

En estos colorantes orgánicos un dador de electrones se encuentra unido a un aceptor de electrones, y debido a la gran variedad de estructuras posibles, se presentan como una opción favorable para la obtención de sensibilizadores que buscan alcanzar el mayor rendimiento posible y abordar los distintos problemas de estabilidad. Las estrategias de diseño han originado arquitecturas muy diversas a la hora de unir la parte dadora y aceptora de la molécula. Algunas de ellas se van a abordar en la presente memoria, como son por ejemplo D-A'- π -A

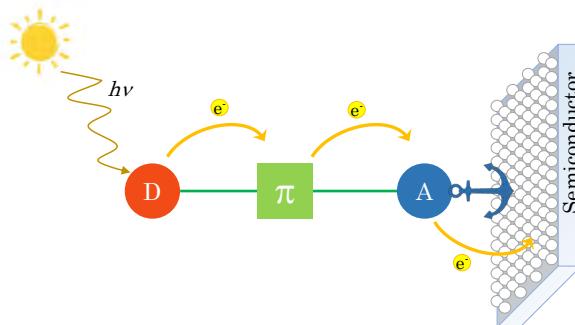


Figura 1.23: Generación de corriente en una DSSC mediante un sistema D- π -A.

Estos sistemas, también denominados *push-pull*, poseen el orbital HOMO deslocalizado fundamentalmente en la unidad dadora y en parte del espaciador π conjugado, mientras que el orbital LUMO se encuentra situado sobre la unidad aceptor. Así, cuando la luz incide sobre estos sistemas, da lugar a una transferencia de carga intramolecular (ICT: *Intramolecular Charge Transfer*) fotoinducida. En ellos, pequeñas modificaciones estructurales pueden dar lugar a

cambios significativos de las propiedades fotovoltaicas. Por ejemplo, el espectro de absorción puede variar con el empleo de distintos dadores y aceptores, así como aumentando la coniugación del espaciador π . También, la introducción de

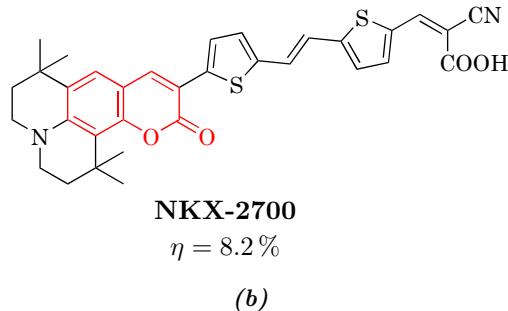
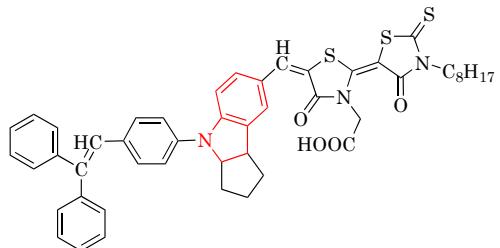


Figura 1.24: (a) Primer colorante de cumarina **C343** (b) Colorante récord de la familia de cumarinas **NKX-2700**.

El primer colorante basado en los anillos de **indol** como grupo dador fue descrito en el año 2003 por Horiuchi, Uchida y colaboradores. Mediante una síntesis simple y de bajo coste se logró obtener un colorante con una eficiencia optimizada del 8 %⁹⁰ (Figura 1.25a). La estructura base de este primer colorante se ha sometido a diversas modificaciones con el objetivo de ampliar el espectro de absorción y evitar la agregación. En este sentido, en el año 2008 Ito y co-



D205
 $\eta = 9.4\%$

(b)

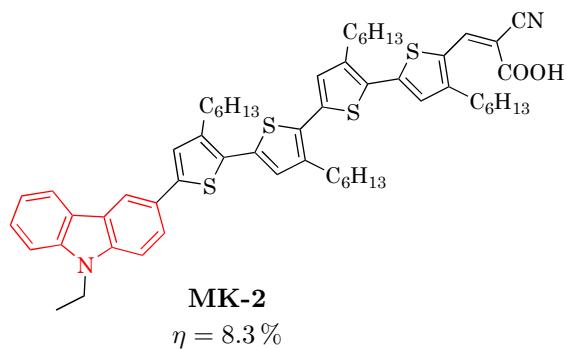


Figura 1.26: Colorante basado en la unidad de carbazol MK-2.

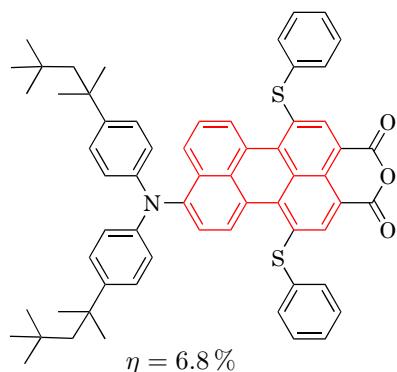


Figura 1.27: Colorante basado en la unidad de perileno.

Una de las unidades más ampliamente estudiadas como grupo dador en DSSC son las **triarilaminas**, ya que cuentan con una buena capacidad de cesión de electrones y además se pueden sintetizar empleando reactivos comercialmente accesibles. La disposición espacial de sus anillos le confiere una estructura voluminosa capaz de cubrir la superficie el semiconductor, lo que evita los fenómenos de recombinación de los electrones injectados con el electrolito⁹⁶ e impide los fenómenos de agregación.

La unidad de trifenilamina (TPA) como grupo dador fue descrita por primera vez en el año 2004 por Kitamura y colaboradores⁹⁷. Uno de los colorantes descritos en este trabajo se empleó como sensibilizador en DSSCs alcanzando un valor de eficiencia de un 5.3 %, un valor prometedor que hizo surgir una amplia familia de colorantes. En la literatura, se encuentran diferentes modificaciones

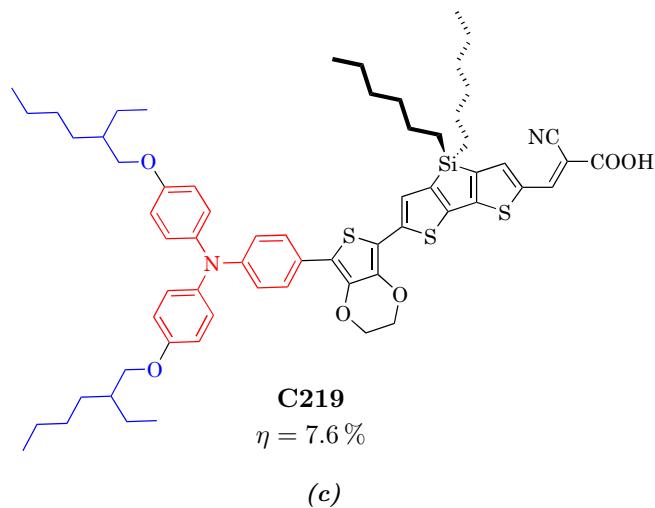


Figura 1.28: Colorantes basados en la unidad de TPA y algunas de sus modificaciones: (a) Primer colorante de TPA, (b) Incorporación de grupos dadores **DH6** y (c) Incorporación de cadenas alquilicas **C219**.

Las *N,N'*-dialquilanilinas son derivados de la unidad de TPA en la que dos de los sustituyentes del átomo de N son de naturaleza alquílica. Son unidades con una estructura simple¹⁰⁰, que supera en capacidad dadora de electrones a unidades tradicionalmente empleadas como las cumarinas¹⁰¹. Entre los primeros colorantes descritos basados en esta unidad esta el colorante **NKX-2553**

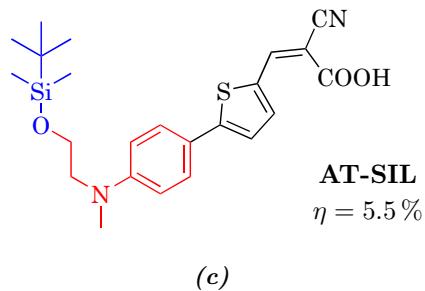


Figura 1.29: (a) Uno de los primeros colorantes de *N,N'*-dialquilanilina, (b) Colorante basado en **TPA** y (c) su análogo con dador *N,N'*-dialquilanilina **AT-SIL**.

Es por ello que la modificación del cromóforo mediante la incorporación de grupos voluminosos en los sustituyentes alquílicos se presenta como una alternativa accesible para conseguir que las moléculas sean más esféricas, limitando las interacciones intermoleculares entre ellas. Esto impide, además, los fenómenos de agregación que puedan restar eficiencia al dispositivo. En concreto, los derivados que presentan el grupo *terc*-butildimetsililéter, preparados en mi Trabajo Fin de Grado, han demostrado suprimir de forma efectiva la agregación, además de aumentar la solubilidad de los colorantes, lo que ha permitido superar en eficiencia a los colorantes análogos basados en la unidad de TPA¹⁰³ (Figuras 1.29b y 1.29c).

En la Figura 1.30 se muestran los dadores mencionados junto con otras estructuras como son la fenotiacina^{104,105}, la fenoxacina¹⁰⁶, las esquarininas^{107,108} y los tetratiafulvalenos¹⁰⁹ que se han empleado también como unidad dadora en sistemas D-π-A.

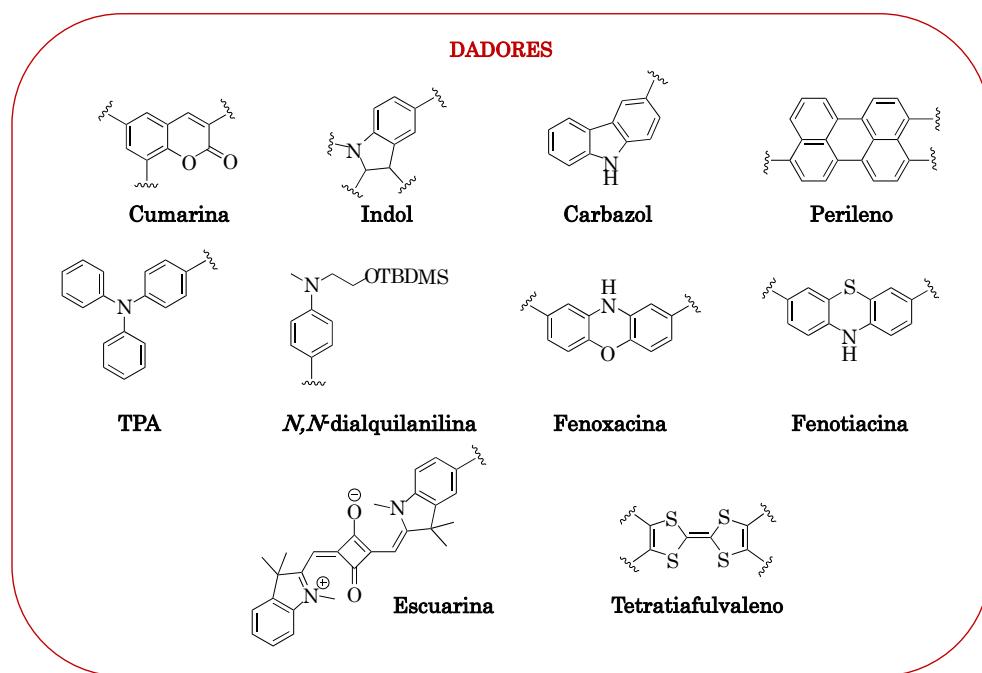


Figura 1.30: Algunas de las estructuras que se emplean como unidad dadora en sistemas D-π-A.

Desde el punto de vista del diseño molecular, el **espaciador π conjugado** ofrece posibilidades muy amplias respecto a la variabilidad estructural, algo importante a la hora de obtener colorantes que absorban en distintas zonas del espectro. Hay distintas estrategias comúnmente utilizadas en el diseño de espaciadores¹¹⁰. (i) La **primera estrategia** consiste en variar la longitud del espaciador añadiendo distintas unidades de tiofeno. Cuando esta longitud se extiende, se produce una variación en los orbitales HOMO-LUMO implicados en el proceso de transferencia de carga. El *gap* o diferencia de energía entre ellos se hace más pequeño, lo que se traduce en un desplazamiento de la banda de absorción hacia mayores longitudes de onda. El estudio realizado por Edhara y colaboradores mostró que a mayor número de unidades de tiofeno se produce un desplaza-

miento batocrómico de la banda de máxima absorción, así como un aumento del coeficiente de extinción¹¹¹. (ii) La **segunda estrategia** consiste en variar el tipo de espaciador empleado. Si bien el aumento de la conjugación puede conseguirse con espaciadores poliénicos, se prefiere el uso de especies heteroaromáticas, que combinan buenas propiedades de transferencia de carga con altas estabilidades térmicas. Una de las unidades más empleadas ha sido el tiofeno, ya sea como unidad individual, uso de varias unidades unidas por enlace doble o simple o anillos de tiofeno fusionados entre sí. En esta última categoría encontramos unidades como el tieno[3,2-b]tiofeno¹¹² (TT), el ditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno¹¹³ (DTT) o el ciclopenta[2,1-b:3, 4-b]ditiofeno¹¹⁴. También puede fusionarse el tiofeno con otras unidades para dar lugar a espaciadores como el tieno[3, 2-b]indol o

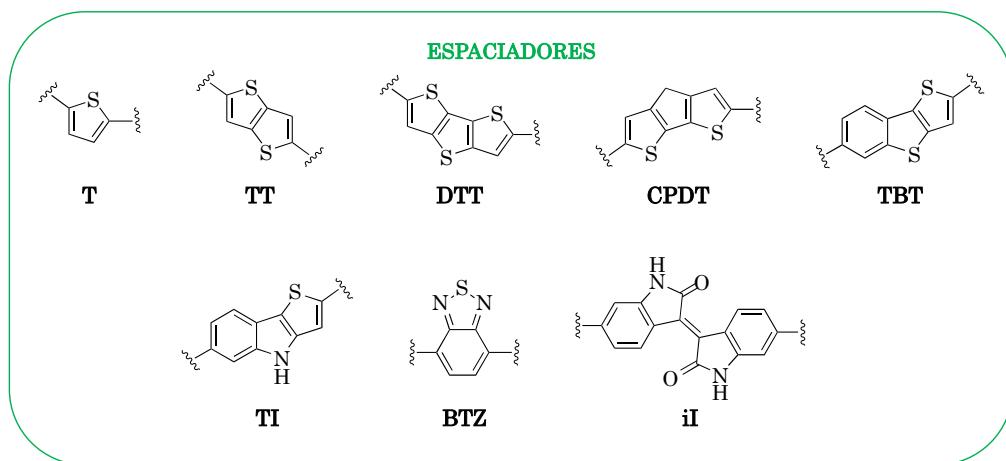


Figura 1.31: Algunas de las estructuras que se emplean como espaciadores en sistemas D- π -A.

Estos espaciadores heteroaromáticos, si bien son altamente estables, presentan la desventaja de tener una fuerte tendencia a formar agregados, ya que son sistemas planos y con una fuerte deslocalización electrónica. Aunque la planaridad en el sistema π puede ser beneficiosa para extender la conjugación a lo largo de todo el sistema *push-pull*¹¹⁰, un exceso de la misma puede provocar interacciones de tipo π - π entre sus moléculas, y como ya se ha comentado, es

algo que disminuye la inyección de electrones al semiconductor. Para evitar estos fenómenos de agregación se emplean estrategias como la introducción de cadenas alquílicas o grupos voluminosos¹¹⁸.

El último fragmento de los que se ha mencionado que forma parte del sistema *push pull* es el **aceptor**, que normalmente contiene el grupo de anclaje del colorante al semiconductor. El ácido carboxílico y derivados del mismo, como la rodanina-3-ácido acético y el ácido cianoacético son los grupos de anclaje más utilizados en colorantes para DSSCs¹¹⁹. En concreto, este último, el ácido ciano-

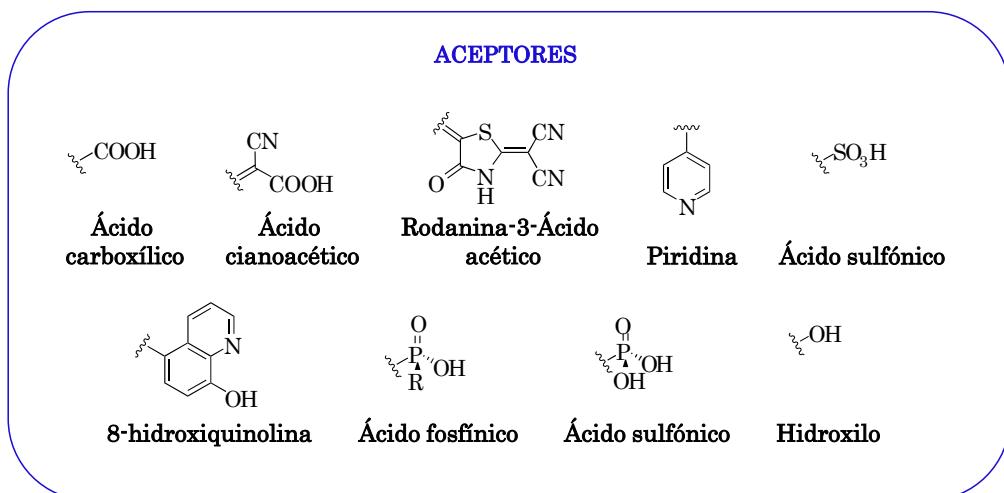


Figura 1.32: Algunas de las estructuras que se emplean como unidad aceptora en sistemas D- π -A.

Sin embargo, el enlace a través del grupo carboxilo presenta cierta inestabilidad en tiempos largos de irradiación de luz, lo que ha llevado a que surjan nuevos grupos de anclaje con el objetivo de incrementar la fortaleza de la unión colorante-semiconductor¹¹⁹, como son las piridinas¹²⁰, el ácido fosfínico¹²¹ o la 8-hidroxiquinolina¹²². Otros grupos de anclaje que se han empleado son derivados del ácido sulfónico¹²³, del ácido fosfónico¹²⁴ o grupos hidroxilo¹²⁵.

1.4. Bibliografía

- (1) Smalley, R. *Abstract of papers: 226th ACS National Meeting*; American Chemical Society: Washington, D.C., September 7-11, 2003.
- (2) Li, B.; Wang, L. D.; Kang, B. N.; Wang, P.; Qiu, Y. Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90*, 549–573.
- (3) REN21 Members *Renewables 2022-Global Status Report*; 2022.
- (4) Gratzel, M. Photoelectrochemical cells. *Nature* **2001**, *414*, 338–344.
- (5) Green, M. A.; Hishikawa, Y.; Dunlop, E. D.; Levi, D. H.; Hohl-Ebinger, J.; Yoshita, M.; Ho-Baillie, A. W. Y. Solar cell efficiency tables (Version 53). *Progress in Photovoltaics* **2019**, *27*, 3–12.
- (6) Singh, G.; Sekhon, J. S.; Verma, S. S. Enhanced photocurrent in thin-film GaAs solar cells with embedded Al nanoparticles. *Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects* **2020**, *42*, 815–823.
- (7) Wu, X. Z. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. *Solar Energy* **2004**, *77*, 803–814.
- (8) Jackson, P.; Hariskos, D.; Lotter, E.; Paetel, S.; Wuerz, R.; Menner, R.; Wischmann, W.; Powalla, M. New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20 %. *Progress in Photovoltaics* **2011**, *19*, 894–897.
- (9) Lin, Y. Z.; Li, Y. F.; Zhan, X. W. Small molecule semiconductors for high-efficiency organic photovoltaics. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 4245–4272.
- (10) Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1324–1338.
- (11) Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters* **1986**, *48*, 183–185.

- (12) Rodríguez-Seco, C.; Cabau, L.; Privado, M.; de la Cruz, P.; Langa, F.; Sharma, G. D.; Palomares, E. Panchromatic triple organic semiconductor heterojunctions for efficient solar cells. *ACS Applied Energy Materials* **2020**, *3*, 12506–12516.
- (13) Roncali, J. Molecular bulk heterojunctions: an emerging approach to organic solar cells. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1719–1730.
- (14) Cecconi, B.; Manfredi, N.; Montini, T.; Fornasiero, P.; Abbotto, A. Dye-sensitized solar hydrogen production: the emerging role of metal-free organic sensitizers. *European Journal of Organic Chemistry* **2016**, *2016*, 5194–5215.
- (15) Tributsch, H.; Calvin, M. Electrochemistry of excited molecules: photoelectrochemical reactions of chlorophylls. *Photochemistry and Photobiology* **1971**, *14*, 95–112.
- (16) Tributsch, H. Reaction of excited chlorophyll molecules at electrodes and in photosynthesis. *Photochemistry and Photobiology* **1972**, *16*, 261–269.
- (17) Hardin, B. E.; Snaith, H. J.; McGehee, M. D. The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nature Photonics* **2012**, *6*, 162–169.
- (18) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L. C.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6595–6663.
- (19) O'Regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- (20) Mariotti, N.; Bonomo, M.; Fagiolari, L.; Barbero, N.; Gerbaldi, C.; Bella, F.; Barolo, C. Recent advances in eco-friendly and cost-effective materials towards sustainable dye-sensitized solar cells. *Green Chemistry* **2020**, *22*, 7168–7218.
- (21) Joly, D.; Pelleja, L.; Narbey, S.; Oswald, F.; Meyer, T.; Kervella, Y.; Maldivi, P.; Clifford, J. N.; Palomares, E.; Demadrille, R. Metal-free organic sensitizers with narrow absorption in the visible for solar cells exceeding 10 % efficiency. *Energy & Environmental Science* **2015**, *8*, 2010–2018.

- (22) Venkateswararao, A.; Ho, J. K. W.; So, S. K.; Liu, S. W.; Wong, K. T. Device characteristics and material developments of indoor photovoltaic devices. *Materials Science & Engineering R-Reports* **2020**, *139*, 28.
- (23) Grifoni, F.; Bonomo, M.; Naim, W.; Barbero, N.; Alnasser, T.; Dzeba, I.; Giordano, M.; Tsaturyan, A.; Urbani, M.; Torres, T.; Barolo, C.; Sauvage, F. Toward sustainable, colorless, and transparent photovoltaics: state of the art and perspectives for the development of selective near-infrared dye-sensitized solar cells. *Advanced Energy Materials* **2021**, *11*, 2101598.
- (24) Ehrmann, A.; Blachowicz, T. Recent coating materials for textile-based solar cells. *Aims Materials Science* **2019**, *6*, 234–251.
- (25) Ren, Y.; Zhang, D.; Suo, J.; Cao, Y.; Eickemeyer, F. T.; Vlachopoulos, N.; Zakeeruddin, S. M.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Hydroxamic acid pre-adsorption raises the efficiency of cosensitized solar cells. *Nature* **2023**, *613*, 60–65.
- (26) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 6050–6051.
- (27) Peng, J. et al. Centimetre-scale perovskite solar cells with fill factors of more than 86 per cent. *Nature* **2022**, *601*, 573–578.
- (28) Hayes, S. M.; McCullough, E. A. Critical minerals: A review of elemental trends in comprehensive criticality studies. *Resources Policy* **2018**, *59*, 192–199.
- (29) Calogero, G.; Bartolotta, A.; Di Marco, G.; Di Carlo, A.; Bonaccorso, F. Vegetable-based dye-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 3244–3294.
- (30) Kwak, D. J.; Moon, B. H.; Lee, D. K.; Park, C. S.; Sung, Y. M. Comparison of transparent conductive indium tin oxide, titanium-doped indium oxide, and fluorine-doped tin oxide films for dye-sensitized solar cell application. *Journal of Electrical Engineering & Technology* **2011**, *6*, 684–687.

- (31) Granqvist, C. G. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, *91*, 1529–1598.
- (32) Gordon, R. G. Criteria for choosing transparent conductors. *Mrs Bulletin* **2000**, *25*, 52–57.
- (33) Kumar, P. R.; Ajith Bosco Raj, T.; Shajan, X. S. A comparison of investigations into the photovoltaic and electronic properties of the zinc-containing photoanodes for DSC applications. *Materials Today Communications* **2022**, *33*, 104818.
- (34) Zainudin, S. N. F.; Abdullah, H.; Markom, M. Electrochemical studies of tin oxide based-dye-sensitized solar cells (DSSC): a review. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* **2019**, *30*, 5342–5356.
- (35) Cui, Z.; Sheng, W. Thoughts about choosing a proper counter electrode. *ACS Catalysis* **2023**, *13*, 2534–2541.
- (36) Al-Alwani, M. A. M.; Mohamad, A.; Ludin, N. A.; Kadhum, A. A. H.; Sopian, K. Dye-sensitised solar cells: development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2016**, *65*, 183–213.
- (37) Koo, B. K.; Lee, D. Y.; Kim, H. J.; Lee, W. J.; Song, J. S.; Kim, H. J. Seasoning effect of dye-sensitized solar cells with different counter electrodes. *Journal of Electroceramics* **2006**, *17*, 79–82.
- (38) Kouhnnavard, M.; Yifan, D.; D' Arcy, J. M.; Mishra, R.; Biswas, P. Highly conductive PEDOT films with enhanced catalytic activity for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy* **2020**, *211*, 258–264.
- (39) Samantaray, M. R.; Mondal, A. K.; Murugadoss, G.; Pitchaimuthu, S.; Das, S.; Bahru, R.; Mohamed, M. A. Synergetic effects of hybrid carbon nanostructured counter electrodes for dye-sensitized solar cells: a review. *Materials* **2020**, *13*, 2779.

- (40) Rahman, M. Y. Review of graphene and its modification as cathode for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2021**, *32*, 23690–23719.
- (41) Duerto, I.; Carrera, C.; Barrios, D.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Villacampa, B.; García-Bordejé, E.; Blesa, M.-J. Metal-free counter electrodes for DSSCs based on nitrogen-doped reduced graphene oxide materials. *Colorants* **2023**, *2*, 443–452.
- (42) Masud, N.; Kim, H. K. Redox shuttle-based electrolytes for dye-sensitized solar cells: comprehensive guidance, recent progress, and future perspective. *ACS Omega* **2023**, *8*, 6139–6163.
- (43) Yanagida, S.; Yu, Y. H.; Manseki, K. Iodine/Iodide-free dye-sensitized solar cells. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1827–1838.
- (44) Bella, F.; Galliano, S.; Gerbaldi, C.; Viscardi, G. Cobalt-based electrolytes for dye-sensitized solar cells: recent advances towards stable devices. *Energies* **2016**, *9*, 1–22.
- (45) Daeneke, T.; Kwon, T. H.; Holmes, A. B.; Duffy, N. W.; Bach, U.; Spiccia, L. High-efficiency dye-sensitized solar cells with ferrocene-based electrolytes. *Nature Chemistry* **2011**, *3*, 211–215.
- (46) Rondan-Gomez, V.; De Los Santos, I.; Seuret-Jimenez, D.; Ayala-Mato, F.; Zamudio-Lara, A.; Robles-Bonilla, T.; Courel, M. Recent advances in dye-sensitized solar cells. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2019**, *125*, 24.
- (47) Wu, J. H.; Lan, Z.; Lin, J. M.; Huang, M. L.; Huang, Y. F.; Fan, L. Q.; Luo, G. G. Electrolytes in dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 2136–2173.
- (48) Jiang, X.; Karlsson, K. M.; Gabrielsson, E.; Johansson, E. M. J.; Quintana, M.; Karlsson, M.; Sun, L. C.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. Highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells based on triphenylamine dyes. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 2944–2952.

- (49) Segawa, H.; Kato, T. Nanostructured two-component liquid-crystalline electrolytes for high-temperature dye-sensitized solar cells. **2014**,
- (50) Högberg, D.; Soberats, B.; Yoshio, M.; Mizumura, Y.; Uchida, S.; Kloo, L.; Segawa, H.; Kato, T. Self-assembled liquid-crystalline ion conductors in dye-sensitized solar cells: Effects of molecular sensitizers on their performance. *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 834–840.
- (51) Högberg, D.; Soberats, B.; Yatagai, R.; Uchida, S.; Yoshio, M.; Kloo, L.; Segawa, H.; Kato, T. Liquid-crystalline dye-sensitized solar cells: Design of two-dimensional molecular assemblies for efficient ion transport and thermal stability. *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 6493–6500.
- (52) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 49–68.
- (53) Boschloo, G.; Hagfeldt, A. Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1819–1826.
- (54) Huang, Z. S.; Meier, H.; Cao, D. R. Phenothiazine-based dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 2404–2426.
- (55) Manzoor, T.; Niaz, S.; Pandith, A. H. Exploring the effect of different coumarin donors on the optical and photovoltaic properties of azo-bridged push-pull systems: a theoretical approach. *International Journal of Quantum Chemistry* **2019**, *119*, 15.
- (56) Daeneke, T.; Mozer, A. J.; Uemura, Y.; Makuta, S.; Fekete, M.; Tachibana, Y.; Koumura, N.; Bach, U.; Spiccia, L. Dye regeneration kinetics in dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 16925–16928.
- (57) Xie, Y.; Wu, W.; Zhu, H.; Liu, J.; Zhang, W.; Tian, H.; Zhu, W. H. Unprecedentedly targeted customization of molecular energy levels with auxiliary-groups in organic solar cell sensitizers. *Chemical Science* **2016**, *7*, 544–549.

- (58) Nazeeruddin, M. K.; Baranoff, E.; Gratzel, M. Dye-sensitized solar cells: a brief overview. *Solar Energy* **2011**, *85*, 1172–1178.
- (59) Chaurasia, S.; Lin, J. T. Metal-free sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Chemical Record* **2016**, *16*, 1311–1336.
- (60) Hagfeldt, A.; Gratzel, M. Molecular photovoltaics. *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 269–277.
- (61) Muñoz-García, A. B.; Benesperi, I.; Boschloo, G.; Concepcion, J. J.; Delcamp, J. H.; Gibson, E. A.; Meyer, G. J.; Pavone, M.; Pettersson, H.; Hagfeldt, A.; Freitag, M. Dye-sensitized solar cells strike back. *Chemical Society Reviews* **2021**, *50*, 12450–12550.
- (62) Wen, P. H.; Xue, M.; Ishikawa, Y.; Itoh, H.; Feng, Q. Relationships between cell parameters of dye-sensitized solar cells and dye-adsorption parameters. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4*, 1928–1934.
- (63) Ji, J. M.; Zhou, H.; Kim, H. K. Rational design criteria for D-pi-A structured organic and porphyrin sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 14518–14545.
- (64) Hara, K.; Dan-Oh, Y.; Kasada, C.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H. Effect of additives on the photovoltaic performance of coumarin-dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells. *Langmuir* **2004**, *20*, 4205–4210.
- (65) Ren, X. M.; Feng, Q. Y.; Zhou, G.; Huang, C. H.; Wang, Z. S. Effect of cations in coadsorbate on charge recombination and conduction band edge movement in dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 7190–7195.
- (66) Galoppini, E. Linkers for anchoring sensitizers to semiconductor nanoparticles. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 1283–1297.
- (67) Meyer, T. J. Photochemistry of metal coordination complexes: metal to ligand charge transfer excited states. *Pure and Applied Chemistry* **1986**, *58*, 1193–1206.

- (68) Swetha, T.; Reddy, K. R.; Singh, S. P. Osmium polypyridyl complexes and their applications to dye-sensitized solar cells. *Chemical Record* **2015**, *15*, 457–474.
- (69) Dragonetti, C.; Magni, M.; Colombo, A.; Fagnani, F.; Roberto, D.; Melchiorre, F.; Biagini, P.; Fantacci, S. Towards efficient sustainable full-copper dye-sensitized solar cells. *Dalton Transactions* **2019**, *48*, 9703–9711.
- (70) Naik, P.; Su, R.; Elmorsy, M. R.; El-Shafei, A.; Adhikari, A. V. New carbazole based dyes as effective co-sensitizers for DSSCs sensitized with ruthenium (II) complex (NCSU-10). *Journal of Energy Chemistry* **2018**, *27*, 351–360.
- (71) Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Graetzel, M. Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 6382–6390.
- (72) Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Bignozzi, C. A.; Grätzel, M. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 1613–1624.
- (73) Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthe-nium sensitizers. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16835–16847.
- (74) Agrawal, A.; Siddiqui, S. A.; Soni, A.; Sharma, G. D. Advancements, frontiers and analysis of metal oxide semiconductor, dye, electrolyte and counter electrode of dye sensitized solar cell. *Solar Energy* **2022**, *233*, 378–407.

- (75) Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Aranyos, V.; Hagfeldt, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Stable new sensitizer with improved light harvesting for nanocrystalline dye-sensitized solar cell. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1806–1811.
- (76) Kuang, D.; Ito, S.; Wenger, B.; Klein, C.; Moser, J. E.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. High molar extinction coefficient heteroleptic ruthenium complexes for thin film dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 4146–4154.
- (77) Bessho, T.; Yoneda, E.; Yum, J. H.; Guglielmi, M.; Tavernelli, I.; Imai, H.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. New paradigm in molecular engineering of sensitizers for solar cell applications. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 5930–5934.
- (78) Calogero, G.; Di Marco, G.; Caramori, S.; Cazzanti, S.; Argazzi, R.; Bigonzetti, C. A. Natural dye senstizers for photoelectrochemical cells. *Energy & Environmental Science* **2009**, *2*, 1162–1172.
- (79) Charisiadis, A.; Nikolaou, V.; Karikis, K.; Giataganas, C.; Chalepli, K.; Ladomenou, K.; Biswas, S.; Sharma, G. D.; Coutsolelos, A. G. Two new bulky substituted Zn porphyrins bearing carboxylate anchoring groups as promising dyes for DSSCs. *New Journal of Chemistry* **2016**, *40*, 5930–5941.
- (80) Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. Dye-sensitized solar cells with 13 % efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry* **2014**, *6*, 242–247.
- (81) Urbani, M.; Ragoussi, M. E.; Nazeeruddin, M. K.; Torres, T. Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, *381*, 1–64.
- (82) Kimura, M.; Nomoto, H.; Masaki, N.; Mori, S. Dye molecules for simple co-sensitization process: fabrication of mixed-dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, *51*, 4371–4374.

- (83) Ragoussi, M. E.; Cid, J. J.; Yum, J. H.; de la Torre, G.; Di Censo, D.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Torres, T. Carboxyethynyl anchoring ligands: a means to improving the efficiency of phthalocyanine-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, *51*, 4375–4378.
- (84) Ragoussi, M.-E.; Yum, J.-H.; Chandiran, A. K.; Ince, M.; de la Torre, G.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Torres, T. Sterically hindered phthalocyanines for dye-sensitized solar cells: influence of the distance between the aromatic core and the anchoring group. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 1033–1036.
- (85) Demirci, Y. C.; Çakar, S.; Sevim, A. M.; Güçlü, A.; Özkar, M. DSSCs based on unsymmetrical A3B type Zn(II) and TiO(IV) naphthalenephthalocyanine/porphyrin cocktail dyes: A potential alternative for ruthenium based sensitizers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2023**, *440*.
- (86) Rehm, J. M.; McLendon, G. L.; Nagasawa, Y.; Yoshihara, K.; Moser, J.; Gratzel, M. Femtosecond electron-transfer dynamics at a sensitizing dye-semiconductor (TiO_2) interface. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 9577–9578.
- (87) Hara, K.; Tachibana, Y.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H. Dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells based on novel coumarin dyes. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2003**, *77*, 89–103.
- (88) Hara, K.; Sato, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H. Molecular design of coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 597–606.
- (89) Wang, Z. S.; Cui, Y.; Dan-Oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Hara, K. Thiophene-functionalized coumarin dye for efficient dye-sensitized solar cells: Electron lifetime improved by coadsorption of deoxycholic acid. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 7224–7230.

- (90) Horiuchi, T.; Miura, H.; Sumioka, K.; Uchida, S. High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 12218–12219.
- (91) Ito, S.; Miura, H.; Uchida, S.; Takata, M.; Sumioka, K.; Liska, P.; Comte, P.; Pechy, P.; Graetzel, M. High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye. *Chemical Communications* **2008**, 5194–5196.
- (92) Koumura, N.; Wang, Z.-S.; Mori, S.; Miyashita, M.; Suzuki, E.; Hara, K. Alkyl-functionalized organic dyes for efficient molecular photovoltaics [J. Am. Chem. Soc. 2006 , 128 , 14256-14257]. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 4202–4203.
- (93) Wang, Z. S.; Koumura, N.; Cui, Y.; Takahashi, M.; Sekiguchi, H.; Mori, A.; Kubo, T.; Furube, A.; Hara, K. Hexylthiophene-functionalized carbazole dyes for efficient molecular photovoltaics: Tuning of solar-cell performance by structural modification. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 3993–4003.
- (94) Weil, T.; Vosch, T.; Hofkens, J.; Peneva, K.; Mullen, K. The rylene colorant family-tailored nanoemitters for photonics research and applications. *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, *49*, 9068–9093.
- (95) Li, C.; Yum, J. H.; Moon, S. J.; Herrmann, A.; Eickemeyer, F.; Pschirrer, N. G.; Erk, P.; Schöneboom, J.; Müllen, K.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. An improved perylene sensitizer for solar cell applications. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 615–618.
- (96) Numata, Y.; Ashraful, I.; Shirai, Y.; Han, L. Y. Preparation of donor-acceptor type organic dyes bearing various electron-withdrawing groups for dye-sensitized solar cell application. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 6159–6161.
- (97) Kitamura, T.; Ikeda, M.; Shigaki, K.; Inoue, T.; Anderson, N. A.; Ai, X.; Lian, T.; Yanagida, S. Phenyl-conjugated oligoene sensitizers for TiO₂ solar cells. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 1806–1812.
- (98) Duan, T. N.; Fan, K.; Peng, T. Y.; Zhong, C.; He, Y.; Chen, X. G. V-shaped organic dyes with triphenylamine core for dye-sensitized solar

- cells: Simple synthesis with enhanced open-circuit voltage. *Synthetic Metals* **2016**, *211*, 19–24.
- (99) Zeng, W. D.; Cao, Y. M.; Bai, Y.; Wang, Y. H.; Shi, Y. S.; Zhang, M.; Wang, F. F.; Pan, C. Y.; Wang, P. Efficient dye-sensitized solar cells with an organic photosensitizer featuring orderly conjugated ethylene-dioxythiophene and dithienosilole blocks. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 1915–1925.
- (100) Hara, K.; Kurashige, M.; Ito, S.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H. Novel polyene dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications* **2003**, 252–253.
- (101) Hara, K.; Sato, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Yoshihara, T.; Murai, M.; Kurashige, M.; Ito, S.; Shinpo, A.; Suga, S.; Arakawa, H. Novel conjugated organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 246–252.
- (102) Chen, Y. C.; Chen, Y. H.; Chou, H. H.; Chaurasia, S.; Wen, Y. S.; Lin, J. T.; Yao, C. F. Naphthyl and thiényl units as bridges for metal-free dye-sensitized solar cells. *Chemistry - An Asian Journal* **2012**, *7*, 1074–1084.
- (103) Duerto, I.; Colom, E.; Andrés-Castán, J. M.; Franco, S.; Garín, J.; Orduña, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. J. DSSCs based on aniline derivatives functionalized with a *tert*-butyldimethylsilyl group and the effect of the pi-spacer. *Dyes and Pigments* **2018**, *148*, 61–71.
- (104) Yang, C.-J.; Chang, Y. J.; Watanabe, M.; Hon, Y.-S.; Chow, T. J. Phenothiazine derivatives as organic sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 4040.
- (105) Li, S.; Zhang, Y.; Mei, S.; Kong, X.; Yang, M.; Hu, Z.; Wu, W.; He, J.; Tan, H. A molecular engineering strategy of phenylamine-based zinc-porphyrin dyes for dye-sensitized solar cells: synthesis, characteristics, and structure-performance relationships. *ACS Applied Energy Materials* **2021**, *4*, 9267–9275.

- (106) Tan, H.; Pan, C.; Wang, G.; Wu, Y.; Zhang, Y.; Yu, G.; Zhang, M. A comparative study on properties of two phenoxazine-based dyes for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments* **2014**, *101*, 67–73.
- (107) Jradi, F. M.; Kang, X.; Oneil, D.; Pajares, G.; Getmanenko, Y. A.; Szymanski, P.; Parker, T. C.; El-Sayed, M. A.; Marder, S. R. Near-infrared unsymmetrical squaraine sensitizers for highly efficient dye sensitized solar cells: The effect of π -bridges and anchoring groups on solar cell performance. *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 2480–2487.
- (108) Singh, A.; Kumar Singh, A.; Dixit, R.; Vanka, K.; Krishnamoorthy, K.; Nithyanandhan, J. Visible-light-active unsymmetrical squaraine dyes with 1 V of open-circuit voltage for dye-sensitized solar cells. *ChemPhotoChem* **2023**,
- (109) Amacher, A.; Yi, C.; Yang, J.; Bircher, M. P.; Fu, Y.; Cascella, M.; Grätzel, M.; Decurtins, S.; Liu, S.-X. A quinoxaline-fused tetrathiafulvalene-based sensitizer for efficient dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6540–6542.
- (110) Tan, C. J.; Yang, C. S.; Sheng, Y. C.; Amini, H. W.; Tsai, H. H. G. Spacer effects of donor-pi spacer-acceptor sensitizers. on photophysical properties in dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 21272–21284.
- (111) Namuangruk, S.; Fukuda, R.; Ehara, M.; Meeprasert, J.; Khanasa, T.; Morada, S.; Kaewin, T.; Jungsuttiwong, S.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V. D-D-pi-A-type organic dyes for dye-sensitized solar cells with a potential for direct electron injection and a high extinction coefficient: synthesis, characterization, and theoretical Investigation. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 25653–25663.
- (112) Liu, S.; Bao, X. C.; Li, W.; Wu, K. L.; Xie, G. H.; Yang, R. Q.; Yang, C. L. Benzo 1,2-b:4,5-b' dithiophene and thieno 3,4-c pyrrole-4,6-dione based donor-pi-acceptor conjugated polymers for high performance solar cells by rational structure modulation. *Macromolecules* **2015**, *48*, 2948–2957.

- (113) Kumaresan, P.; Vegiraju, S.; Ezhumalai, Y.; Yau, S. L.; Kim, C.; Lee, W. H.; Chen, M. C. Fused-thiophene based materials for organic photovoltaics and dye-sensitized solar cells. 2014.
- (114) Hu, Y.; Abate, A.; Cao, Y. M.; Ivaturi, A.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M.; Robertson, N. High absorption coefficient cyclopenta-dithiophene donor-free dyes for liquid and solid-state dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 15027–15034.
- (115) Eom, Y. K.; Kang, S. H.; Choi, I. T.; Yoo, Y. J.; Kim, J. H.; Kim, H. K. Significant light absorption enhancement by a single heterocyclic unit change in the pi-bridge moiety from thieno 3,2-b benzothiophene to thieno 3,2-b indole for high performance dye-sensitized and tandem solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 2297–2308.
- (116) Haid, S.; Marszalek, M.; Mishra, A.; Wielopolski, M.; Teuscher, J.; Moser, J. E.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Bäuerle, P. Significant improvement of dye-sensitized solar cell performance by small structural modification in π -conjugated donor-acceptor dyes. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 1291–1302.
- (117) Ying, W.; Guo, F.; Li, J.; Zhang, Q.; Wu, W.; Tian, H.; Hua, J. Series of new D-A- π -A organic broadly absorbing sensitizers containing isoindigo unit for highly efficient dye-sensitized solar cells. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2012**, *4*, 4215–4224.
- (118) Zhang, H.; Chen, Z. E.; Hu, J. F.; Hong, Y. P. Novel metal-free organic dyes containing linear planar 11,12-dihydroindolo 2,3-alpha carbazole donor for dye-sensitized solar cells: Effects of pi spacer and Chock for alkyl chain. *Dyes and Pigments* **2019**, *164*, 213–221.
- (119) Mao, J.; He, N.; Ning, Z.; Zhang, Q.; Guo, F.; Chen, L.; Wu, W.; Hua, J.; Tian, H. Stable dyes containing double acceptors without COOH as anchors for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie - International Edition* **2012**, *51*, 9873–9876.
- (120) Hilal, H. M.; Nehme, M. A. E.; Ghaddar, T. H. Large enhancement of

- dye sensitized solar cell efficiency by co-sensitizing pyridyl- and carboxylic acid-based dyes. *Acs Applied Energy Materials* **2018**, *1*, 2776–2783.
- (121) Lopez-Duarte, I.; Wang, M. K.; Humphry-Baker, R.; Ince, M.; Martinez-Diaz, M. V.; Nazeeruddin, M. K.; Torres, T.; Gratzel, M. Molecular engineering of zinc phthalocyanines with phosphinic acid anchoring groups. *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, *51*, 1895–1898.
- (122) Si, L. P.; He, H. S.; Zhu, K. 8-Hydroxylquinoline-conjugated porphyrins as broadband light absorbers for dye-sensitized solar cells. *New Journal of Chemistry* **2014**, *38*, 1565–1572.
- (123) Ibrayev, N. K.; Seliverstova, E. V.; Ishchenko, A. A.; Kudinova, M. A. The effect of sulfonate groups on spectral-luminescent and photovoltaic properties of squarylium dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2017**, *346*, 570–575.
- (124) Klein, Y. M.; Marinakis, N.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E. A phosphonic acid anchoring analogue of the sensitizer P1 for p-type dye-sensitized solar cells. *Crystals* **2018**, *8*, 18.
- (125) Zhang, L.; Cole, J. M.; Dai, C. C. Variation in optoelectronic properties of azo dye-sensitized TiO₂ semiconductor interfaces with different adsorption anchors: carboxylate, sulfonate, hydroxyl and pyridyl groups. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 7535–7546.

Capítulo 2

Métodos experimentales y teóricos

2.1. Síntesis química

Las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera de argón, empleando reactivos comerciales o sintetizados previamente en el laboratorio. Los disolventes, siempre que fue necesario, se secaron por la metodología estándar¹. La purificación de algunos de los productos se llevó a cabo por cromatografía en columna de sílica gel, empleando una bomba de media presión modelo Buchi C-605 con controlador C-615 y columnas Buchi de entre 26 y 49 mm de diámetro.

2.2. Caracterización molecular del colorante

2.2.1. Técnicas de caracterización en Química Orgánica

Las moléculas sintetizadas en esta tesis doctoral se caracterizaron empleando las técnicas de determinación estructural habituales en química orgánica.

- Se ha confirmado su estructura mediante resonancia magnética nuclear (RMN), unidimensional y bidimensional de protón y carbono. Los espectros fueron registrados en un Bruker AV-300, a 300 MHz para ¹H-RMN y a 75 MHz para ¹³C-RMN, o en un Bruker ARX-300, a 300 MHz para ¹H-RMN y a 75 MHz para ¹³C-RMN; o en un Bruker AV-400 a 400 MHz para ¹H-RMN y a 100 MHz para ¹³C-RMN. Los valores de desplazamiento δ se

dan en ppm (en relación al Me₄Si) y las constantes de acoplamiento *J* en Hz. La multiplicidad se ha descrito como s (singlete), sa (singlete ancho), d (doblete), t (triplete), c (cuadruplete), q (quintuplete) y m (multiplete). Se han realizado experimentos de ¹H-¹H COSY y ¹H-¹³C-HSQC para la correcta asignación de los picos.

- También se empleó la espectrometría de masas para la determinación estructural. Los espectros MALDI+ se registraron en un Bruker MicroFlex que utiliza un láser de nitrógeno (3.68 eV) empleando ditranol (1,8,9-antracenotriol) o DCTB (*trans*-2-[3-(4-*terc*-butilfenil)2-metil-2-propiliden]malononitrilo) como matriz y operando el analizador en modo reflector. Los espectros de HRMS-ESI⁺ se registraron en un Bruker MicroTOF-Q, usando formiato de sodio como referencia externa.
- Los espectros de espectroscopía de IR se han obtenido en un espectrofotómetro Perkin Elmer 1600FT en pastilla de KBr o sobre NaCl. Para el registro de los espectros de ATR se empleó un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR. Las vibraciones se expresan en número de onda. El FTIR es una técnica que proporciona información sobre la frecuencia de vibración de los enlaces presentes en una molécula. En el caso específico del estudio de la unión entre un colorante y el óxido de titanio, resulta especialmente útil el ATR como tecnología de muestreo.

A comienzos de la década de los 80 Deacon establece una serie de reglas empíricas, por las que es posible determinar el tipo de unión establecido entre el colorante adsorbido y la superficie semiconductora, mediante el análisis de los modos de vibración de tensión de los enlaces -C=O y -COO⁻. En particular, estudia la separación entre las frecuencias asimétricas y simétricas del enlace -COO⁻ ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{si}}(\text{COO}^-)$) (Tabla 2.1).

Unión colorante-TiO₂	$\Delta\nu$ (cm⁻¹)
Bidentada tipo quelato	<105
Indeterminada	100-150
Bidentada tipo puente	150-200
Monodentada	≥ 200

Tabla 2.1: Reglas empíricas de Deacon.

Estas reglas, si bien no siempre se cumplen, en la mayoría de casos ayudan a determinar el tipo de unión colorante-TiO₂, sobretodo en el análisis de grupos de anclaje no estudiados que contengan grupos -C=O y -COO⁻. De acuerdo con ellas, si $\Delta\nu < 105 \text{ cm}^{-1}$, la unión mayoritaria es bidentada de tipo quelato. Si $\Delta\nu$ se encuentra entre 100 y 150 cm^{-1} , es difícil determinar un tipo de unión predominante. Si el valor de $\Delta\nu$ se encuentra en el rango de 150 a 200 cm^{-1} , el tipo de unión predominante es bidentada, generalmente de tipo puente. Por último, si $\Delta\nu \geq 200 \text{ cm}^{-1}$, la unión preferentemente es monodentada.

- Los puntos de fusión de los compuestos se han medido en un Gallenkamp en capilares abiertos.

2.2.2. Propiedades ópticas: espectroscopía de absorción óptica UV-Vis

La espectroscopía de absorción óptica UV-Vis se basa en la absorción por parte de una muestra de la radiación UV-Vis (entre los 200-750 nm). Al recibir radiación de una frecuencia determinada los electrones externos de un sistema se excitan y promocionan a un estado electrónico excitado. Estas transiciones provocan un cambio de la distribución electrónica de la molécula en cuestión, lo que da lugar a bandas de absorción, que aparecen a distinta longitud de onda según los orbitales implicados en el proceso.

De todas las transiciones posibles (Figura 2.1), son la n → π* y la π → π* las que constituyen la base de la espectroscopía de absorción de compuestos orgánicos², y necesitan un grupo insaturado que contenga electrones π. Es por ello, que en los colorantes orgánicos empleados en DSSC, la espectroscopía de absorción UV-vis nos proporciona información importante, ya que contienen grupos cromóforos y auxócromos con un gran número de electrones π. Mediante esta técnica se puede llegar a conocer el *gap* de energía, el coeficiente de extinción (ϵ) del colorante, se pueden estudiar los fenómenos de agregación y determinar la cantidad de colorante adsorbida en el ánodo del dispositivo.

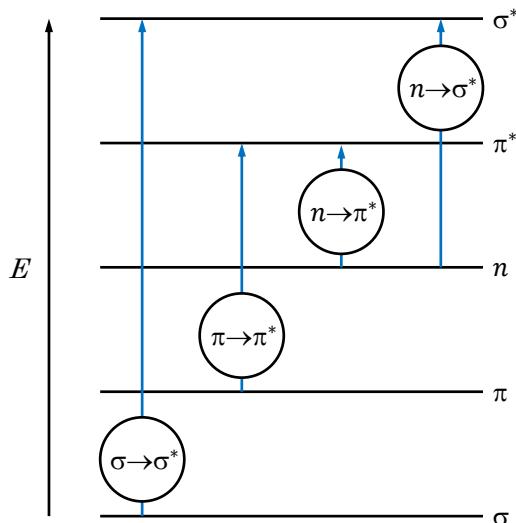


Figura 2.1: Orbitales moleculares y transiciones electrónicas.

- Gap energético³ o energía de transición, E_{0-0}

En el caso de las moléculas de colorante, se considera típicamente que el gap de energía se corresponde a la transición cero-cero entre el estado fundamental y el excitado en el nivel vibracional más bajo (E_{0-0}), algo difícil de determinar experimentalmente. Este valor se puede conocer de forma aproximada determinando la longitud de onda en el punto de corte entre los espectros de absorción y emisión normalizados cuyo valor permite conocer la energía del proceso⁴ (Figura 2.2).

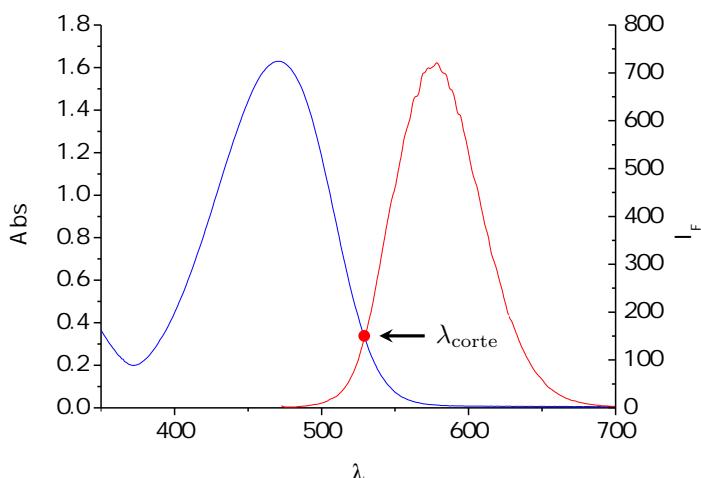


Figura 2.2: Cálculo de λ_{corte} por la intersección de los espectros de absorción y emisión

Otra alternativa aproximada para calcular el valor de la energía de la transición consiste en determinar el punto de corte con el eje de abscisas del espectro de absorción a bajas energías, también llamado *onset*⁵ (Figura 2.3). Esta aproximación sirve, por ejemplo, para el cálculo de la E_{0-0} en moléculas que no presenten fluorescencia. A partir del valor de λ , mediante la ecuación de Planck, se puede conocer el valor de la energía, E_{0-0} .

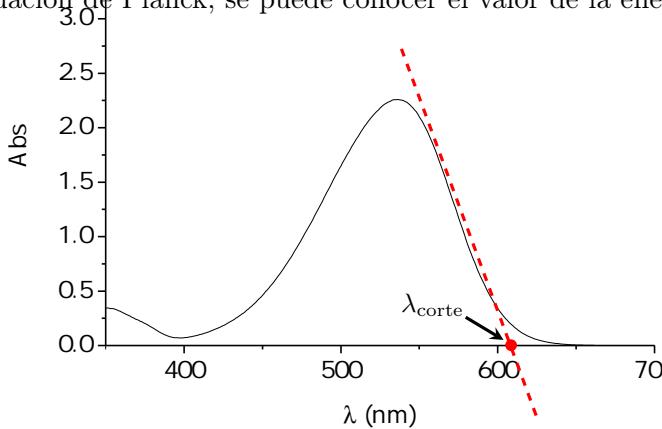


Figura 2.3: Cálculo de la λ_{corte} a través del onset del espectro de absorción

$$\begin{aligned}
 E_{0-0}(\text{eV}) &= hv \\
 &= \frac{hc}{\lambda} \\
 &= \frac{4.136 \cdot 10^{-15}(\text{eV} \cdot \text{s}) \cdot 3 \cdot 10^{17}(\text{nm} \cdot \text{s}^{-1})}{\lambda_{corte}(\text{nm})} \\
 &= \frac{1239.84(\text{eV})}{\lambda_{corte}(\text{nm})}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

■ Cálculo del coeficiente de extinción

La absorbancia o densidad óptica de una muestra como función de su longitud de onda está definida por el logaritmo en base 10 de la intensidad incidente y la intensidad transmitida al incidir la luz a través de una muestra, que es lo que se denomina transmitancia de la muestra (Ecuación 2.2):

$$A(\lambda) = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I_t(\lambda)} = -\log_{10} T(\lambda) \tag{2.2}$$

La ley de Lambert-Beer establece que la absorbancia (A) es proporcional al camino óptico (l) y a la concentración (c) de las especies que absorben según la Ecuación 2.3:

$$A(\lambda) = \varepsilon * l * c \quad (2.3)$$

Donde l es el paso óptico de la cubeta empleada, usualmente 1 cm y c la concentración molar del colorante a estudiar. Para la determinación del coeficiente de extinción (ε) del colorante, la concentración debe ser lo suficientemente baja para evitar los fenómenos de dispersión de luz y la agregación del colorante en disolución.

- Fenómenos de agregación

La agregación es un fenómeno molecular que es importante conocer porque las propiedades optoelectrónicas de los fotoánodos varían debido a este fenómeno y, consecuentemente, el rendimiento de las celdas solares o eficiencia. La sensibilización del TiO₂ mediante inmersión en la disolución de colorante resulta en una inmovilización de las moléculas sobre la superficie del semiconductor mediante el grupo de anclaje que posean. Lo más normal es que estas moléculas se encuentren formando una monocapa auto-ensamblada (SAM del inglés *self-assembled monolayer*) que puede consistir en monómeros o agregados. La formación de estos agregados sobre la superficie del TiO₂ juega un papel crucial a la hora de determinar la eficiencia del dispositivo final, y controlar este fenómeno influye tanto en la inyección de electrones como la regulación de los fenómenos de recombinación⁶.

Los colorantes orgánicos D- π -A, con configuraciones π planares y extendidas, tienen una tendencia inherente a formar agregados⁷, ya que se dan interacciones no covalentes (π - π stacking, puentes de hidrógeno...) entre las moléculas. La explicación de este fenómeno se basa en que la energía de excitación de un dímero depende de la disposición de los momentos dipolares moleculares del colorante⁸. Dentro de los agregados, podemos distinguir entre los de tipo *H* (cabeza-cabeza o apilamiento paralelo), que

son organizaciones moleculares unidimensionales en las que los momentos de transición se alinean de forma perpendicular a la línea que une sus centros²; o tipo *J* (cabeza-cola), que son organizaciones unidimensionales en las que se alinean los momentos de transición de cada molécula de manera que forman un ángulo θ con la línea que une sus centros². Esta agregación puede analizarse vía UV-Vis debido al impacto de estos dímeros sobre el desplazamiento del máximo de absorción, que puede explicarse mediante la teoría del excitón molecular.

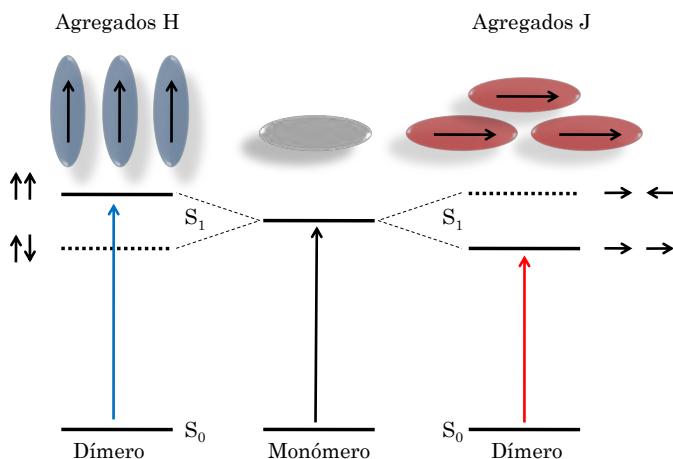


Figura 2.4: Esquema simplificado de la teoría del excitón molecular para explicar los diferentes comportamientos de absorción de los agragados *H* y *J*.

En los agregados de tipo *H* se produce una variación pequeña del momento dipolar del dímero con respecto al monómero, lo que resulta en un desplazamiento hipsocrómico o hacia el azul del espectro de absorción UV-vis del *film* de TiO₂ si se compara con el espectro de absorción del colorante en disolución. Por el contrario, en los agregados de tipo *J*, la variación que se produce en el momento dipolar del dímero respecto al monómero es grande, lo que se traduce en un desplazamiento batocrómico o hacia el rojo de la banda de absorción del *film* con respecto a la de disolución (Figura 2.4).

Del espectro obtenido del colorante en disolución y su comparación con el espectro del colorante adsorbido sobre TiO₂ se extrae información acerca del comportamiento del mismo y de su unión con el semiconductor, ya que

observaremos un desplazamiento del máximo de absorción como consecuencia del cambio en la disposición del colorante y obtendremos información acerca del tipo de agregación que se haya podido producir.

Conocer el tipo de agregación que tiene lugar entre las moléculas no es intrascendente, pues la variación en las bandas de absorción nos da una idea de la energía que va asociada a estos agregados. En consecuencia, para su aplicación en DSSCs, la agregación tipo *H* es generalmente indeseable, ya que el desplazamiento hipsocrómico hace que el colorante no absorba en zonas como el visible lejano o infrarrojo cercano, zonas de interés al ser una parte del espectro solar muy desaprovechada. Comparados con los agregados *H*, la agregación *J* se considera beneficiosa, ya que incrementa la captación efectiva de fotones en el infrarrojo cercano, contribuyendo positivamente a la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos⁶. La formación de agregados en el proceso de sensibilización del electrodo de TiO₂ depende de múltiples factores como son la solubilidad del colorante, la temperatura y el pH.

Para el estudio de este fenómeno se realizan los siguientes pasos: (a) Se preparan sustratos de TiO₂ transparentes, es decir, con partículas de dióxido de titanio de 20 nm. Estos electrodos tienen un grosor de entre 3 y 4 μm . (b) Se introducen los sustratos en la correspondiente disolución del colorante en concentración 0.1 mM durante el tiempo elegido (c) Se mide la absorción UV-Vis de estos *films* de TiO₂ sensibilizados a los distintos tiempos de inmersión (d) Se observa el cambio de posición del máximo de absorción del colorante anclado al TiO₂ con respecto al máximo de absorción del colorante en disolución.

El análisis de los cambios tanto en posición como en anchura del pico nos ayudará a estudiar los fenómenos de agregación (Figura 2.5). Dado que las interacciones entre cromóforos cercanos dan lugar a transiciones electrónicas a estados con diferentes fuerzas de oscilador, en el caso de la agregación se observa un ensanchamiento de la banda de absorción.

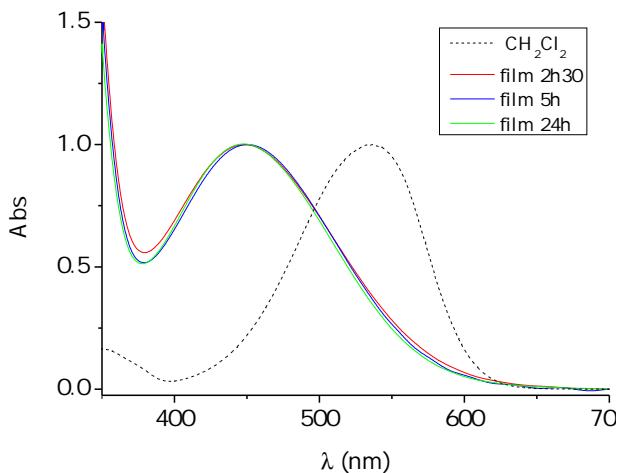


Figura 2.5: Estudio de la agregación mediante UV-Vis sobre film de TiO_2 .

Estos estudios nos ayudan a determinar el tiempo óptimo de inmersión del electrodo en la disolución de colorante a la hora de construir los dispositivos, aquel en el cual se ha adsorbido la máxima cantidad de colorante y todavía no han tenido lugar fenómenos de agregación.

- Cantidad de colorante adsorbida o *amount of dye*

La cantidad de colorante (*amount of dye*) que es capaz de adsorberse sobre el TiO_2 se puede conocer también mediante estudios de absorción UV-vis. Suele realizarse mediante la desorción del colorante, sumergiendo el electrodo en disoluciones básicas, por ejemplo, $\text{NaOH } 10^{-3} \text{ M}$ $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 20:80. Previamente es necesario realizar la recta de calibrado del colorante en la mezcla de desorción que vaya a utilizarse. Otra alternativa es la medida de absorción de la disolución de colorante antes y después de la adsorción sobre el semiconductor⁹.

En cuanto a la instrumentación empleada, las medidas de absorción se llevaron a cabo en los espectrofotómetros UV-Vis UNICAM UV4, UV-Vis-NIR Cary 5000 Agilent y UV-Vis-NIR Cary 6000 Agilent. Para el cálculo de ϵ y los experimentos de desorción se emplearon disoluciones en el rango de $1.6 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, mientras que para los experimentos en *film* se utilizó una concentración 0.1 mM.

2.2.3. Propiedades electroquímicas

Los métodos electroquímicos se emplean en DSSCs habitualmente y ofrecen información importante acerca de la cinética de transferencia electrónica, la reversibilidad de los procesos electroquímicos que tienen lugar y los niveles de energía implicados en el proceso de transferencia electrónica¹⁰.

Una de las técnicas más empleadas en el estudio de este tipo de celdas es la voltametría cíclica¹¹ (CV del inglés *Cyclic Voltammetry*). En ella, se mide la corriente mientras se realiza un barrido directo e inverso entre unos valores de potencial determinados. Es uno de los métodos más estandarizados para conocer el potencial redox del colorante, a partir del cual podemos estimar también el potencial redox del estado excitado implicado en el proceso de transferencia que tiene lugar en la celda. En concreto, el valor del potencial de oxidación del colorante (E_{ox}) se obtiene como la semisuma de los valores de potencial de oxidación y reducción obtenidos del voltamograma en el proceso de medida mediante la técnica de voltametría cíclica (Figura 2.6).

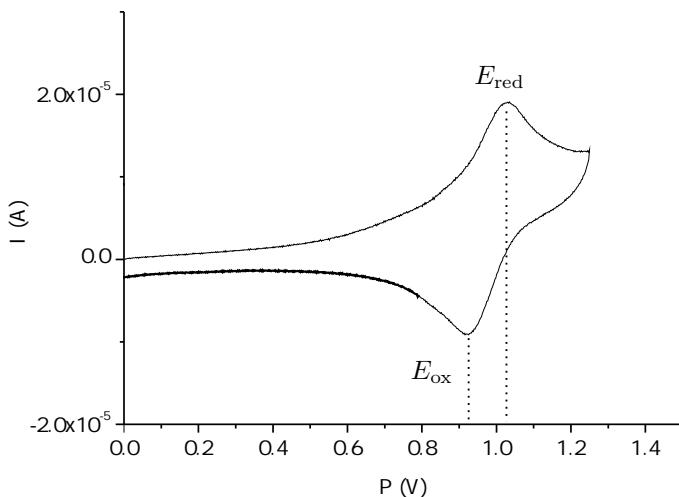


Figura 2.6: Voltamograma obtenido mediante voltametría cíclica.

Uno de los aspectos en los que esta técnica es de gran ayuda frente a otras empleadas es que podemos obtener información acerca de la reversibilidad de los procesos. En concreto, se considera que el proceso de transferencia electrónica es

reversible cuando: (a) La diferencia entre los potenciales de oxidación y reducción ($\Delta E_p = E_a - E_c$) es de aproximadamente 60 mV a 25 °C, (b) La relación entre las intensidades anódica y catódica es 1 ($I_p = I_p, a/I_p, c = 1$), (c) La corriente I_p es proporcional a la velocidad de barrido y (d) Los valores de potencial anódico (E_p, a) y catódico (E_p, c) son independientes de la velocidad de barrido.

Otra de las técnicas que se emplean habitualmente en el campo de las DSSC es la voltametría de pulso diferencial o DPV (del inglés *Differential Pulse Voltammetry*). Es un derivado de la voltametría de barrido lineal, con una serie de pulsos de voltaje regular superpuestos al barrido lineal. Nos ofrece mejor resolución y una muy alta sensibilidad, siendo necesaria menor cantidad de muestra de analito (en torno a 10^{-7} - 10^{-8} M). Sin embargo, no nos ofrece información acerca de la reversibilidad del proceso.

Esta técnica también nos permite obtener el valor del potencial de oxidación del colorante con respecto al electrodo de referencia utilizado (Figura 2.7).

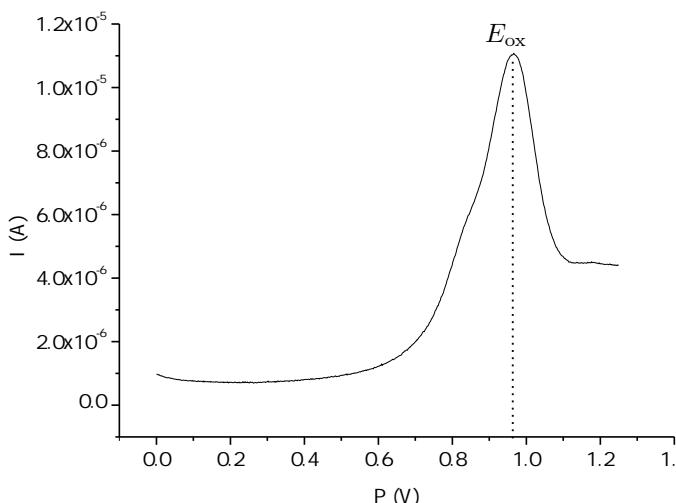


Figura 2.7: Voltamograma obtenido mediante voltametría de pulso diferencial.

Para la determinación de las propiedades electroquímicas, tanto los espectros de voltametría cíclica como los de pulso diferencial se registraron en un potenciómetro μ -Autolab Tipo III. Se emplearon un electrodo de grafito a modo de electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un electrodo de platino como contraelectrodo, conformando así el sistema de medida.

Los disolventes empleados CH_2Cl_2 o THF se desgasificaron con argón para eliminar el oxígeno presente previamente a la realización de la medida. Se trabajó en condiciones de difusión empleando hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF_6) en concentración 0.1 M como sal de fondo.

Se utilizó el par ferroceno/ferrocincio como referencia externa, debido a su potencial independiente del disolvente y su alta electroactividad.

El valor del potencial de oxidación del colorante se obtiene frente al electrodo de Ag/AgCl y se referencian frente al electrodo normal de hidrógeno (NHE del inglés *Normal Hydrogen Electrode*) sumando el valor de 0.199 V.

Así, con el valor de E_{ox} obtenido, ya sea por CV o DPV, y el valor de E_{0-0} , que se obtiene mediante cualquiera de los métodos explicados en el apartado 2.2.2, se puede estimar el nivel energético de los estados fundamental (S) y excitado de la molécula (S^*). El valor del potencial en estado excitado, E_{ox}^* , se calcula restando al E_{ox} el valor de E_{0-0} (Ecuación 2.4).

$$E_{\text{ox}}^* = E_{\text{ox}} - E_{0-0} \quad (2.4)$$

Estos valores energéticos pueden representarse junto al potencial asociado a la banda de conducción del semiconductor empleado, en este caso TiO_2 y al potencial asociado al par redox que actúa como electrolito, obteniendo un diagrama como el que se presenta en la Figura 2.8. La diferencia entre el valor del potencial de oxidación del colorante en estado excitado (E_{ox}^*) y el potencial asociado a la banda de conducción del semiconductor, determina la capacidad o fuerza de inyección ΔE_{inj} (conocida como *driving force* en inglés) del colorante, en este caso sobre el TiO_2 . El valor de E_{ox}^* debe estar por encima del nivel energético de la banda de conducción del semiconductor para favorecer la inyección de los electrones, en concreto, se considera que la diferencia entre ambos niveles energéticos para una inyección efectiva debe ser $>0.2 \text{ V}$ ¹², lo que indica que E_{ox}^* debe ser -0.7 V vs. NHE o más negativo. Por otro lado, para una regeneración eficiente del colorante una vez que ha sido oxidado, el potencial de oxidación

del mismo (E_{ox}) debe estar por debajo del potencial asociado al electrolito. La diferencia entre estos valores, ΔE_{reg} , debe ser >0.3 V¹³ para el par I_3^-/I^- empleado habitualmente. Este par redox tiene un potencial de 0.4 V, con lo que, en este caso, el potencial de oxidación del colorante debe ser >0.7 V vs. NHE.

E (V) vs. NHE

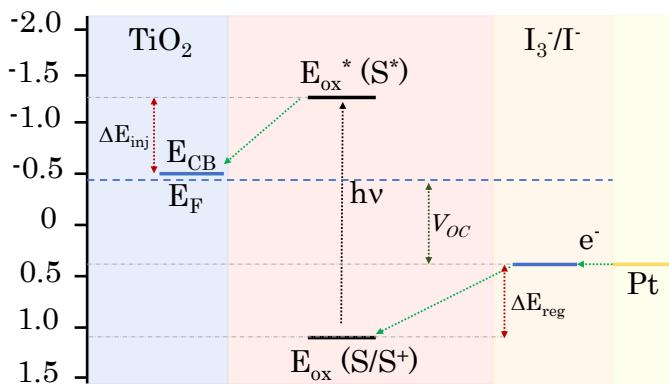


Figura 2.8: Diagrama de los parámetros termodinámicos críticos para el correcto funcionamiento de una DSSC.

2.3. Construcción del dispositivo

En la presente tesis se han construido dispositivos solares basados en celdas líquidas, denominadas de esa manera ya que poseen electrolito líquido. Se ha seguido la metodología descrita por Grätzel y colaboradores, y todo el proceso se ha podido llevar a cabo en el laboratorio del grupo de Materiales Moleculares Electro- y Foto-activos, ya que se cuenta con toda la infraestructura necesaria.

En la Figura 2.9 se puede ver la arquitectura de una celda líquida sensibilizada por colorante. A continuación se describen las partes principales de este dispositivo.

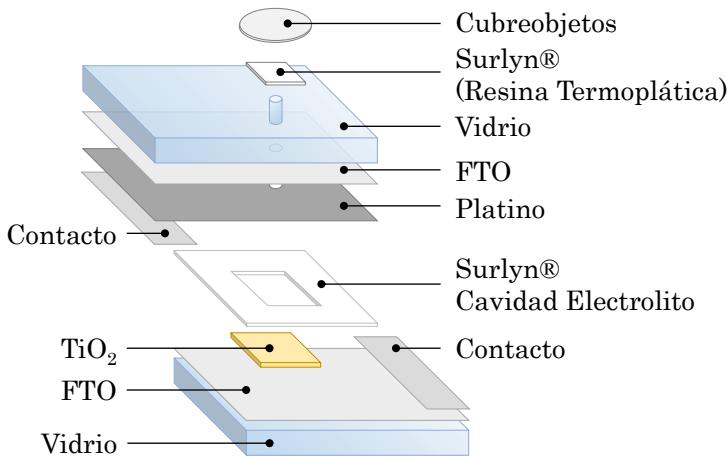


Figura 2.9: Estructura de una DSSC líquida.

2.3.1. Electrodo de TiO_2

La pasta de TiO_2 se deposita sobre un sustrato conductor, en concreto vidrios de FTO Greatcell® de $7 \Omega \text{sq}^{-1}$. Previo al proceso de deposición, los sustratos se someten a varias etapas de limpieza en un baño de ultrasonidos. Los vidrios se lavan con disolución de detergente Hellmanex III (15 minutos), seguidamente con agua Milli-Q (15 minutos) y por último con etanol (15 minutos). Una vez limpios, pueden guardarse sumergidos en etanol si no van a utilizarse inmediatamente.

Si se va a seguir el proceso, se secan los vidrios con aire a presión y se someten a un tratamiento térmico, que consiste en calcinar a 500°C con la seguridad de que la cara conductora de los vidrios permanece siempre hacia arriba (se comprueba con un multímetro). Para ello se calienta gradualmente hasta 500°C ($4^\circ\text{C}/\text{min}$), se mantiene durante 30 minutos y se enfrián hasta 120°C ($6^\circ\text{C}/\text{min}$), que será la temperatura a la cual se recogerán para seguir con el resto de etapas de preparación.

Seguidamente se realiza un tratamiento con ozono durante 25 minutos en un sistema de limpieza UV-ozone cleaner Ossila L2002A3-UK. Inmediatamente los sustratos se sumergen en una disolución de TiCl_4 de concentración 40 mM

durante 30 min a 90 °C. Pasado ese tiempo, se lavan con agua Milli-Q y etanol y se secan con aire comprimido. Este proceso elimina las posibles impurezas de los sustratos, en especial las trazas de hierro, y genera una capa bloqueante conocida como “*blocking layer*”, la cual disminuye considerablemente los procesos de recombinación¹⁴. Así, los sustratos quedan listos para depositar el semiconductor.

A continuación, puede depositarse la pasta de titanio comercial deseada mediante la técnica de “*screen printing*”, que emplea mallas de serigrafía con un área determinada, en este caso 0.25 cm⁻² (Figura 2.10). De entre las pastas de TiO₂ existentes en el mercado, se utilizan en este trabajo Greatcell Solar® 18NR-AO para los electrodos que se empleen en el montaje de las DSSC y medidas de cantidad de colorante adsorbido; y la pasta Greatcell Solar® 18NR-T para los electrodos transparentes, que se emplean para realizar medidas de absorción UV en lámina para el estudio de los fenómenos de agregación.

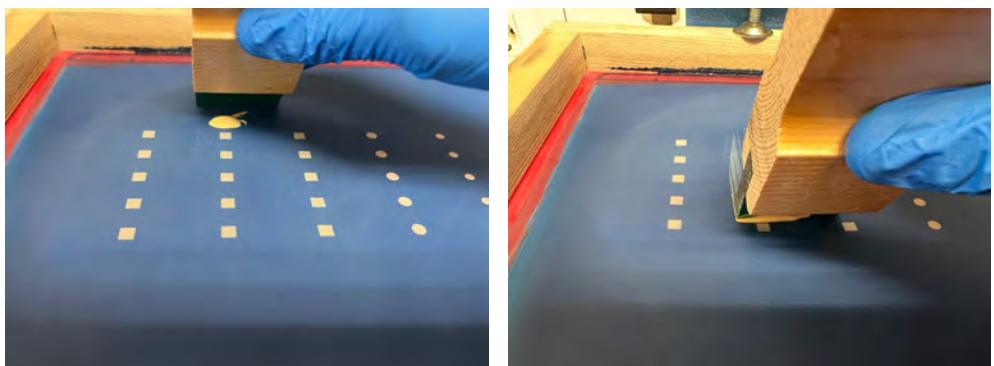


Figura 2.10: Proceso de “*screen-printing*”.

Según el grosor deseado, se utilizan distintas mallas de serigrafía: de 61 puntos para electrodos de entre 3-4 µm y de 43 puntos para electrodos de entre 6 y 7 µm. El grosor final dependerá también del número de capas de semiconductor. Un mayor número de capas depositadas supone un aumento del grosor del electrodo obtenido, si bien no son los únicos factores a tener en cuenta, ya que condiciones como la viscosidad de la pasta, y la fuerza y la velocidad empleadas al realizar la impresión influyen en el resultado final.

Tras la deposición de la pasta, se somete el electrodo a un proceso de sinterizado a 500 °C mediante la rampa de temperaturas indicada. Se realiza un calentamiento gradual hasta 325 °C (10 °C/min), que se mantiene durante 5 minutos. A continuación, se asciende la temperatura hasta 375 °C (5 °C/min) y se mantiene otros 5 minutos para aumentarla a 450 °C (8 °C/min) durante 5 min más. Para finalizar, se aumenta la temperatura hasta los 500 °C (5 °C/min) y se mantiene a esta temperatura durante 15 minutos. El proceso dura alrededor de unas 5 horas.

Una vez fríos, se vuelve a realizar una inmersión de los sustratos en una disolución de $TiCl_4$ de concentración 40 mM durante 30 min a 90 °C y pasado ese tiempo se lavan con agua Milli-Q, etanol y se secan con aire comprimido. Previamente a su utilización, se calentarán de nuevo a 500 °C durante 30 min para eliminar cualquier impureza. En la Figura 2.11 se observa el aspecto final de los electrodos de TiO_2 preparados.



Figura 2.11: Ánodo: electrodos de TiO_2 .

2.3.2. Sensibilización del TiO_2

Los electrodos de TiO_2 se sensibilizan mediante la técnica de *dip coating*, introduciendo los mismos en las disoluciones de colorante en condiciones de oscuridad y durante el tiempo optimizado para cada uno de ellos mediante los estudios en *film* descrito en el apartado 2.2.2 realizados para evitar la agregación (Figura 2.12). Los disolventes empleados fueron CH_2Cl_2 o THF. La concentración de la disolución fue de 0.1 mM de colorante y los tiempos de inmersión oscilan entre las 5 y las 24 horas.

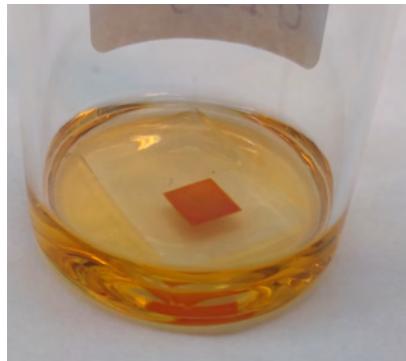


Figura 2.12: Inmersión del electrodo de TiO₂ en la disolución de colorante.

Una vez el electrodo se ha sensibilizado, se lava con diclorometano y se seca con aire comprimido para proceder al montaje del dispositivo.

2.3.3. Contraelectrodo

Los contraelectrodos se preparan sobre sustratos de FTO de $15 \Omega \text{sq}^{-1}$. En primer lugar, se realiza un agujerito de 1 mm de diámetro para que se pueda introducir el electrolito cuando tenga lugar el montaje de la celda. Seguidamente, al igual que en la preparación de los ánodos, los vidrios deben someterse a unas etapas de limpieza previas a la deposición del platino. Se lavan con disolución de detergente Hellmanex III (15 minutos), seguidamente con agua Milli-Q (15 minutos) y para finalizar se lavan con etanol (15 minutos). Se secan los vidrios con aire a presión y se someten a un tratamiento térmico, calcinándolos a 500 °C durante 30 min empleando la rampa de calentamiento descrita en la sección 2.3.1 y con la seguridad de que la cara conductora de los vidrios permanece siempre hacia arriba (se comprueba con un multímetro). Una vez que los sustratos se encuentran a temperatura ambiente, se deposita por la cara conductora del FTO la pasta PT1 (Greatcell) mediante la técnica de “screen printing” empleando una malla de 100 puntos. Una vez depositado el platino, se calcinan a 420 °C durante 25 min. Previamente a su utilización, se calentarán una vez más a 420 °C para activar los sustratos. La Figura 2.13 muestra el aspecto de los contraelectrodos preparados.



Figura 2.13: Contraelectrodos de platino.

2.3.4. Electrolito

El electrolito que se ha utilizado, de manera general, es un electrolito líquido basado en el par redox I_3^-/I^- . El electrolito clásico consiste en una disolución 0.5 M de yoduro de 1-butil-3-metilimidazolio (BMII), 0.1 M de yoduro de litio, 0.05 M de yodo y 0.5 M de 4-*terc*-butilpiridina en acetonitrilo anhidro.

En algunos casos, se ha procedido a variar la cantidad de 4-*terc*-butilpiridina, con objeto de que los colorantes tengan un estado de oxidación excitado lo suficientemente alto para favorecer la inyección electrónica. Se han llevado a cabo ensayos sin este aditivo o en concentración 0.1 M o 0.3 M¹⁵.

2.3.5. Ensamblaje de la celda

Para la preparación de la celda solar final, ánodo y cátodo se unen mediante un polímero termoplástico comercial llamado Surlyn® en una disposición tipo “sándwich”. Para que el polímero realice su función adherente basta con calentar durante unos 30 segundos a 120 °C. Una vez unidos los dos vidrios, se introduce el electrolito en el interior de la celda con ayuda de una jeringuilla con un adaptador especial. Se colocan unos 40 µL de solución de electrolito dentro de la jeringa y se introducen en la celda al tiempo que se aplica vacío, que desplaza el aire que hay en el interior de la celda y lo reemplaza por el electrolito cuando el vacío es eliminado.

Después, se tapa el agujero con un pequeño fragmento de Surlyn® y un cubreobjetos, y se aplica calor con un soldador. Esta zona de sellado se cubre con Tipp-ex para provocar la reflexión de la luz durante la medida de la celda. Por último, para facilitar un buen contacto eléctrico entre la celda y el circuito externo, se aplica una pasta de estaño en los extremos de ánodo y cátodo sobre la que se conectarán los electrodos. En la Figura 2.14 pueden verse los dispositivos construidos mediante este procedimiento.



Figura 2.14: Celdas solares sensibilizadas por colorante o DSSCs.

2.4. Caracterización del dispositivo

Los dos tipos de representaciones que se utilizan para caracterizar un dispositivo fotovoltaico son la curva J/V (densidad de corriente frente a voltaje) y el espectro IPCE. De la primera de ellas se obtienen los parámetros fotovoltaicos característicos que se mencionaron en el Capítulo 1 entre los que se encuentra la eficiencia de la celda. De la segunda se obtiene la capacidad que tiene el colorante para sensibilizar el fotoánodo y de absorber en el espectro.

2.4.1. Curva J/V

La densidad de corriente resulta de dividir la intensidad de corriente de la celda entre el área del semiconductor. Esta photocorriente generada por la celda bajo radiación es registrada cuando se aplica un voltaje creciente, dando lugar a las curvas J/V.

Éstas se obtuvieron con un simulador solar ABET[©] modelo 10500 equipado con una lámpara de xenón de 150 W. La intensidad de iluminación se calibró a 100 mW cm^{-2} con una celda de referencia de silicio calibrada con un filtro KG5. Este filtro se utiliza para simular un espectro solar estandarizado (AM 1.5G). El potencial aplicado y la corriente generada por la celda se han medido con un multímetro digital de alta precisión Keithley modelo 2401 (Figura 2.15).

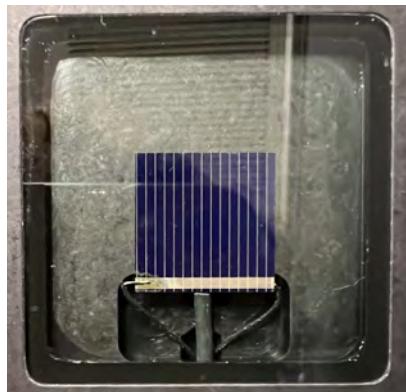
El registro de los datos se llevó a cabo empleando un software desarrollado por el Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI). El procesado de los mismos se realizó mediante el Software OriginPro 8.



(a) Simulador solar.



(b) Multímetro digital de alta precisión.



(c) Celda de referencia de silicio.

Figura 2.15: Instrumentación para la caracterización del dispositivo.

2.4.2. Medidas de IPCE

El espectro de IPCE se define como el número de electrones que fluyen a través del circuito externo entre el número de fotones incidentes para cada longitud de onda y está estrechamente relacionado con la eficiencia de captación de luz. En las medidas de IPCE, se registra la intensidad de corriente generada

por una celda en función de la longitud de onda de la luz con la que está siendo iluminada, teniendo en cuenta la potencia de dicha luz. Para obtener una medida cuantitativa, sería necesario conocer detalladamente la potencia de luz para cada longitud de onda de excitación. En la práctica, se realiza la medición de la respuesta (corriente en función de λ) de una celda de silicio calibrada, cuya curva IPCE es conocida y que se utiliza como referencia para las mediciones de las celdas a evaluar.

El sistema de medida para la evaluación de la IPCE, construido en el grupo de investigación, consta de una lámpara de xenón de 150 W, un monocromador motorizado y un multímetro digital de alta precisión Keithley modelo 2401 (Figura 2.16).

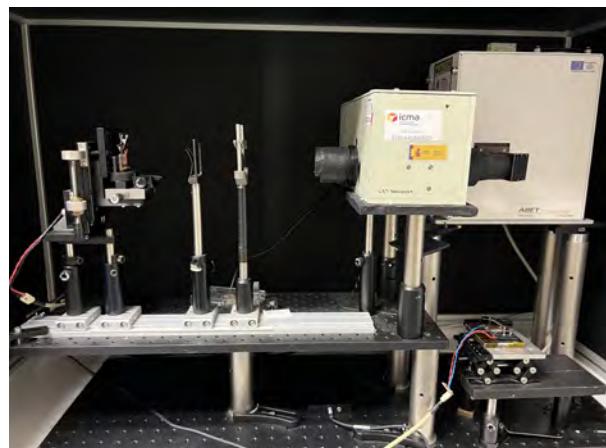


Figura 2.16: Sistema para la medida de IPCE.

2.4.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) es una técnica electroquímica rápida, efectiva y no invasiva ampliamente utilizada para analizar materiales conductores¹⁶ y, en particular, es una de las técnicas de caracterización más utilizadas en DSSCs ya que nos proporciona información acerca de la cinética, el transporte y la recombinación de electrones¹⁷.

En esta técnica, un pequeño potencial de modulación sinusoidal con amplitud de unos 10 mV se aplica a modo de perturbación sobre un sistema con un potencial base. Se registran los cambios que se producen en amplitud y fase de la curva de corriente sinusoidal resultante¹⁸. Repitiendo este proceso en un rango de frecuencias obtenemos un gráfico de impedancia, Z , que se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida. Los resultados obtenidos de la medida de impedancia pueden representarse de las dos formas que se describen a continuación.

En las curvas tipo Nyquist se representa el plano complejo de la impedancia, es decir, su parte imaginaria, multiplicada por -1 ($-Z''$) en función de la parte real (Z')¹⁹. Según la forma que adopte la representación, se puede deducir la información acerca del sistema de estudio. Generalmente, adoptan una forma como la representada en la Figura 2.17a. En ellas, el radio del semicírculo intermedio nos proporciona la resistencia a la recombinación de carga en la interfase $\text{TiO}_2/\text{colorante}/\text{electrolito}$ (R_{rec}).

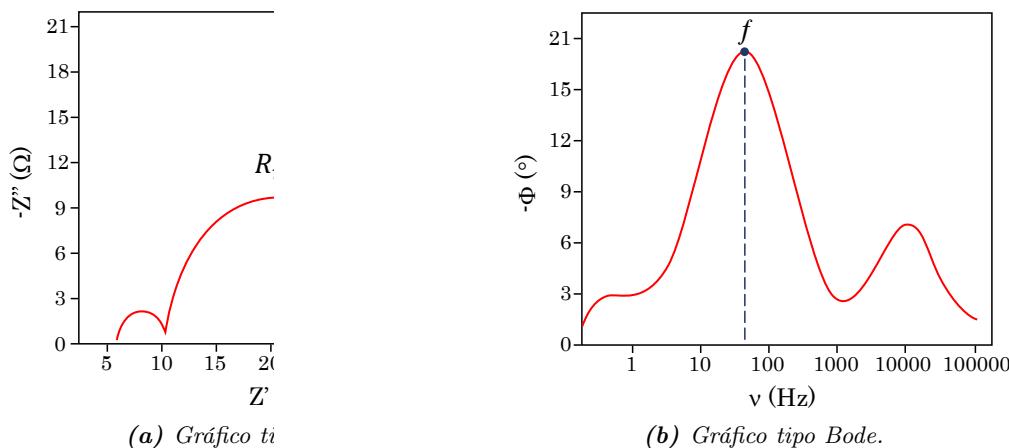


Figura 2.17: Gráficos típicos de espectroscopía de impedancia para DSSCs líquidas.

En las curvas tipo Bode, se representa la diferencia de fase (ϕ) frente a la frecuencia (ν) en escala logarítmica (Figura 2.17b). El pico que se obtiene a altas frecuencias nos informa acerca de los procesos en la interfase contrá-electrodo/electrolito. El segundo pico, a frecuencias mayores, se asocia con la

transferencia de carga en la interfase TiO_2 /colorante/electrolito²⁰. La frecuencia a la que aparece este segundo pico se relaciona con la vida media del electrón en la banda de conducción del TiO_2 , τ , mediante la ecuación $\tau = 1/(2\pi f)$ ²¹.

En este trabajo, los experimentos se llevaron a cabo tanto en condiciones de iluminación como en oscuridad empleando un potenciómetro AutoLab AUT50078 tipo PGSTAT204, con un módulo de Análisis de Respuesta de Frecuencia (FRA: *Frecuency Response Analysis*) incorporado.

2.5. Cálculos teóricos

Uno de los objetivos que tiene la investigación de este tipo de celdas solares es la síntesis de colorantes con buenas propiedades de transferencia de carga. Químicamente hablando, hay una variedad casi infinita de estructuras no habiendo límite en cuanto a diseño molecular se refiere²². Este proceso de búsqueda de nuevos colorantes óptimos generalmente se lleva a cabo mediante “prueba y error”, un proceso que conlleva en ocasiones pérdidas de tiempo y económicas en el laboratorio.

Así, para un diseño racional de estos compuestos, resulta primordial una adecuada predicción de sus propiedades moleculares²³. En este contexto, los cálculos DFT (*Density Functional Theory*) se consideran una herramienta útil ya que nos permiten obtener información importante acerca de la estructura electrónica de la molécula, la distribución de orbitales moleculares y las transiciones electrónicas²⁴.

La teoría del funcional de densidad trabaja con la función de densidad electrónica en lugar de la función de onda completa, lo que reduce el número de variables. Introduce efectos de correlación electrónica, ofreciendo resultados más precisos de energía del estado electrónico fundamental y buenas optimizaciones de geometría²⁵. Además, acorta el tiempo de cálculo considerablemente si se compara con otros métodos que introducen correlación²⁶. Para utilizar DFT se deben definir una serie de parámetros importantes que se describen a continuación.

Funcional de densidad: es la función que nos permite determinar la energía a partir de la función de densidad electrónica. En esta tesis, el funcional elegido es el llamado M06-2X. Pertenece a los denominados funcionales híbridos, es decir, combina funcionales DFT “puros” con funcionales Hartree-Fock²⁷ y proporciona buenos resultados en casos de interacciones débiles, enlaces de hidrógeno o interacciones de tipo π - π ²⁸. En el caso de los sistemas D- π -A, con un buen solapamiento HOMO-LUMO, también proporciona buenas predicciones²⁹ y se ha empleado en el grupo de investigación para la determinación de potenciales de oxidación y energías de excitación de este tipo de moléculas³⁰.

Conjunto de bases o “basis set”: Es el conjunto de funciones monoelectrónicas que representan los orbitales atómicos, y, combinadas, forman los orbitales moleculares. En nuestro caso se han empleado la base 6-31G*, una base de tamaño intermedio, para la optimización de la geometría y el cálculo de energías vibracionales; y la base 6-311+g(2d,p), más amplia, para el cálculo de propiedades como la energía de excitación o de emisión.

Modelo de solvatación: Como la mayor parte de la química de nuestras moléculas tiene lugar en disolución, hay que introducir en los cálculos el efecto del disolvente. De entre los diferentes métodos existentes, se ha utilizado el método SCRF (*Self Consistent reaction Field*), donde el soluto se encuentra en una cavidad dentro de un disolvente continuo con constante dieléctrica ϵ_r ²⁶. La forma de definir a soluto y disolvente difiere según el modelo SCRF empleado. Se ha utilizado el modelo CPCM³¹ (*Conductor-like Polarizable Continuum Model*), que coloca a cada átomo de la molécula una esfera de un disolvente conductor (no dieléctrico) alrededor.

Con los parámetros especificados, los cálculos que se han realizado sobre las moléculas han sido los siguientes:

- Optimización de la geometría y cálculo de la energía electrónica y vibracional de la molécula en el estado fundamental, primer estado excitado y de su forma oxidada.

- Partiendo de la geometría optimizada, se calculan la longitud de onda de absorción (λ_{abs}) y de la fuerza de oscilador asociada (f) que nos da una idea de la probabilidad de la transición y está asociada al coeficiente de extinción ϵ .
- Cálculo de la energía de los orbitales así como su topología.
- Cálculo de la longitud de onda de emisión (λ_{em}) y de la energía de la transición (E_{0-0}).
- Estudio de la localización del electrón desapareado, una vez la molécula se ha oxidado, mediante la obtención de los mapas de densidad de *spin*. Estas representaciones son muy útiles, ya que nos ayudan a ver la probabilidad que existe de que el electrón inyectado en el TiO₂ se recombine con la molécula excitada. Conocer estos procesos y la probabilidad de que ocurran es importante, ya que restan eficiencia al dispositivo fotovoltaico como ya se ha comentado en el Capítulo 1.

Para realizar los cálculos se ha empleado el software *Gaussian 16* sobre el sistema operativo *Ubuntu-LINUX 18.04.6, 20.04 y 22.04*. Para preparar los cálculos y analizar los resultados se utilizó *Gaussview 6.0* y *Avogadro 1.2.0*. Se han empleado ordenadores con sistemas X86 de 64 bits con procesadores intel i-9 o intel Xenon. Cabe destacar que, en todos los casos, los cálculos DFT realizados corroboran los datos experimentales obtenidos, lo que convierte a la química computacional en una herramienta útil a la hora de predecir, estudiar y entender las propiedades de este tipo de moléculas.

2.6. Bibliografía

- (1) Martínez Grau, M.; G. Csákÿ, A. *Técnicas experimentales en Síntesis orgánica*; Editorial Síntesis, 2001.
- (2) Alicante Santiago, R. Modificaciones fotoinducidas de la respuesta no lineal en azopolímeros cristal líquido. Ph.D. thesis, Universidad de Zaragoza, 2011.
- (3) Bredas, J. L. Mind the gap! *Materials Horizons* **2014**, *1*, 17–19.
- (4) Xu, W.; Peng, B.; Chen, J.; Liang, M.; Cai, F. New triphenylamine-based dyes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 874–880.
- (5) Vandewal, K.; Benduhn, J.; Nikolis, V. C. How to determine optical gaps and voltage losses in organic photovoltaic materials. *Sustainable Energy and Fuels* **2018**, *2*, 538–544.
- (6) Zhang, L.; Cole, J. M. Dye aggregation in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 19541–19559.
- (7) Hemavathi, B.; Jayadev, V.; Pradhan, S. C.; Gokul, G.; Jagadish, K.; Chandrashekara, G. K.; Ramamurthy, P. C.; Pai, R. K.; Narayanan Unni, K. N.; Ahipa, T. N.; Soman, S.; Geetha Balakrishna, R. Aggregation induced light harvesting of molecularly engineered D-A-II-A carbazole dyes for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy* **2018**, *174*, 1085–1096.
- (8) Bardeen, C. J. In *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol 65; Johnson, M. A., Martinez, T. J., Eds.; Annual Reviews: Palo Alto, 2014; Vol. 65; pp 127–148.
- (9) Pazoki, M.; Cappel, U. B.; Johansson, E. M. J.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G. Characterization techniques for dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science* **2017**, *10*, 672–709.
- (10) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L. C.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6595–6663.

- (11) Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education* **2018**, *95*, 197–206.
- (12) Hosseinezhad, M.; Rouhani, S. Characteristics of nanostructure dye-sensitized solar cells using food dyes. *Opto-Electronics Review* **2016**, *24*, 34–39.
- (13) Xie, Y.; Wu, W.; Zhu, H.; Liu, J.; Zhang, W.; Tian, H.; Zhu, W. H. Unprecedentedly targeted customization of molecular energy levels with auxiliary-groups in organic solar cell sensitizers. *Chemical Science* **2016**, *7*, 544–549.
- (14) Gregg, B. A.; Pichot, F.; Ferrere, S.; Fields, C. L. Interfacial recombination processes in dye-sensitized solar cells and methods to passivate the interfaces. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 1422–1429.
- (15) Aumaitre, C.; Rodriguez-Seco, C.; Jover, J.; Bardagot, O.; Caffy, F.; Kerville, Y.; López, N.; Palomares, E.; Demadrille, R. Visible and near-infrared organic photosensitizers comprising isoindigo derivatives as chromophores: Synthesis, optoelectronic properties and factors limiting their efficiency in dye solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 10074–10084.
- (16) Laschuk, N. O.; Easton, E. B.; Zenkina, O. V. Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry. *RSC Advances* **2021**, *11*, 27925–27936.
- (17) Adachi, M.; Sakamoto, M.; Jiu, J.; Ogata, Y.; Isoda, S. Determination of parameters of electron transport in dye-sensitized solar cells using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 13872–13880.
- (18) Muñoz-García, A. B.; Benesperi, I.; Boschloo, G.; Concepcion, J. J.; Delcamp, J. H.; Gibson, E. A.; Meyer, G. J.; Pavone, M.; Pettersson, H.; Hagfeldt, A.; Freitag, M. Dye-sensitized solar cells strike back. *Chemical Society Reviews* **2021**, *50*, 12450–12550.
- (19) Piratoba Morales, U.; Marino Camargo, A.; Olaya Florez, J. J. Electrochemical impedance-interpretation of typical diagrams with equivalent circuits. *Dyna* **2010**, *77*, 69–75.

- (20) Kern, R.; Sastrawan, R.; Ferber, J.; Stangl, R.; Luther, J. Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions. *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 4213–4225.
- (21) Bisquert, J.; Fabregat-Santiago, F.; Mora-Seró, I.; Garcia-Belmonte, G.; Giménez, S. Electron lifetime in dye-sensitized solar cells: Theory and interpretation of measurements. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 17278–17290.
- (22) Ham, H. W.; Kim, Y. S. Theoretical study of indoline dyes for dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 6558–6563.
- (23) Ali, B. A.; Allam, N. K. Propping the optical and electronic properties of potential photo-sensitizers with different π -spacers: TD-DFT insights. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2018**, *188*, 237–243.
- (24) Numata, Y.; Singh, S. P.; Islam, A.; Iwamura, M.; Imai, A.; Nozaki, K.; Han, L. Enhanced light-harvesting capability of a panchromatic Ru(II) sensitizer based on π -extended terpyridine with a 4-methylstyryl group for dye-sensitized solar cells. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 1817–1823.
- (25) Lopez Osorio, V. Diseño, síntesis, caracterización y estudio de colorantes orgánicos derivados de la N,N' -dialquilanilina con aplicación en celdas solares. Trabajo Fin de Grado, Universidad de Zaragoza, 2018.
- (26) Lafuente Adiego, M. Estudio teórico de las propiedades ópticas de sistemas conjugados. Trabajo Académicamente Dirigido, Universidad de Zaragoza, 2012.
- (27) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. *Theoretical Chemistry Accounts* **2008**, *120*, 215–241.

- (28) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Comparative DFT study of van der Waals complexes: Rare-gas dimers, alkaline-earth dimers, zinc dimer and zinc-rare-gas dimers. *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 5121–5129.
- (29) Li, R.; Zheng, J.; Truhlar, D. G. Density functional approximations for charge transfer excitations with intermediate spatial overlap. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 12697–12701.
- (30) Duerto, I.; Colom, E.; Andrés-Castán, J. M.; Franco, S.; Garín, J.; Orduña, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. J. DSSCs based on aniline derivatives functionalized with a *tert*-butyldimethylsilyl group and the effect of the pi-spacer. *Dyes and Pigments* **2018**, *148*, 61–71.
- (31) Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. *Journal of Computational Chemistry* **2003**, *24*, 669–681.

Capítulo 3

Aceptores auxiliares isoíndigo y benzotiadiazol en colorantes tipo D-A'- π -A

3.1. Introducción

En los colorantes utilizados en celdas solares DSSCs, con estructura D- π -A, la transferencia electrónica del dador al aceptor pasa por el espaciador π conjugado, que juega un papel importante en las propiedades de transferencia de carga así como en la extensión de la absorción en el espectro UV-Vis-NIR¹.

La configuración D- π -A, aunque sigue siendo la más utilizada, presenta una serie de limitaciones². Con frecuencia, las photocorrientes no están optimizadas debido a la pobre respuesta de estos colorantes en el rango del infrarrojo cercano

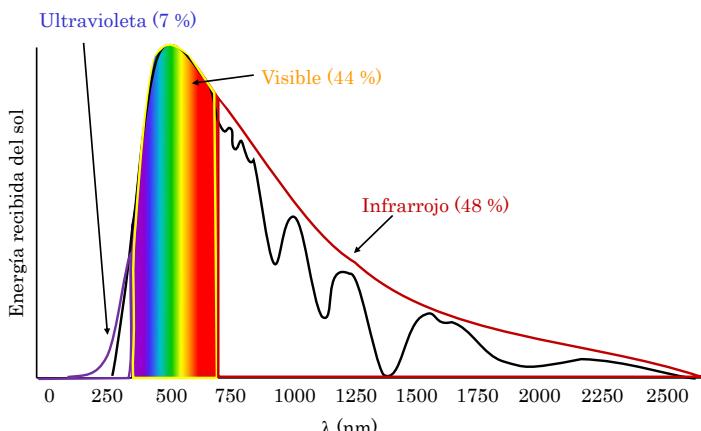


Figura 3.1: Espectro de luz solar. Imagen adaptada de “Energía solar: de la utopía a la esperanza” Ignacio Martíl de la Plaza ©2020 Guillermo Escolar ediciones.

Los voltajes de circuito abierto a veces son bajos, debido a fenómenos de corriente oscura y además algunos colorantes de este tipo muestran cierta inestabilidad y una vida útil corta. Por ello, en los últimos años se han propuesto diferentes estructuras con el objetivo de prevenir la recombinación, aumentar la eficiencia del transporte electrónico y abarcar un mayor rango del espectro acercándose al NIR.

Ampliar el espaciador π conjugado no siempre es beneficioso para conseguir



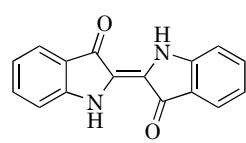
Figura 3.2: Estructura D-A'- π -A.

A su vez, estos sistemas D-A'- π -A permiten extender la respuesta espectral, modular los niveles de energía involucrados en el proceso de transferencia de carga y mejorar la estabilidad del colorante⁷, originando una nueva generación de colorantes eficientes⁸. Así, a modo de A' se encuentran numerosos ejemplos (Figura 3.3) como el bitiazol⁵, el benzotiadiazol^{9,10}, el benzotriazol¹¹, la 2H-[1,2,3]triazol[4,5-c]piridina¹² o el isoíndigo¹³. Como el isoíndigo presenta una mayor absorción en la zona de bajas energías de entre todos los mencionados, se eligió como objeto de estudio del presente capítulo.

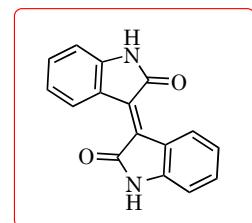


H

H



Índigo



Isoíndigo

Figura 3.4: *Isatis tinctoria* (izqda). Índigo e isoíndigo: isómeros estructurales (dcha).

Debido al avance de los semiconductores inorgánicos y a su potencial aplicación en este campo, la síntesis industrial del isoíndigo se encuentra optimizada, obteniéndose con rendimientos casi cuantitativos con un coste bajo. Su capacidad de aceptar electrones le confiere una transferencia de carga intramolecular fuerte y la posibilidad de obtener materiales con *gaps* pequeños, de ahí su cada vez más frecuente aplicación en materiales fotoactivos¹⁶.

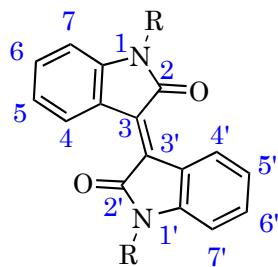


Figura 3.5: Estructura química y posiciones del isoíndigo.

Así, motivados por el interés de una absorción extendida y su accesibilidad sintética, moléculas basadas en el isoíndigo han sido desarrolladas para distintos campos de la optoelectrónica como OPVs¹⁹ (*Organic Photovoltaics*) u OFETs²⁰ (*Organic Field-Effect Transistors*), pero en el campo de las DSSCs encontramos escasos ejemplos en los que se emplee esta unidad en sistemas D-A'- π -A. En estos casos, la unidad isoíndigo como A' aparece unida como norma general a un dador derivado de triarilamina, que actúa como grupo dador. Un ejemplo se encuentra en el trabajo de Hua y colaboradores¹³, con la TPA sin sustituyentes (Figura 3.6a) o modificada con grupos metoxi en los anillos de fenilo (Figura 3.6b). Otras modificaciones que se encuentran en la literatura son grupos *terc*-butilo o cadenas hexilo²¹. Un trabajo posterior de Hua y colaboradores emplea la unidad de indolina como dador²² (Figura 3.6c) alternativo a la TPA. En todos los ejemplos encontrados se ha realizado la *N*-alquilación de los átomos de nitrógeno, con cadenas alquílicas de diversa índole, como por ejemplo cadenas hexilo²¹, octilo¹³ (Figuras 3.6a y 3.6b) o 2-ethylhexilo²² (Figura 3.6c).

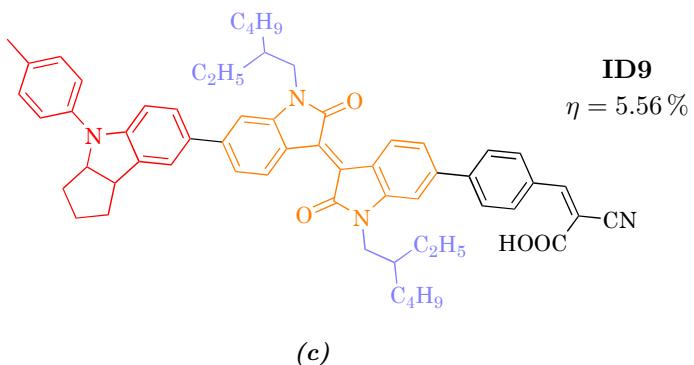


Figura 3.6: Colorantes que contienen: (a) isoíndigo como aceptor auxiliar A' (—), (b) diferentes dadores y sus modificaciones (—) y (c) distintos grupos unidos mediante *N*-alquilación (—).

En esta tesis doctoral se propone la síntesis de un nuevo colorante que utilizará isoíndigo como aceptor auxiliar A' y que presentará como novedad la unidad de *N,N'*-dialquianilina como grupo dador. Las alquilanilinas exhiben propiedades favorables, discutidas anteriormente en el Capítulo 1, como son su estructura simple, su buena capacidad dadora, superior a las triarilaminas, y una alta capacidad de absorción de luz²³. Esto las convierte en candidatas alternativas a los dadores habitualmente utilizados. Este dador se funcionalizará con un grupo

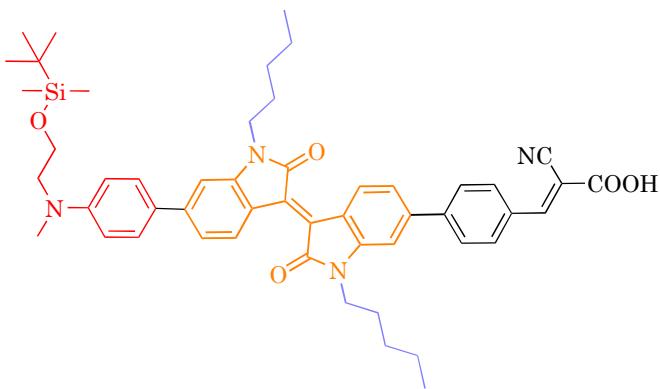


Figura 3.7: Colorante propuesto con la unidad de isoíndigo como A' (—), N,N'-dialquilanilina como grupo dador (—) y cadenas C5 para realizar la N-alquilación (—).

Como unidad π se introducirá un anillo de fenilo, que estabilizará el sistema y se espera que disminuya los fenómenos de recombinación²⁶ en los dispositivos preparados. Como aceptor, se empleará el ácido cianoacético, un anclaje fuerte que proporciona buenos resultados en colorantes para celdas tipo Grätzel¹⁰.

3.2. Planteamiento del capítulo

El objetivo principal de este capítulo es el diseño y la síntesis de un colorante de tipo Dador-Aceptor auxiliar-Espaciador π -Aceptor y su incorporación en dispositivos fotovoltaicos. Para ello se emplearán las estructuras propuestas en la Figura 3.8: la N,N'-dialquilanilina funcionalizada con un grupo *terc*-butildimetsilil como dador; se introducirá la unidad de isoíndigo con cadenas pentilo a modo de aceptor auxiliar A'; un anillo de fenilo como espaciador π y el grupo cianoacético como aceptor. Una vez realizada la síntesis, se evaluarán

sus propiedades moleculares y fotovoltaicas. Para poder establecer una relación estructura-propiedades en las moléculas D-A'- π -A, el nuevo colorante se com-

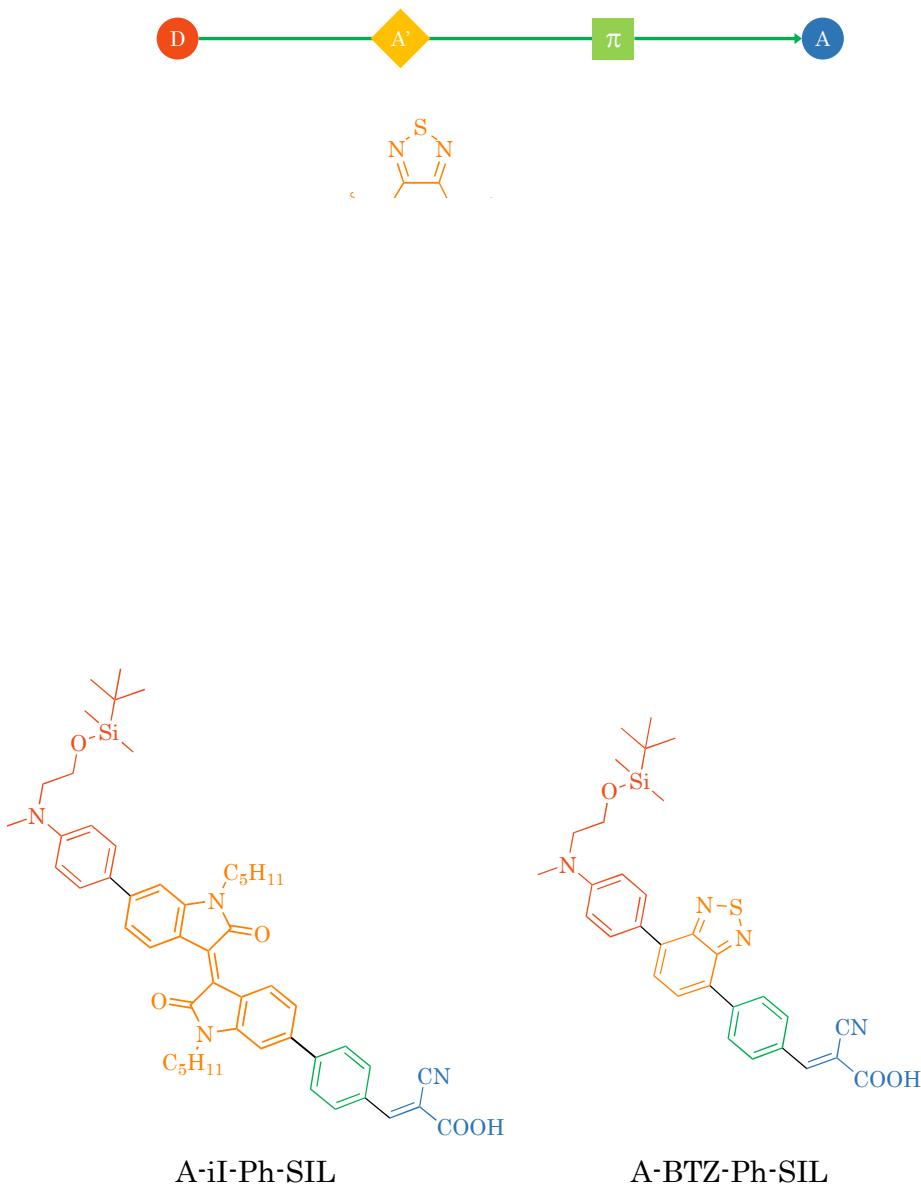
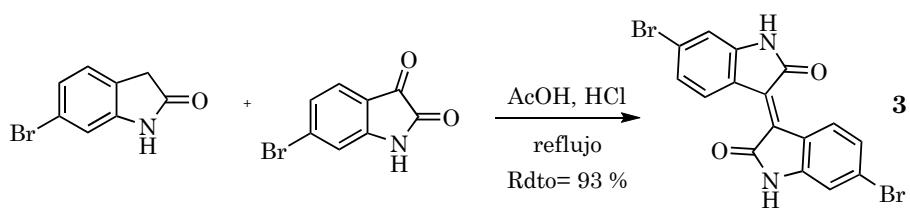
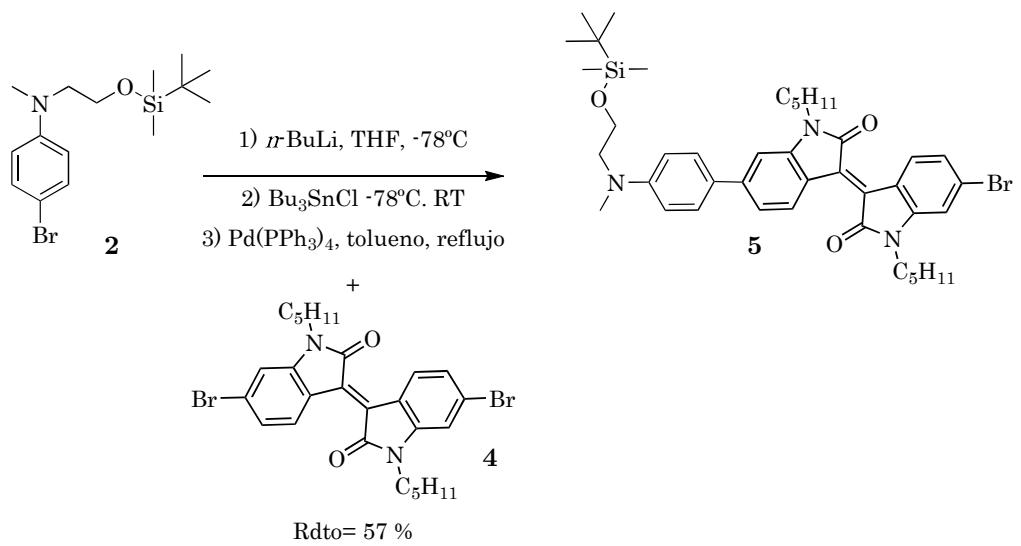
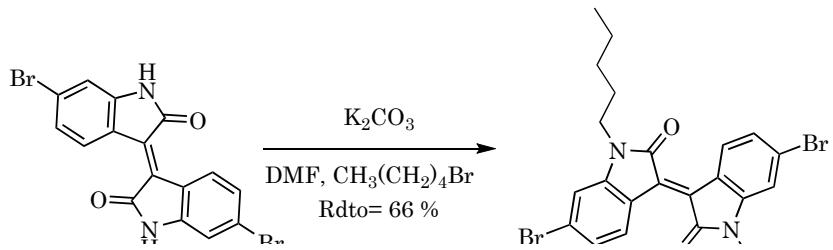


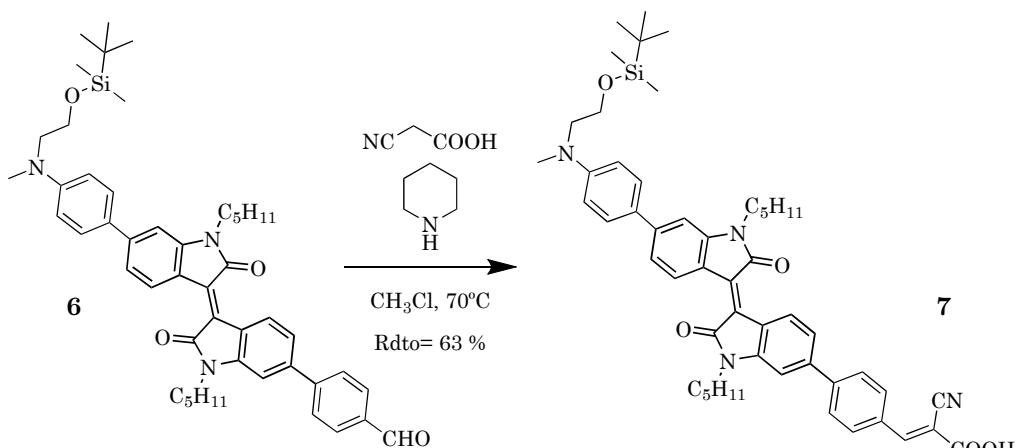
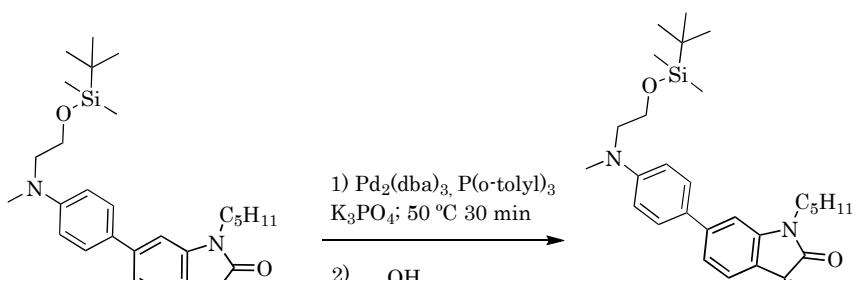
Figura 3.8: Colorantes de estructura D-A'- π -A.



*Esquema 3.2: Síntesis del compuesto **3**.*



Esquema 3.4: Síntesis del compuesto 5.



Esquema 3.6: Síntesis del colorante **7**.

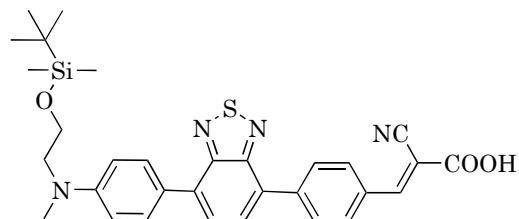


Figura 3.9: Colorante A-BTZ-Ph-SIL.

3.3.2. Estudio a nivel molecular

Con el objetivo de conocer las propiedades a nivel molecular de estos sistemas D-A'- π -A, se estudiaron sus propiedades ópticas y electroquímicas, que dan información para determinar si estos colorantes son aptos para DSSCs. También se realizaron cálculos computacionales sobre ambas moléculas, tanto en estado fundamental como excitado. Estas estimaciones teóricas permiten predecir las propiedades ópticas y electroquímicas de estas moléculas así como conocer su comportamiento durante el proceso de transferencia de carga.

3.3.2.1. Propiedades ópticas lineales

Se midió la absorción óptica UV-Vis de los colorantes **A-iI-Ph-SIL** y **A-BTZ-Ph-SIL** en disolución $1 \cdot 10^{-4}$ M en THF. La Figura 3.10 muestra el espectro de absorción obtenido. Para el compuesto **A-iI-Ph-SIL**, se observan dos bandas de absorción en la región visible. La primera, en torno a los 400 nm se corresponde con la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. La segunda banda, presenta un máximo en $\lambda_{\text{máx}} = 575$ nm y se corresponde con la banda de transferencia de carga entre el dador y el aceptor. El colorante **A-BTZ-Ph-SIL** presenta la banda de transferencia de carga desplazada hipsocrómicamente con respecto a **A-iI-Ph-SIL**, ya que esta se encuentra entre los 400 y los 550 nm. A su vez, el colorante **A-BTZ-Ph-SIL** presenta una absorción menos intensa que **A-iI-Ph-SIL**.

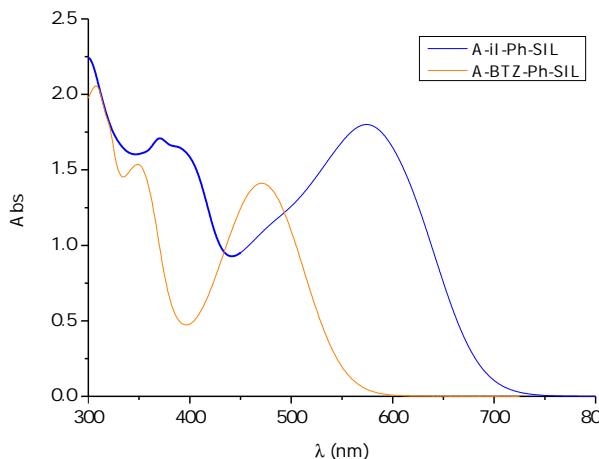


Figura 3.10: Espectro UV-Vis de los colorantes **A-iI-Ph-SIL** y **A-BTZ-Ph-SIL**.

El coeficiente de extinción de ambos colorantes se estudió en el rango $2 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ M en THF. Para ese rango de concentraciones, se cumple la Ley de Lambert-Beer puesto que la absorbancia es proporcional a la concentración a la longitud de onda analizada. En la Tabla 3.2 se recoge el valor de la longitud de onda a la que se obtiene el máximo de absorción y el coeficiente de extinción calculado para cada uno de los colorantes.

Colorante	$\lambda_{\text{máx}} \text{ (nm)}^a$	$\lambda \text{ (nm)}^b$	$\epsilon \cdot 10^{-4} \text{ (M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
A-iI-Ph-SIL	575	554	1.76 ± 0.01
A-BTZ-Ph-SIL	471	448	1.44 ± 0.05

^a En disolución de THF, ^b En *film* de TiO₂.

Tabla 3.2: Parámetros ópticos de los colorantes **A-iI-Ph-SIL** y **A-BTZ-Ph-SIL**.

Con el objetivo de estudiar fenómenos de agregación y optimizar el tiempo de inmersión del ánodo en el colorante, se llevaron a cabo medidas de absorción UV-Vis sobre el *film* de TiO₂. La existencia de estos agregados generalmente produce un ensanchamiento de la banda de absorción sobre el TiO₂ al aumentar el tiempo, de ahí la importancia de realizar medidas a tiempos de inmersión crecientes. Así, se midieron los ánodos sensibilizados a distintos tiempos de inmersión (2 h 30 min, 5 h y 8 h) (Figura 3.11). En estos espectros se observa un desplazamiento hipsocrómico o hacia el azul de la banda de absorción con respecto al máximo obtenido en disolución. Este desplazamiento puede deberse a la deprotonación del grupo –COOH y posterior anclaje al semiconductor o a la existencia de agregados H o cabeza-cola³⁰.

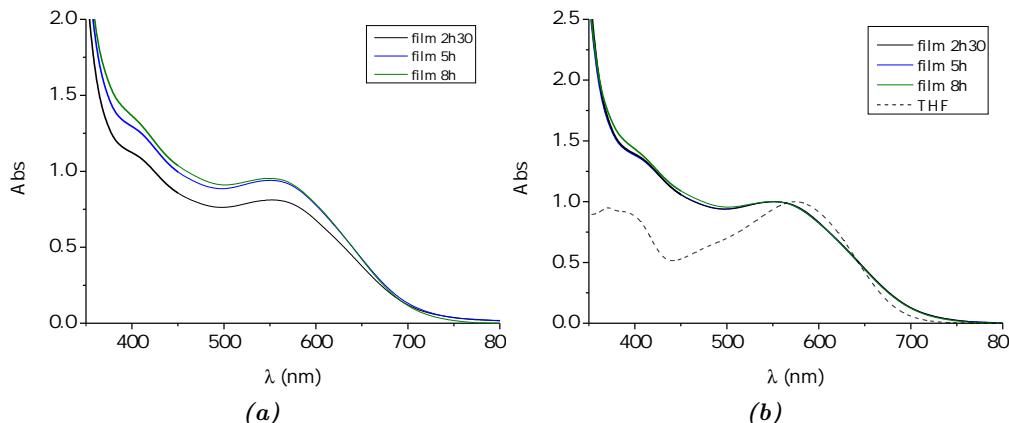


Figura 3.11: (a) Espectro UV-Vis de los films preparados con **A-iI-Ph-SIL** tras 2h30 min, 5 h y 8 h de inmersión. (b) Espectros UV-Vis normalizados en *film* de TiO₂ y en disolución de THF (--).

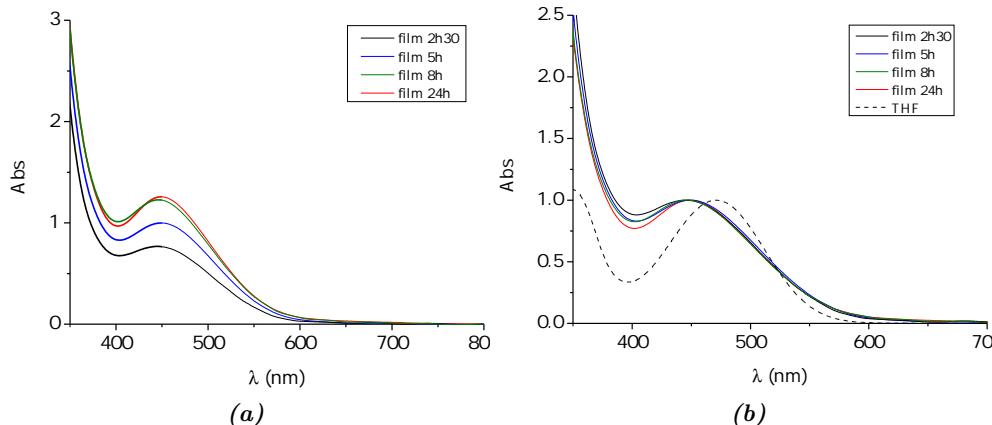


Figura 3.12: (a) Espectro UV-Vis de los films preparados con **A-BTZ-Ph-SIL** tras 2h30 min, 5 h, 8 h y 24 h de inmersión. (b) Espectros UV-Vis normalizados en film de TiO_2 y en disolución de THF (--) .

Como se puede apreciar en la Figura 3.11a a las 5 h de inmersión se alcanza la máxima cantidad de colorante adsorbido para el colorante **A-iI-Ph-SIL**. Para el colorante **A-BTZ-Ph-SIL** se alcanza la saturación a las 8 h (Figura 3.12a), ya que el aumento del tiempo de inmersión hasta las 24 h no conlleva un aumento significativo de la absorbancia. En los espectros normalizados (Figuras 3.11b y 3.12b), no se observa ensanchamiento ni desplazamiento de la banda de absorción más allá del desplazamiento hipsocrómico asociado al anclaje del colorante, con lo que podemos decir que no tienen lugar fenómenos de agregación. Así, con estos resultados, el tiempo elegido para la inmersión del ánodo de TiO_2 en el colorante fue de 8 horas.

3.3.2.2. Propiedades electroquímicas

Las propiedades electroquímicas de los colorantes **A-iI-Ph-SIL** y **A-BTZ-Ph-SIL** se estudiaron mediante voltametría de pulso diferencial (DPV) en disolución $1 \cdot 10^{-4}$ M en THF. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3.3. Los potenciales asociados a los niveles energéticos implicados en el proceso de transferencia de carga, que generalmente involucra a los orbitales HOMO y LUMO, son de gran importancia, ya que sus valores determinarán tanto la capacidad de inyección electrónica del colorante al semiconductor como la regeneración del colorante una vez ha sido oxidado.

Colorante	E_{ox} vs NHE ^a (V)	λ_{corte} (nm)	E_{0-0} ^b (eV)	E_{ox}^* ^c (V)
A-iI-Ph-SIL	1.13	697	1.78	-0.65
A-BTZ-Ph-SIL	1.13	554	2.24	-1.11

^a Obtenido por DPV, E_{ox} vs. NHE = E_{ox} (DPV, Ag/AgCl) + 0.199 V, ^b La energía de la transición E_{0-0} es el resultado de la intersección entre la tangente al espectro de absorción a bajas energías y el eje de abcisas, $E_{0-0}=1239.84/\lambda_{corte}$, ^c Potencial de oxidación del estado excitado $E_{ox}^*=E_{ox}-E_{0-0}$.

Tabla 3.3: Propiedades electroquímicas experimentales de los colorantes **A-iI-Ph-SIL** y **A-BTZ-Ph-SIL**.

El potencial de oxidación E_{ox} de un colorante se corresponde con la oxidación del dador, en este caso la *N,N'*-dialquilanilina. Ya que **A-iI-Ph-SIL** y **A-BTZ-Ph-SIL** poseen la misma unidad dadora, se esperaban valores similares. En este caso, se obtiene para ambos colorantes un valor de $E_{ox} = 1.13$ V (Figuras A.18 y A.21 en Anexos). Este valor es más positivo que el asociado al par I_3^-/I^- (+0.4 V vs. NHE) con lo que podemos determinar que **A-iI-Ph-SIL** y **A-BTZ-Ph-SIL** pueden ser regenerados de forma efectiva una vez oxidados, capturando electrones del par redox I_3^-/I^- presente en el electrolito (Figura 3.13).

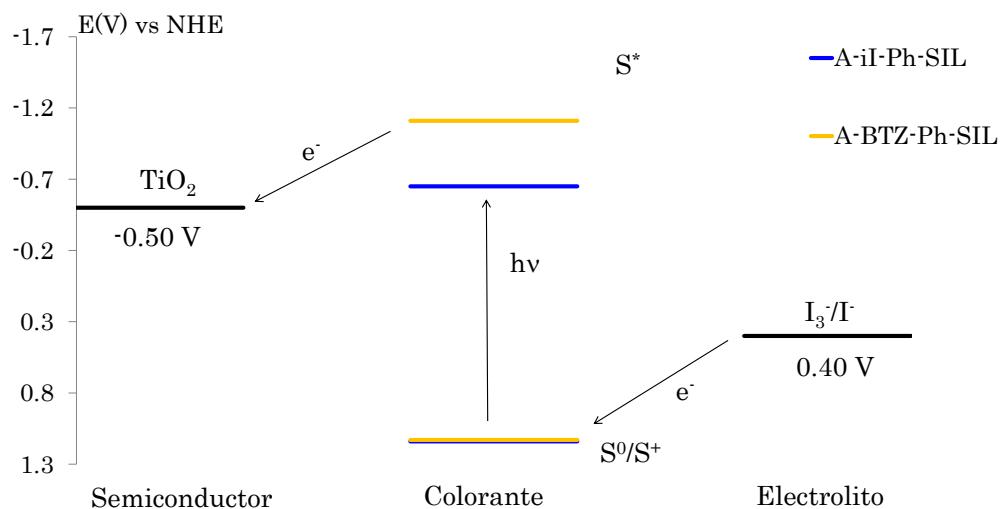


Figura 3.13: Diagrama de niveles de energía de los colorantes **A-iI-Ph-SIL** y **A-BTZ-Ph-SIL**.

Sin embargo, se obtienen valores muy distintos para E_{0-0} , que es la energía implicada en la transición entre el estado fundamental y el primer estado excitado, lo que también puede denominarse como *gap* de energía. Como se ha mencionado en el Capítulo 2, estos valores se han calculado tomando la intersección entre la tangente del espectro de absorción a bajas energías y el eje de abcisas. El colorante con la unidad de isoíndigo como A', **A-iI-Ph-SIL**, posee un *gap* energético notablemente más pequeño ($E_{0-0} = 1.78$ V) que **A-BTZ-Ph-SIL** ($E_{0-0} = 2.24$ V), lo que implica transiciones menos energéticas³¹ para el colorante **A-iI-Ph-SIL**. Estos valores tan distintos influyen notablemente en el valor del potencial de oxidación del colorante en el estado excitado o E_{ox}^* . La diferencia de este valor entre el colorante **A-BTZ-Ph-SIL** y la banda de conducción del TiO₂ es suficiente para asegurar la transferencia de electrones del colorante al semiconductor (Figura 3.13). Contrariamente, se observa que el colorante **A-iI-Ph-SIL** presenta un E_{ox}^* demasiado cercano a la banda de conducción del TiO₂, con una diferencia de 0.15 V<0.2 V entre ambos niveles implicados, lo que no cumple con el mínimo requerido para una *driving force* eficiente. Por tanto, el proceso de inyección de **A-iI-Ph-SIL** al semiconductor puede verse dificultado, por lo que previsiblemente las celdas preparadas con este colorante presentarán valores bajos de photocorriente.

3.3.2.3. Cálculos teóricos

Los cálculos teóricos empleando DFT son una herramienta útil para el estudio de moléculas con transferencia de carga. Se realizó la optimización de la geometría del estado fundamental, del primer estado excitado y del catión radical formado tras la pérdida de un electrón. A partir del estado fundamental se calculó la longitud de onda de máxima absorción λ y la fuerza del oscilador f , relacionada con la absorción de luz por parte de la molécula. El potencial de oxidación del estado fundamental, E_{ox} , se obtuvo de la diferencia entre la energía de Gibbs de la especie neutra (ΔG) y la del catión radical. La energía de la transición E_{0-0} se calcula mediante diferencia entre el primer estado excitado y el fundamental en su geometría optimizada. Por último, el potencial de oxidación del estado excitado se estima teniendo en cuenta el potencial de oxidación del estado fundamental y el *gap* energético o la energía de la transición.

Los resultados de estos cálculos se recogen en la Tabla 3.4.

Colorante	$\lambda_{\text{máx}}^a$ (nm)	f^b	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{0-0} (eV)	E_{ox}^c (V)	$E_{\text{ox}}^* d$ (V)
A-iI-Ph-SIL	526	1.19	-6.50	-2.57	1.92	1.12	-0.80
A-BTZ-Ph-SIL	443	1.12	-6.59	-2.28	2.35	1.13	-1.22

^a Calculados usando M06-2X/6-311+g(2d,p). Modelo de solvatación CPCM en CH₂Cl₂,

^b f es la fuerza del oscilador, ^c Referenciado frente al electrodo normal de hidrógeno NHE,

^d Potencial de oxidación del estado excitado $E_{\text{ox}}^* = E_{\text{ox}} - E_{0-0}$.

Tabla 3.4: Propiedades ópticas y electroquímicas calculadas de los colorantes de **A-iI-Ph-SIL** y **A-BTZ-Ph-SIL**.

El análisis computacional realizado sobre **A-iI-Ph-SIL** revela una energía de excitación baja que se corresponde con la transferencia intramolecular de un electrón del orbital HOMO al LUMO. La distribución de los orbitales frontera es útil a la hora de entender las propiedades optoelectrónicas de estos colorantes, ya que se relacionan directamente con las propiedades de transferencia de carga y el comportamiento óptico de los mismos³². La distribución de los orbitales implicados en la transferencia electrónica del colorante **A-iI-Ph-SIL** se muestran en la Figura 3.14.

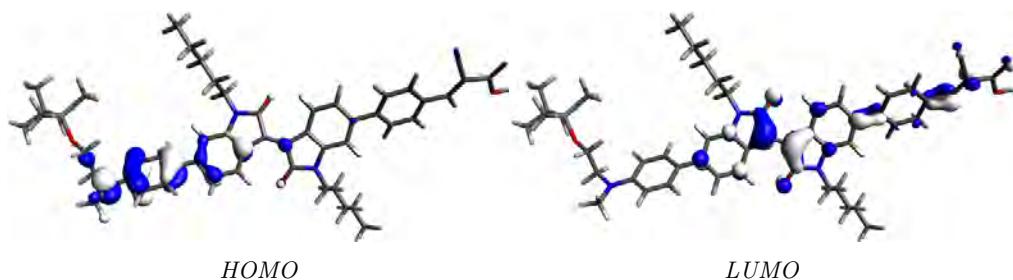


Figura 3.14: Orbitales moleculares HOMO y LUMO del colorante **A-iI-Ph-SIL**.

Se observa que para este colorante D-A'- π -A, el orbital HOMO se localiza en la anilina, la parte dadora de la molécula y se extiende hasta el anillo de fenilo adyacente al anillo de anilina. El orbital LUMO se extiende fundamentalmente en la zona central de la unidad de isoíndigo y no se aprecia una densidad electrónica significativa en el grupo aceptor y de anclaje de la molécula. Esta escasa

distribución del orbital LUMO en la parte del colorante que interacciona con el semiconductor, unido al pobre solapamiento observado entre los orbitales implicados, sugiere que en el dispositivo no se observen valores altos de photocorriente, ya que la inyección electrónica en el TiO_2 se ve seriamente dificultada³³.

En cuanto a la estimación de las propiedades moleculares, si comparamos los valores de la Tabla 3.4 con los mostrados anteriormente en las Tablas 3.2 y 3.3, vemos que hay buena concordancia entre los datos teóricos y experimentales, obteniéndose muy buenas aproximaciones para E_{ox} y E_{0-0} y estimaciones razonables de E_{ox}^* . Los cálculos DFT muestran también el valor de E_{ox}^* del **A-iI-Ph-SIL** cercano a la banda de conducción del TiO_2 , en el límite del valor de potencial adecuado para asegurar una inyección efectiva.

Igualmente se realizó el estudio teórico sobre el colorante **A-BTZ-Ph-SIL**. La banda de transferencia de carga corresponde de nuevo con la transferencia intramolecular de un electrón del HOMO al LUMO. La distribución de los orbitales frontera se ha representado en la Figura 3.15.

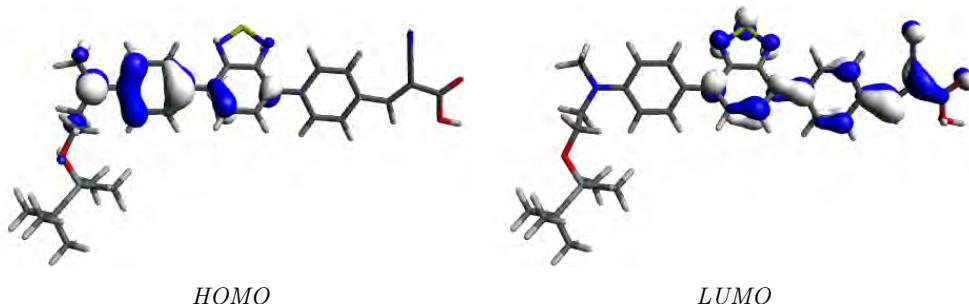
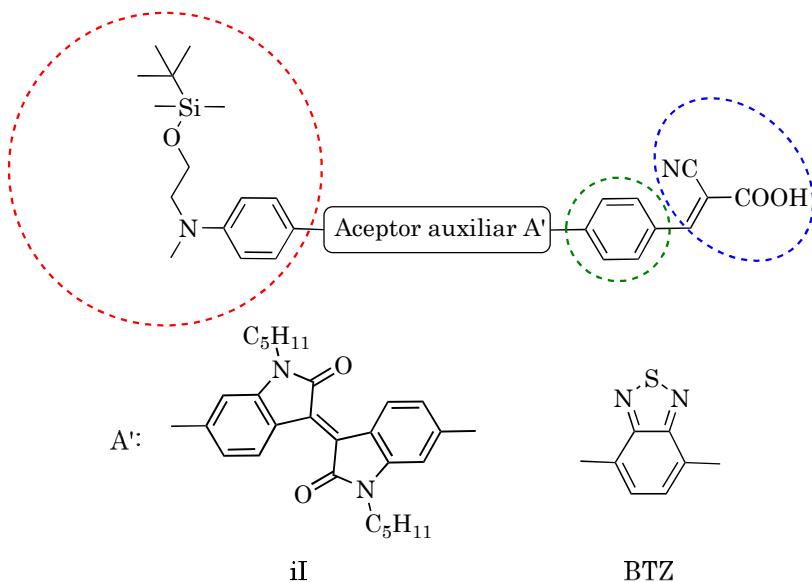


Figura 3.15: Orbitales moleculares HOMO y LUMO del colorante **A-BTZ-Ph-SIL**.

El orbital HOMO se sitúa fundamentalmente en la parte dadora de la molécula, extendiéndose hacia el anillo de benzotiadiazol. El LUMO se extiende desde el aceptor auxiliar **BTZ** hasta la parte aceptora de la molécula. En este caso, sí que apreciamos densidad electrónica de este orbital en el grupo aceptor y de anclaje. Esto facilita el solapamiento de este orbital con el orbital 3d del TiO_2 y consecuentemente, se espera en este colorante **A-BTZ-Ph-SIL** una mejor inyección electrónica en la banda de conducción del mismo³⁴ que la del colorante **A-iI-Ph-SIL**.



Colorante	Estado	D	A'	π	A
A-iI-Ph-SIL	S_0	+0.049	-0.034	+0.072	-0.087
	S_1	+0.218	-0.169	+0.061	-0.110
	Δq	+0.169	-0.135	-0.011	-0.023
A-BTZ-Ph-SIL	S_0	+0.062	-0.052	+0.079	-0.089
	S_1	+0.469	-0.262	+0.020	-0.227
	Δq	+0.407	-0.210	-0.059	-0.138

Tabla 3.5: Cargas NPA calculadas para las distintas unidades y diferencia de carga entre estados (Δq) de los colorantes **A-iI-Ph-SIL** y **A-BTZ-Ph-SIL**, en estado fundamental (S_0) y excitado (S_1).

El análisis de estas cargas en el estado fundamental, (S_0), nos da una idea de cómo de polarizada está la molécula. El grupo dador, la alquilanilina, presenta un valor positivo, lo que corrobora su carácter dador de electrones. El valor positivo obtenido también para el anillo de fenilo, que actua como espaciador π demuestra que esta unidad facilita el transporte de electrones del dador al aceptor. Dado que el dador y el aceptor son comunes en **A-iI-Ph-SIL** y **A-BTZ-Ph-SIL**, se obtienen valores similares de cargas NPA para estas partes de la molécula en el estado fundamental. Las cargas negativas obtenidas para el isoíndigo y para el aceptor cianoacético A confirman su papel de captadores de electrones.

Como se puede analizar en la Tabla 3.5, la diferencia de carga (Δq) del estado fundamental (S_0) al estado excitado (S_1) en las distintas partes de la molécula nos da una idea de la transferencia de la misma^{37,38} y los resultados obtenidos en este caso son reveladores. Por un lado, la carga cedida por el dador (D) en el colorante **A-BTZ-Ph-SIL** es más del doble que la cedida en el colorante **A-iI-Ph-SIL**. Por otro lado, la carga aceptada por el cianoacético es seis veces mayor en el colorante **A-BTZ-Ph-SIL** que en el colorante **A-iI-Ph-SIL**. Esto nos lleva a afirmar que la unidad de isoíndigo dificulta la transferencia de carga hacia el punto de anclaje. La mayor parte de la carga negativa queda retenida en esta unidad, y prácticamente no se aprecia incremento de carga en el grupo de anclaje cianoacético. Este resultado esta de acuerdo con lo ya observado y corrobora la baja densidad electrónica en esa zona de la molécula. Por el contrario, en el caso de **A-BTZ-Ph-SIL**, la pérdida de carga de la parte dadora se distribuye entre el espaciador π y los grupos aceptor A' y A, cuya carga negativa indica que son capaces extraer eficazmente los electrones atrapados en la estructura molecular³⁹. En consecuencia, durante el proceso de fotoexcitación, los electrones del grupo dador del colorante **A-BTZ-Ph-SIL** se transferirían al grupo aceptor por lo que el **BTZ** en este caso permite el movimiento de la carga hasta el grupo de anclaje.

Esta transferencia de cargas que ha tenido lugar en la transición del estado fundamental al excitado del colorante, puede visualizarse mediante los mapas de diferencia de densidad electrónica o EDDM (del inglés *Electron Density Difference Map*)⁴⁰. Estas representaciones permiten indicar la transferencia de carga asociada a una transición mediante un código de color.

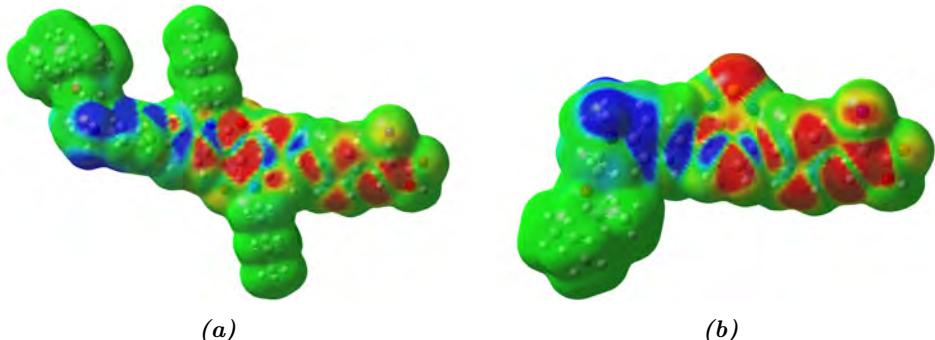


Figura 3.16: Mapas de diferencia de densidad electrónica para (a) **A-iI-Ph-SIL** y (b) **A-BTZ-Ph-SIL**.

El azul indica la zona de máxima pérdida de densidad electrónica mientras que el rojo indica la zona de máxima ganancia. Se ha representado el EDDM para ambos colorantes en la transición al estado excitado (Figura 3.16). En **A-iI-Ph-SIL** se observa de nuevo la acumulación de carga en la unidad de isoíndigo, que ejerce de *trap* de electrones, observándose un rojo más intenso en esta unidad (Figura 3.16a). Por el contrario, en el colorante **A-BTZ-Ph-SIL** la pérdida de carga en la unidad dadora (anilina) se gana tanto en el A' (benzotiadiazol) como en el A (cianoacético). La pequeña coloración azul en la unidad de BTZ reafirma que pese a su carácter electrodeficiente, permite la transferencia de electrones del dador al aceptor en este caso. Por ello, se esperan mejores propiedades fotovoltaicas para el colorante **A-BTZ-Ph-SIL** que para **A-iI-Ph-SIL**.

3.3.3. Celdas solares tipo Grätzel de los colorantes D-A'- π -A

En una primera aproximación, y con el objetivo de evaluar la incorporación del colorante **A-iI-Ph-SIL** en DSSCs, los dispositivos solares fueron construidos con las condiciones utilizadas habitualmente en el grupo de investigación⁴¹. Como electrolito se empleó el sistema clásico I_3^-/I^- preparado en acetonaítrilo anhidro. El fotoánodo de TiO_2 de 6 μm de grosor se sensibilizó en disolución 0.1 mM de **A-iI-Ph-SIL** en THF durante el tiempo optimizado de 8 horas. Se construyeron también los dispositivos para **A-BTZ-Ph-SIL** en las mismas condiciones. Los parámetros obtenidos pueden verse en la siguiente Tabla 3.6.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
A-iI-Ph-SIL	9.01	0.560	65.8	3.32
A-BTZ-Ph-SIL	13.8	0.638	63.9	5.73

Tabla 3.6: Parámetros fotovoltaicos de los colorantes **A-iI-Ph-SIL** y **A-BTZ-Ph-SIL** con [TBP]= 0.5 M, 24h tras montaje. Fotoánodo de 6 μm .

El dispositivo con el colorante **A-BTZ-Ph-SIL** demostró una eficiencia notable. El valor obtenido fue de 5.73 %, lo que representa una mejora del 33 % en comparación con el valor previamente reportado en la publicación derivada de mi Trabajo Fin de Grado¹⁰. En el estudio anterior, las celdas se construyeron utilizando diclorometano como disolvente de inmersión. Sin embargo, en este caso, se ha utilizado tetrahidrofurano (THF), teniendo en cuenta la mejor solubilidad del colorante **A-BTZ-Ph-SIL**. Esta solución permitió una mejor adsorción del mismo. En cuanto al colorante **A-iI-Ph-SIL**, tal y como auguraban las medidas de propiedades moleculares y las predicciones computacionales, el valor de photocorriente y eficiencia se quedó por debajo de los valores obtenidos para el colorante con **BTZ** como acceptor auxiliar. En el caso del colorante **A-iI-Ph-SIL** la cercanía de su E_{ox}^* a la banda de conducción del TiO₂, unido a la pobre densidad electrónica del orbital LUMO en el punto acceptor y de anclaje, contribuyen de forma negativa al rendimiento del dispositivo, y se produce una disminución de la inyección electrónica. Por todo ello se planteó llevar a cabo la optimización de la construcción del dispositivo teniendo en cuenta el análisis de la bibliografía existente acerca de DSSCs que emplean la unidad de isoíndigo. Este estudio reveló que en la mayoría de los casos el electrolito empleado contenía *terc*-butilpiridina (TBP) en concentraciones menores a la empleada habitualmente^{42,43} (0.5 M) o incluso se eliminaba por completo^{13,15,22}.

Esto es así porque, como ya se ha mencionado, uno de los factores clave a la hora de conseguir buenas eficiencias reside en que los colorantes deben tener un estado excitado suficientemente alto en energía para permitir la inyección electrónica. Hasta hace algunos años, este proceso no se consideraba limitante en el dispositivo, y el foco estaba puesto en optimizar otros parámetros como la

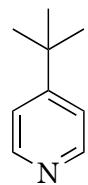


Figura 3.18: Estructura molecular de la terc-butilpiridina.

Se conoce que la *terc*-butilpiridina es capaz de desplazar la banda de conducción del TiO₂ hacia valores de potencial más negativos por un efecto dipolo⁴³, que puede atribuirse a su carácter de base de Lewis así como a su coordinación a la superficie del TiO₂ por el par de electrones presente en el átomo de N⁴⁴. La presencia de TBP mejora el voltaje de circuito abierto o V_{oc} , contribuyendo a mejorar la eficiencia de la celda solar. Sin embargo, diversos estudios han demostrado que también puede afectar negativamente al proceso de impresión.

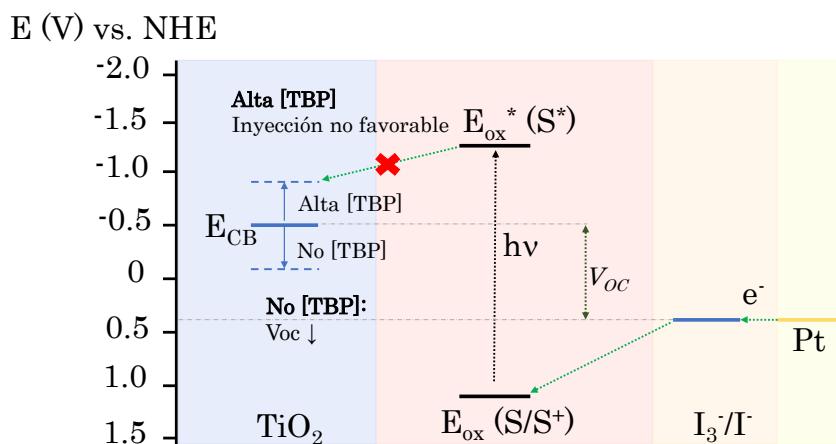


Figura 3.19: Ilustración esquemática de la variación del nivel de energía de la CB del TiO_2 con la concentración de TBP.

Aprovechando la gran influencia de la TBP en el nivel de Fermi del TiO₂⁴⁶ se intentó modular este nivel para facilitar al máximo el proceso de inyección del colorante **A-iI-Ph-SIL** al semiconductor, que se encuentra seriamente dificultado. Para poder establecer una comparativa acerca del comportamiento de los sistemas D-A'-π-A estudiados en el presente capítulo, se construyeron dispositivos fotovoltaicos para el colorante **A-BTZ-Ph-SIL** en las mismas condiciones. Para ello se utilizaron electrodos de 6 μm, sometidos a una inmersión de 8 h en disolución 0.1 mM de colorante en THF anhidro y como electrolito se empleó el par redox I₃⁻/I⁻ con las concentraciones usuales de BMII (0.5 M), LiI (0.1 M) y I₂ (0.05 M). Para estudiar cómo afecta la concentración de TBP en la eficiencia final del dispositivo, se utilizó el electrolito I₃⁻/I⁻ sin este aditivo, que se esperaba que mejorase la capacidad de inyección del colorante basado en isoíndigo.

Estas medidas se compararon con las realizadas anteriormente con el electrolito habitual (Tabla 3.6), que utiliza este aditivo en concentración 0.5 M. Este electrolito normalmente proporciona los resultados óptimos para los colorantes con un nivel adecuado, como era el caso de **A-BTZ-Ph-SIL**, que desde un principio cumplía con los requisitos termodinámicos requeridos en DSSCs para una correcta inyección de carga. La Figura 3.20 muestra las curvas adquiridas en las dos condiciones, obteniéndose los parámetros reflejados en la Tabla 3.7.

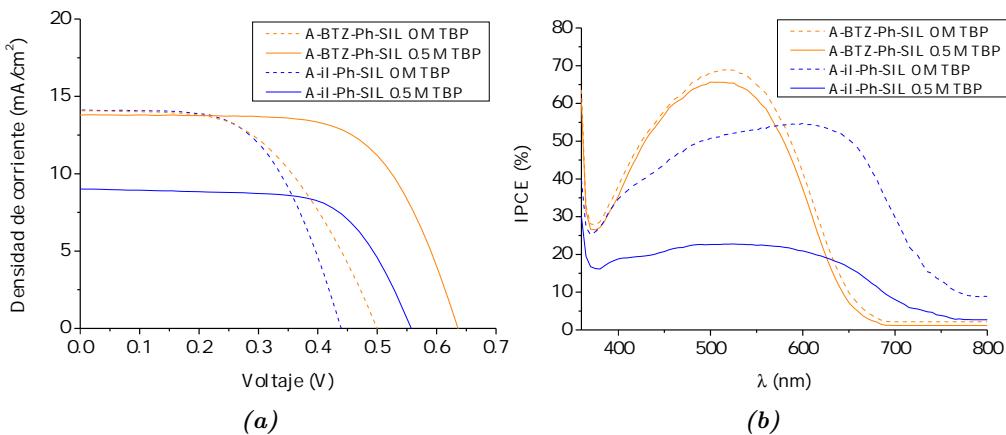


Figura 3.20: (a) Curvas J/V y (b) curva IPCE con $[\text{TBP}] = 0 \text{ M}$ (—) y $[\text{TBP}] = 0.5 \text{ M}$ (--) de los colorantes **A-iI-Ph-SIL** y **A-BTZ-Ph-SIL**. Fotoánodo de 6 μm .

Colorante	Cant. de colorante (mol cm^{-2})	[TBP] (M)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
A-iI-Ph-SIL	$8.60 \cdot 10^{-8}$	0	14.1	0.440	57.8	3.59
		0.5	9.01	0.560	65.8	3.32
A-BTZ-Ph-SIL	$3.76 \cdot 10^{-7}$	0	14.1	0.500	52.6	3.70
		0.5	13.8	0.638	63.9	5.73

Tabla 3.7: Parámetros fotovoltaicos de los colorantes **A-iI-Ph-SIL** y **A-BTZ-Ph-SIL** a distintas concentraciones de TBP. 24 horas tras montaje. Fotoánodo de 6 μm .

Para el colorante **A-iI-Ph-SIL**, pese a la notable mejora obtenida en el proceso de inyección, se observó que la ausencia de TBP produce una notable disminución en el V_{oc} (-120 mV) de los dispositivos, lo que resulta en una eficiencia menor a la obtenida con la concentración típica de 0.5 M. Esto es debido a que al desplazar la CB del TiO₂ hacia valores más positivos, se disminuye la diferencia entre ésta y el nivel energético asociado al electrolito, directamente relacionada con el parámetro V_{oc} como se podía observar en la Figura 2.8 del Capítulo 2. No obstante, esta disminución se ve compensada con el importante aumento del valor de fotocorriente, J_{sc} , lo que resulta en una mejora de la eficiencia global de las DSSCs en un 8 %.

En **A-BTZ-Ph-SIL**, la eliminación de la TBP del electrolito no constituyó una mejora de la inyección electrónica de este colorante como sí se observaba en el colorante con isoíndigo, pues en este caso el valor de J_{sc} no varía prácticamente en comparación con los valores obtenidos empleando el electrolito tradicional o eliminando este aditivo. La poca influencia de la concentración de este aditivo en el colorante **A-BTZ-Ph-SIL** se reflejó también en la curva IPCE obtenida, prácticamente similar con ambas concentraciones, alcanzándose un $IPCE_{\text{máx}} \sim 70\%$, abarcando un rangopectral de los 400 a los 600 nm. En el colorante **A-iI-Ph-SIL** las curvas obtenidas a las concentraciones evaluadas son claramente diferentes, como se había comentado anteriormente, alcanzando con el electrolito sin TBP un $IPCE_{\text{máx}} = 55\%$. Se observa que el empleo del isoíndigo ha permitido extender el rango de transformación de fotones en corriente hasta los 700 nm.

Adicionalmente, con objeto de corroborar la ausencia de agregación en el colorante **A-iI-Ph-SIL**, se construyeron dispositivos en ausencia de TBP empleando CDCA como antiagregante, y no se obtuvo mejora ($J_{sc} = 14.3 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.425 \text{ V}$, $ff = 57.2\%$, $\eta = 3.47\%$) por lo que podemos reafirmar que las cadenas C5 introducidas evitan los fenómenos de agregación como ya se había predicho mediante UV-Vis.

En cuanto a la cantidad de colorante adsorbida en el electrodo, se observó una menor cantidad para el colorante **A-iI-Ph-SIL**. Esto puede deberse a su tamaño y a que este colorante presenta un mayor impedimento estérico en su estructura, ya que contiene el grupo alquilsilil y las cadenas C5. Estos grupos

voluminosos, si bien son necesarios para impedir la agregación, pueden dificultar la adsorción de un mayor número de moléculas sobre la superficie del TiO₂.

Se estudió la estabilidad de los dispositivos a lo largo del tiempo evaluando los parámetros fotovoltaicos hasta las 1000 h y los resultados obtenidos se han representado en la Figura 3.21.

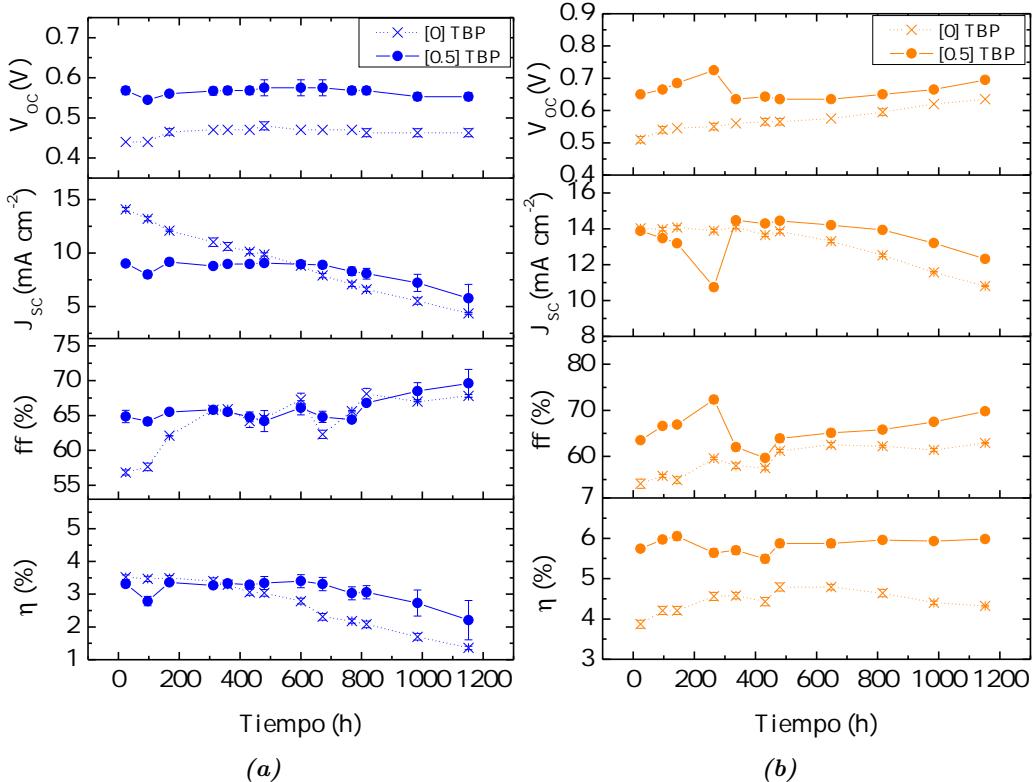


Figura 3.21: Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos para (a) DSSCs de **A-iI-Ph-SIL** con [TBP] = 0 M (-x-) y [TBP] = 0.5 M (-). (b) DSSCs de **A-BTZ-Ph-SIL** con [TBP] = 0 M (-x-) y [TBP] = 0.5 M (-).

En cuanto al colorante **A-iI-Ph-SIL** (Figura 3.21a) se observa que el V_{oc} y el ff se mantienen estables, incluso este último tiende a aumentar, pudiendo asociarse a un mejor contacto entre cátodo y electrolito⁴⁷. Sin embargo, vemos que el valor de J_{sc} y el valor de la eficiencia global del dispositivo disminuyen. La baja estabilidad es uno de los mayores inconvenientes que presentan los colorantes cercanos al NIR, y se suele asociar bien con la formación de agregados (que ha quedado descartada en nuestro caso) o bien con la pérdida de direccionalidad

del estado excitado^{48,49}, lo cual podría estar relacionado con nuestra situación. Este descenso es más acusado en los dispositivos que no contienen TBP, ya que este aditivo, además de influir en la posición de la banda de conducción del semiconductor, ayuda a incrementar la estabilidad temporal de los mismos⁵⁰.

El colorante **A-BTZ-Ph-SIL** (Figura 3.21) es estable a lo largo del tiempo evaluado. La pequeña disminución en J_{sc} se debe en parte a la neutralización de los iones Li^+ y por otro lado, a la adsorción de la *terc*-butilpiridina sobre la superficie del TiO_2 . Estos procesos resultan en un desplazamiento de la banda de conducción hacia valores negativos y un aumento del V_{oc} , que compensa la pérdida de fotocorriente, por lo que la eficiencia se ha mantenido estable.

Teniendo en cuenta los resultados observados, y con el objetivo de maximizar el valor de eficiencia del colorante **A-iI-Ph-SIL**, se construyeron dispositivos con este colorante empleando concentraciones de TBP intermedias a las ya estudiadas, que permiten barrer el rango entre 0 y 0.5 M y tratar de encontrar la concentración óptima de TBP para este colorante. Así, este aditivo se añadió en concentraciones de 0.1 y 0.3 M, manteniendo las concentraciones usuales del resto de componentes (BMII 0.5 M, LiI 0.1 M y I_2 0.05 M). Con estos datos, se obtuvieron las curvas mostradas en la Figura 3.22, que se han representado junto a los datos obtenidos para las concentraciones de TBP 0 y 0.5 M (Figura 3.20). De ellas, se obtuvieron los parámetros fotovoltaicos reflejados en la Tabla 3.8.

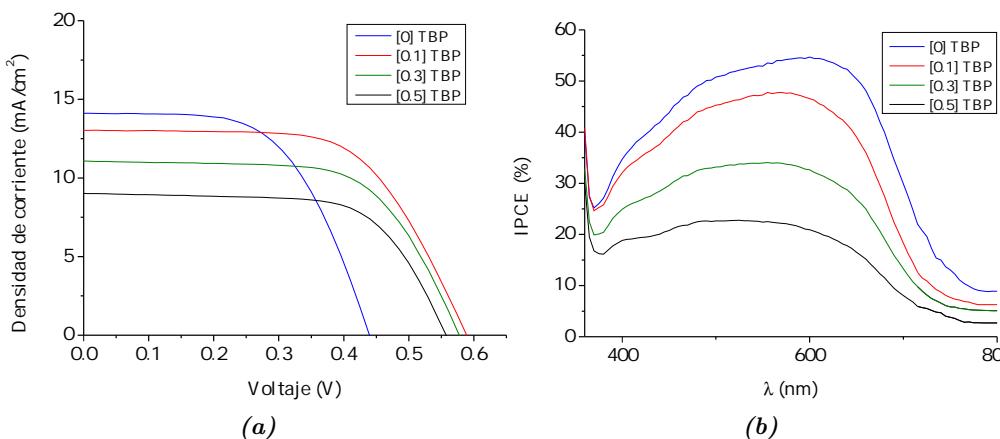


Figura 3.22: (a) Curvas J/V. (b) Curvas IPCE del colorante **A-iI-Ph-SIL** con distintas concentraciones de TBP.

Colorante	[TBP] (M)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
A-iI-Ph-SIL	0.0	14.1	0.440	57.8	3.59
	0.1	13.0	0.590	62.3	4.79
	0.3	11.1	0.578	62.9	4.11
	0.5	9.01	0.560	65.8	3.32

Tabla 3.8: Parámetros fotovoltaicos del colorante **A-iI-Ph-SIL** con distintas concentraciones de terc-butilpiridina.

Los resultados obtenidos reflejaron claramente la influencia de la composición del electrolito en el proceso de inyección. La variación observada para $0 < [\text{TBP}] < 0.5$ está de acuerdo con los estudios existentes que demuestran que electrolitos más básicos (con mayor concentración de TBP) reducen la J_{sc} a la par que aumentan el V_{oc} ⁴⁴. La mejora en la inyección conseguida es claramente visible en la IPCE, estrechamente relacionada con valores bajos de *terc*-butilpiridina. En ausencia de TBP y con la concentración 0.1 M de Li⁺ se ha alcanzado el mayor valor de J_{sc} (un 56 % superior al obtenido inicialmente), lo que está de acuerdo con los estudios existentes⁴⁴ que muestran que la combinación de ambos aditivos Li⁺/TBP en proporción 0.1/0 consigue un rendimiento de inyección superior al que se obtiene con el electrolito tradicional 0.1/0.5. En este caso, la ausencia de TBP ha permitido alcanzar un valor de $\text{IPCE}_{\text{máx}} = 55\%$, muy superior al obtenido con concentración 0.5 M (cantidad de TBP utilizada en el electrolito habitual) de un $\text{IPCE}_{\text{máx}} = 20\%$. El mayor valor de eficiencia se obtuvo con la concentración 0.1 M de TBP donde se encuentra el compromiso entre los valores obtenidos para J_{sc} y V_{oc} . La eficiencia obtenida de un $\eta = 4.79\%$ ha supuesto una mejora de un 44 % respecto al valor obtenido inicialmente.

3.4. Conclusiones

Se ha sintetizado un nuevo colorante con arquitectura D-A'- π -A, que emplea una unidad de alquilanilina como dador y el isoíndigo funcionalizado con cadenas C5 como acceptor auxiliar. Se realizaron mediciones de sus propiedades ópticas lineales y electroquímicas así como el estudio teórico correspondiente. Estos resultados se compararon con un colorante análogo que utiliza benzotiadiazol como A'. A continuación se presentan las conclusiones obtenidas:

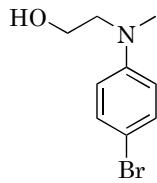
El colorante **A-iI-Ph-SIL**, que contiene la unidad de isoíndigo, muestra un desplazamiento batocrómico en el espectro de absorción en comparación con el colorante **A-BTZ-Ph-SIL**. La introducción de cadenas C5 en el isoíndigo mediante *N*-alquilación se muestra como una alternativa eficaz para evitar la agregación, pues no se han observado estos fenómenos mediante el estudio UV-Vis y el empleo de CDCA como antiagregante no mejora la eficiencia de los dispositivos. El UV-Vis es, por tanto, una herramienta adecuada para determinar los fenómenos de agregación en láminas.

En el nuevo colorante **A-iI-Ph-SIL** la ampliación del rango de respuesta espectral está inherentemente ligada a un *gap* de energía pequeño. En este caso, esto hace disminuir la energía del orbital LUMO, lo que dificulta el proceso de inyección electrónica. Sin embargo, el colorante **A-BTZ-Ph-SIL** sí cumple con los requisitos termodinámicos para un transporte de carga adecuado.

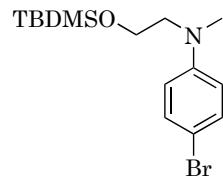
La fortaleza del acceptor auxiliar influye en gran medida en los parámetros termodinámicos implicados en el proceso de transferencia electrónica, así como en la distribución adecuada de la densidad electrónica de los orbitales involucrados. Los cálculos teóricos mostraron que en el colorante **A-iI-Ph-SIL**, el isoíndigo tiene un carácter de acceptor fuerte, lo que impide la transferencia de carga del dador al acceptor. En el colorante **A-BTZ-Ph-SIL** se ha observado un carácter acceptor más moderado de la unidad de benzotiadiazol, lo permite el movimiento de carga a lo largo de la molécula.

En el colorante **A-iI-Ph-SIL**, donde el proceso de inyección de carga en el semiconductor se ve comprometido, se observó una gran influencia de la concentración de *terc*-butilpiridina, presente como aditivo en el electrolito. La ausencia de este aditivo, que desplaza la banda de conducción del TiO₂ hacia valores positivos, mejora significativamente el proceso de inyección en este colorante, lo que se refleja en los parámetros fotovoltaicos obtenidos. El barrido de concentraciones para el aditivo TBP ha mostrado que este componente, en concentración 0.1 M, permite optimizar la eficiencia en los dispositivos que emplean este colorante ya que se alcanza el compromiso necesario entre los valores de J_{sc} y V_{oc} . Este proceso de optimización ha permitido mejorar la eficiencia obtenida inicialmente en un 44 %, alcanzando un valor máximo de $\eta = 4.79\%$. En el caso del colorante **A-BTZ-Ph-SIL**, que ya cumple con los requisitos termodinámicos necesarios, la influencia de este aditivo es menor y se logra la eficiencia máxima ($\eta = 5.73\%$) con el electrolito habitualmente utilizado en DSSCs. Además, el empleo del THF como disolvente durante la inmersión del ánodo, ha logrado mejorar la eficiencia anteriormente reportada en un 33 %. Los dispositivos construidos con este colorante presentan, además, una alta estabilidad temporal.

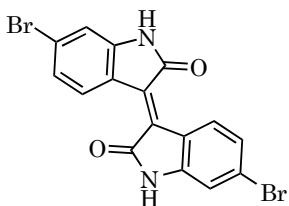
Si evaluamos globalmente los resultados obtenidos, se puede concluir que el uso de un aceptor moderado como el benzotiadiazol a modo de aceptor auxiliar es más beneficioso que el empleo de la unidad de isoíndigo, cuyo carácter aceptor es excesivo. Esto, junto con su capacidad adecuada de inyección en el semiconductor debido a sus niveles energéticos apropiadamente situados, hace que el colorante **A-BTZ-Ph-SIL** pueda ser empleado con el electrolito estándar, lo cual permite tener una inyección electrónica adecuada y minimiza la pérdida de voltaje. Por lo tanto, este colorante se convierte en un candidato más adecuado para actuar como sensibilizador D-A'-π-A en dispositivos DSSCs.



En un matraz en atmósfera inerte se introducen 2.96 g (19.58 mmol) de 2-(metilfenilamino)-etanol y se disuelven en 6 mL de CH₂Cl₂. Se añaden 61 mg (0.19 mmol) de Bu₄NBr, 0.4 mL de metanol anhidro y 1 mL de Br₂ (19.50 mmol) y se deja reaccionar toda la noche a temperatura ambiente. Pasado ese tiempo,

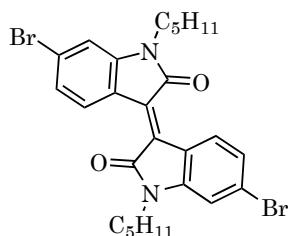


Sobre una disolución de 1.77 g (11.74 mmol) de cloruro de *terc*-butildimetilsililo (TBDMSCl) y 1.66 g (24.48 mmol) de imidazol en 2.5 mL de DMF anhidro en atmósfera inerte se añaden gota a gota 1.50 g (6.52 mmol) del alcohol **1** disueltos



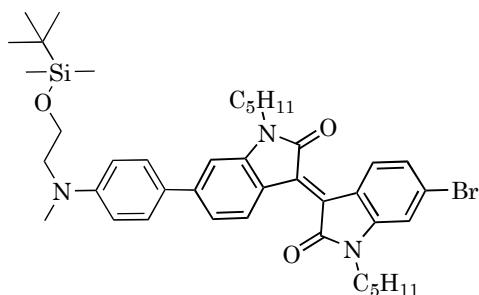
En un matraz en atmósfera de argón se disuelven 562 mg (2.36 mmol) de 6-bromoestatina y 500 mg (2.36 mmol) de 6-bromooxindol en unos 25 mL de ácido acético. Se adicionan lentamente 0.10 mL de ácido clorhídrico concentrado (37 %) y la reacción se agita a reflujo durante 24 h. Pasado ese tiempo se enfriá la reacción y el crudo se filtra sobre una placa filtrante. El sólido obtenido se lava con H₂O, seguidamente con EtOH y por último con AcOEt, y se seca a vacío. Se obtiene un sólido color marrón (925 mg, 93 %).

Peso molecular (g mol⁻¹): 420.05 **1H-RMN** (DMSO-d₆, 300 MHz, 293 K) δ (ppm): 7.01 (s, 2H), 7.09-7.25 (m, 2H), 8.96 (dd, J₁= 8.6 Hz, J₂= 4.5 Hz, 2H), 11.07 (s, 1H).



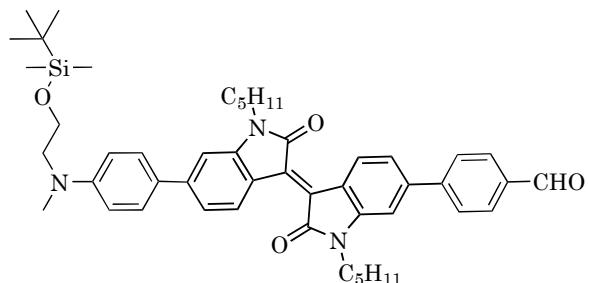
En un matraz en atmósfera inerte se disuelven 420 mg (1 mmol) del compuesto **3** en DMF anhidra. A 0 °C se añaden 829 mg (6 mmol) de K_2CO_3 y la mezcla se agita durante media hora en el baño de hielo. Al cabo de ese tiempo, se añaden 0.27 mL (2.20 mmol) de 1-bromopentano gota a gota. Se eleva la temperatura hasta los 100 °C y se deja reaccionar durante 18 h. Pasado ese tiempo, se enfriá la reacción a temperatura ambiente, y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se disuelve en CH_2Cl_2 , y se lava con disolución saturada de NaCl (1x50 mL) y H_2O (1x50 mL). La fase orgánica se seca con sulfato de magnesio anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El producto se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente hexano/ CH_2Cl_2 (6/4). Se obtiene un sólido rojo (370 mg, 66 %).

Peso molecular ($g\ mol^{-1}$): 560.33 **Punto de fusión** (°C, a 760 mmHg): 193 **FTIR** (KBr, ν/cm^{-1}) 1597, 1687 (-C=O), 2926 (-C_{al}-H) **¹H-RMN** ($CDCl_3$, 400 MHz, 293 K) δ (ppm): 0.91 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.35-1.38 (m, 8H), 1.68 (quin, $J = 7.2$ Hz, 4H), 3.71 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 6.91 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 7.17 (dd, $J_1 = 1.6$ Hz, $J_2 = 8.8$ Hz, 2H), 9.06 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H) **¹³C-RMN** ($CDCl_3$, 100 MHz, 293 K) δ (ppm): 14.4, 22.5, 27.2, 29.2, 40.3, 111.4, 120.5, 125.2, 126.8, 131.3, 132.7, 145.9, 167.8 **HRMS** (ESI⁺) m/z: calculada para $[C_{26}H_{28}Br_2N_2NaO_2]^+$: 581.0410, encontrada 581.0393 [M+Na]⁺.



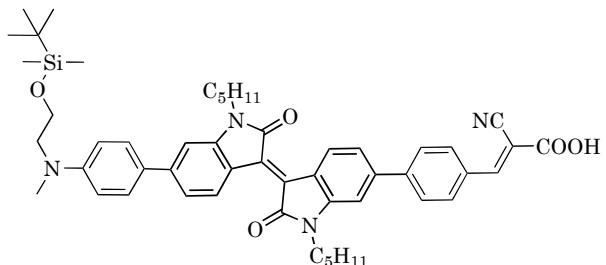
Sobre una disolución de 334 mg (1 mmol) del producto **2** en 30 mL de THF anhidro a -78 °C y bajo atmósfera de argón se adicionan gota a gota lentamente 1.27 mL (2.03 mmol) de *n*-BuLi (1.60 M en hexano). Se deja reaccionar 30 minutos con agitación y al cabo de ese tiempo se añaden 0.42 mL (1.50 mmol) de cloruro de tributil estaño. Tras 5 minutos, se deja calentar el matraz a temperatura ambiente y se deja reaccionar otros 150 minutos. Transcurrido ese tiempo se detiene la reacción adicionando unos 50 mL de éter dietílico. Se lava la fase orgánica con disolución saturada de NaCl y H₂O, se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un aceite amarillo claro que debido a su inestabilidad se emplea en la siguiente reacción sin purificar. En un matraz que contiene el crudo de la reacción anterior disuelto en unos 25 mL de tolueno anhidro se añaden 489 mg (0.87 mmol) del producto **4** y la mezcla resultante se borbotea con argón 15 minutos. Seguidamente se añaden 75 mg de Pd(PPh₃)₄ (0.07 mmol) y se deja reaccionar calentando a reflujo durante 15 horas. Pasado ese tiempo se detiene la reacción adicionando unos 60 mL de H₂O. La mezcla se extrae con tolueno (2x60 mL). La fase orgánica así obtenida se lava con disolución saturada de NH₄Cl (1x60 mL) y H₂O (1x60 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silice gel empleando como eluyente hexano/Et₂O primero en proporción 94/6 para recuperar el producto de partida y seguidamente 90/10 para obtener el producto deseado. Se obtiene un sólido morado (372 mg, 57%).

Peso molecular (g mol⁻¹): 744.88 **Punto de fusión (°C, a 760 mmHg):**



En atmósfera de argón se disuelven en THF anhidro 372 mg (0.50 mmol) del compuesto **5**, 15 mg (0.02 mmol) de $Pd_2(dbu)_3$, 10 mg (0.03 mmol) de $P(o-tolyl)_3$ y 531 mg (2.50 mmol) de K_3PO_4 . La mezcla se calienta a 50 °C durante 30 min. Pasado ese tiempo, se añaden gota a gota 225 mg (1.50 mmol) de ácido 4-formilfenilborónico disueltos en unos 2.50 mL de THF. Se eleva la temperatura a 80 °C y se deja reaccionar toda la noche. Pasado ese tiempo, se enfriá la reacción y la mezcla se extrae con CH_2Cl_2 (2x60 mL). La fase orgánica así obtenida se lava con disolución saturada de NaCl (1x60 mL) y H_2O (1x60 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyente hexano/AcOEt (9/1). Se obtiene un sólido morado (267 mg, 69 %).

Peso molecular (g mol^{-1}): 770.09 **Punto de fusión** ($^{\circ}\text{C}$, a 760 mmHg): 119 **FTIR** (KBr, ν/cm^{-1}) 1600 (-C=C), 1695 (-C=O), 2927 (-C_{al}-H) **¹H-RMN** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K) δ (ppm): 0.05 (s, 6H), 0.90 (s, 9H), 0.91-0.95 (m, 6H), 1.35-1.47 (m, 8H), 1.76 (quint, $J=6.6\text{ Hz}$, 4H), 3.07 (s, 3H), 3.55 (t, $J=6\text{ Hz}$,



A una disolución de 75 mg (0.85 mmol) de ácido cianoacético en 15 mL de CH₃Cl anhídrico a 0 °C se añaden 167 μL (1.58 mmol) de piperidina. Pasados 10 min se añaden 100 mg (0.13 mmol) del aldehído **6**. La mezcla se calentó a 65 °C durante 48 h en atmósfera de argón y ausencia de luz. Pasado ese tiempo se enfrió a temperatura ambiente. El crudo de reacción se acidifica con HCl 0.10 M (20 mL) y se extrae con CH₂Cl₂ (2 x 50 mL). La fase orgánica se lava con H₂O (3 x 50 mL), se seca con sulfato de magnesio anhídrico y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante lavados con pentano frío. Se obtiene un sólido azul oscuro (69 mg, 63 %).

Peso molecular (g mol⁻¹): 770.09 **Punto de fusión** (°C, a 760 mmHg): 119 **FTIR** (KBr, ν /cm⁻¹) 1600, 1691 (-C=O), 2221 (-C≡N), 2854, 2929 (-C_{al}-H), 3414 (-C-OH) **¹H-RMN** (DMSO-d₆, 300 MHz, 293 K) δ (ppm): 0.00 (s, 6H), 0.85 (s, 9H), 0.85-0.90 (m, 6H), 1.30-1.38 (m, 8H), 1.61-1.74 (m, 4H), 3.02 (s, 3H), 3.55 (t, J = 6 Hz, 2H), 3.77 (t, J = 6 Hz, 2H), 3.82-3.93 (m, 4H), 6.80 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.25 (s, 1H), 7.30 (dd, J ₁= 1.5 Hz, J ₂= 8.6 Hz, 1H), 7.45 (s, 1H), 7.47 (dd, J ₁= 1.5 Hz, J ₂= 8.6 Hz, 1H), 7.69 (d, J = 9 Hz, 2H), 8.01 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.09 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.20 (s, 1H), 9.14 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 9.20 (d, J = 8.4 Hz, 1H) **¹³C-RMN** (DMSO-d₆, 100 MHz, 293 K) δ (ppm): -5.4, 13.9, 17.9, 21.8, 21.9, 25.8, 26.8, 28.5, 53.8, 60.2, 104.7, 106.4, 111.9, 118.1, 118.6, 120.0, 121.1, 125.8, 127.4, 127.6, 129.5, 129.7, 130.1, 130.4, 132.5, 144.7, 145.5, 149.4, 167.5, 167.7 **HRMS** (ESI⁺) m/z: calculada para [C₅₁H₆₁N₄O₅Si]⁺: 837.4406, encontrada 837.4378 [M+H]⁺.

3.6. Bibliografía

- (1) Huang, L.; Ma, P.; Deng, G.; Zhang, K.; Ou, T.; Lin, Y.; Wong, M. S. Novel electron-deficient quinoxalinedithienothiophene- and phenazinedithienothiophene-based photosensitizers: The effect of conjugation expansion on DSSC performance. *Dyes and Pigments* **2018**, *159*, 107–114.
- (2) Zhu, W.; Wu, Y.; Wang, S.; Li, W.; Li, X.; Chen, J.; Wang, Z. S.; Tian, H. Organic D-A- π -A solar cell sensitizers with improved stability and spectral response. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 756–763.
- (3) Roy, J. K.; Kaur, R.; Daniel, A.; Baumann, A.; Li, Q.; Delcamp, J. H.; Leszczynski, J. Photophysical properties of donor-acceptor- π bridge-acceptor sensitizers with a naphthobisthiadiazole auxiliary acceptor: toward longer-wavelength access in dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C* **2022**, *126*, 11875–11888.
- (4) Brogdon, P.; Cheema, H.; Delcamp, J. H. Near-infrared-absorbing metal-free organic, porphyrin, and phthalocyanine sensitizers for panchromatic dye-sensitized solar cells. *ChemSusChem* **2018**, *11*, 86–103.
- (5) He, J.; Guo, F.; Li, X.; Wu, W.; Yang, J.; Hua, J. New bithiazole-based sensitizers for efficient and stable dye-sensitized solar cells. *Chemistry - A European Journal* **2012**, *18*, 7903–7915.
- (6) Li, Y. Z.; Xu, B. B.; Song, P.; Ma, F. C.; Sun, M. T. D-A- π -A system: light harvesting, charge transfer, and molecular designing. *Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 12546–12561.
- (7) Gao, Y.; Li, X.; Hu, Y.; Fan, Y.; Yuan, J.; Robertson, N.; Hua, J.; Marnder, S. R. Effect of an auxiliary acceptor on D-A- π -A sensitizers for highly efficient and stable dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 12865–12877.
- (8) Xie, Y.; Zhou, H.; Zhang, S.; Ge, C.; Cheng, S. Influence of the auxiliary acceptor and π -bridge in triarylamine dyes on dye-sensitized solar cells. *Photochemical and Photobiological Sciences* **2019**, *18*, 2042–2051.

- (9) Lee, D. H.; Lee, M. J.; Song, H. M.; Song, B. J.; Seo, K. D.; Pastore, M.; Anselmi, C.; Fantacci, S.; De Angelis, F.; Nazeeruddin, M. K.; Gräetzel, M.; Kim, H. K. Organic dyes incorporating low-band-gap chromophores based on π -extended benzothiadiazole for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments* **2011**, *91*, 192–198.
- (10) Duerto, I.; Colom, E.; Andrés-Castán, J. M.; Franco, S.; Garín, J.; Orduña, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. J. DSSCs based on aniline derivatives functionalized with a *tert*-butyldimethylsilyl group and the effect of the pi-spacer. *Dyes and Pigments* **2018**, *148*, 61–71.
- (11) Ni, J. S.; Yen, Y. C.; Lin, J. T. Organic dyes with a fused segment comprising benzotriazole and thieno[3,2-b]pyrrole entities as the conjugated spacer for high performance dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications* **2015**, *51*, 17080–17083.
- (12) Chaurasia, S.; Ni, J. S.; Hung, W. I.; Lin, J. T. 2H-[1,2,3]Triazolo[4,5-c]pyridine cored organic dyes achieving a high efficiency: a systematic study of the effect of different donors and spacers. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2015**, *7*, 22046–22057.
- (13) Ying, W.; Guo, F.; Li, J.; Zhang, Q.; Wu, W.; Tian, H.; Hua, J. Series of new D-A- π -A organic broadly absorbing sensitizers containing isoindigo unit for highly efficient dye-sensitized solar cells. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2012**, *4*, 4215–4224.
- (14) Baeyer, A.; Drewsen, V. Darstellung von indigblau aus orthonitrobenzaldehyd. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1882**, *15*, 2856–2864.
- (15) Stalder, R.; Mei, J.; Graham, K. R.; Estrada, L. A.; Reynolds, J. R. Isoindigo, a versatile electron-deficient unit for high-performance organic electronics. *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 664–678.
- (16) Hu, H.; He, J.; Zhuang, H.; Shi, E.; Li, H.; Li, N.; Chen, D.; Xu, Q.; Lu, J.; Wang, L. Triggering DRAM/SRAM memory behaviors by single atom substitution to alter the molecular planarity. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3*, 8605–8611.

- (17) Estrada, L. A.; Stalder, R.; Abboud, K. A.; Risko, C.; Brédas, J. L.; Reynolds, J. R. Understanding the electronic structure of isoindigo in conjugated systems: A combined theoretical and experimental approach. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8832–8844.
- (18) Kolaczkowski, M. A.; He, B.; Liu, Y. Stepwise bay annulation of indigo for the synthesis of desymmetrized electron acceptors and donor-acceptor constructs. *Organic Letters* **2016**, *18*, 5224–5227.
- (19) Yassin, A.; Leriche, P.; Allain, M.; Roncali, J. Donor-acceptor-donor (D-A-D) molecules based on isoindigo as active material for organic solar cells. *New Journal of Chemistry* **2013**, *37*, 502–507.
- (20) Lei, T.; Cao, Y.; Fan, Y.; Liu, C. J.; Yuan, S. C.; Pei, J. High-performance air-stable organic field-effect transistors: Isoindigo-based conjugated polymers. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 6099–6101.
- (21) Gang, W.; Haijun, T.; Yiping, Z.; Yingying, W.; Zhabin, H.; Guipeng, Y.; Chunyue, P. Series of D- π -A system based on isoindigo dyes for DSSC: Synthesis, electrochemical and photovoltaic properties. *Synthetic Metals* **2014**, *187*, 17–23.
- (22) Wang, D.; Ying, W.; Zhang, X.; Hu, Y.; Wu, W.; Hua, J. Near-infrared absorbing isoindigo sensitizers: synthesis and performance for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments* **2015**, *112*, 327–334.
- (23) Chen, Y. C.; Chen, Y. H.; Chou, H. H.; Chaurasia, S.; Wen, Y. S.; Lin, J. T.; Yao, C. F. Naphthyl and thieryl units as bridges for metal-free dye-sensitized solar cells. *Chemistry - An Asian Journal* **2012**, *7*, 1074–1084.
- (24) González-Lainez, M.; Jiménez-Ruiz, M. T.; Martínez De Baroja, N.; Gárrin, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. J. Using functionalized non-linear optical chromophores to prepare NLO-active polycarbonate films. *Dyes and Pigments* **2015**, *119*, 30–40.
- (25) Cerdán Bernad, M. Á. Nuevos sistemas *push-pull* orgánicos y metalооргánicos derivados de ditiafulveno y sistemas isoelectrónicos. Ph.D. thesis, Universidad de Zaragoza, 2008.

- (26) Haid, S.; Marszalek, M.; Mishra, A.; Wielopolski, M.; Teuscher, J.; Moser, J. E.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Bäuerle, P. Significant improvement of dye-sensitized solar cell performance by small structural modification in π -conjugated donor-acceptor dyes. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 1291–1302.
- (27) Mei, J.; Graham, K. R.; Stalder, R.; Reynolds, J. R. Synthesis of isoindigo-based oligothiophenes for molecular bulk heterojunction solar cells. *Organic Letters* **2010**, *12*, 660–663.
- (28) Leliège, A.; Régent, C. H. L.; Allain, M.; Blanchard, P.; Roncali, J. Structural modulation of internal charge transfer in small molecular donors for organic solar cells. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 8907–8909.
- (29) Martínez de Baroja, N. Nuevos derivados de 4H-piranilideno y 1,4-ditiafulveno para aplicaciones en óptica no lineal y celdas solares de tipo Grätzel. Ph.D. thesis, Universidad de Zaragoza, 2012.
- (30) Hua, T.; Zhang, K.; Huang, Z.-S.; Wang, L.; Tang, H.; Meier, H.; Cao, D. Effect of structural engineering of π -spacers on anti-aggregation of D–A– π –A dyes. *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7*, 10379–10388.
- (31) Xie, Y.; Wu, W.; Zhu, H.; Liu, J.; Zhang, W.; Tian, H.; Zhu, W. H. Unprecedentedly targeted customization of molecular energy levels with auxiliary-groups in organic solar cell sensitizers. *Chemical Science* **2016**, *7*, 544–549.
- (32) Krishnan, S.; Senthilkumar, K. The influence of the shape and configuration of sensitizer molecules on the efficiency of DSSCs: a theoretical insight. *RSC Advances* **2021**, *11*, 5556–5567.
- (33) Clifford, J. N.; Martínez-Ferrero, E.; Viterisi, A.; Palomares, E. Sensitizer molecular structure-device efficiency relationship in dye sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 1635–1646.
- (34) Amkassou, A.; Zgou, H. DFT and TD-DFT Study of New D- π -A Dyes for Grätzel Solar Cell. *AIP Conference Proceedings* **2018**, *2056*.
- (35) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *83*, 735–746.

- (36) Roohi, H.; Mohtamadifar, N. The role of the donor group and electron-accepting substitutions inserted in π -linkers in tuning the optoelectronic properties of D- π -A dye-sensitized solar cells: a DFT/TDDFT study. *RSC Advances* **2022**, *12*, 11557–11573.
- (37) Trabelsi, S.; Kouki, N.; Seydou, M.; Maurel, F.; Tangour, B. Intramolecular path determination of active electrons on push-pull oligocarbazole dyes-sensitized solar cells. *ChemistryOpen* **2019**, *8*, 580–588.
- (38) Gao, N.; Lin, X.; Liu, J.; Li, Y.; Yang, Y. Photoactuated properties of acetylene-congeners non-metallic dyes and molecular design for solar cells. *Materials* **2018**, *11*.
- (39) Ogunyemi, B. T.; Oyeneyin, O. E.; Esan, O. T.; Adejoro, I. A. Computational modelling and characterisation of phosphole adopted in triphenyl amine photosensitisers for solar cell applications. *Results in Chemistry* **2020**, *2*, 100069.
- (40) Ahmed, S.; Bora, S. R.; Chutia, T.; Kalita, D. J. Structural modulation of phenothiazine and coumarin based derivatives for high performance dye sensitized solar cells: A theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2021**, *23*, 13190–13203.
- (41) Colom, E.; Andrés-Castán, J.-M.; Franco, S.; Garín, J.; Montoya, J.-F.; Orduña, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. Multichromophoric sensitizers based on calix[4]arene scaffold and 4H-pyranylidene moiety for DSSCs application. *Dyes and Pigments* **2017**, *136*, 505–514.
- (42) Li, S. G.; Jiang, K. J.; Huang, J. H.; Yang, L. M.; Song, Y. L. Molecular engineering of panchromatic isoindigo sensitizers for dye-sensitized solar cell applications. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 4309–4311.
- (43) Aumaitre, C.; Rodriguez-Seco, C.; Jover, J.; Bardagot, O.; Caffy, F.; Kervella, Y.; López, N.; Palomares, E.; Demadrille, R. Visible and near-infrared organic photosensitizers comprising isoindigo derivatives as chromophores: Synthesis, optoelectronic properties and factors limiting their efficiency in dye solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 10074–10084.

- (44) Koops, S. E.; O'Regan, B. C.; Barnes, P. R.; Durrant, J. R. Parameters influencing the efficiency of electron injection in dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 4808–4818.
- (45) Boschloo, G.; Häggman, L.; Hagfeldt, A. Quantification of the effect of 4-*tert*-butylpyridine addition to I^-/I_3^- redox electrolytes in dye-sensitized nanostructured TiO_2 solar cells. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 13144–13150.
- (46) Zhang, S.; Yang, X.; Zhang, K.; Chen, H.; Yanagida, M.; Han, L. Effects of 4-*tert*-butylpyridine on the quasi-Fermi levels of TiO_2 films in the presence of different cations in dye-sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 19310–19313.
- (47) Lai, S. C.; Connor, K. N. P.; Ke, L. Degradation mechanisms and electron kinetics analysis in aging dye sensitized solar cell using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158*, H1193.
- (48) Paek, S.; Choi, H.; Kim, C.; Cho, N.; So, S.; Song, K.; Nazeeruddin, M. K.; Ko, J. Efficient and stable panchromatic squaraine dyes for dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 2874.
- (49) Park, J.; Viscardi, G.; Barolo, C.; Barbero, N. Near-infrared sensitization in dye sensitized solar cells. *Chimia* **2013**, *67*, 129–135.
- (50) Sonai, G. G.; Tiihonen, A.; Miettunen, K.; Lund, P. D.; Nogueira, A. F. Long-term stability of dye-sensitized solar cells assembled with cobalt polymer gel electrolyte. *Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 17577–17585.

Capítulo 4

Colorantes con nuevos grupos de anclaje

4.1. Introducción

Los colorantes orgánicos requieren de uno o más grupos en su estructura que les permitan unirse al semiconductor, es decir, que actúen como grupo de anclaje. Esta inmovilización del colorante sobre la superficie del semiconductor, en este caso TiO_2 , es crucial para la eficiente inyección de los electrones hacia la banda de conducción del semiconductor para iniciar así el proceso de producción de corriente eléctrica. Así, las moléculas pueden unirse a la superficie del óxido metálico mediante multitud de mecanismos, que incluyen interacciones electrostáticas, enlace de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals o enlace covalente, siendo esta última la estrategia más empleada en DSSCs^{1,2}.

El tipo de unión covalente incrementa la fortaleza del acoplamiento electrónico entre el orbital molecular del colorante y el nivel del semiconductor, obteniéndose una mejor inyección. Gracias a estas uniones covalentes, se aumenta la superficie de TiO_2 cubierta y se incrementa la estabilidad de los dispositivos³.

Las DSSCs basadas en sistemas D- π -A han alcanzado eficiencias comparables a las que emplean colorantes organometálicos de rutenio, sin embargo, todavía hay mucho que explorar en lo que se refiere a diseño molecular, haciendo hincapié en fortalecer el enlace entre el grupo de anclaje y el semiconductor. Es por ello que han surgido nuevos anclajes que están siendo evaluados, lo que ha aumentado la variabilidad de materiales disponibles en el campo de las DSSCs.

Históricamente, los grupos de anclaje más comunes en DSSCs son el ácido carboxílico y el ácido cianoacético, siendo este último el más utilizado en sistemas DSSC por su naturaleza dual: el grupo -CN confiere excelentes propiedades

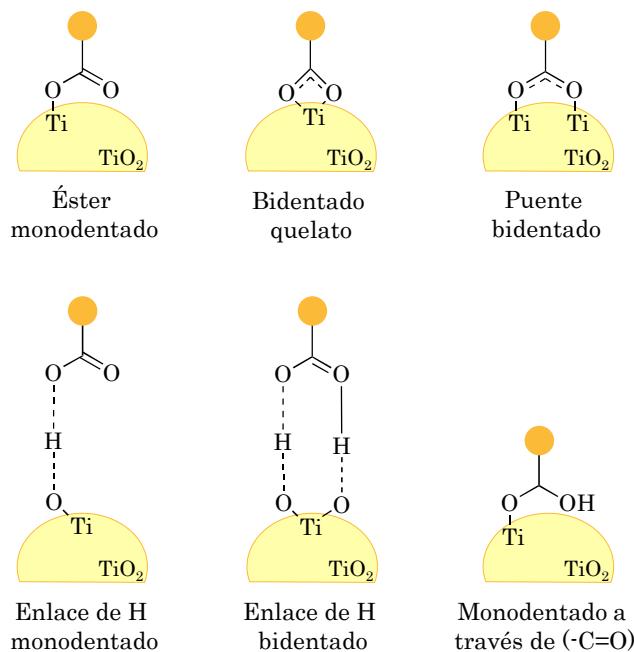


Figura 4.1: Posibles modos de anclaje de un ácido carboxílico al TiO_2 .

Las estructuras con modos bidentados, ya sean quelatos o puentes, exhiben una estabilidad superior frente a los otros modos de anclaje descritos. En el ácido cianoacético el grupo -CN no actúa solo como aceptor, sino que también se ha descrito una interacción mediante su átomo de nitrógeno con el TiO_2 ⁷.

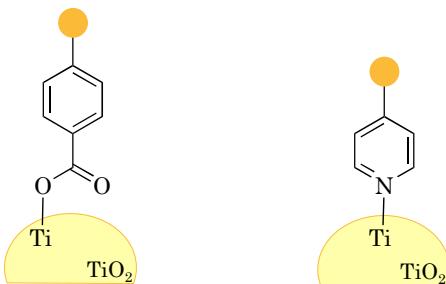


Figura 4.2: Anclaje de un colorante basado en ácido carboxílico (izqda) y su análogo basado en un grupo piridilo (dcha).

En este contexto, en el grupo de los aceptores de electrones basados en heterociclos nitrogenados, nos encontramos a la quinolina, una estructura de doble anillo que fusiona un anillo de piridina con un anillo de benceno a través de dos átomos de carbono adyacentes. Es un sistema aromático con 10 electrones π y un átomo de N dador de electrones¹¹. Los colorantes basados en esta unidad tienen diversas aplicaciones que van desde la medicina¹² hasta la química de polímeros¹³, pasando por la optoelectrónica¹⁴. Su carácter aceptor fuerte se debe al átomo de nitrógeno insaturado, el cual hace que sea una unidad con alta afinidad electrónica. Sus interesantes propiedades optoelectrónicas hacen que esté siendo utilizada para la fabricación de WOLEDs o emisores de luz blanca¹⁵. Sin embargo, son pocos los trabajos basados en la aplicación de esta unidad en DSSCs¹⁶.

La quinolina aparece como bloque estructural en algunos estudios, actuando como espaciador π y empleando el ácido cianoacético como grupo aceptor y de anclaje al semiconductor^{11,16-19} (Figura 4.3a). En el trabajo de Zhao y colla-

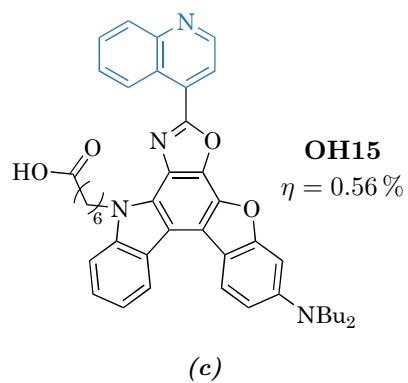
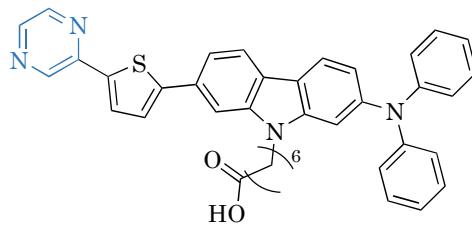


Figura 4.3: Ejemplos de colorantes con la unidad de quinolina: (a) como grupo acceptor (anclaje $-COOH$)²⁰, (b) como espaciador π^{19} y (c) como grupo de anclaje²¹.



Figura 4.4: Grupos aceptores y de anclaje propuestos: vinilquinolina (izqda) y vinilisoquinolina (dcha).

También en el grupo de los aceptores de electrones basados en heterociclos nitrogenados nos encontramos a la pirimidina (1,3-diazina), que por su carácter π -deficiente puede actuar como grupo aceptor en colorantes D- π -A y debido a la presencia de átomos de N, se planteó la posibilidad de que se anclara a los sitios ácidos de Lewis del TiO₂. Este nuevo grupo aceptor y de anclaje se ha estudiado para aplicaciones OLED y se ha visto que permite quelación, protonación y formación de enlaces de hidrógeno a través de los átomos de nitrógeno de la pirimidina²⁵. Además, colorantes que poseen este grupo se han utilizado como sensores²⁶ o como subunidades de química supramolecular²⁷. Así, la pirimidina aparece como bloque estructural en algún estudio relacionado con las DSSCs, pero siempre con un grupo ácido carboxílico presente en su estructura²⁸⁻³².

**OUK-3** $\eta = 1.58 \%$

(b)

Figura 4.5: (a) Colorante con aceptor y anclaje pirimidina-2-ácido carboxílico²⁸ (b) Colorante anclaje pirimidina²⁹.

Con el objetivo de que la unidad de pirimidina se encuentre conjugada con el sistema D- π -A para hacerla partícipe del proceso de inyección, se plantea incorporarla a los sistemas a través de un grupo vinilo, que además permitirá extender la conjugación del sistema (Figura 4.6). Hasta la consecución de este trabajo, no existen estudios de colorantes que incluyan únicamente este grupo vinilpirimidina planteado como aceptor en DSSCs. Por tanto, se explorará este nuevo grupo de anclaje.

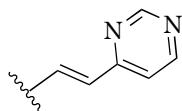


Figura 4.6: Grupo aceptor y de anclaje propuesto: vinilpirimidina

Por último, no se ha querido dejar sin explorar el tipo de unión clásica con los grupos ácidos de Brönsted del TiO₂. Como ya se ha comentado al comienzo de esta introducción, el grupo más utilizado con diferencia sobre el resto es el ácido cianoacético. Posee buenas propiedades electroactractoras, sin embargo, estos productos suelen presentar baja solubilidad en los disolventes orgánicos más habituales, lo que dificulta en ocasiones su purificación en el laboratorio y, en algunos casos, resulta un problema a la hora de sensibilizar el electrodo de TiO₂. Además son, en ocasiones, sensibles a la degradación³³, por lo que se encuentran estudios dedicados a intentar resolver estos inconvenientes³⁴.

Teniendo en cuenta los factores a solventar y los trabajos previos que se habían realizado por parte de investigadores del grupo de trabajo³⁵, la unidad de succinimida o dioxopirrolidina se planteó como una alternativa interesante (Figura 4.7). Se trata de una imida cíclica, muy utilizada en síntesis orgánica de cromóforos como intermedio de reacción, a modo de activador del grupo ácido. Se incorpora de forma sencilla empleando *N*-hidroxisuccinimida y un agente activador como la EDC (1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida) dando lugar a compuestos estables y fáciles de purificar, lo que ha hecho que los ésteres de *N*-hidroxisuccinimida sean unidades empleadas con frecuencia en la síntesis de péptidos³⁶. Esta estructura está presente como tal en cromóforos de moléculas utilizadas en el campo de la bioquímica de proteínas y estudios celulares³⁷, y las propiedades fluorescentes que poseen hace que hayan sido empleados también como marcadores en detección por fluorescencia, aplicaciones de polimerización fotoinducida³⁸ y biosensores³⁹.

Además, aparece como unidad estructural en un cromóforo basado en el perileno diseñado por Brennaman y colaboradores⁴⁰, que es capaz de inyectar electrones en el TiO₂ mediante fotoinducción. Sin embargo, en el campo de las DSSCs no está descrito su uso como unidad aceptora y de anclaje al semicon-

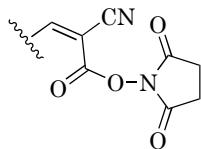


Figura 4.7: Grupo acceptor y de anclaje propuesto: succinimida.

4.2. Planteamiento del capítulo

En este capítulo se abordará el diseño y la síntesis de nuevos colorantes orgánicos de tipo dador- π -aceptor y su incorporación en dispositivos fotovoltaicos. El objetivo principal que se ha planteado consiste en encontrar nuevos grupos de anclaje que se unan de forma eficaz al semiconductor, manteniendo las propiedades electroatractoras y la estabilidad frente a la degradación y permitiendo a su vez una inyección electrónica eficiente. Para ello se han propuesto tres grupos de anclaje, basados en la unión a los dos sitios activos diferentes presentes en el TiO₂ (Figura 4.8).

- Como grupos que se anclan a los sitios ácidos de Lewis del TiO₂, se proponen dos alternativas. En primer lugar los grupos vinilquinolina y vinilo-soquinolina, basados en la unidad estructural de la quinolina y en segundo lugar los derivados de vinilpirimidina, basados en la unidad de (1,3-diazina) (Figura 4.8, izqda).
- Como grupo que se ancle a los sitios ácidos de Brönsted del TiO₂ se plantea el derivado del grupo succinimida (Figura 4.8, dcha).

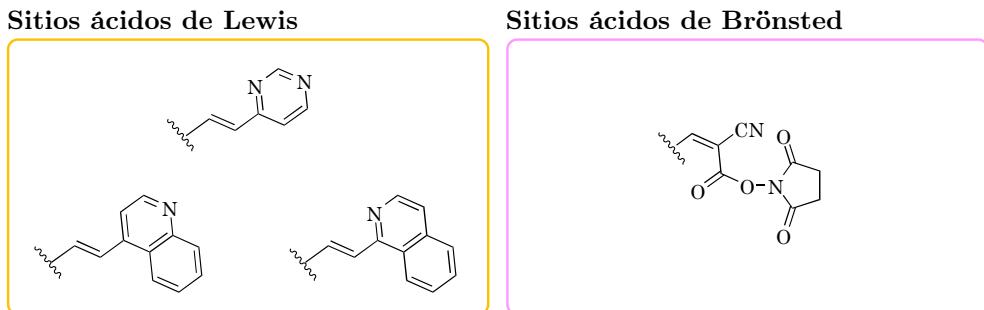


Figura 4.8: Grupos aceptores y de anclaje a sitios ácidos de Lewis (izqda) y a sitios ácidos de Brönsted (dcha).

Además, el empleo de colorantes que se unan a los diferentes sitios activos del TiO₂ posibilitará la realización de ensayos de cosensibilización que buscarán aumentar la eficiencia de los dispositivos solares (Capítulo 6).

4.3. Discusión de resultados

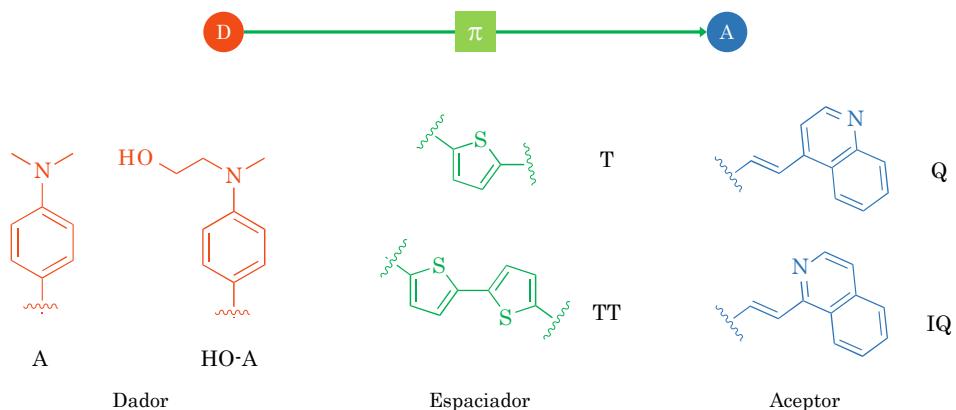


Figura 4.9: Dadores, espaciadores y aceptores de la sección 4.3.1.

En estos nuevos sistemas dador- π -aceptor (Figura 4.9) se van a emplear derivados de la N,N' -dialquilanilina como grupo dador. Como espaciador π se utilizarán el tiofeno y el bitiofeno para comparar el efecto de la extensión de la conjugación en el proceso de transferencia de carga. En este apartado en concreto, se variará también el dador modificándolo mediante la introducción de un grupo

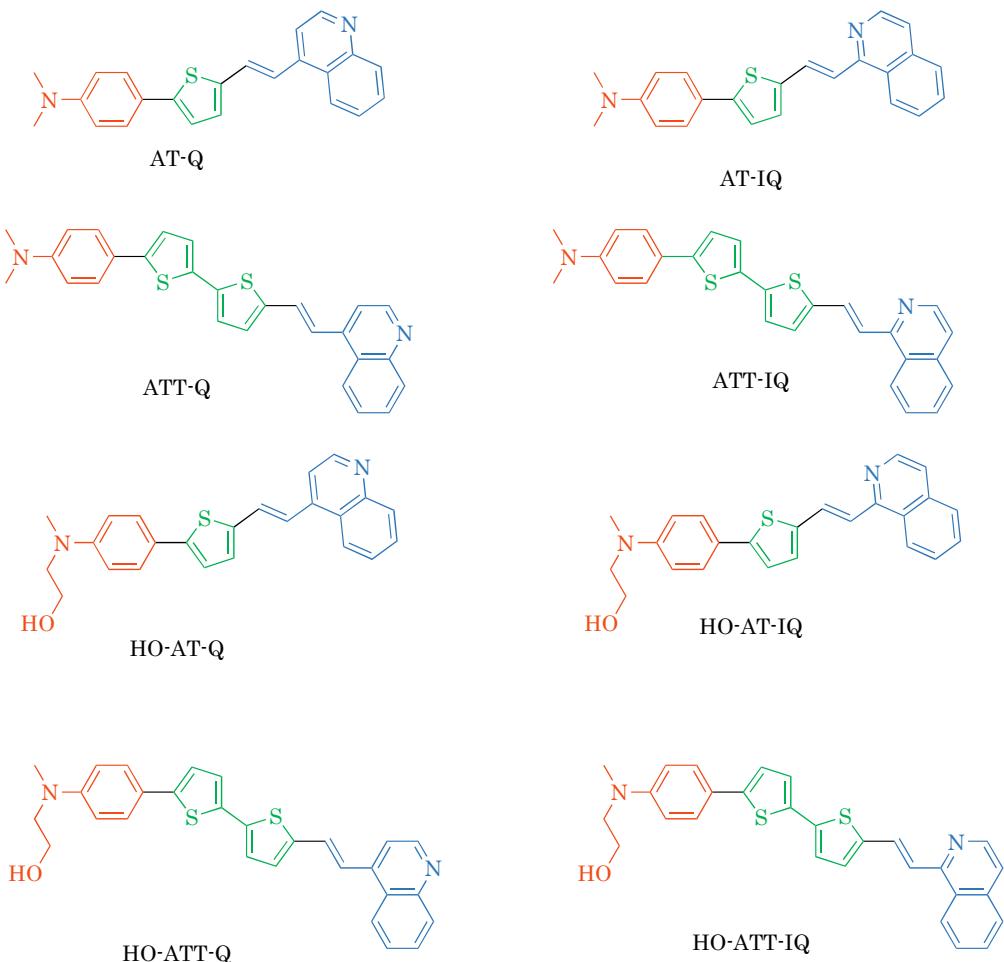
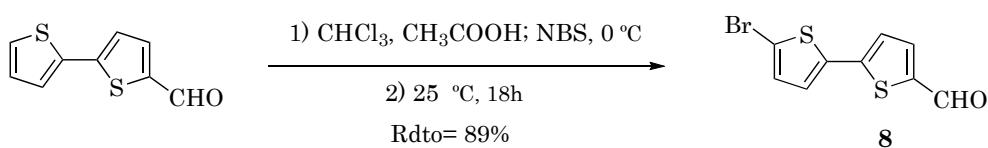
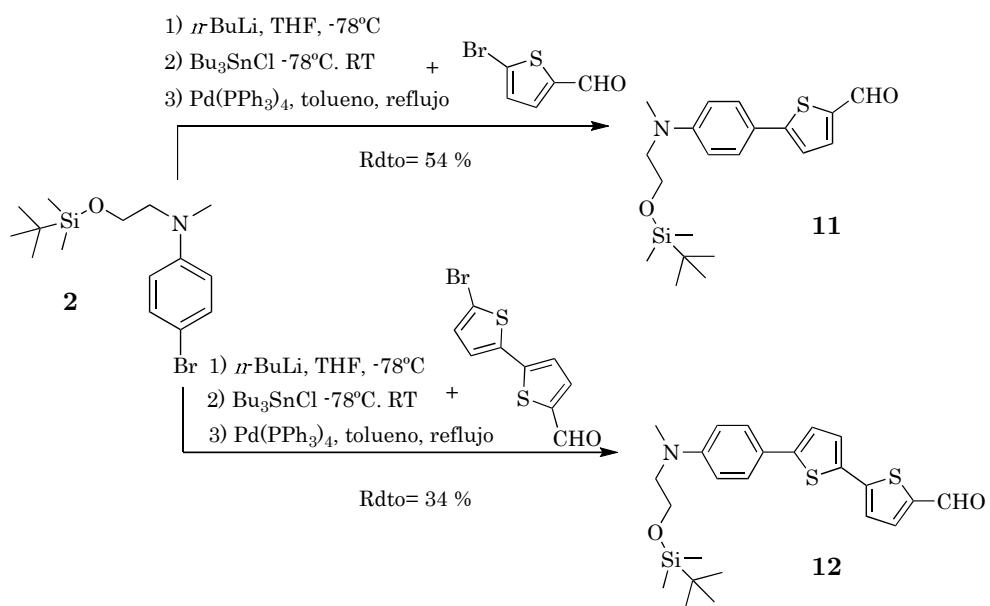
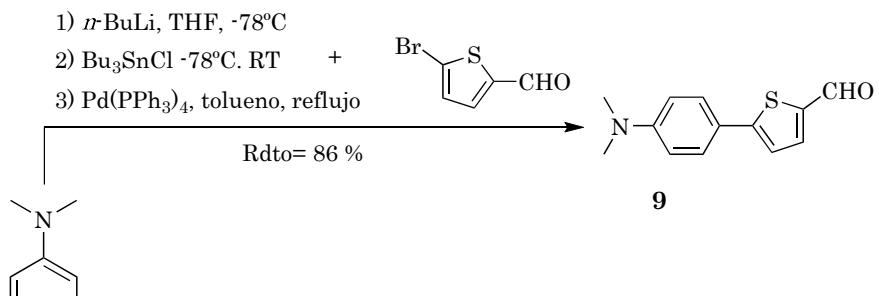


Figura 4.10: Colorantes derivados de la vinilquinolina y vinilisoquinolina.

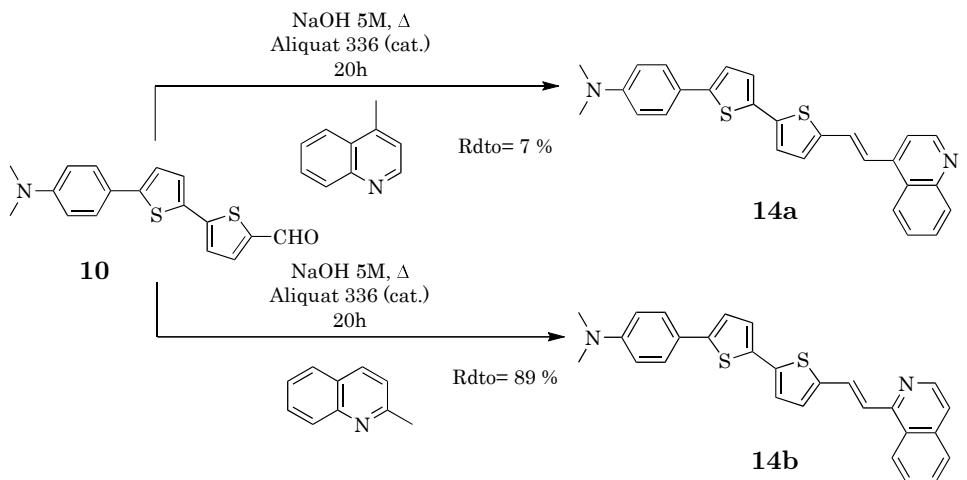
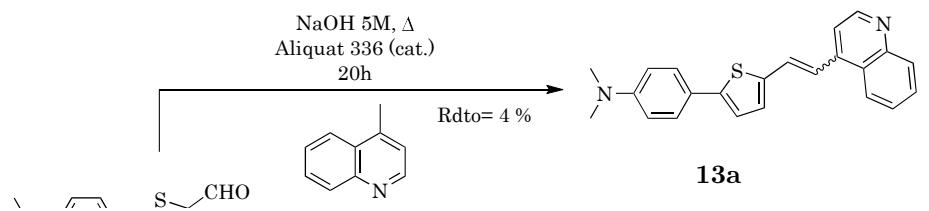


Esquema 4.1: Síntesis del compuesto 8.

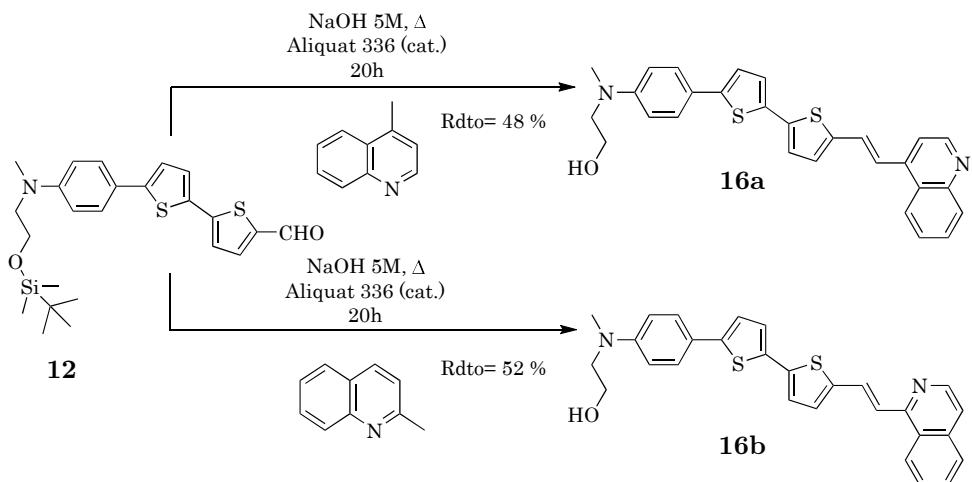
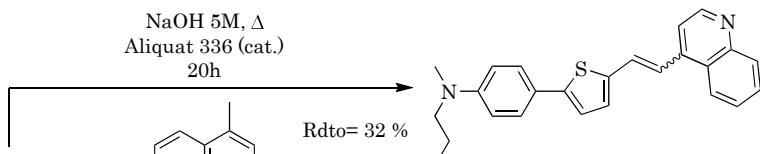
Los colorantes derivados de anilina que contienen vinilquinolina (**Q**) y viniisoquinolina (**IQ**) como grupo aceptor y de anclaje fueron sintetizados a partir de los aldehídos **9**, **10**, **11** y **12** que se prepararon mediante un acoplamiento de Stille catalizado por paladio entre los estannanos de los dadores, ya sea *p*-bromo-*N,N*-dimetilanilina (Esquema 4.2) o el producto **2** (Esquema 4.3) y los espaciadores 5-bromo-2-tiofencarboxaldehído o el producto **8** (5'-bromo[2,2'-bitiofen]-5-carboxaldehído). El estannano formado en el primer paso de la reacción es algo inestable, por lo que se emplea en la segunda etapa sin purificación previa.



*Esquema 4.3: Síntesis de los compuestos **11** y **12** a partir del producto **2**.*



Esquema 4.5: Síntesis de los compuestos 14a y 14b.



*Esquema 4.7: Síntesis de los compuestos **16a** y **16b**.*

En esta última reacción, merece la pena comentar que para los compuestos que contienen tiofeno (**T**) como espaciador π y vinilquinolina (**Q**) como grupo aceptor, **13a** y **15a**, se obtuvieron mezclas de isómeros *Z/E*. Por otra parte, durante la síntesis de los productos **15a**, **15b**, **16a** y **16b** se produjo la desprotección del dador **2**, debido a las condiciones fuertemente básicas de la reacción. Esto nos permite obtener en un mismo paso los derivados con un grupo de anclaje hidroxilo adicional.

Los ocho colorantes obtenidos se denominarán en adelante con los acrónimos que figuran en la Tabla 4.1:

Compuesto	Acrónimo	Compuesto	Acrónimo
13a	AT-Q	15a	HO-AT-Q
13b	AT-IQ	15b	HO-AT-IQ
14a	ATT-Q	16a	HO-ATT-Q
14b	ATT-IQ	16b	HO-ATT-IQ

Tabla 4.1: Acrónimos de los colorantes 13a-16b.

4.3.1.2. Estudio a nivel molecular

Una vez sintetizados los nuevos colorantes, y como análisis previo a la preparación de los dispositivos fotovoltaicos, resulta interesante llevar a cabo un estudio a nivel molecular para saber si son *a priori* susceptibles de ser empleados como colorantes en celdas tipo Grätzel.

4.3.1.2.a. Propiedades ópticas lineales

Se ha medido la absorción de los nuevos colorantes en disolución $2 \cdot 10^{-5}$ M en CH_2Cl_2 . La Figura 4.11 muestra los espectros obtenidos, en los que se observa una banda ancha correspondiente a la transferencia de carga. En la Figura 4.11a se muestran los colorantes derivados de vinilquinolina. En ellos, la banda de transferencia de carga se encuentra entre los 350-500 nm para los derivados que contienen tiofeno como espaciador, independientemente de la unidad dadora. Los derivados que contienen bitiofeno presentan una absorción mucho mayor que se extiende hasta los 550 nm, observándose también un desplazamiento batocrómico notable del máximo de absorción, debido a la introducción de un tiofeno adicional, con un $\Delta\lambda$ de 38 nm para la pareja **AT-Q/ATT-Q** y $\Delta\lambda = 23\text{nm}$ para **HO-AT-Q/HO-ATT-Q**. En la Figura 4.11b se muestran los espectros de los colorantes derivados de vinilisoquinolina. Estos colorantes presentan un

espectro muy parecido, con una banda de transferencia entre los 350-520 nm aproximadamente para todos ellos. En este caso, los colorantes que presentan mayor absorción son los basados en la dimetilanilina como grupo dador. Al igual que en los derivados anteriores, también se observa un desplazamiento bato-crómico del máximo de absorción en los derivados que contienen bitofeno con respecto a los colorantes con un solo tiofeno, si bien no es tan acusado como en los derivados de vinilquinolina ($\Delta\lambda = 17 - 18\text{nm}$).

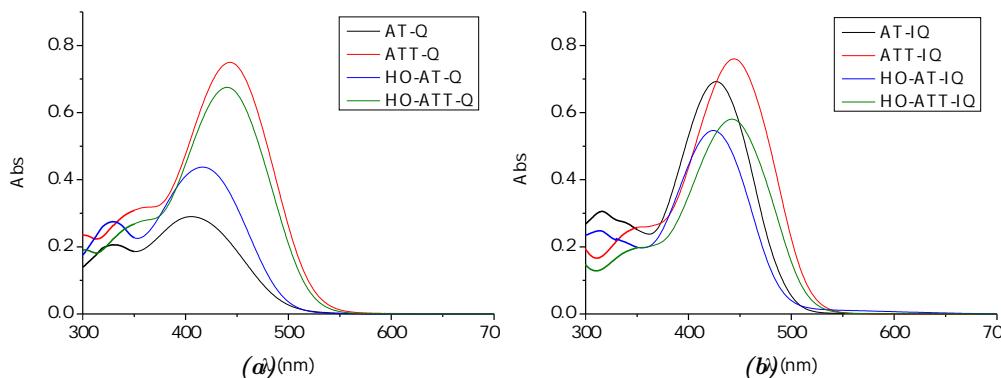


Figura 4.11: Espectro UV-Vis de (a) Colorantes con anclaje vinilquinolina. (b) Colorantes con anclaje vinilisoquinolina.

Los coeficientes de extinción molar de los compuestos fueron determinados en disoluciones en el rango $2 \cdot 10^{-5}$ - $1.5 \cdot 10^{-6}$ M en CH_2Cl_2 . Se estudió la linealidad de la ley de Lambert-Beer. Para el rango de concentraciones seleccionadas, se cumple que la absorbancia es proporcional a la concentración en todos los colorantes a la longitud de onda analizada. La Tabla 4.2 muestra la longitud de onda de máxima absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) y el coeficiente de extinción molar (ϵ).

Los compuestos **AT-Q** y **HO-AT-Q** se obtuvieron como mezcla isomérica Z/E , presentando ϵ algo más bajos que el resto y con una varianza mayor. El resto de colorantes presentan elevados coeficientes de extinción molar ($\sim 30000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$). El coeficiente ϵ se relaciona directamente con la cantidad de luz que es absorbida por la molécula, con lo que se espera una buena absorción de radiación. La introducción de un segundo tiofeno provoca incrementos moderados a elevados, alcanzando un incremento de x 2.5 si comparamos los colorantes **AT-Q** y **ATT-Q**.

Colorante	$\lambda_{\text{máx}} \text{ (nm)}$	$\epsilon \cdot 10^{-4} \text{ (M}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$
AT-Q	405	1.48 ± 0.40
AT-IQ	427	3.22 ± 0.13
ATT-Q	443	3.71 ± 0.13
ATT-IQ	444	3.88 ± 0.11
HO-AT-Q	417	2.23 ± 0.54
HO-AT-IQ	424	2.70 ± 0.52
HO-ATT-Q	440	3.08 ± 0.06
HO-ATT-IQ	442	2.76 ± 0.07

Tabla 4.2: Parámetros ópticos de los colorantes derivados de la vinilquinolina y vinilisoquinolina.

Para optimizar el tiempo de inmersión del ánodo en el colorante se midió la absorción sobre *films* de TiO_2 transparentes sensibilizados a distintos tiempos. De esta forma, el tiempo adecuado será aquel al cual el electrodo ha adsorbido la mayor cantidad de colorante sin que hayan tenido lugar fenómenos de agregación entre las moléculas del mismo. Se midió absorbancia a 2 h 30 min, 5 h, 24 h y 48 h de inmersión. La Figura 4.12 muestra los espectros obtenidos para los colorantes **AT-Q** y **HO-AT-IQ**. Los espectros obtenidos para el resto de colorantes pueden verse en los Anexos (Figuras A.43, A.50, A.57, A.65, A.80 y A.87).

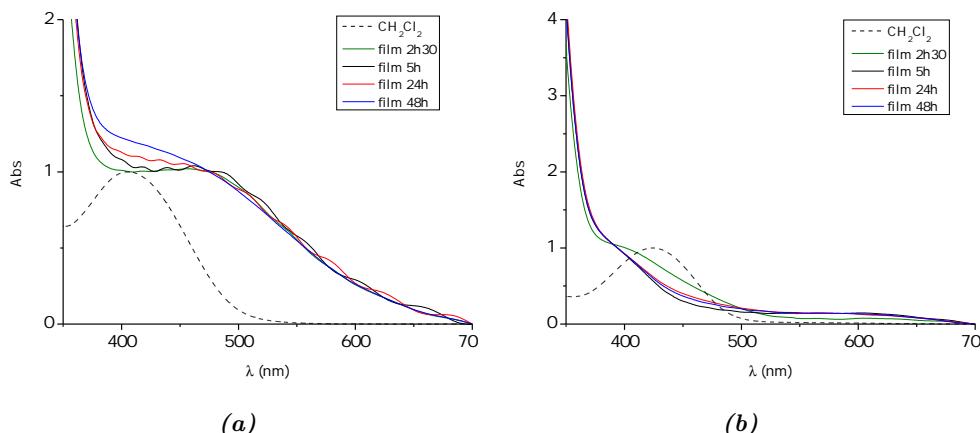


Figura 4.12: Espectro UV-Vis en film de TiO_2 y disolución en CH_2Cl_2 de (a) Colorante **AT-Q**. (b) Colorante **HO-AT-IQ**.

En esta serie de colorantes, en mayor o menor medida, nos encontramos con un comportamiento en el que se aprecia la existencia de fenómenos de agregación. Para los colorantes **AT-Q**, **HO-AT-Q**, **AT-IQ** y **ATT-IQ** se observa un desplazamiento hacia el rojo de la banda de absorción del *film* de TiO₂ con respecto a la del colorante en disolución. Este desplazamiento batocrómico se asocia a la formación de agregados *J* o cabeza-cola, es decir, en la superficie del semiconductor se da una disposición unidimensional de moléculas en la cual los momentos de transición de los monómeros individuales se alinean de forma paralela⁴³. Estos fenómenos de agregación se ven favorecidos por tiempos largos^{44,45}, de ahí que algunos de estos colorantes presenten una disminución de la intensidad de absorción con el tiempo⁴⁶. Esto puede apreciarse también visualmente sobre los electrodos de TiO₂, que van perdiendo color a medida que aumenta el tiempo de inmersión (Figura 4.13). Con estos datos, se tomará el tiempo de 2 h 30 min como el óptimo para la inmersión del ánodo en estos colorantes.

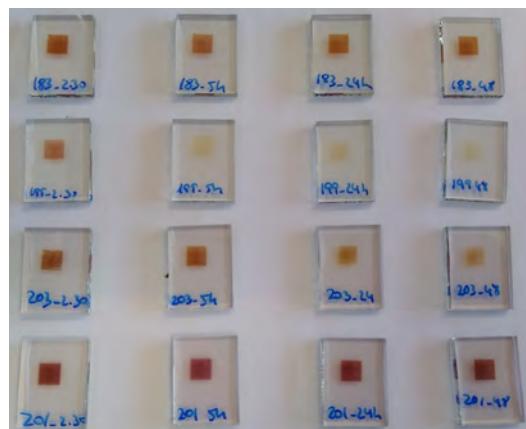


Figura 4.13: Films de TiO₂ sensibilizados con los colorantes **AT-Q**, **ATT-Q**, **HO-ATT-IQ** y **HO-AT-Q** a distintos tiempos de inmersión. De izquierda a derecha: 2 h 30 min, 5 h, 24 h y 48 h.

4.3.1.2.b. Propiedades electroquímicas

Las propiedades electroquímicas de los colorantes sintetizados se han estudiado mediante voltametría de pulso diferencial (DPV) en diclorometano. Los voltamogramas obtenidos se muestran en Anexos (Figuras A.36, A.44, A.51, A.58, A.66, A.73, A.81 y A.88).

En la Tabla 4.3 se muestran los potenciales de oxidación, tanto del estado fundamental (E_{ox}) como la estimación del primer estado excitado (E_{ox}^*), empleando los métodos que se detallaban en el capítulo 2.

Colorante	E_{ox} vs NHE ^a (V)	λ_{corte} (nm)	E_{0-0} ^b (eV)	E_{ox}^* ^c (V)
AT-Q	0.92	509	2.43	-1.52
AT-IQ	0.84	509	2.43	-1.52
ATT-Q	0.83	513	2.42	-1.59
ATT-IQ	0.82	529	2.34	-1.52
HO-AT-Q	0.90	513	2.42	-1.52
HO-AT-IQ	0.83	508	2.44	-1.61
HO-ATT-Q	0.80	512	2.42	-1.62
HO-ATT-IQ	0.80	531	2.33	-1.53

^a Obtenido por DPV, E_{ox} vs. NHE= E_{ox} (DPV, Ag/AgCl) + 0.199 V, ^b La energía de la transición E_{0-0} es el resultado de la intersección entre la tangente al espectro de absorbancia a bajas energías y el eje de abcisas, $E_{0-0}=1239.84/\lambda_{corte}$, ^c Potencial de oxidación del estado excitado $E_{ox}^*=E_{ox}-E_{0-0}$.

Tabla 4.3: Propiedades electroquímicas experimentales de los colorantes derivados de vinilquinolina y vinilisoquinolina.

Se puede observar que los colorantes que contienen bitifeno (**ATT-Q**, **ATT-IQ**, **HO-ATT-Q** y **HO-ATT-IQ**) se oxidan más fácilmente, ya que presentan potenciales de oxidación más bajos que sus análogos con un tiofeno (entre 0.02 y 0.2 V menos). Esto es debido a dos factores: por un lado, el bitifeno es un dador más fuerte, es decir, tiene mayor tendencia a ceder los electrones hacia la parte aceptora. Por otro lado, al aumentar la longitud del espaciador se facilitan los procesos redox debido a una menor interacción entre dador y acceptor, ya que se encuentran a mayor distancia. Esto causa un valor del orbital HOMO a mayor energía, que se ha corroborado mediante cálculos teóricos y se comentará en el apartado 4.3.1.2.c.

En todos los casos el potencial de oxidación del estado excitado, E_{ox}^* , es más negativo que el potencial de la banda de conducción del TiO₂ (-0.5 V vs. NHE) con lo que es esperable que pueda producirse la inyección de electrones desde el

colorante al semiconductor. Por otro lado, el potencial de oxidación asociado al estado fundamental, E_{ox} , tiene un valor más positivo que el potencial redox del electrolito (+0.4 V vs. NHE) con lo que se espera una regeneración efectiva de la especie oxidada del colorante.

La Figura 4.14 muestra el diagrama de niveles de energía para el estado fundamental y excitado de los colorantes, donde se observa que todos cumplen los requisitos termodinámicos necesarios para ser empleados en celdas tipo Grätzel.

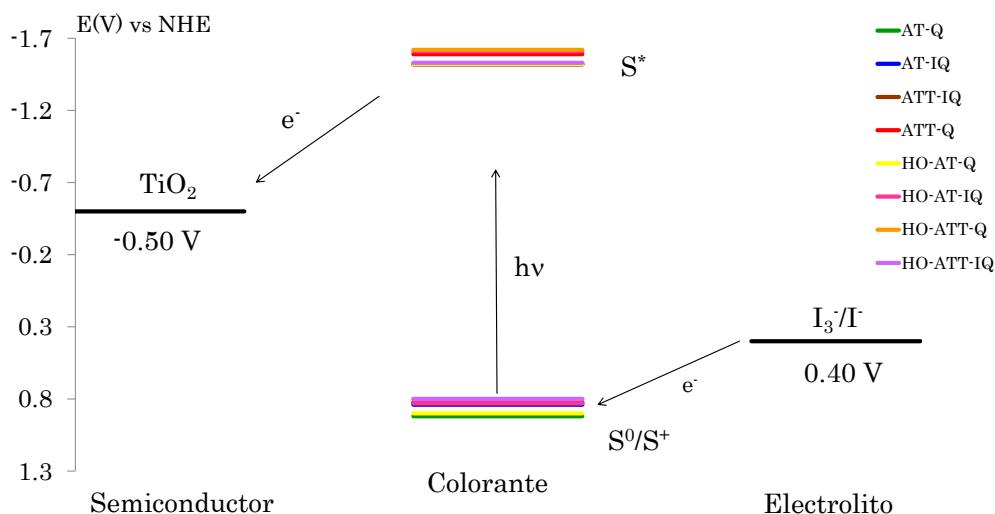


Figura 4.14: Diagrama de niveles de energía de los colorantes derivados de vinilquinolina y vinilisoquinolina.

4.3.1.2.c. Cálculos teóricos

Se han realizado cálculos DFT utilizando el funcional M06-2X tanto del estado fundamental como del primer estado excitado, así como del catión radical formado por la pérdida de un electrón para todos los colorantes sintetizados.

Si se comparan los datos obtenidos con los que figuran en las Tablas 4.2 y 4.3, se observa que los datos teóricos se aproximan en gran medida a los experimentales. Para el caso de la longitud de onda de máxima absorción, la diferencia entre los valores experimentales y los calculados es <20 nm. Las diferencias son <0.1 eV para E_{0-0} , <0.1 V para E_{ox} y <0.25 V para E_{ox}^* . Con esta pequeña

diferencia entre los valores experimentales y los obtenidos mediante cálculos se puede afirmar que el funcional M06-2X proporciona buenos resultados para esta familia de compuestos.

Colorante	$\lambda_{\text{máx}}^a$ (nm)	f^b	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{0-0} (eV)	E_{ox}^c (V)	$E_{\text{ox}}^*{}^d$ (V)
AT-Q	408	1.45	-6.35	-1.55	2.43	0.92	-1.51
AT-IQ	408	1.71	-6.32	-1.49	2.55	0.86	-1.70
ATT-Q	435	1.78	-6.26	-1.71	2.31	0.87	-1.44
ATT-IQ	445	1.98	-6.22	-1.73	2.36	0.84	-1.52
HO-AT-Q	408	1.46	-6.36	-1.56	2.44	0.93	-1.69
HO-AT-IQ	407	1.72	-6.33	-1.49	2.59	0.89	-1.69
HO-ATT-Q	430	1.79	-6.27	-1.66	2.37	0.84	-1.53
HO-ATT-IQ	443	1.99	-6.24	-1.73	2.33	0.85	-1.49

^a Calculados usando M06-2X/6-311+g(2d,p). Modelo de solvatación CPCM en CH₂Cl₂,

^b f es la fuerza del oscilador, ^c Referenciado frente al electrodo normal de hidrógeno NHE, ^d Potencial de oxidación del estado excitado $E_{\text{ox}}^*=E_{\text{ox}}-E_{0-0}$.

Tabla 4.4: Propiedades ópticas y electroquímicas calculadas de los colorantes derivados de la vinilquinolina y vinilisoquinolina.

El valor de la fuerza del oscilador f (relacionada con el coeficiente de extinción molar ϵ) calculado es bastante elevado para todos los colorantes, lo que permite tener una alta relación entre radiación absorbida y cantidad de colorante empleada. Esto es imprescindible para conseguir altas eficiencias o funcionar a baja luminosidad.

Las Figuras 4.15 y 4.16 muestran las estructuras y los orbitales moleculares HOMO y LUMO para los colorantes con dador **A**, en diclorometano. Las Figuras 4.17 y 4.18 muestran los orbitales que tienen como dador la unidad **HO-A**. En todos los casos, el orbital HOMO se encuentra localizado en la unidad dadora y el espaciador conjugado. Dado que las moléculas poseen prácticamente la misma unidad dadora, la energía del orbital HOMO permanece más o menos constante, como se observa en la Tabla 4.4. Así mismo, el orbital LUMO se encuentra localizado en la unidad aceptora y de anclaje, lo que debería favorecer su solapamiento con los orbitales 3d del titanio, con la consiguiente inyección electrónica.

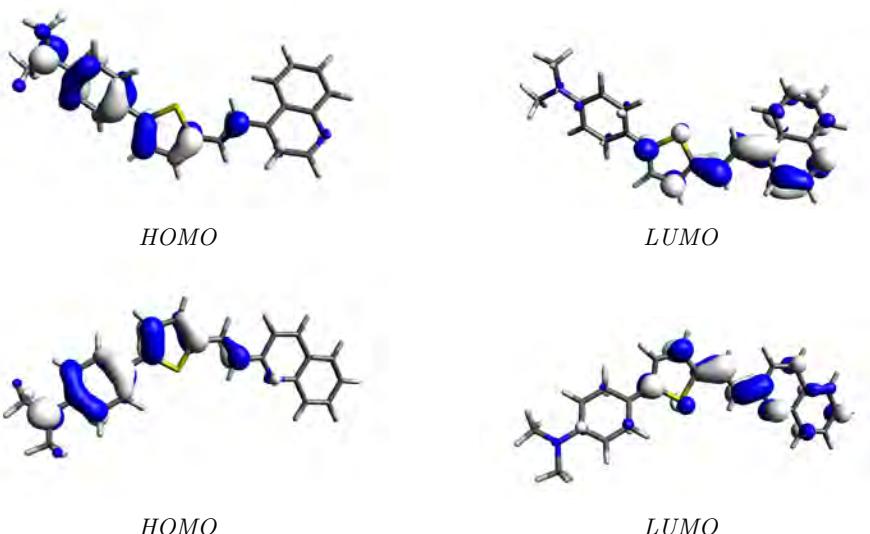


Figura 4.15: Orbitales moleculares HOMO y LUMO de los colorantes **AT-Q** (arriba) y **AT-IQ** (abajo).

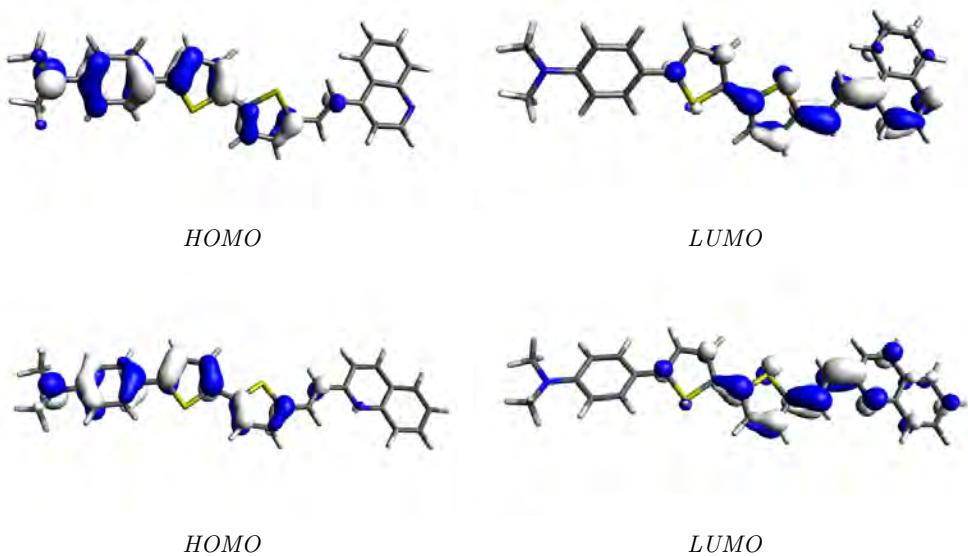


Figura 4.16: Orbitales moleculares HOMO y LUMO de los colorantes **ATT-Q** (arriba) y **ATT-IQ** (abajo).

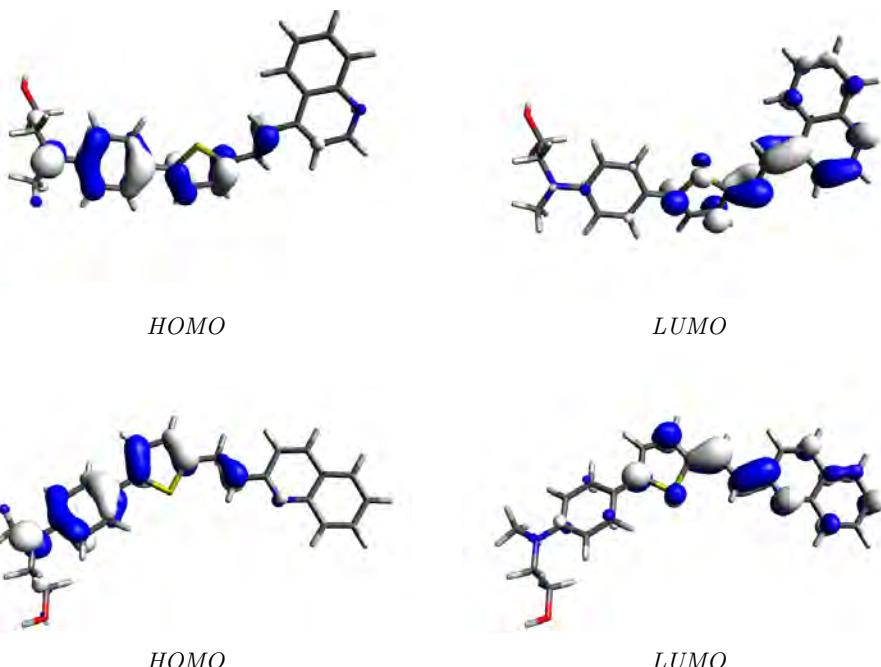


Figura 4.17: Orbitales moleculares HOMO y LUMO de los colorantes **HO-AT-Q** (arriba) y **HO-AT-IQ** (abajo).

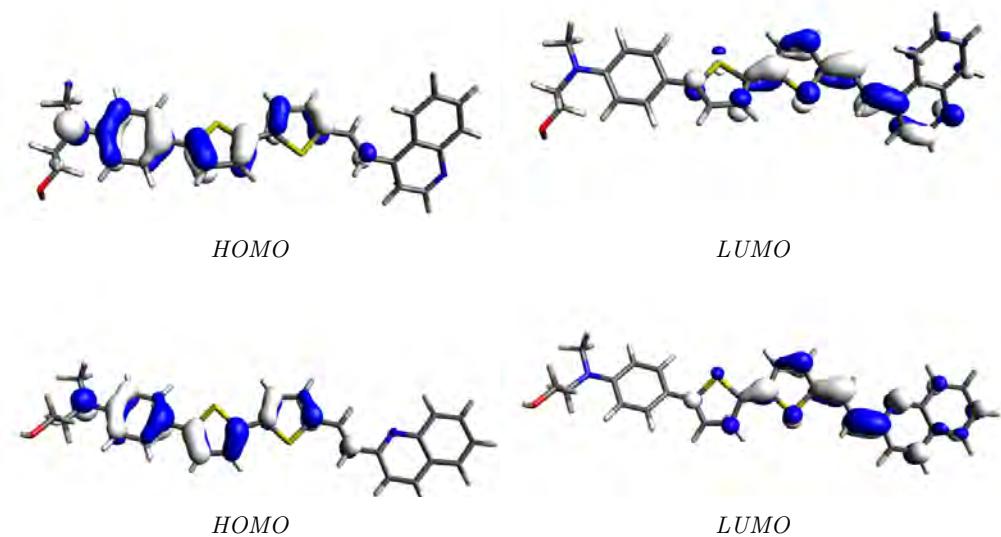


Figura 4.18: Orbitales moleculares HOMO y LUMO de los colorantes **HO-ATT-Q** (arriba) y **HO-ATT-IQ** (abajo).

Los resultados del análisis computacional revelan que la menor energía de excitación corresponde a la transferencia intramolecular de un electrón del HO-MO al LUMO, lo que está de acuerdo con la transferencia de carga esperada desde la parte dadora a la parte aceptora de la molécula. El solapamiento entre ambos orbitales implicados en el proceso es bueno, lo que corrobora el alto valor de f antes mencionado.

También se ha realizado el estudio para localizar el electrón que queda desapareado una vez que la molécula ha sido oxidada durante el proceso de funcionamiento del dispositivo. Mediante los cálculos teóricos, se puede obtener la representación del mapa de densidad de *spin*, que representa gráficamente donde se encuentra localizado el “hueco” tras la oxidación. El caso es más favorable cuanto más alejado se encuentre de la parte aceptora: así es menos probable que el electrón injectado sufra un retroceso y se aparee con el de la molécula (*Back Electron Transfer*), disminuyendo la eficiencia de la celda.

Los mapas de densidad de *spin* para los compuestos con dador **A** y **HO-A** se encuentran representados en las Figuras 4.19 y 4.20, respectivamente.

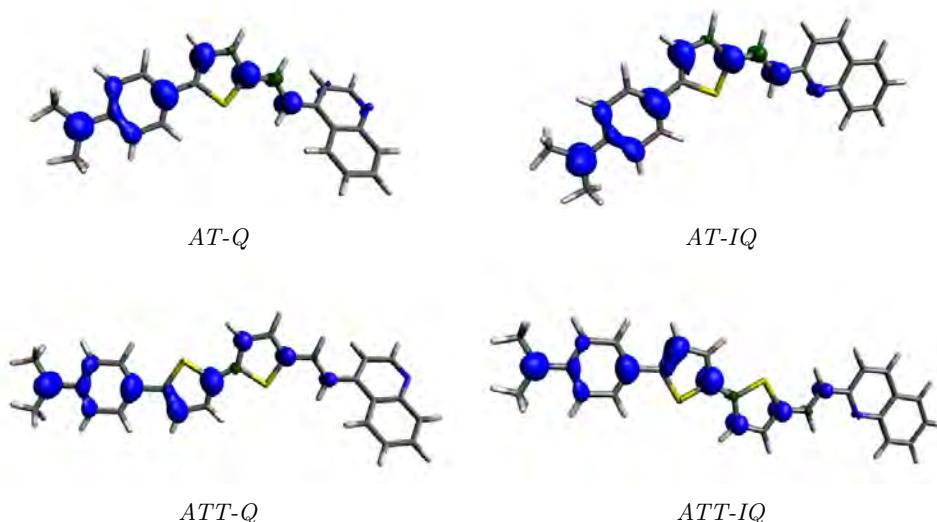


Figura 4.19: Mapas de densidad de spin de los colorantes **AT-Q**, **AT-IQ**, **ATT-Q** y **ATT-IQ**.

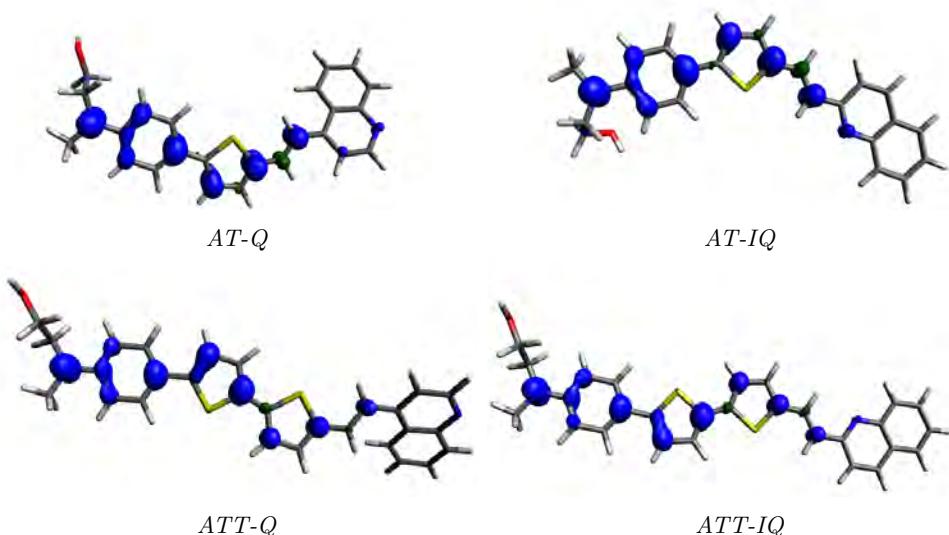


Figura 4.20: Mapas de densidad de spin de los colorantes ***HO-AT-Q***, ***HO-AT-IQ***, ***HO-ATT-Q*** y ***HO-ATT-IQ***.

Como se puede ver, en todos los colorantes el “hueco” se encuentra localizado principalmente tanto en la parte dadora como en el espaciador π . En la parte aceptora la densidad de *spin* es escasa, lo que hace menos probable el fenómeno de *Back Electron Transfer*. Para celdas sensibilizadas por estos colorantes no se espera que los fenómenos de recombinación resten eficiencia del dispositivo.

4.3.1.2.d. Estudio mediante FTIR

La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier o FTIR es una técnica de caracterización muy empleada para el estudio y caracterización estructural de los modos de adsorción en la interfase anclaje-sustrato, con lo que se presenta como una herramienta útil para estudiar la interacción del colorante con el TiO_2 . En concreto, la reflectancia total atenuada o ATR es una de las tecnologías de muestreo más utilizadas en la espectroscopía FTIR. Esta técnica en concreto permite la propagación de la onda en la zona cercana a la interfase colorante/ TiO_2 , lo que aumenta la señal específica del anclaje a estudiar¹.

Están descritos en la bibliografía los tipos de anclaje de grupos nitrogenados al TiO₂ mediante FTIR. Estos grupos pueden interaccionar con la superficie del semiconductor mediante enlace coordinado con los sitios ácidos de Lewis del TiO₂, mediante enlace de hidrógeno con los grupos –OH de la superficie del mismo o mediante ambos²¹. Si el modo de anclaje se produce por enlace coordinado, se observa un desplazamiento sutil hacia un mayor número de onda de la banda en torno a 1600 cm⁻¹, así como una intensificación de la señal observada. La interacción mediante enlace de hidrógeno se manifiesta con un debilitamiento de las bandas en torno a 1460-1480 cm⁻¹ que se corresponden con la vibración tipo “stretching” para los enlaces –C=N y –C=C.

Por tanto, se realizaron los espectros FTIR tanto del colorante en polvo como adsorbido sobre la superficie de TiO₂. En la Figura 4.21 se pueden observar los espectros registrados para el colorante **HO-ATT-Q**, que se tomó como modelo a la hora de evaluar en anclaje del anillo de quinolina.

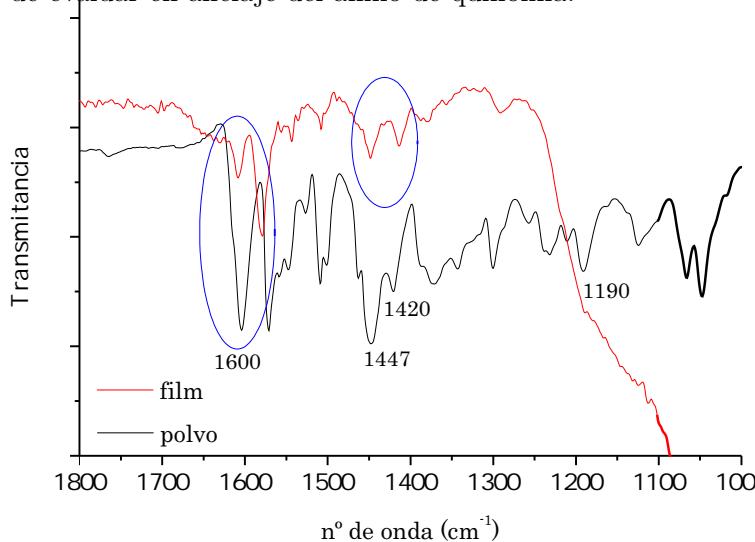


Figura 4.21: Espectro FTIR-ATR del colorante **HO-ATT-Q** en film de TiO₂ y en polvo.

En este caso, podemos ver de manera clara que las bandas en torno a 1420-1447 cm⁻¹ se debilitan, lo que indica una interacción mediante enlace de hidrógeno entre el anillo de quinolina y los grupos hidroxilo residuales en la superficie del semiconductor. Por el contrario, no se observa acentuamiento ni desplaza-

miento de la banda en torno a 1600 cm^{-1} , lo que se confirma que no se forma enlace coordinado N-Ti n^+ . Por tanto, se puede decir que la unión del anillo de quinolina al semiconductor se produce únicamente por interacciones secundarias.

4.3.1.3. Celdas solares tipo Grätzel

Según todos los estudios previos realizados, los ocho colorantes preparados cumplen los requisitos previos para ser empleados en celdas tipo Grätzel. Los dispositivos solares fueron construidos con las condiciones utilizadas normalmente en el grupo de investigación⁴⁷. Como electrolito se empleó el sistema clásico I₃⁻/I⁻: BMII (0.5 M), LiI (0.1 M), I₂ (0.05 M) y TBP (0.5 M) preparado en acetonitrilo anhidro. El fotoánodo de TiO₂ de 6.5 μm de grosor se sensibilizó en disolución 0.1 mM de cada uno de los colorantes en CH₂Cl₂ durante el tiempo optimizado de 2 h 30 min. Se prepararon 3 celdas para cada colorante para poder evaluar la varianza de las mismas. Las medias obtenidas para todos los parámetros fotovoltaicos pueden verse en Anexos (Tablas A.3, A.6, A.5, A.6, A.7, A.8, A.9 y A.10). Los parámetros obtenidos pueden verse en la siguiente Tabla 4.5.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
AT-Q	1.67	0.500	67.2	0.56
AT-IQ	0.78	0.500	63.9	0.25
ATT-Q	1.46	0.485	66.9	0.48
ATT-IQ	1.15	0.485	66.4	0.37
HO-AT-Q	2.81	0.545	69.6	1.07
HO-AT-IQ	3.59	0.545	70.2	1.37
HO-ATT-Q	3.37	0.530	70.5	1.26
HO-ATT-IQ	3.23	0.560	68.0	1.23

Tabla 4.5: Parámetros fotovoltaicos de los colorantes derivados de la vinilquinolina y vinilisoquinolina, 24h tras montaje. Fotoánodo de 6.5 μm.

Los valores de eficiencia obtenidos no son relevantes, ya que los valores de photocorriente J_{sc} son bajos. Si es posible señalar que los colorantes que presentan un hidroxilo adicional $-OH$ en el grupo dador dan lugar a valores más altos de photocorriente que sus análogos sin este grupo, lo que confirma que la presencia de este grupo contribuye al anclaje de estos colorantes en el semiconductor. Los colorantes que presentan únicamente el grupo vinilquinolina o vinilisoquinolina como acceptor y anclaje, cuya interacción con el semiconductor es débil, no alcanzan el 1 % de eficiencia, algo que sí consiguen los colorantes que contienen el grupo $-OH$. Por otra parte, en el momento de montar los dispositivos, se observó una pérdida de color del ánodo al cabo del tiempo (Figura 4.22). Al realizar las medidas fotovoltaicas, ya presentaban un color prácticamente blanco (Figura 4.23). Es por ello que se pensó en que el electrolito pudiera estar afectando de alguna manera a la adsorción del colorante en el semiconductor.



Figura 4.22: Degradación de los dispositivos de vinilquinolina en contacto con el electrolito.



Figura 4.23: Celdas de los colorantes basados en vinilquinolina a las 24h del montaje.

En la bibliografía está descrito que la *terc*-butilpiridina puede provocar la rápida desorción de algunos colorantes anclados sobre el TiO_2 ^{48,49}. En el capítulo 3 ya se había comentado que este aditivo presente en el electrolito es capaz de unirse a los sitios activos del TiO_2 mediante el par de electrones presente en

el átomo de nitrógeno⁵⁰. En este caso, el par de electrones de la TBP formará un enlace coordinado al interaccionar con los sitios Ti^{n+} presentes en el semiconductor y será capaz de competir con la quinolina e isoquinolina, que presentan interacciones débiles por enlace de hidrógeno. Por lo tanto, la presencia de este aditivo provoca la desorción de las moléculas de colorante débilmente unidas a la superficie del TiO_2 , dificultando la inyección electrónica y dando lugar a bajos valores de J_{sc} observados en la Tabla 4.5.

4.3.2 Colorantes con espaciadores vinílicos

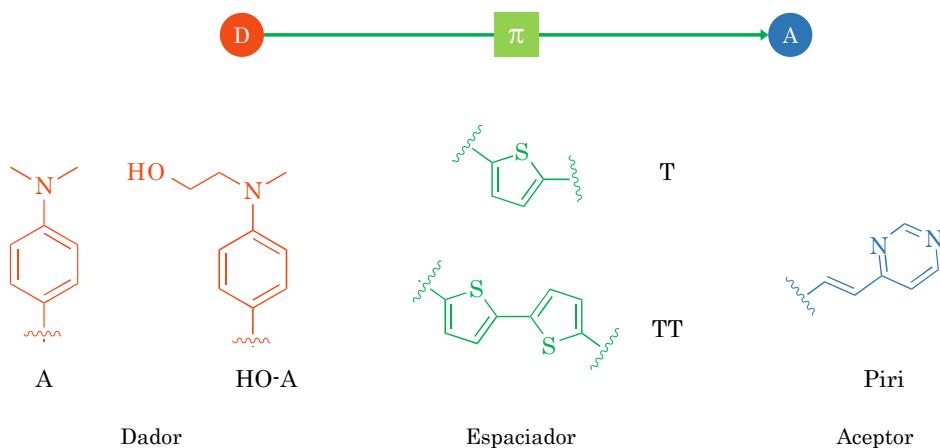


Figura 4.24: Dadores, espaciadores y aceptor de la sección 4.3.2.

Con el objetivo de comparar el efecto de la extensión de la conjugación en el proceso de transferencia de carga, se emplearán el tiofeno y el bitiofeno a modo de espaciadores π . Además, con el fin de profundizar en el estudio de la relación estructura-propiedades, se modificará el grupo dador mediante la introducción de un grupo hidroxilo $-OH$ en la estructura de la unidad de N,N' -dialquilanilina.

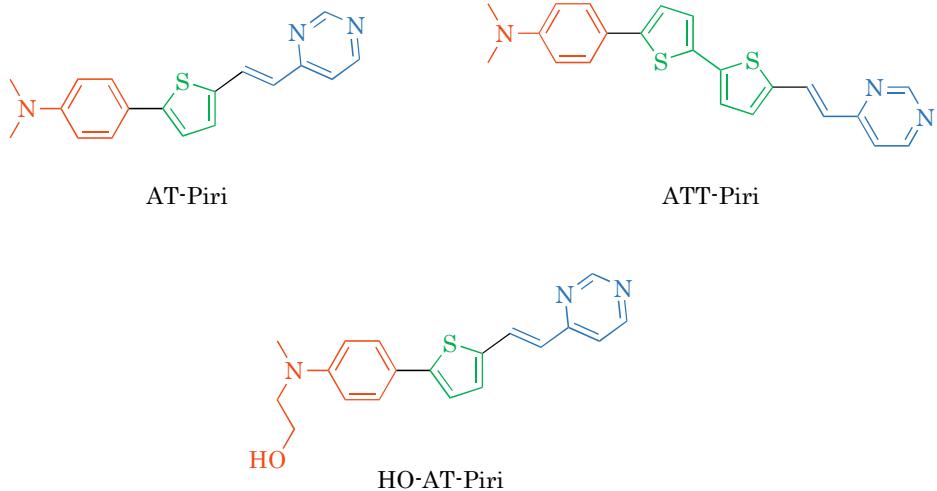
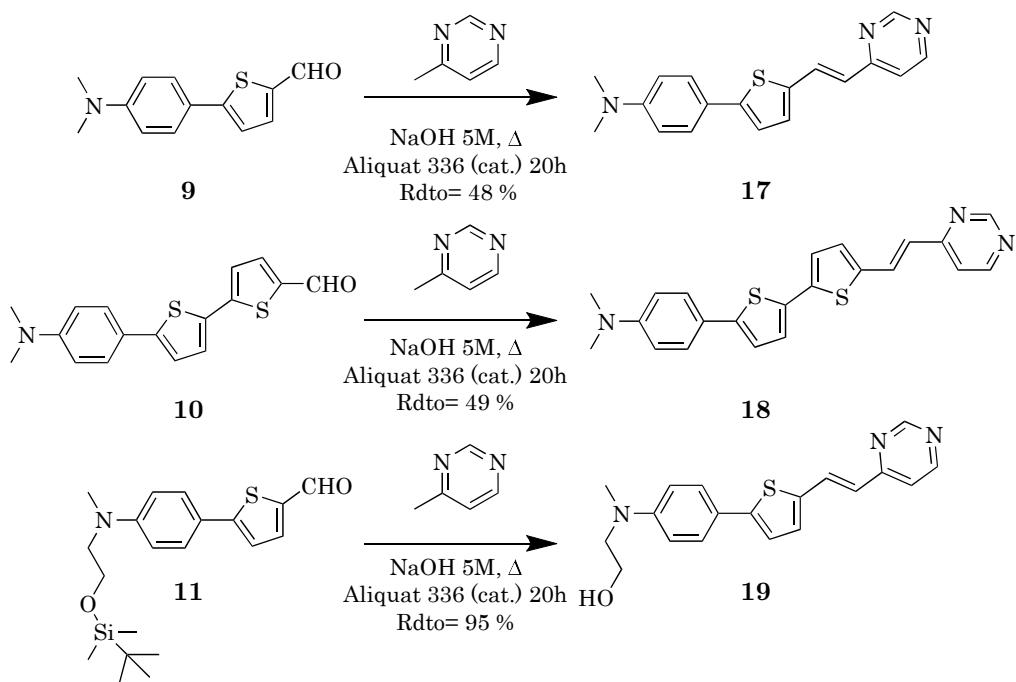


Figura 4.25: Colorantes derivados de la pirimidina.

4.3.2.1. Síntesis de los colorantes derivados de pirimidina

Al igual que para la síntesis de los colorantes basados en quinolina ya descritos, se sintetizaron los aldehídos **9**, **10** y **11**, según los procedimientos detallados en el apartado 4.3.1.1. Una vez sintetizados, se lleva a cabo una condensación en medio básico empleando el catalizador de transferencia de fase Aliquat 336. Así, los compuestos **9**, **10** y **11** se hacen reaccionar en esas condiciones con 4-metilpirimidina tal y como se describe en la bibliografía⁵², dando lugar a los colorantes finales **17**, **18** y **19** (Esquema 4.8). Estos colorantes obtenidos se denominarán en adelante con los acrónimos que figuran en la Tabla 4.6.



*Esquema 4.8: Síntesis de los colorantes **17**, **18** y **19**.*

Compuesto	Acrónimo
17	AT-Piri
18	ATT-Piri
19	HO-AT-Piri

*Tabla 4.6: Acrónimos de los colorantes **17-19**.*

4.3.2.2. Estudio a nivel molecular

Se analizarán las propiedades ópticas lineales, las electroquímicas y se realizarán las estimaciones teóricas de los orbitales HOMO y LUMO de las moléculas, así como un estudio de la probabilidad de la *Back Electron Transfer* (BET), que nos ayudarán a prever el comportamiento de estas moléculas como colorantes en DSSCs.

4.3.2.2.a. Propiedades ópticas lineales

Se han medido las propiedades ópticas lineales de los nuevos colorantes en disolución $2 \cdot 10^{-5}$ M en CH_2Cl_2 , así como en *films* de TiO_2 . La Figura 4.26 muestra los espectros obtenidos para los colorantes **AT-Piri**, **ATT-Piri** y **HO-AT-Piri** en los que se observa una banda ancha correspondiente a la transferencia de carga entre la parte dadora y la parte aceptora de la molécula.

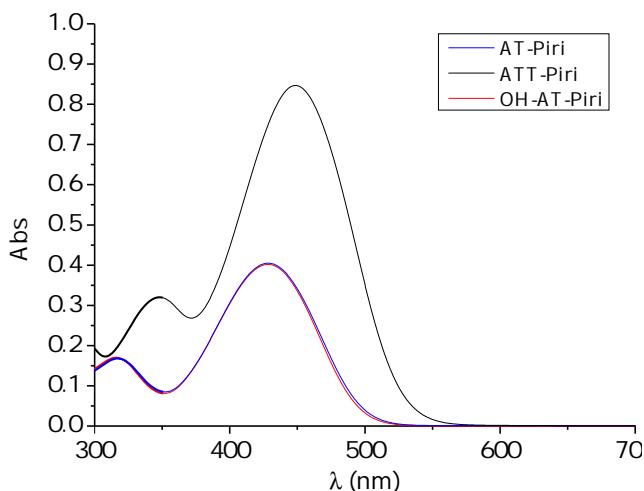


Figura 4.26: Espectro UV-Vis de los colorantes **AT-Piri**, **ATT-Piri** y **HO-AT-Piri**.

Los compuestos que contienen tiofeno, **AT-Piri** y **HO-AT-Piri** presentan bandas de absorción idénticas que van desde los 350 nm hasta los 500 nm. El compuesto que contiene bitiofeno **ATT-Piri** presenta una banda de absorción más ancha y notablemente más intensa, que se extiende hasta los 550 nm, así como un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción con respecto a **AT-Piri**. Los coeficientes de extinción molar fueron determinados en disoluciones en el rango $2 \cdot 10^{-5}$ - $1.5 \cdot 10^{-6}$ M en CH_2Cl_2 . Se estudió la linealidad de la ley de Lambert-Beer. Para el rango de concentraciones seleccionadas, se cumple que la absorbancia es proporcional a la concentración en todos los colorantes a la longitud de onda analizada. En la Tabla 4.7 se recogen el máximo de absorción y el coeficiente de extinción molar para los tres colorantes.

Colorante	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
AT-Piri	428	1.98 ± 0.02
ATT-Piri	449	3.89 ± 0.01
HO-AT-Piri	428	1.86 ± 0.01

Tabla 4.7: Parámetros ópticos de **AT-Piri**, **ATT-Piri** y **HO-AT-Piri**.

De todos ellos, cabe destacar el colorante con doble tiofeno **ATT-Piri**, que presenta un coeficiente que casi triplica al obtenido para los colorantes con un solo tiofeno. Al estar ϵ estrechamente relacionado con la cantidad de luz absorbida por la molécula, es de esperar una buena absorción de radiación de estos colorantes en los dispositivos finales.

Con el fin de optimizar el tiempo de inmersión del ánodo en el colorante para evitar los fenómenos de agregación indeseados, se realizaron experimentos de absorción UV-Vis sobre *film* de TiO₂. En este caso, se ensayaron los tiempos: 2 h 30 min, 5 h y 24 h. Los espectros obtenidos pueden consultarse en los Anexos (Figuras A.94, A.101 y A.108). Finalmente, el tiempo elegido fue 5 h.

En la Figura 4.27a puede verse a modo de ejemplo el espectro UV-Vis del colorante **HO-AT-Piri** tanto en disolución como en film de TiO₂. El espectro del *film* muestra un desplazamiento hipsocrómico de la banda de transferencia de carga con respecto al espectro obtenido en disolución. Este fenómeno es común en estos estudios, y puede deberse bien a la adsorción del colorante sobre el TiO₂ o bien a efectos de agregación de tipo *H*. Intentando obtener más información acerca del origen de este desplazamiento observado, se llevó a cabo un estudio UV-Vis más exhaustivo. Por un lado, se llevó a cabo un estudio en disolución simulando la participación de los electrones libres del heteroátomo en la interacción con el sustrato. Para ello, se añadió un exceso de ácido trifluoroacético (TFA), con la idea de simular las condiciones de la unión del colorante al TiO₂. Por otro lado, se midieron espectros de absorción del film en presencia de ácido quenodesoxicólico (CDCA), un coadsorbente ampliamente utilizado para prevenir los fenómenos de agregación de los colorantes.

En la Figura 4.27a se han representado estos ensayos para el colorante **HO-AT-Piri**. Se observa la diferencia entre el espectro obtenido en disolución de CH_2Cl_2 y el obtenido con exceso de TFA. Este último espectro presenta un desplazamiento muy similar al obtenido en el espectro en *film*, con lo que se puede afirmar que este desplazamiento hacia el azul observado se debe fundamentalmente a la adsorción del colorante sobre el TiO_2 . Sin embargo, el resultado obtenido para el colorante **ATT-Piri** (Figura 4.27b) sugiere que ambas contribuciones, adsorción y agregación, son importantes en este caso. El desplazamiento de la disolución de TFA está claramente alejado del obtenido en el *film* de TiO_2 .

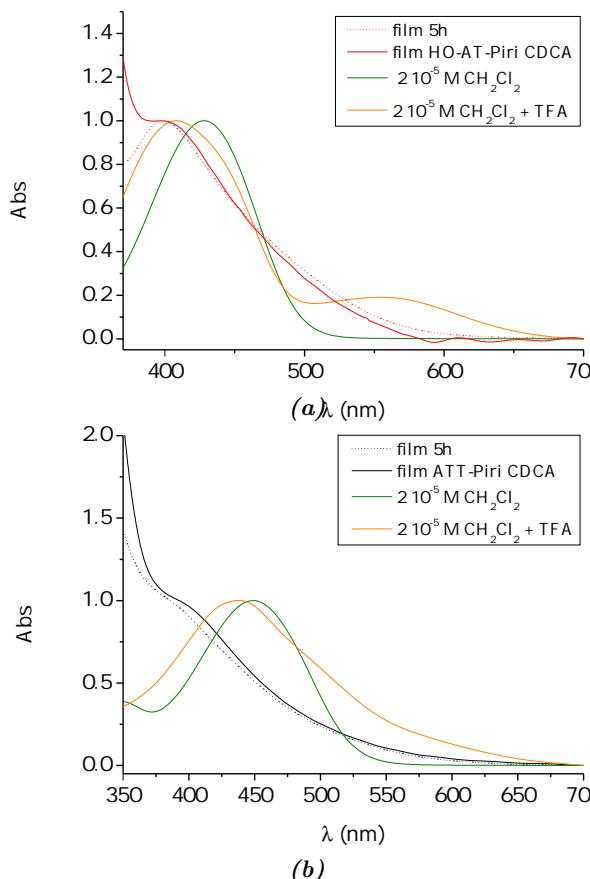


Figura 4.27: (a) Espectro en disolución de CH_2Cl_2 sin (—) y con TFA (—) vs. espectros en film tras 5h de inmersión sin (—) y con CDCA (--) para **HO-AT-Piri**.
 (b) Espectro en disolución de CH_2Cl_2 sin (—) y con TFA (—) vs. espectros en film tras 5h de inmersión sin (—) y con CDCA (--) para **ATT-Piri**.

4.3.2.2.b. Propiedades electroquímicas

Las propiedades electroquímicas de los colorantes sintetizados se han estudiado mediante voltametría de pulso diferencial (DPV) en diclorometano $5 \cdot 10^{-4}$ M y los resultados obtenidos se muestran en Anexos (Figuras A.96, A.103 y A.109).

En la Tabla 4.8 se muestran los potenciales de oxidación del estado fundamental (E_{ox}) y la estimación del estado excitado (E_{ox}^*) obtenida mediante las aproximaciones que se detallan en el capítulo 2.

Colorante	E_{ox} vs NHE ^a (V)	λ_{corte} (nm)	E_{0-0} ^b (eV)	E_{ox}^* ^c (V)
AT-Piri	0.88	528	2.35	-1.47
ATT-Piri	0.81	550	2.25	-1.44
HO-AT-Piri	0.88	528	2.35	-1.47

^a Obtenido por DPV, E_{ox} vs. NHE = E_{ox} (DPV, Ag/AgCl) + 0.199 V, ^b La energía de la transición E_{0-0} es el resultado de la intersección entre la tangente al espectro de absorción a bajas energías y el eje de abcisas, $E_{0-0}=1239.84/\lambda_{corte}$, ^c Potencial de oxidación del estado excitado $E_{ox}^*=E_{ox}-E_{0-0}$.

Tabla 4.8: Propiedades electroquímicas experimentales de **AT-Piri**, **ATT-Piri** y **HO-AT-Piri**.

Analizando los resultados obtenidos, puede observarse que el proceso redox para el colorante **ATT-Piri** ocurre con más facilidad que para los colorantes **AT-Piri** y **HO-AT-Piri**. Además, su potencial de oxidación es 0.07 V más bajo que su análogo **AT-Piri**, debido a la mayor capacidad dadora del bitiofeno, lo que se traduce en un orbital HOMO a mayor energía, como se aprecia en la Tabla 4.9.

A partir del diagrama de la Figura 4.28 se puede inferir que todos los colorantes basados en vinilpirimidina poseen un potencial de oxidación del estado excitado E_{ox}^* más negativo que el potencial de la banda de conducción del TiO₂ (-0.5 V vs. NHE) con lo que es esperable que se produzca la inyección de elec-

trones desde estos colorantes al semiconductor. Por otro lado, el potencial de oxidación asociado al estado fundamental, E_{ox} , tiene un valor más positivo que el potencial redox del electrolito (+0.4 V vs. NHE). Esto sugiere que habrá una regeneración efectiva de la especie oxidada del colorante y, por tanto, un buen funcionamiento de los dispositivos solares.

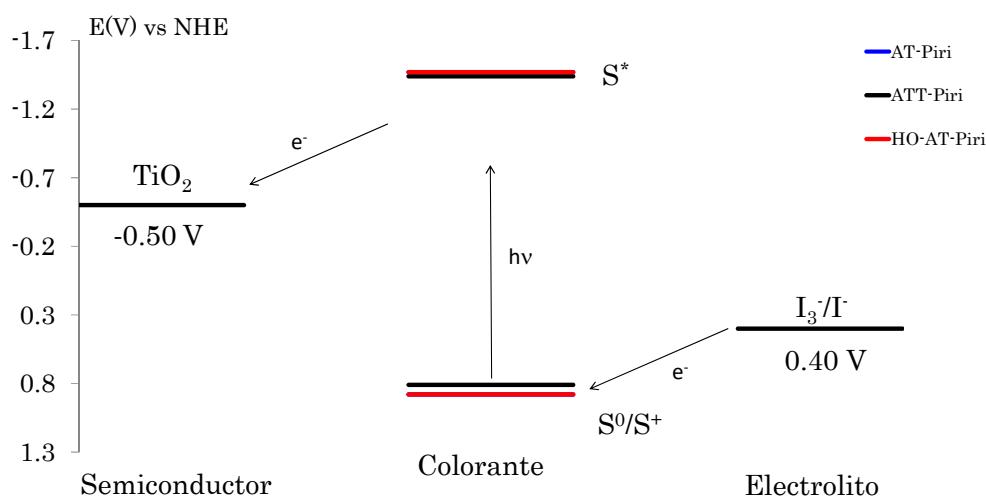


Figura 4.28: Diagrama de niveles de energía de **AT-Piri**, **ATT-Piri** y **HO-AT-Piri**.

4.3.2.2.c. Cálculos teóricos

Se han realizado cálculos DFT utilizando el funcional M06-2X tanto del estado fundamental como del primer estado excitado, así como del catión radical formado por la oxidación de un electrón para todos los colorantes sintetizados, tal y como se describía en el apartado 4.3.1.2.c. Los parámetros más relevantes se muestran en la Tabla 4.9.

Comparando estos valores con los obtenidos experimentalmente (Tablas 4.7 y 4.8) se observan diferencias pequeñas entre los valores calculados y los experimentales. Estas diferencias obtenidas son de <18 nm para $\lambda_{\text{máx}}$, <0.18 eV para E_{0-0} , <0.15 V para E_{ox} y <0.16 V para E_{ox}^* , lo que corrobora que el funcional M06-2X es un método de cálculo adecuado para estos compuestos.

Colorante	$\lambda_{\text{máx}}^a$ (nm)	f^b	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{0-0} (eV)	E_{ox}^c (V)	$E_{\text{ox}}^*{}^d$ (V)
AT-Piri	416	1.47	-6.38	-1.60	2.52	0.88	-1.63
ATT-Piri	443	1.77	-6.13	-1.32	2.34	0.86	-1.49
HO-AT-Piri	410	1.50	-6.47	-1.61	2.53	1.03	-1.50

^a Calculados usando M06-2X/6-311+g(2d,p). Modelo de solvatación CPCM en CH₂Cl₂,

^b f =fuerza del oscilador, ^c Referenciado frente al electrodo normal de hidrógeno NHE,

^d Potencial de oxidación del estado excitado $E_{\text{ox}}^*=E_{\text{ox}}-E_{0-0}$.

Tabla 4.9: Propiedades ópticas y electroquímicas calculadas de **AT-Piri**, **ATT-Piri** y **HO-AT-Piri**.

La transición electrónica de menor energía da lugar a una intensa banda de absorción que se corresponde con la transferencia de carga intramolecular de un electrón del orbital HOMO al LUMO. Ya que el orbital HOMO está localizado fundamentalmente en la parte dadora y el orbital LUMO en la parte aceptora, los cálculos obtenidos corroboran la transferencia de carga intramolecular esperada.

Las Figuras 4.29 y 4.30 muestran los orbitales HOMO y LUMO de los colorantes. En ellas se aprecia tanto su localización en las partes dadora y aceptora como el buen solapamiento de los mismos, lo que está de acuerdo con los valores de f obtenidos. En este caso, el incremento del coeficiente de extinción (ϵ) que se había observado para el colorante **ATT-Piri** también está de acuerdo con los cálculos, pues es el que presenta mayor valor de f , directamente relacionada con la cantidad de luz absorbida. Así mismo, también se ha corroborado el desplazamiento batocrómico del máximo de absorción de este colorante con respecto a sus análogos con un tiofeno (410, 416 frente a 443 nm).

Se ha realizado el cálculo para localizar el electrón desapareado una vez que la molécula de colorante ha sido oxidada. El resultado es favorable cuando este “hueco” está alejado de la parte aceptora, ya que es menos probable que el electrón que se ha injectado al semiconductor se aparee con el existente en la molécula, en caso de que sufra un retroceso (fenómeno conocido como *Back Electron Transfer*), algo que disminuye la eficiencia de los dispositivos.

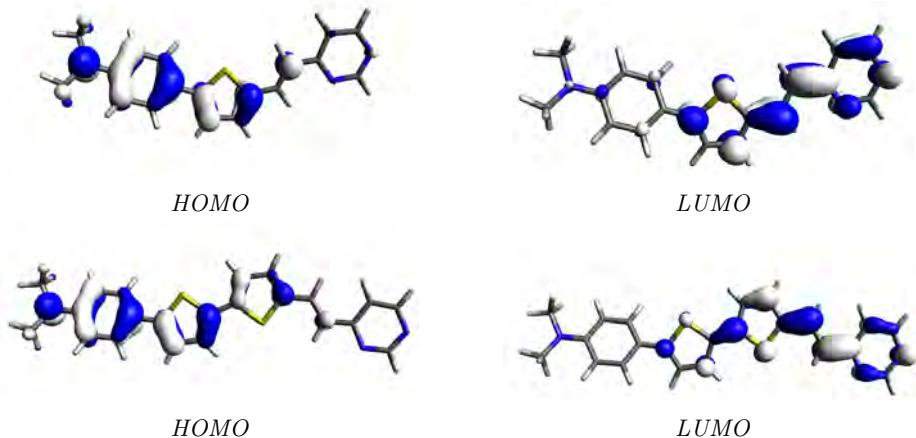


Figura 4.29: Orbitales moleculares HOMO y LUMO de los colorantes **AT-Piri** (arriba) y **ATT-Piri** (abajo).



Figura 4.30: Orbitales moleculares HOMO y LUMO del colorante **HO-AT-Piri**.

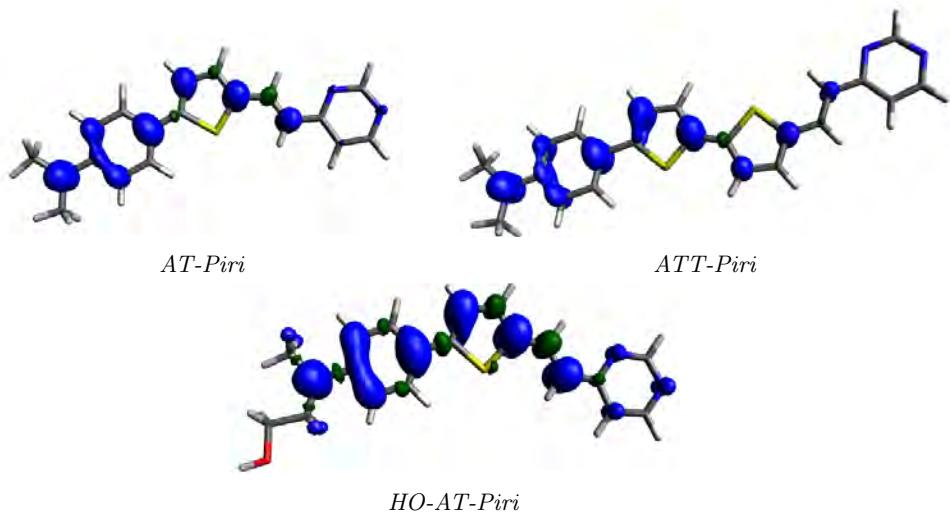


Figura 4.31: Mapa de densidad de spin de **AT-Piri**, **ATT-Piri** y **HO-AT-Piri**.

En la Figura 4.31 se muestra el mapa de densidad de *spin* del catión radical de cada uno de los colorantes, que ilustra de manera muy visual la localización del hueco generado durante el funcionamiento. Como puede apreciarse, se localiza fundamentalmente en el dador y en el espaciador π mientras que prácticamente no aparece en la parte aceptora. En concreto, la ausencia de densidad de *spin* en la pirimidina en el colorante **ATT-Piri** lo sugiere como el mejor candidato de esta serie para sensibilizar DSSCs.

4.3.2.2.d. Estudio mediante FTIR

La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier o FTIR es una técnica de caracterización muy empleada para el estudio y caracterización estructural de los modos de adsorción en la interfase anclaje-sustrato, con lo que se presenta como una herramienta útil para estudiar la interacción del colorante con el TiO_2 . En concreto, la reflectancia total atenuada o ATR es una de las tecnologías de muestreo más utilizadas para la espectroscopía FTIR ya que permite la propagación de la onda en la zona cercana a la interfase colorante/ TiO_2 , aumentando la señal específica del anclaje a estudiar¹.

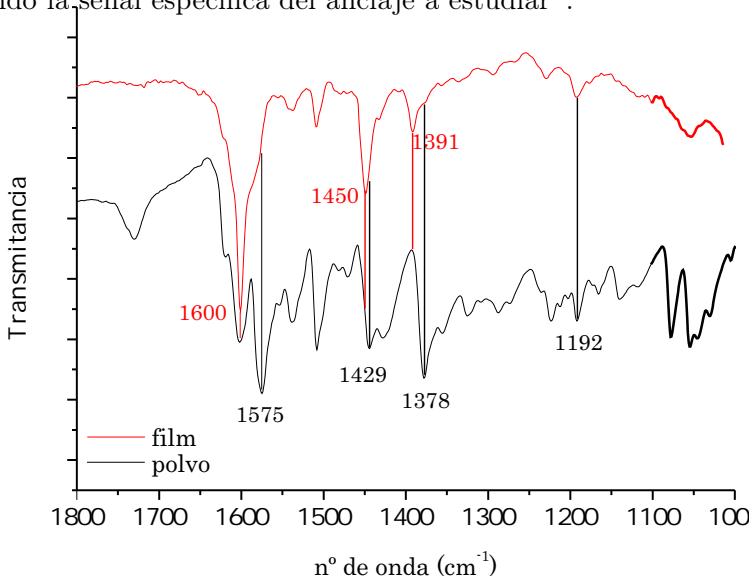


Figura 4.32: Espectro FTIR-ATR para el colorante **HO-AT-Piri** en film de TiO_2 y en polvo.

La Figura 4.32 muestra el espectro de ATR para el colorante **HO-AT-Piri** tanto para el colorante en polvo como para el colorante adsorbido sobre TiO_2 . Los espectros para los colorantes **AT-Piri** y **ATT-Piri** se muestran en Anexos (Figuras A.95 y A.102).

Para la molécula **HO-AT-Piri** el espectro del colorante en polvo muestra las bandas características de vibración de tensión o *stretching* características del enlace $-\text{C}=\text{N}$ en torno a 1575 y 1429 cm^{-1} y la vibración $-\text{C}=\text{C}$ a 1600 cm^{-1} . En el espectro del colorante adsorbido sobre el ánodo de TiO_2 , las bandas asociadas al enlace $-\text{C}=\text{N}$ aparecen desplazadas hasta los 1600 y 1450 cm^{-1} . Según está reportado en la literatura para átomos de nitrógeno de grupos piridina^{9,53-55}, este desplazamiento puede atribuirse a la formación de un enlace coordinado entre el nitrógeno del anillo de pirimidina y los cationes Ti^{n+} , sitios ácidos de Lewis presentes en el TiO_2 . El incremento notable de la banda de 1600 cm^{-1} en el espectro de *film* de TiO_2 se debe a una doble contribución: la vibración de los enlaces $-\text{C}=\text{C}$ presentes en la molécula y la vibración antes mencionada asociada al enlace coordinado entre los sitios ácidos de Lewis del TiO_2 y el átomo de nitrógeno de la pirimidina. Este resultado nos hace pensar que el anillo de pirimidina puede ser un grupo de anclaje adecuado para DSSCs. Por otro lado, el grupo hidroxilo se presenta como un grupo de anclaje adicional, tal y como se planteaba al inicio. El $-\text{OH}$ es capaz de formar enlaces de hidrógeno con el TiO_2 y esto también se puede deducir del espectro FTIR. En el espectro en polvo se observa la vibración del enlace $-\text{C}-\text{OH}$ a 1192 cm^{-1} , que sin embargo no se aprecia en el espectro del colorante adsorbido en el *film* de TiO_2 , lo que indica que el colorante **HO-AT-Piri**, además de anclarse por el grupo pirimidina, también se adsorbe formando enlace de hidrógeno entre su grupo hidróxilo y el TiO_2 ⁵⁶.

4.3.2.3. Celdas solares tipo Grätzel

Según todos los estudios previos realizados, los tres colorantes **HO-AT-Piri**, **AT-Piri** y **ATT-Piri** son aptos para ser empleados en celdas tipo Grätzel, y el grupo pirimidina se presenta como un grupo de anclaje válido. Los dispositivos solares fueron construidos con las condiciones típicas utilizadas en el grupo de investigación⁴⁷. Como electrolito se empleó el sistema clásico I_3^-/I^- preparado en

acetonitrilo anhidro. El fotoánodo de TiO_2 se sensibilizó en disolución 0.1 mM de cada uno de los colorantes en CH_2Cl_2 durante el tiempo optimizado de 5 horas. Se prepararon tres celdas para cada colorante con el objetivo de evaluar la varianza de las mismas. Las medias obtenidas para todos los parámetros fotovoltaicos pueden verse en Anexos (Tablas A.11, A.12 y A.13). Tanto las gráficas J/V como las curvas IPCE obtenidas se han representado en las Figuras 4.33a y 4.33b. Los parámetros fotovoltaicos figuran en la Tabla 4.10.

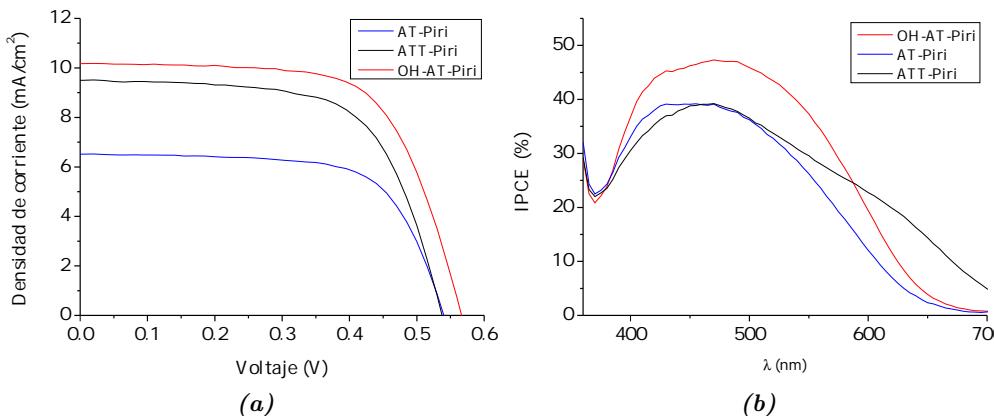


Figura 4.33: (a) Curva J/V (b) Curva IPCE de las DSSCs sin coadsorbente de **AT-Piri**, **ATT-Piri** y **HO-AT-Piri**. Fotoánodo de 6.5 μm

Colorante	Coad-sorbente	Cant. de colorante (mol cm^{-2})	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
AT-Piri	-	$1.26 \cdot 10^{-7}$	6.52	0.545	66.9	2.38
ATT-Piri	-	$3.03 \cdot 10^{-7}$	9.50	0.545	63.4	3.28
HO-AT-Piri	-	$1.53 \cdot 10^{-7}$	10.18	0.575	65.2	3.81

Tabla 4.10: Cantidad de colorante adsorbido y parámetros fotovoltaicos de **AT-Piri**, **ATT-Piri** y **HO-AT-Piri**, 24h tras montaje. Fotoánodo de 6.5 μm .

En la Figura 4.33a se observa que la densidad de corriente de cortocircuito o J_{sc} es mayor para el colorante **HO-AT-Piri**, probablemente debido a la contribución del grupo hidroxilo al anclaje eficaz del colorante: un mejor anclaje

mejora la inyección de electrones y por tanto la corriente generada por la celda. El V_{oc} o voltaje de circuito abierto también es mayor para este colorante si lo comparamos con su análogo **AT-Piri**, lo que sugiere que la cadena $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ actúa a modo de interfaz entre el TiO_2 y el electrolito, evitando la recombinación de los electrones injectados en el semiconductor con el par redox de forma más efectiva de lo que lo hacen los grupos metilo de **AT-Piri**.

Además, se montaron dispositivos utilizando como coadsorbente el ácido quenodesoxicólico (CDCA) en concentración 0.3 mM, con el objetivo de estudiar el efecto de éste sobre los fenómenos de agregación además de intentar aumentar el voltaje de los dispositivos, y mejorar por tanto la eficiencia de los mismos. Las curvas obtenidas pueden verse en las Figuras 4.34a y 4.34b. La Tabla 4.11 muestra los parámetros fotovoltaicos obtenidos.

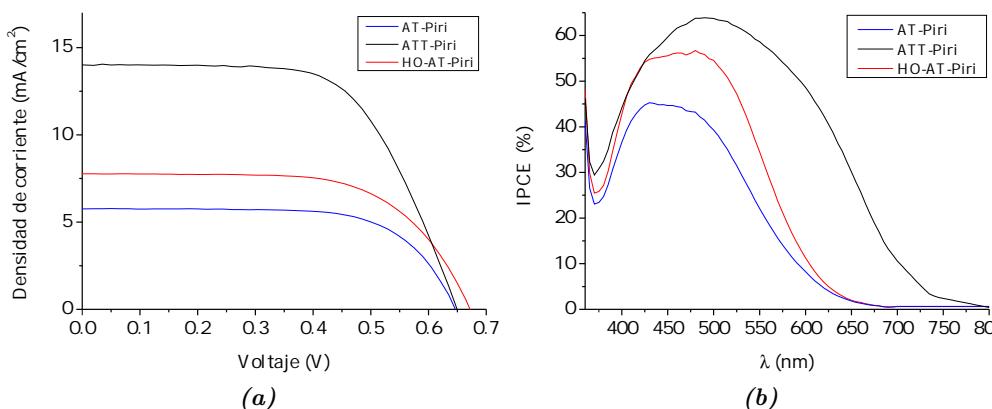


Figura 4.34: (a) Curva J/V (b) Curva IPCE de las DSSCs con coadsorbente de **AT-Piri**, **ATT-Piri** y **HO-AT-Piri**. Fotoánodo de 8 μm .

Colorante	Coad-sorbente	Cant. de colorante (mol cm^{-2})	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
AT-Piri	CDCA	$2.43 \cdot 10^{-8}$	5.76	0.650	67.1	2.51
ATT-Piri	CDCA	$9.98 \cdot 10^{-8}$	14.00	0.650	62.6	5.70
HO-AT-Piri	CDCA	$2.55 \cdot 10^{-8}$	7.77	0.680	62.9	3.32

Tabla 4.11: Cantidad de colorante adsorbido y parámetros fotovoltaicos de **AT-Piri**, **ATT-Piri** y **HO-AT-Piri** con coadsorbente, 24h tras montaje. Fotoánodo de 8 μm .

En cuanto a la cantidad de colorante adsorbida, las celdas preparadas con **ATT-Piri** tienen más del doble de cantidad de colorante anclado al semiconductor que las celdas preparadas con **AT-Piri**, en el caso de aquellas en las que no se utilizó coadsorbente (Tabla 4.10). Esta cantidad se duplica en el caso de las celdas preparadas con CDCA. En la literatura pueden encontrarse estudios que demuestran que la cantidad de colorante adsorbida de moléculas con espaciadores π largos es mayor en comparación con aquellas con espaciadores π más cortos⁵⁷⁻⁵⁹. Sin embargo, este incremento no está directamente ligado a un aumento de la eficiencia del dispositivo, ya que estos colorantes tienen una mayor tendencia a la agregación que los colorantes más cortos. En la Figura 4.34a puede observarse que la adición de CDCA mejora el V_{oc} en todos los colorantes, ya que dificulta la recombinación TiO₂-electrolito y la *Back Electron Transfer*. En los valores de J_{sc} , sin embargo, sólo se observa incremento para el colorante **ATT-Piri** (un 47 % sobre el valor sin CDCA). Es este colorante el que con el empleo de coadsorbente alcanza la mayor eficiencia de la serie, un 5.70 % (Tabla 4.11) que supone una mejora de un 74 % con respecto al valor obtenido sin CDCA de un 3.28 % (Tabla 4.10), lo que corrobora los resultados obtenidos por espectroscopía UV-Vis respecto a la agregación. Este incremento notable puede explicarse por el efecto antiagregante del CDCA. Por el contrario, el colorante **HO-AT-Piri** se ancla en menor cantidad en esas condiciones, lo que explicaría la disminución de la eficiencia.

En cuanto a la curva IPCE (Figura 4.34b), se observa que todos los colorantes transforman fotones en electrones de manera efectiva en la región del visible y hasta los 750 nm, presentando una banda intensa, particularmente el colorante **ATT-Piri** con empleo de CDCA, lo que está de acuerdo con la buena eficiencia obtenida. Podemos concluir por tanto que el ácido quenodesoxicólico actúa de forma eficiente suprimiendo la agregación y mejorando la eficiencia de estos dispositivos. En cuanto al anclaje adicional que supone el grupo OH en el colorante **HO-AT-Piri** con respecto a **AT-Piri**, vemos que la cantidad de colorante anclada al semiconductor es mayor en **HO-AT-Piri**, lo que confirma que este anclaje adicional mejora la adsorción sobre el TiO₂.

Todos los parámetros fotovoltaicos (J_{sc} , V_{oc} , ff y η) se estudiaron a lo largo del tiempo, en este caso hasta las 1000 h tras el montaje, y de este seguimiento se

obtuvieron las Figuras 4.35a y 4.35b. De forma general, se puede decir que todos los colorantes mejoran al cabo de unas semanas. El dispositivo del colorante **ATT-Piri** con antiagregante mejora un 12% la eficiencia a las 1000 h si lo comparamos con la eficiencia que se obtuvo a las 24 h tras el montaje, llegando a alcanzar un valor máximo de $\eta = 6.4\%$. Este resultado se ha observado en otros colorantes con espaciador π bitofeno sintetizados en el grupo de investigación⁶⁰.

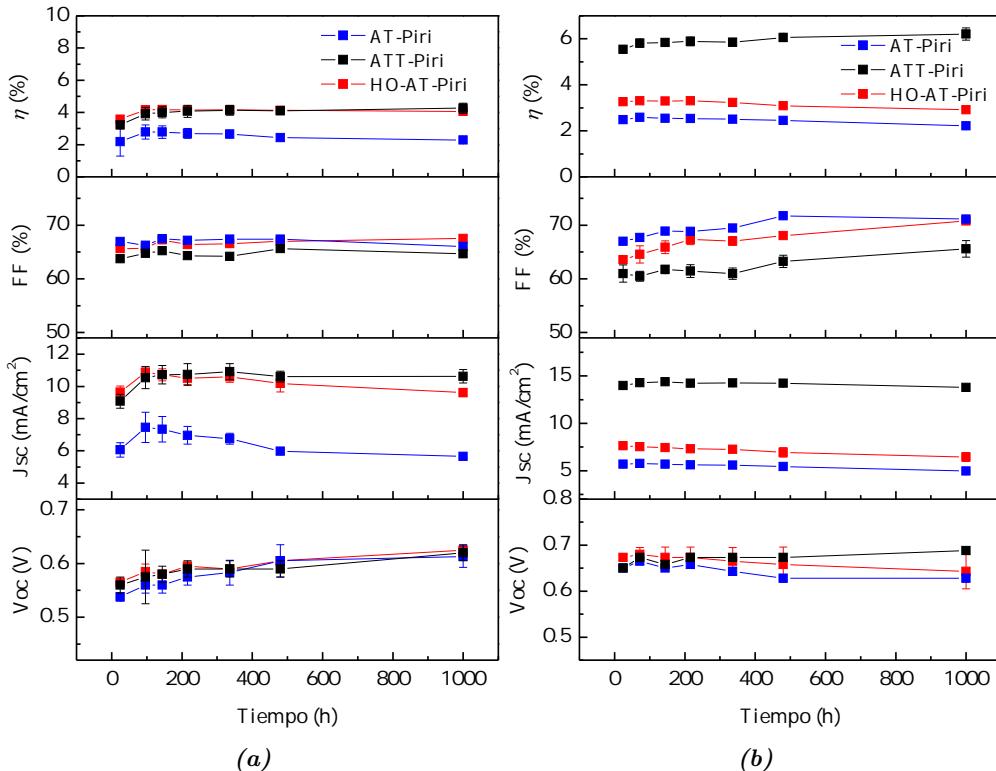


Figura 4.35: Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos para (a) DSSCs sin coadsorbente. (b) DSSCs con coadsorbente de **AT-Piri**, **ATT-Piri** y **HO-AT-Piri**.

Como ya se ha comentado en el capítulo 2, la espectroscopía de impedancia (EIS) es una técnica que nos ofrece información acerca de la transferencia de carga y los procesos de transporte electrónico. Las celdas preparadas con los colorantes **HO-AT-Piri**, **AT-Piri** y **ATT-Piri** se estudiaron en condiciones de oscuridad a un potencial de -0.8 V, obteniéndose los dos tipos de curvas características. En las curvas de tipo Nyquist el radio del semicírculo intermedio nos proporciona información acerca de la resistencia a la recombinación en la inter-

fase $\text{TiO}_2/\text{colorante}/\text{electrolito}$ (R_{rec}). Una mayor resistencia a estos procesos de recombinación proporciona un mayor valor de V_{oc} , tendencia que puede observarse en esta serie (Figura 4.36a), donde la R_{rec} decrece en el orden **HO-AT-Piri** (13.1Ω) > **AT-Piri** (11.2Ω) > **ATT-Piri** (9.4Ω) al igual que los valores de V_{oc} obtenidos.

En las curvas de tipo Bode se obtiene dos picos. Ambos nos ofrecen información acerca de la transferencia de carga en distintas partes de la celda. El primero, que se puede observar a altas frecuencias, nos informa acerca de los procesos que tienen lugar en la interfase platino/electrolito. El segundo, a frecuencias intermedias, se atribuye a la transferencia de carga en la interfase $\text{TiO}_2/\text{colorante}/\text{electrolito}$. La frecuencia máxima de este segundo pico (f) está asociada con la vida media del electrón en la banda de conducción del TiO_2 , τ , mediante la ecuación $\tau = 1/(2\pi f)$.

Como se aprecia en la Figura 4.36b, el segundo pico de **HO-AT-Piri** aparece a una frecuencia bastante más baja que los otros dos colorantes **AT-Piri** y **ATT-Piri**, y el valor de τ estimado es de 1.9 ms para **HO-AT-Piri** y 1.3 y 0.8 ms para **AT-Piri** y **ATT-Piri** respectivamente. Este resultado sugiere que tal y como se deducía de la tendencia de V_{oc} , la cadena $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ actúa creando una interfaz entre el TiO_2 y el electrolito, evitando que los iones I_3^- se acerquen a éste. Esto suprime de manera efectiva los fenómenos de recombinación y aumenta la vida media de los electrones en el semiconductor.

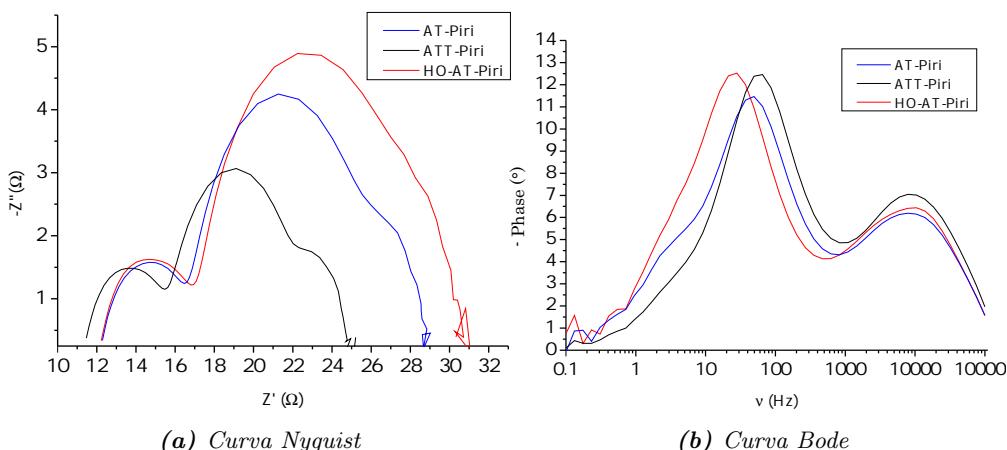


Figura 4.36: Impedancias para las DSSCs de **AT-Piri**, **ATT-Piri** y **HO-AT-Piri**.

4.3.3. Colorantes con acceptor succinimida

En los siguientes apartados se describirá la síntesis y la discusión de resulta-

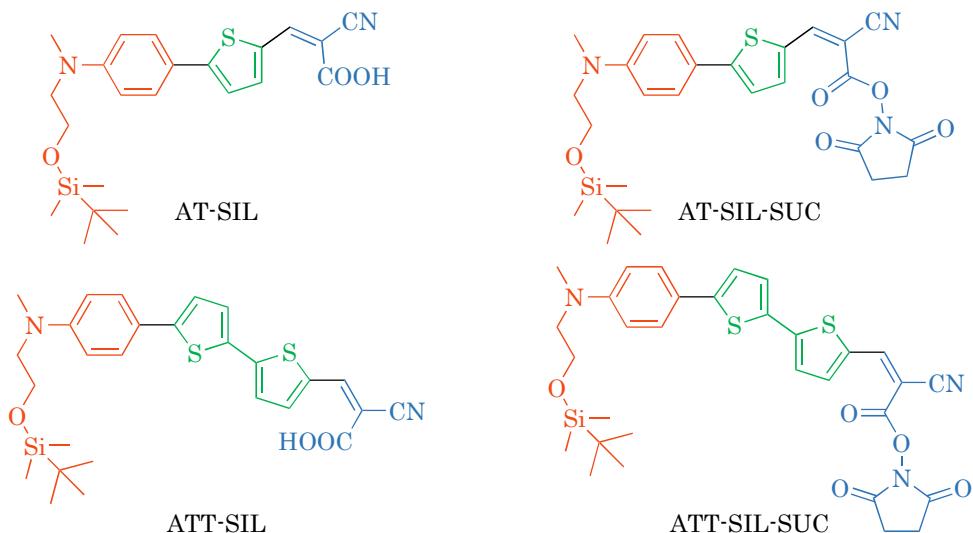
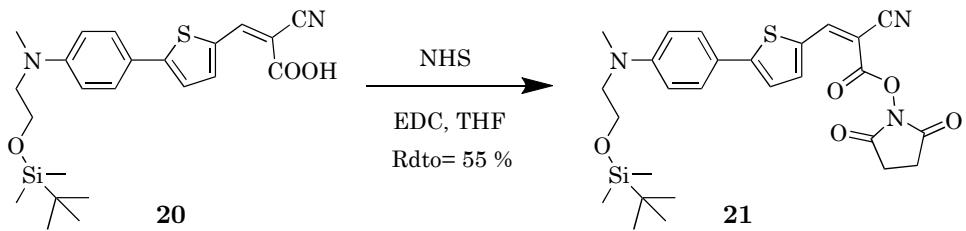
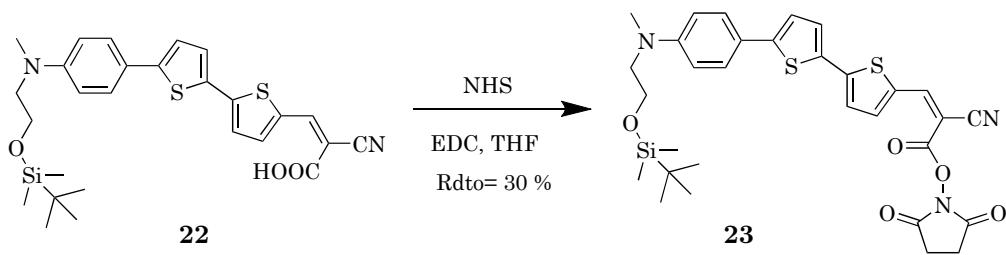


Figura 4.38: Colorantes derivados de la succinimida.



*Esquema 4.9: Síntesis de los compuestos **20** y **21**.*

De manera análoga se obtuvieron los compuestos **22** y **23**, empleando en este caso el aldehído **12** como producto de partida (Esquema 4.10).



*Esquema 4.10: Síntesis de los compuestos **22** y **23**.*

Así, los compuestos **20**, **21**, **22** y **23** son colorantes que estudiaremos a continuación como sensibilizadores en celdas tipo Grätzel. En adelante se denominarán con los acrónimos recogidos en la Tabla 4.12.

Compuesto	Acrónimo
20	AT-SIL
21	AT-SIL-SUC
22	ATT-SIL
23	ATT-SIL-SUC

*Tabla 4.12: Acrónimos de los colorantes **20-23**.*

4.3.3.2. Estudio a nivel molecular

Una vez sintetizados los colorantes, se lleva a cabo un estudio a nivel molecular, con el objetivo de conocer previamente si las moléculas pueden ser utilizadas en DSSCs. Se analizan las propiedades ópticas lineales y electroquímicas. También se realizan cálculos teóricos para estimar los niveles de los orbitales HOMO y LUMO, así como un estudio de la probabilidad de *Back Electron Transfer*.

4.3.3.2.a. Propiedades ópticas lineales

Se llevaron a cabo medidas de espectroscopía UV-Vis en disolución de CH_2Cl_2 $2 \cdot 10^{-5}$ M para todos los colorantes con el objetivo de comparar los derivados cianoacrílicos **AT-SIL** y **ATT-SIL** con los compuestos con el nuevo anclaje succinimida **AT-SIL-SUC** y **ATT-SIL-SUC**. La Figura 4.39 muestra los espectros obtenidos para los colorantes **AT-SIL**, **AT-SIL-SUC**, **ATT-SIL** y **ATT-SIL-SUC**. Se observa en todos los casos una banda ancha correspondiente a la transferencia de carga intramolecular.

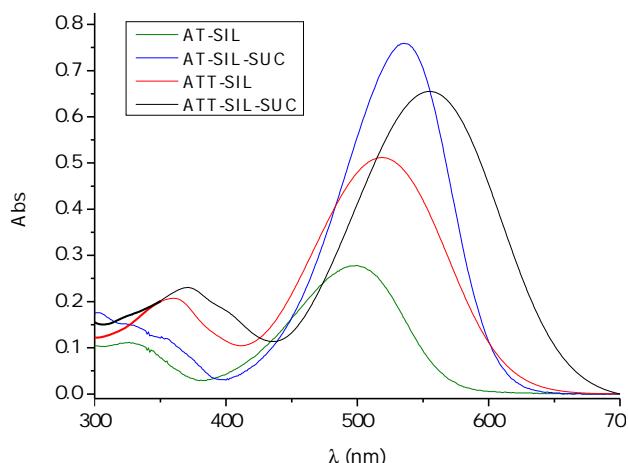


Figura 4.39: Espectro UV-Vis de los colorantes **AT-SIL**, **AT-SIL-SUC**, **ATT-SIL** y **ATT-SIL-SUC**.

El espectro de los compuestos que contienen tiofeno comienza en torno a los 400 nm y se extiende hasta los 550 nm en el caso de **AT-SIL** y hasta los 600 nm para su análogo **AT-SIL-SUC**. Los compuestos que contienen bitiofeno presentan un espectro que va desde los 450 nm hasta los 600 nm en el caso de **ATT-SIL** y hasta los 660 nm en el caso de **ATT-SIL-SUC**, que es el colorante con el espectro más extendido.

Los coeficientes de extinción molar de los compuestos (ϵ) fueron determinados en el rango $2 \cdot 10^{-5}$ - $1.5 \cdot 10^{-6}$ M en CH_2Cl_2 . Para el rango de concentraciones estudiado se cumple la ley de Lambert-Beer, ya que la absorbancia es proporcional a la concentración a la longitud de onda analizada.

En la Tabla 4.13 se recogen los valores de longitud de onda de máxima absorción y coeficiente de extinción molar.

Colorante	$\lambda_{\text{máx}} \text{ (nm)}$	$\epsilon \cdot 10^{-4} \text{ (M}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$
AT-SIL	500	1.41 ± 0.02
AT-SIL-SUC	537	3.43 ± 0.08
ATT-SIL	519	2.62 ± 0.03
ATT-SIL-SUC	555	3.34 ± 0.03

Tabla 4.13: Parámetros ópticos de los colorantes **AT-SIL**, **AT-SIL-SUC**, **ATT-SIL** y **ATT-SIL-SUC**.

A la vista de los resultados obtenidos en la Figura 4.39 y en la Tabla 4.13, se observa que los compuestos con el nuevo grupo de anclaje succinimida **AT-SIL-SUC** y **ATT-SIL-SUC** presentan una absorción notablemente más intensa que sus análogos cianoacrílicos **AT-SIL** y **ATT-SIL**, ya que la introducción del grupo succinimida aumenta de la conjugación de las moléculas, lo que convierte a estos nuevos colorantes en moléculas capaces de absorber gran cantidad de luz.

A fin de optimizar el tiempo de inmersión del ánodo en el colorante y evitar los indeseados fenómenos de agregación, se realizaron medidas de UV-Vis sobre *film* de TiO₂, tanto para los colorantes con cianoacético (Figura 4.40) como para los derivados de succinimida (Figura 4.41), y los espectros obtenidos se normalizaron para compararlos con los espectros obtenidos en disolución. Cuando los colorantes se adsorben sobre el TiO₂ se observa un desplazamiento hipsocrómico o hacia el azul del máximo de absorción con respecto al colorante en disolución. Esto puede deberse, como ya se ha comentado en el capítulo 2, bien a la adsorción del colorante sobre el TiO₂ o bien a fenómenos de agregación.

Generalmente, la agregación produce un ensanchamiento de la banda de absorción. En este caso, se ensayaron distintos tiempos de inmersión del semiconductor en el colorante (2 h 30 min, 5 h y 24 h) y al tiempo máximo evaluado no se observaron fenómenos de agregación. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se tomará como tiempo óptimo de inmersión 24 h.

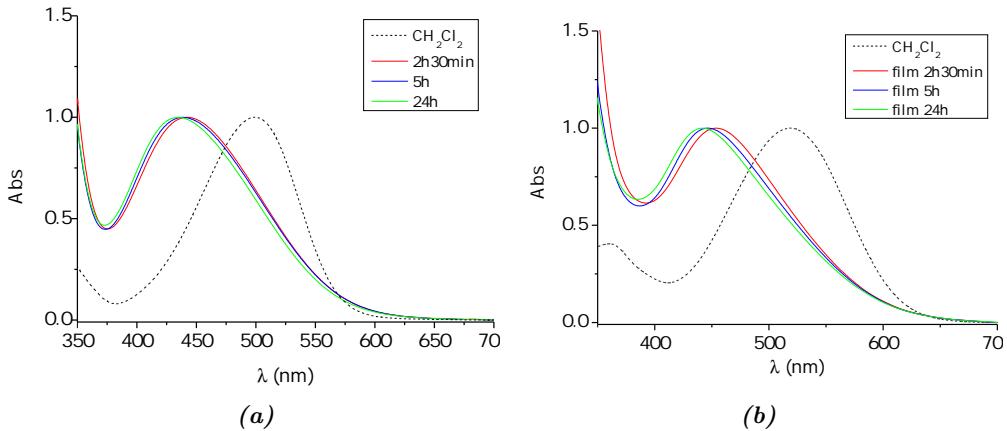


Figura 4.40: (a) Espectro en disolución de **AT-SIL** en CH_2Cl_2 vs. espectros en film tras 2 h 30 min, 5 h y 24 h de inmersión. (b) Espectro en disolución de **ATT-SIL** en CH_2Cl_2 vs. espectros en film tras 2 h 30 min, 5 h y 24 h de inmersión.

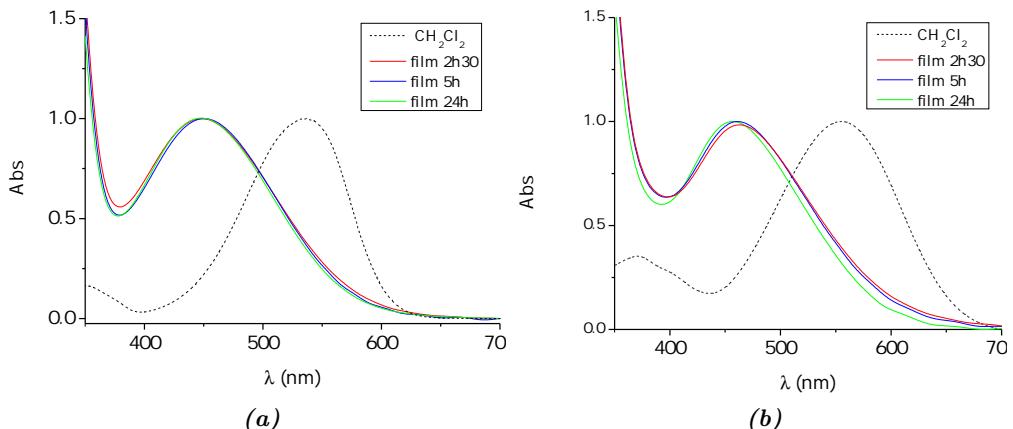
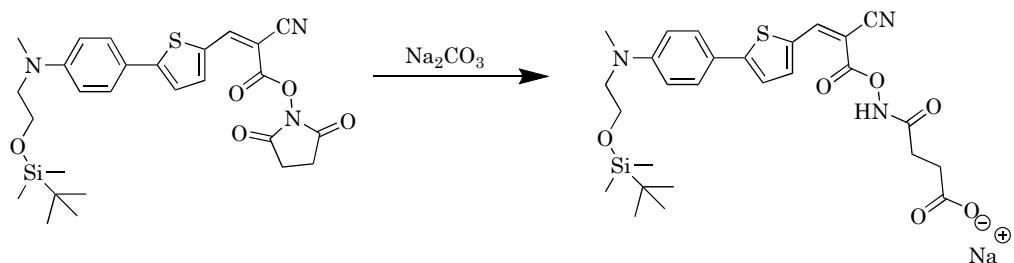


Figura 4.41: (a) Espectro en disolución de **AT-SIL-SUC** en CH_2Cl_2 vs. espectros en film tras 2 h 30 min, 5 h y 24 h de inmersión. (b) Espectro en disolución de **ATT-SIL-SUC** en CH_2Cl_2 vs. espectros en film tras 2 h 30 min, 5 h y 24 h de inmersión.

Una vez determinado el tiempo de inmersión, y con el objetivo de indagar más en profundidad sobre el tipo de unión formada entre este nuevo grupo acceptor y de anclaje con el semiconductor, se llevaron a cabo experimentos de espectroscopía adicionales sobre los colorantes **AT-SIL-SUC** y **ATT-SIL-SUC**, tanto por UV-Vis, que se describen a continuación; como por FTIR, que se discuten en el apartado 4.3.3.2.d.

Visto que el desplazamiento hipsocrómico de la banda de absorción del colorante sobre TiO_2 no se debe a fenómenos de agregación, tiene que deberse al



Esquema 4.11: Tratamiento del colorante **AT-SIL-SUC** con Na_2CO_3 .
Análogamente se realizó con **ATT-SIL-SUC**.

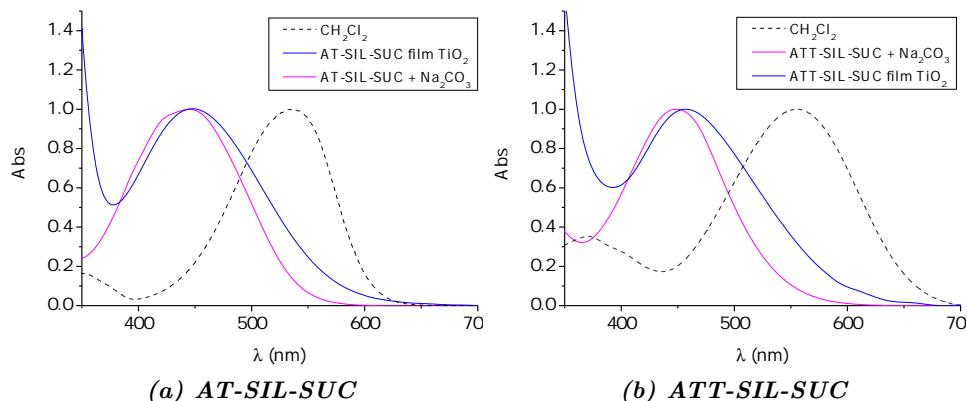


Figura 4.42: Espectro UV-Vis en disolución de CH_2Cl_2 , (--) en film de TiO_2 (—) y tras el tratamiento con $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 20:80 10^{-3} M en Na_2CO_3 (—).

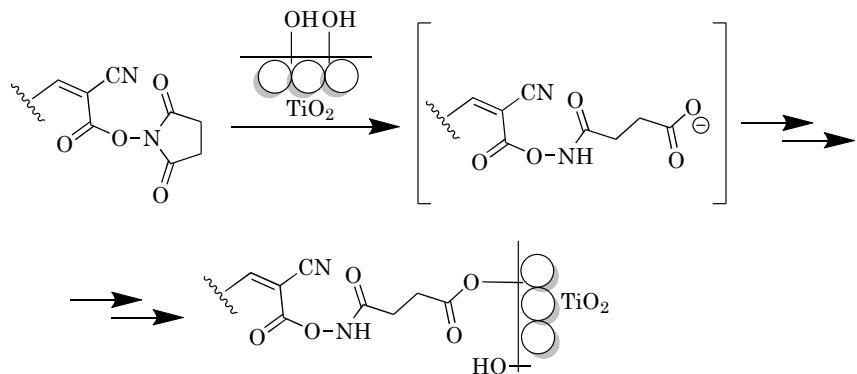


Figura 4.43: Apertura de anillo y posterior unión al TiO_2 del anclaje -SUC.

4.3.3.2.b. Propiedades electroquímicas

Las propiedades electroquímicas de los colorantes sintetizados se han estudiado mediante voltametría de pulso diferencial (DPV) en diclorometano $5 \cdot 10^{-4}$ M y los voltamogramas obtenidos se muestran en Anexos (Figuras A.112, A.120, A.127 y A.134).

Colorante	E_{ox} vs NHE ^a	λ_{corte} (nm)	E_{0-0} (eV) ^b	E_{ox}^* ^c
AT-SIL	1.07	578	2.15	-1.08
AT-SIL-SUC	1.12	633	1.96	-0.84
ATT-SIL	0.90	644	1.93	-1.03
ATT-SIL-SUC	0.93	694	1.79	-0.86

^a Obtenido por DPV, E_{ox} vs. NHE = E_{ox} (DPV, Ag/AgCl) + 0.199 V, ^b La energía de la transición E_{0-0} es el resultado de la intersección entre la tangente al espectro de absorción a bajas energías y el eje de abcisas, $E_{0-0}=1239.84/\lambda_{corte}$, ^c Potencial de oxidación del estado excitado $E_{ox}^*=E_{ox}-E_{0-0}$.

Tabla 4.14: Propiedades electroquímicas experimentales de los colorantes AT-SIL, AT-SIL-SUC, ATT-SIL y ATT-SIL-SUC.

La Tabla 4.14 muestra los valores de los potenciales de oxidación para el estado fundamental (E_{ox}) y el estado excitado (E_{ox}^*). Ambos valores han sido estimados a partir de las medidas en disolución empleando los métodos descritos en el capítulo 2.

Analizando los resultados obtenidos, se puede ver que los colorantes **ATT-SIL** y **ATT-SIL-SUC** se oxidan más fácilmente que **AT-SIL** y **AT-SIL-SUC**, ya que sus potenciales de oxidación son 0.2 V más bajos. De nuevo vemos el papel del bitiofeno, que debido a su mayor capacidad de transferencia de carga facilita el proceso electrónico entre dador y acceptor. Como consecuencia, el orbital HOMO de **ATT-SIL** y **ATT-SIL-SUC** está situado a mayor energía, como puede observarse en la Tabla 4.15.

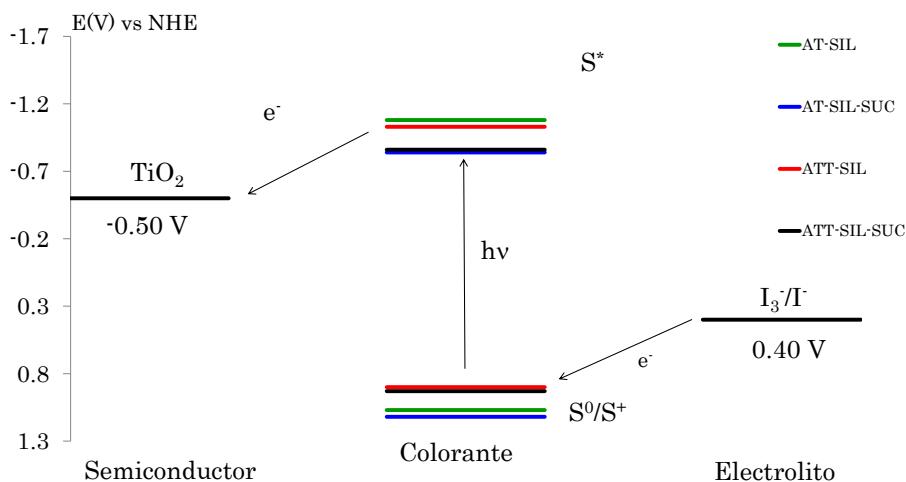


Figura 4.44: Diagrama de niveles de energía de los colorantes **AT-SIL**, **AT-SIL-SUC**, **ATT-SIL** y **ATT-SIL-SUC**.

El diagrama de la Figura 4.44 permite ver de forma gráfica si los colorantes son aptos para DSSCs. En este caso, todos ellos poseen un potencial de oxidación del estado excitado E_{ox}^* más negativo que el potencial asociado a la banda de conducción del TiO₂ (-0.5 V vs. NHE), con lo que son capaces *a priori* de inyectar electrones en el semiconductor. Su potencial de oxidación en el estado fundamental E_{ox} es más positivo que el asociado al electrolito I₃⁻/I⁻ (+0.4 V vs. NHE), con lo que los colorantes pueden ser regenerados por el par redox tras el proceso de oxidación. Por tanto, todos los colorantes estudiados en esta sección son susceptibles de funcionar como sensibilizadores en celdas tipo Grätzel.

4.3.3.2.c. Cálculos teóricos

Los resultados de los cálculos realizados para el estado fundamental, el primer estado excitado y el catión radical se recogen en la Tabla 4.15.

Colorante	$\lambda_{\text{máx}}^a$ (nm)	f^b	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{0-0} (eV)	E_{ox}^c (V)	$E_{\text{ox}}^* d$ (V)
AT-SIL	453	1.25	-6.61	-2.09	2.51	1.21	-1.30
AT-SIL-SUC	486	1.39	-6.56	-2.26	2.29	1.14	-1.15
ATT-SIL	486	1.53	-6.41	-2.26	2.16	0.90	-1.26
ATT-SIL-SUC	511	1.60	-6.42	-2.43	2.43	0.97	-1.45

^a Calculados usando M06-2X/6-311+g(2d,p). Modelo de solvatación CPCM en CH₂Cl₂,

^b f =fuerza del oscilador, ^c Referenciado frente al electrodo normal de hidrógeno NHE,

^d Potencial de oxidación del estado excitado $E_{\text{ox}}^*=E_{\text{ox}}-E_{0-0}$

Tabla 4.15: Propiedades electroquímicas calculadas de los colorantes **AT-SIL**, **AT-SIL-SUC**, **ATT-SIL** y **ATT-SIL-SUC**.

Los valores de estos parámetros determinados experimentalmente se han mostrado en las Tablas 4.13 y 4.14. Si se analizan los resultados obtenidos mediante los dos procedimientos se observa que, en este caso, el valor de $\lambda_{\text{máx}}$ calculado está subestimado, ya que los valores experimentales están entre 33 y 51 nm por encima. El error correspondiente al cálculo del E_{ox} se encuentra dentro de los límites adecuados, con un diferencia <0.14 V. Por el contrario, el parámetro E_{0-0} se encuentra sobreestimado y los valores de E_{ox}^* son muy negativos. Con estos datos, podemos afirmar que la energía del estado excitado está sobreestimada por el método de cálculo, con lo que el funcional M06-2X falla en estos compuestos, si bien las tendencias obtenidas para los parámetros calculados son razonables.

Los cálculos teóricos realizados muestran lo ya observado experimentalmente: los nuevos colorantes son, en principio, aptos para ser empleados en celdas tipo Grätzel. La fuerza del oscilador (f) estrechamente relacionada con el valor de ϵ , corresponde a la banda observada a menor energía. Esta banda, de acuerdo

a los cálculos, se asocia con la transferencia intramolecular de un electrón del orbital HOMO, situado en la parte dadora de la molécula, al orbital LUMO, que se localiza en la parte aceptora.

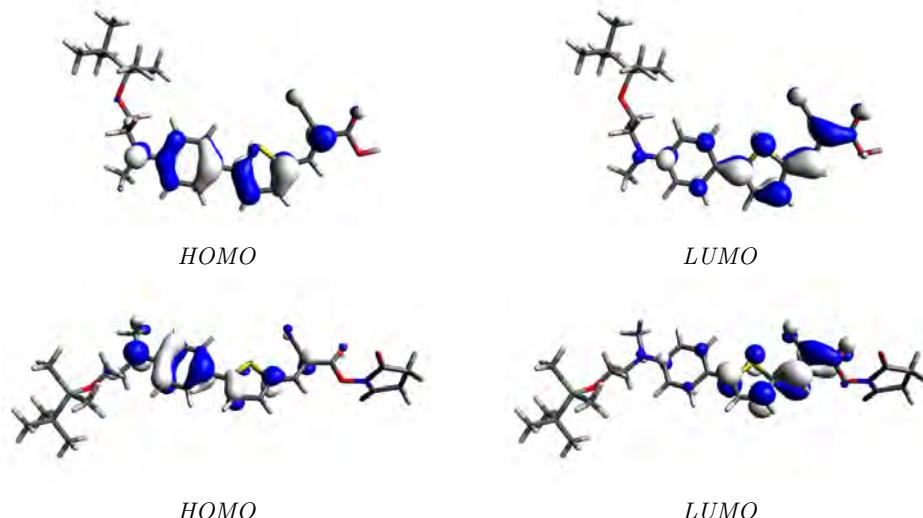


Figura 4.45: Orbitales moleculares HOMO y LUMO de los colorantes **AT-SIL** (arriba) y **AT-SIL-SUC** (abajo).

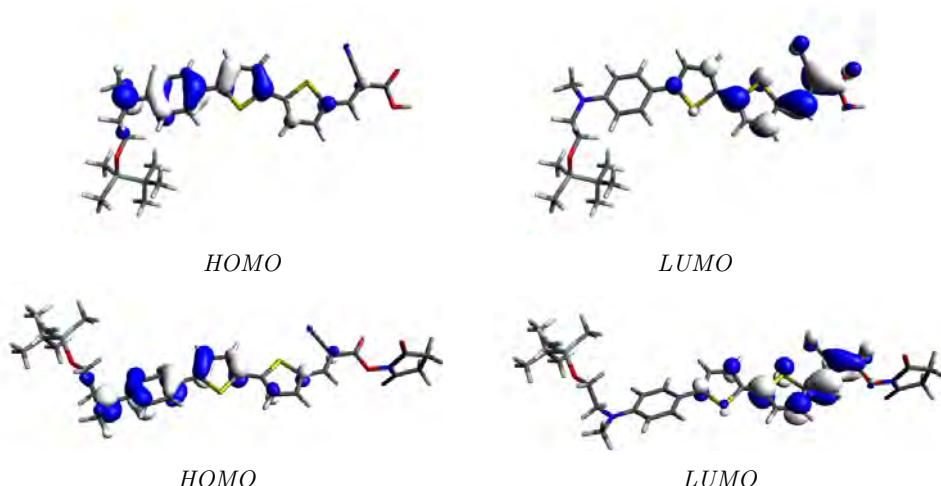


Figura 4.46: Orbitales moleculares HOMO y LUMO de los colorantes **ATT-SIL** (arriba) y **ATT-SIL-SUC** (abajo).

En las Figuras 4.45 y 4.46 se pueden observar las geometrías optimizadas de los colorantes, así como la localización de los orbitales HOMO y LUMO mencionados. Existe un buen solapamiento de los mismos, y como consecuencia de ello se obtienen los altos valores de f . Se espera, por tanto, una buena captación de luz por parte de estos colorantes.

Con el objetivo de estudiar el efecto de los fenómenos de recombinación que podrían afectar a estos colorantes, se representaron los mapas de densidad de *spin* para localizar el electrón desapareado en el colorante tras la oxidación que tiene lugar durante el funcionamiento de los dispositivos y pueden observarse en la Figura 4.47. El “hueco” generado se localiza fundamentalmente en el dador y en el espaciador π mientras que prácticamente no aparece en la parte aceptora, con lo que parece improbable que los fenómenos de recombinación pudieran restar eficiencia a los dispositivos. Los nuevos colorantes **AT-SIL-SUC** y **ATT-SIL-SUC** no presentan densidad de *spin* en el grupo de anclaje succinimida, lo que los convierte en buenos candidatos para DSSCs.

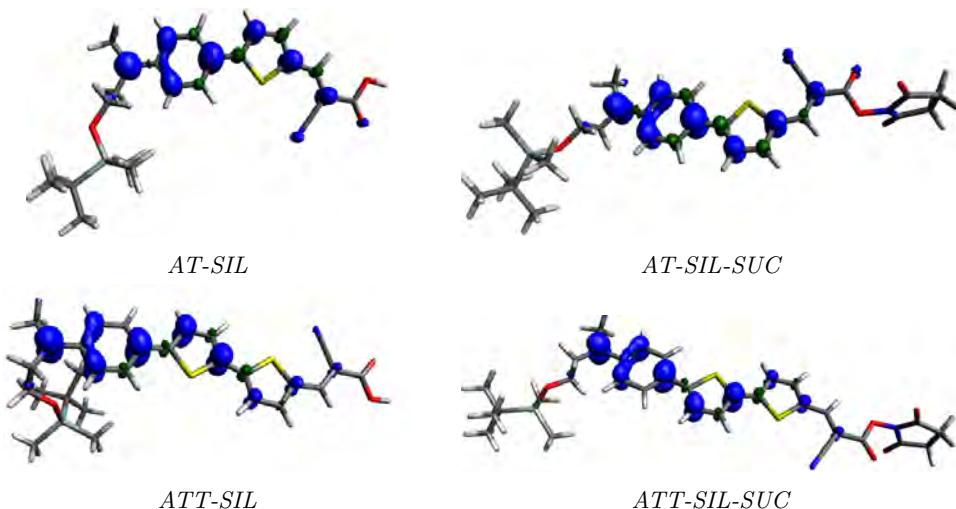


Figura 4.47: Mapas de densidad de spin de los colorantes **AT-SIL**, **AT-SIL-SUC**, **ATT-SIL** y **ATT-SIL-SUC**.

4.3.3.2.d. Estudio mediante FTIR

Para determinar el tipo de anclaje que tiene lugar en la interfase colorante-sustrato para los colorantes derivados de la succinimida se registraron los espectros de ATR-FTIR tanto del colorante en polvo como adsorbido sobre la superficie de TiO_2 (Figura 4.48). En el espectro del colorante adsorbido sobre TiO_2 se detectó el pico correspondiente al grupo ciano, pero no se observaron las vibraciones correspondientes a los carbonilos del anillo imida (*st*, sim C=O 1800 cm^{-1} , *st* asim C=O 1736 cm^{-1}), lo que indica su desaparición. Sin embargo, se observaron bandas adicionales a 1432 y 1586 cm^{-1} correspondientes a las frecuencias de *stretching* simétrica y asimétrica del carboxilato, respectivamente. Estas bandas indican el tipo de unión al TiO_2 ^{66,67}.

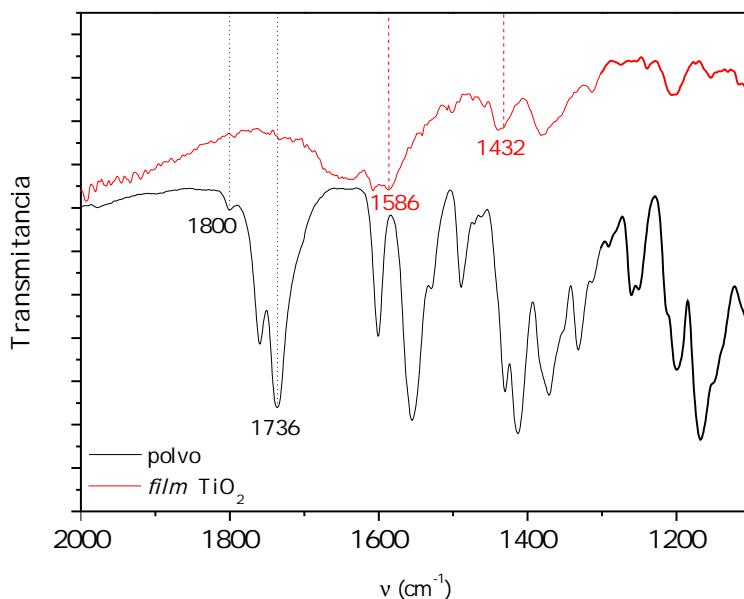


Figura 4.48: Espectro FTIR-ATR para el colorante **AT-SIL-SUC** en film de TiO_2 y en polvo.

Estos valores observados experimentalmente han sido respaldados por cálculos teóricos utilizando como modelo la sal de sodio del compuesto **AT-SIL-SUC**, formada tras la apertura de anillo. La geometría optimizada de esta estructura (Figura 4.49) ha sido útil para asignar las bandas observadas y ha proporcionado una buena estimación de las frecuencias de vibración observadas. Estas frecuen-

cias calculadas se obtuvieron aplicando el *scaling factor* correspondiente al método de cálculo⁶⁸ (0.947), y se encuentran en $\nu_{\text{si}}(\text{COO}^-) = 1415$ y $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1587 \text{ cm}^{-1}$. Estos valores no difieren significativamente de los obtenidos experimentalmente.

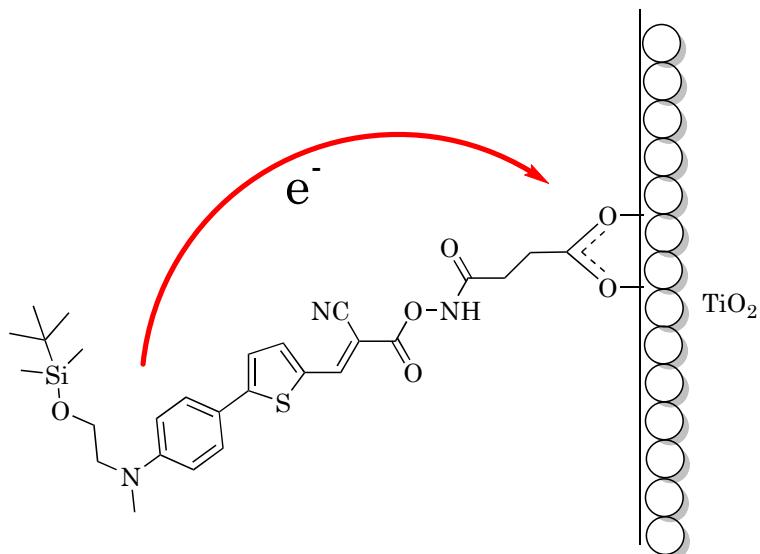
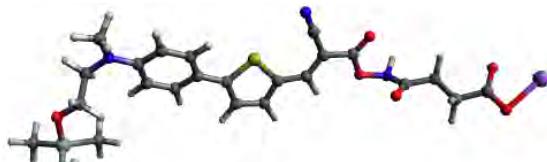


Figura 4.50: Ilustración del modo de unión propuesto para el nuevo grupo aceptor y de anclaje derivado del anillo de succinimida.

4.3.3.3. Celdas solares tipo Grätzel

Según los estudios previos realizados, los cuatro colorantes **AT-SIL**, **AT-SIL-SUC**, **ATT-SIL** y **ATT-SIL-SUC** cumplen con los requisitos para ser empleados en celdas tipo Grätzel y el grupo succinimida se presenta como un grupo de anclaje a considerar. Los dispositivos solares se construyeron con las condiciones habituales del grupo de investigación⁴⁷. Como electrolito se empleó el sistema clásico I_3^-/I^- preparado en acetonitrilo anhídrico. El fotoánodo de TiO_2 se sensibilizó en disolución de concentración 0.1 mM de cada uno de los colorantes en CH_2Cl_2 . Se prepararon preliminarmente celdas con **AT-SIL** empleando electrodos de 6.5 μm y 5 horas de inmersión ($J_{sc} = 11.61 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.584 \text{ V}$, $ff = 67.1 \%$, $\eta = 4.5 \%$) y en base al estudio de absorción UV (apartado 4.3.3.2.a) con respecto a la optimización del tiempo de inmersión, éste se incrementó a 24 horas y la eficiencia se vió aumentada en un 43 %. Se aumentó tanto de J_{sc} como de V_{oc} , con lo que se procedió a utilizar estas condiciones para el resto de colorantes. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.16. Las medias obtenidas para todos los parámetros fotovoltaicos tras construir los dispositivos por triplicado pueden verse en Anexos (Tablas A.14, A.15, A.16 y A.17).

Colorante	Cant. de colorante (mol cm^{-2})	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
AT-SIL	$4.07 \cdot 10^{-7}$	15.53	0.649	63.8	6.40
AT-SIL-SUC	$1.25 \cdot 10^{-7}$	13.66	0.645	65.9	5.80
ATT-SIL	$4.87 \cdot 10^{-7}$	15.13	0.680	60.2	6.20
ATT-SIL-SUC	$1.44 \cdot 10^{-7}$	14.08	0.605	61.6	5.20

Tabla 4.16: Cantidad de colorante adsorbido y parámetros fotovoltaicos de los colorantes **AT-SIL**, **AT-SIL-SUC**, **ATT-SIL** y **ATT-SIL-SUC**, 24h tras montaje. Fotoánodo de 6.5 μm .

En este punto se observó que la cantidad de colorante adsorbida de los derivados de succinimida es un 30 % menor que para los colorantes basados en cianoacético y esto se vió reflejado en las propiedades fotovoltaicas. Es por ello que con el objetivo de optimizar el valor de eficiencia conseguido en los dispositivos con el nuevo aceptor, y al ser colorantes que no se agregan (apartado

4.3.3.2.a) se aumentó el grosor del ánodo de TiO_2 a 13 μm , para permitir una mayor penetración del colorante en el semiconductor. La Figura 4.51 muestra las curvas de densidad de corriente frente a voltaje e IPCE para los colorantes y la Tabla 4.17 recoge los parámetros fotovoltaicos obtenidos.

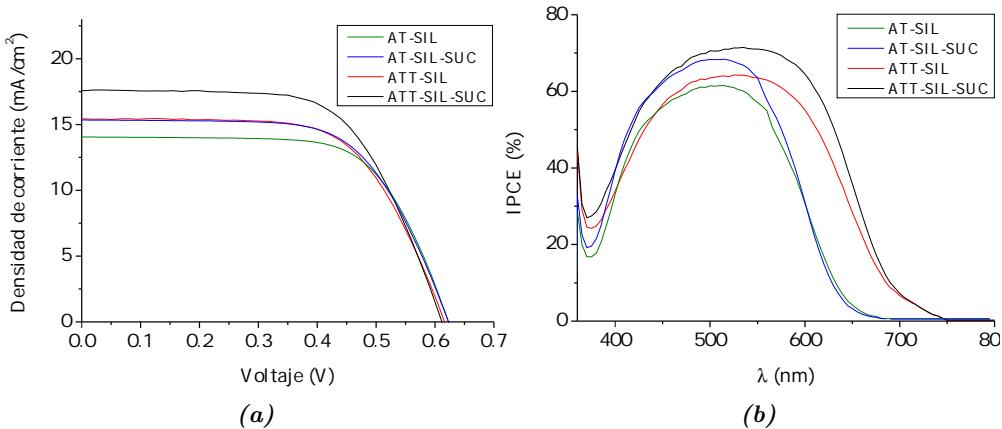


Figura 4.51: (a) Curva J/V (b) Curva IPCE de las DSSCs de **AT-SIL**, **AT-SIL-SUC**, **ATT-SIL** y **ATT-SIL-SUC**. Fotoánodo de 13 μm

Colorante	Cant. de colorante (mol cm^{-2})	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
AT-SIL	$6.74 \cdot 10^{-7}$	14.03	0.625	66.9	5.90
AT-SIL-SUC	$1.05 \cdot 10^{-7}$	15.59	0.628	63.7	6.20
ATT-SIL	$3.58 \cdot 10^{-7}$	15.43	0.620	63.3	6.06
ATT-SIL-SUC	$2.02 \cdot 10^{-7}$	17.58	0.620	62.4	6.80

Tabla 4.17: Cantidad de colorante adsorbido y parámetros fotovoltaicos de los colorantes **AT-SIL**, **AT-SIL-SUC**, **ATT-SIL** y **ATT-SIL-SUC**, 24h tras montaje. Fotoánodo de 13 μm .

En esta tabla se puede observar que el colorante **ATT-SIL-SUC** presenta una eficiencia casi un 15 % mayor que el colorante con aceptor cianoacético **AT-SIL**, y supera también en un 12 % la eficiencia obtenida por parte de su análogo con cianoacético **ATT-SIL** utilizando electrodos de 13 μm . Además, el colorante **ATT-SIL-SUC** presenta el valor más alto de J_{sc} (Figura 4.51a). Al comparar las Tablas 4.17 y 4.16, se puede apreciar que con electrodos más gruesos, la eficiencia del colorante **ATT-SIL-SUC** aumenta en más del 31 %, posiblemente

debido al tamaño de la molécula, ya que es conocido que con moléculas más grandes son preferibles electrodos de mayor grosor. El espesor de la capa de TiO₂ también influye en la cantidad de colorante adsorbido ya que, en general, con los electrodos más gruesos la cantidad de colorante adsorbido aumenta, en un 65 % y en un 40 % para los colorantes **AT-SIL** y **ATT-SIL-SUC**, respectivamente.

En la curva IPCE (Figura 4.51b) se observa que los colorantes que contienen bitofeno, como **ATT-SIL** y **ATT-SIL-SUC**, convierten los fotones absorbidos en electrones en un rango más amplio de longitudes de onda, abarcando desde los 400 nm a los 700 nm, mientras que los colorantes con tiofeno lo hacen hasta los 650 nm. En cuanto al nuevo grupo aceptor estudiado, vemos que los colorantes con aceptor succinimida **AT-SIL-SUC** y **ATT-SIL-SUC**, muestran una IPCE más intensa que sus análogos con cianoacético, alcanzando valores de IPCE_{máx} = 68 % y IPCE_{máx} = 71 % respectivamente, frente a los valores de IPCE_{máx} = 61 % y IPCE_{máx} = 64 % para los colorantes **AT-SIL** y **ATT-SIL**. Esta tendencia concuerda con los valores de J_{sc} obtenidos, donde los derivados con succinimida también presentan los valores más altos.

Por último, se empleó la espectroscopía de impedancia (EIS) para estudiar la transferencia de carga y los procesos de transporte electrónico. Las celdas preparadas en condiciones optimizadas (13 µm y 24h de inmersión) con los colorantes **AT-SIL**, **AT-SIL-SUC**, **ATT-SIL** y **ATT-SIL-SUC** se estudiaron en oscuridad a un potencial de -0.8 V, con un rango de frecuencias desde los 0.1 a $2 \cdot 10^6$ Hz obteniéndose los dos tipos de curvas características (Figura 4.52).

En la primera de ellas, la curva tipo Nyquist (Figura 4.52a), el radio del semicírculo intermedio proporciona información acerca de la resistencia a la recombinación en la interfase TiO₂/colorante/electrolito (R_{rec}). Una mayor resistencia a estos procesos de recombinación proporciona un mayor valor de V_{oc} ⁷², tendencia que puede observarse en esta serie, donde la R_{rec} es mayor para los derivados de tiofeno **AT-SIL** (15 Ω) y **AT-SIL-SUC** (12 Ω) y más pequeña para los colorantes que contienen bitofeno **ATT-SIL** (3 Ω) y **ATT-SIL-SUC** (3 Ω) al igual que los valores de V_{oc} obtenidos.

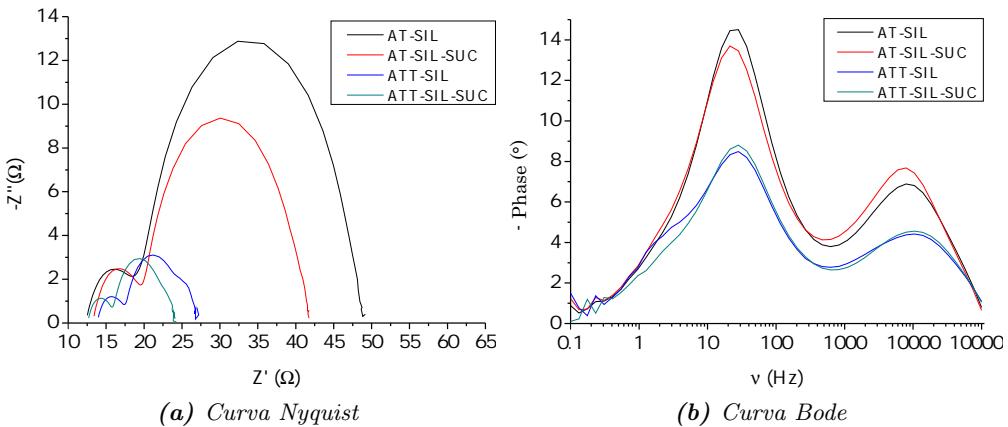


Figura 4.52: Impedancias para las DSSCs de los colorantes **AT-SIL**, **AT-SIL-SUC**, **ATT-SIL** y **ATT-SIL-SUC**.

En las curvas de tipo Bode (Figura 4.52b) se observan dos picos que proporcionan información sobre la transferencia de carga en las distintas partes de la celda. El primer pico, a altas frecuencias, revela los procesos que tienen lugar en la interfase platino/electrolito. El segundo pico, a frecuencias intermedias, se atribuye a la transferencia de carga en la interfase $\text{TiO}_2/\text{colorante}/\text{electrolito}$. La frecuencia máxima de este segundo pico (f) está relacionada con la vida media del electrón en la banda de conducción del TiO_2 , τ , a través de la ecuación $\tau = 1/(2\pi f)$. Los valores calculados de τ en este caso son 10.12, 9.97, 7.32 y 6.68 ms para las celdas preparadas con **AT-SIL**, **AT-SIL-SUC**, **ATT-SIL** y **ATT-SIL-SUC**. Valores más altos de τ indican una reducción de los procesos de recombinación en la superficie del TiO_2 , y en este caso concuerdan con la tendencia observada en el V_{oc} .

Por último, y con el propósito de estudiar la estabilidad del funcionamiento de los dispositivos, los parámetros fotovoltaicos de las celdas en las condiciones optimizadas (13 μm , 24 h) se midieron a lo largo del tiempo. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.53. El voltaje de circuito abierto y la eficiencia de estos dispositivos se mantiene entre el 98 % y el 100 % de sus valores iniciales, siendo prácticamente estables hasta más de 1000 h tras el montaje de la celda.

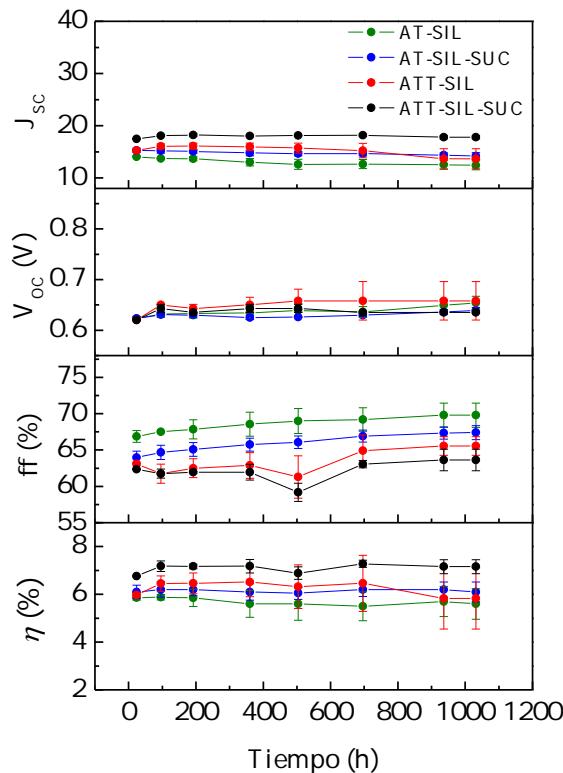


Figura 4.53: Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos para las DSSCs de los colorantes AT-SIL, AT-SIL-SUC, ATT-SIL y ATT-SIL-SUC.

4.4. Conclusiones

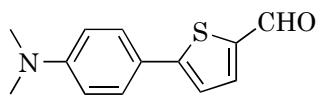
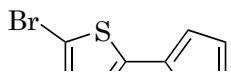
En el capítulo 4 se han estudiado una serie de quince compuestos D- π -A con una unidad dadora derivada de la *N,N'*-dialquilanilina y espaciadores conjugados tiofeno o bitiofeno. Como grupos aceptores y de anclaje, se han evaluado tres unidades diferentes no descritas con anterioridad como aceptores en DSSCs.

En cuanto a los anclajes que se unen a los sitios ácidos de Lewis del TiO₂, se evaluaron la vinilquinolina (en dos isómeros de posición: vinilquinolina y vinilisoquinolina) y la vinilpirimidina. Los ocho derivados de vinilquinolina sintetizados cumplen los requisitos termodinámicos necesarios para ser empleados en celdas tipo Grätzel. Sin embargo, presentan una interacción débil de tipo puente de hidrógeno con el semiconductor, que ha sido estudiada mediante ATR-FTIR.

Esta unión poco eficaz unida al proceso de degradación que experimentan estos colorantes en contacto con el electrolito, limita su capacidad de inyección de carga.

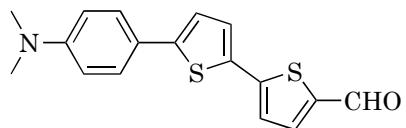
Por otro lado, los derivados de vinilpirimidina han demostrado su capacidad para ejercer como colorantes sensibilizadores en DSSCs. Este nuevo grupo de anclaje se une mediante enlace coordinado con los sitios ácidos de Lewis del TiO₂, lo que permite una inyección electrónica eficaz. Se observó una mejora en las propiedades fotovoltaicas al utilizar el bitiofeno como espaciador π (**ATT-Piri**) en comparación con un solo tiofeno (**AT-Piri**). La incorporación de CDCA en el fotoánodo también ha resultado beneficiosa, debido a la tendencia de **ATT-Piri** a sufrir agregación. El grupo hidroxilo presente en **HO-AT-Piri** actúa como un grupo de anclaje adicional y su presencia mejora la photocorriente y el voltaje de los dispositivos. Las celdas construidas presentan además una alta estabilidad temporal, manteniendo e incluso incrementando su eficiencia hasta las 1000h después del montaje. En particular, los dispositivos preparados con **ATT-Piri** mejoran su eficiencia en un 33 %.

En relación a los anclajes que se unen a los sitios ácidos de Brönsted del TiO₂, se ha evaluado la succinimida. Se ha estudiado en profundidad el modo de anclaje de este grupo, que experimenta una apertura de anillo y posterior formación de un enlace éster de tipo carboxilato. Las celdas de colorantes con este anclaje **AT-SIL-SUC** y **ATT-SIL-SUC** han mostrado una mayor eficiencia en las condiciones optimizadas, superando en un 5 % y en un 12 % a las celdas sensibilizadas con sus análogos con acceptor cianoacético, **AT-SIL** y **ATT-SIL**, a pesar de adsorberse en menor cantidad en el electrodo de TiO₂. Además, los dispositivos con colorantes de bitiofeno **ATT-SIL** y **ATT-SIL-SUC** transforman fotones en corriente en un amplio rango de longitudes de onda, abarcando desde los 400 nm hasta los 700 nm y se han mantenido estables hasta las 1000h después del montaje.



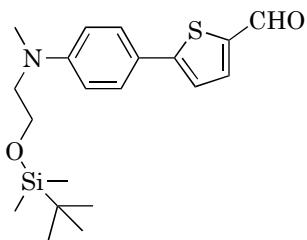
Sobre una disolución de 0.5 g (2.50 mmol) de *p*-bromo-*N,N*-dimetilanilina en 30 mL de THF anhidro a -78 °C y bajo atmósfera de argón se adicionan gota a gota lentamente 2.53 mL (4.06 mmol) de *n*-BuLi (1.60 M en hexano). Se deja reaccionar 30 minutos con agitación y al cabo de ese tiempo se añaden 0.84 mL

(3 mmol) de cloruro de tributil estaño. Tras 5 minutos, se deja calentar el matraz a temperatura ambiente y se deja reaccionar otros 150 minutos. Transcurrido ese tiempo se detiene la reacción adicionando unos 50 mL de éter dietílico. Se lava la fase orgánica sucesivamente con disolución saturada de NaCl y H₂O, se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un aceite amarillo claro que debido a su inestabilidad se emplea en la siguiente reacción sin purificar. En un matraz que contiene el crudo de la reacción anterior disuelto en unos 25 mL de tolueno anhidro se añaden 0.18 mL (1.50 mmol) de 5-bromo-2-tiofencarboxaldehído y la mezcla resultante se borbotea con argón 15 minutos. Seguidamente se añaden 150 mg (0.01 mmol) de Pd(PPh₃)₄ y se deja reaccionar calentando a reflujo durante 15 horas. Pasado



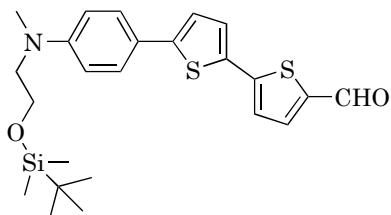
Sobre una disolución de 0.50 g (2.50 mmol) de *p*-bromo-*N,N*-dimetilanilina en 30 mL de THF anhidro a -78 °C y bajo atmósfera de argón se adicionan gota a gota lentamente 2.53 mL (4.06 mmol) de *n*-BuLi (1.6 M en hexano). Se deja reaccionar 30 minutos con agitación y al cabo de ese tiempo se añaden 0.84 mL (3 mmol) de cloruro de tributil estaño. Tras 5 minutos, se deja calentar el matraz a temperatura ambiente y se deja reaccionar otros 150 minutos. Transcurrido ese tiempo, se detiene la reacción adicionando unos 50 mL de éter dietílico. Se lava la fase orgánica con disolución saturada de NaCl y H₂O, se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un aceite amarillo claro, que debido a su inestabilidad se emplea en la siguiente reacción sin purificar. En un matraz que contiene el crudo de la reacción anterior disuelto en unos 25 mL de tolueno anhidro se añaden 341 mg (1.25 mmol) del producto **8** y se borbotea con argón 15 minutos. Seguidamente se añaden 150 mg de Pd(PPh₃)₄ (0.01 mmol) y se deja reaccionar calentando a refljo durante 15 horas. Pasado ese tiempo se detiene la reacción adicionando unos 60 mL de H₂O. La mezcla se extrae con tolueno (2x60 mL). La fase orgánica así obtenida se lava con disolución saturada de NH₄Cl (1x60 mL) y H₂O (1x60 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silice gel empleando como eluyente tolueno puro, seguidamente CH₂Cl₂/tolueno en proporción 4/6 para sacar impurezas y finalmente CH₂Cl₂/tolueno en proporción 9/1. Se obtiene un sólido naranja (287 mg, 73 %).

Peso molecular (g mol⁻¹): 313.44 **Punto de fusión** (°C, a 760 mmHg): 240 **FTIR** (KBr, ν/cm^{-1}) 1655 (-C=O) **¹H-RMN** (CD₂Cl₂, 400 MHz, 293 K) δ (ppm): 3.00 (s, 6H), 6.74 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.15 (d, J = 4 Hz, 1H), 7.26 (d, J = 4 Hz, 1H), 7.34 (d, J = 4 Hz, 1H), 7.51 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.69 (d, J = 4 Hz, 1H), 9.83 (s, 1H) **¹³C-RMN** (CD₂Cl₂, 100 MHz, 293 K) δ (ppm): 40.7, 112.8, 121.9, 122.2, 124.0, 127.2, 127.9, 135.8, 138.2, 141.6, 142.9, 148.1, 151.2, 182.9 **HRMS** (ESI⁺) m/z: calculada para [C₁₇H₁₅NNaOS₂]⁺: 336.0487, encontrada 336.0473 [M+Na]⁺.

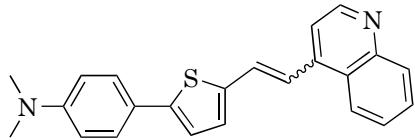


Sobre una disolución de 0.50 g (1.45 mmol) del producto **2** en 30 mL de THF anhidro a -78 °C y bajo atmósfera de argón se adicionan gota a gota lentamente 1.47 mL (2.36 mmol) de *n*-BuLi (1.60 M en hexano). Se deja reaccionar 30 minutos con agitación y al cabo de ese tiempo se añaden 0.50 mL (1.74 mmol) de cloruro de tributil estaño. Tras 5 minutos, se deja calentar el matraz a temperatura ambiente y se deja reaccionar otros 150 minutos. Transcurrido ese tiempo, se detiene la reacción adicionando unos 50 mL de éter dietílico. Se lava la fase orgánica con disolución saturada de NaCl y H₂O, se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un aceite amarillo claro, que debido a su inestabilidad se emplea en la siguiente reacción sin purificar. En un matraz que contiene el crudo de la reacción anterior disuelto en unos 25 mL de tolueno anhidro se añaden 0.18 mL (1.45 mmol) de 5-bromo-2-tiofencarboxaldehído y la mezcla resultante se borbotea con argón 15 minutos. Seguidamente se añaden 0.09 mg (0.08 mmol) de Pd(PPh₃)₄ y se deja reaccionar calentando a reflujo. Pasadas 15 horas, se detiene la reacción adicionando unos 60 mL de H₂O. La mezcla se extrae con tolueno (2x60 mL). La fase orgánica así obtenida se lava con disolución saturada de NH₄Cl (1x60 mL) y H₂O (1x60 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silice gel empleando como eluyente CH₂Cl₂/hexano/Et₃N en proporción 1/1/0.001. Se obtiene un sólido naranja (297 mg, 54%).

Peso molecular (g mol⁻¹): 375.70 **Punto de fusión** (°C, a 760 mmHg): 94-95 **FTIR** (KBr, ν/cm^{-1}) 1643 ($-\text{C=O}$), 2928, 2953 ($-\text{C}_{\text{al}}-\text{H}$) **¹H-RMN** (CD₂Cl₂, 300 MHz, 293 K) δ (ppm): 0.01 (s, 6H), 0.88 (s, 9H), 3.05 (s, 3H), 3.52 (t, $J=5.8$ Hz, 2H), 3.80 (t, $J=5.8$ Hz, 2H), 6.73 (d, $J=9$ Hz, 2H), 7.26

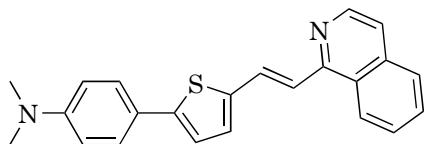


Sobre una disolución de 0.50 g (1.45 mmol) del producto **2** en 30 mL de THF anhidro a -78 °C y bajo atmósfera de argón se adicionan gota a gota lentamente 1.47 mL (2.36 mmol) de *n*-BuLi (1.60 M en hexano). Se deja reaccionar 30 minutos con agitación y al cabo de ese tiempo se añaden 0.50 mL (1.74 mmol) de cloruro de tributil estaño. Tras 5 minutos, se deja calentar el matraz a temperatura ambiente y se deja reaccionar otros 150 minutos. Transcurrido ese tiempo se detiene la reacción adicionando unos 50 mL de éter dietílico. Se lava la fase orgánica con disolución saturada de NaCl y H₂O, se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un aceite amarillo claro que debido a su inestabilidad se emplea en la siguiente reacción sin purificar. En un matraz que contiene el crudo de la reacción anterior disuelto en unos 25 mL de tolueno anhidro se añaden 341 mg (1.25 mmol) del producto **8** y la mezcla resultante se borbotea con argón 15 minutos. Seguidamente se añaden 0.09 mg (0.08 mmol) de Pd(PPh₃)₄ y se deja reaccionar calentando a reflujo durante 15 horas. Pasado ese tiempo se detiene la reacción adicionando unos 60 mL de H₂O. La mezcla se extrae con tolueno (2x60 mL). La fase orgánica así obtenida se lava con disolución saturada de NH₄Cl (1x60 mL) y H₂O (1x60 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silice gel empleando como eluyente hexano/Et₂O en proporción 9/1. Se obtiene un sólido naranja (179 mg, 34 %).



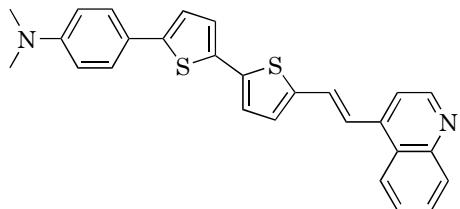
Un mezcla de 172 μL (1.30 mmol) de 4-metilquinolina y 150 mg (0.65 mmol) el aldehído **9** se agitan en una disolución acuosa de hidróxido de sodio (5 M, 6.50 mL). Se añade Aliquat 336 (30 μL , 0.07 mmol) y la reacción se calienta a refluo toda la noche. Pasado ese tiempo, se enfriá a temperatura ambiente y se añaden agua y CH_2Cl_2 . La mezcla se extrae con CH_2Cl_2 , se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica en dos etapas: primero se realiza un lavado con éter frío seguido de una cromatografía en columna de silice gel empleando como eluyente una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ incrementando la polaridad de 100/0, a 99/1 y finalmente 90/10. Se obtiene un sólido rojo (10.10 mg, 4 %).

Peso molecular (g mol^{-1}): 457.72 **Punto de fusión** ($^{\circ}\text{C}$, a 760 mmHg): 118 **FTIR** ($\text{KBr}, \nu/\text{cm}^{-1}$) 1573 ($-\text{C}=\text{N}$), 1604 ($-\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 3027 ($-\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$) **1H-RMN** (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 293 K) δ (ppm): mezcla *E/Z* 88/12 Isómero *E*: 3.00 (s, 6H), 6.74 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.15 (d, $J=4$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J=4$ Hz, 1H), 7.52 (d, $J=16$ Hz, 1H), 7.53 (d, $J=4$ Hz, 1H), 7.54 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.61 (td, $J_1=6.8$ Hz, $J_2=1.2$ Hz, 1H), 7.74 (tdd, $J_1=8.3$ Hz, $J_2=6.8$ Hz, $J_3=1.2$



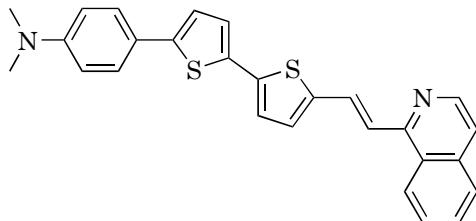
Un mezcla de 183 μL (1.30 mmol) 2-metilquinolina y 150 mg (0.65 mmol) del aldehído **9** se agitan en una disolución acuosa de hidróxido de sodio (5 M, 6.50 mL). Se añade Aliquat 336 (30 μL , 0.07 mmol) y la reacción se calienta a reflujo toda la noche. Pasado ese tiempo, se enfriá a temperatura ambiente y se añaden agua y CH_2Cl_2 . La mezcla se extrae con CH_2Cl_2 , se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica en dos etapas: primero se realiza un lavado con pentano frío seguido de una cromatografía en columna de silica gel empleando como eluyente una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{Et}_3\text{N}$ en proporción 9/1 gota/1 gota. Se obtiene un sólido rojo (22.1 mg, 10 %).

Peso molecular (g mol^{-1}): 356.48 **Punto de fusión** ($^{\circ}\text{C}$, a 760 mmHg): 219 (d) **FTIR** (KBr, ν/cm^{-1}) 1587 ($-\text{C}=\text{N}$), 1606 ($-\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 3050 ($-\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$) **$^1\text{H-RMN}$** (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 293 K) δ (ppm): 3.00 (s, 6H), 6.74 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.10 (d, $J = 16$ Hz, 1H), 7.14 (d, $J = 4$ Hz, 1H), 7.19 (d, $J = 4$ Hz, 1H), 7.48 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H), 7.53 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.69



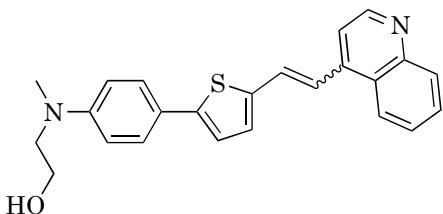
Un mezcla de 85 μL (0.64 mmol) de 4-metilquinolina y 100 mg (0.32 mmol) del aldehido **10** se agitan en una disolución acuosa de hidróxido de sodio (5 M, 4.80 mL). Se añade Aliquat 336 (15 μL , 0.03 mmol) y la reacción se calienta a reflujo toda la noche. Pasado ese tiempo, se enfriá a temperatura ambiente y se añaden agua y CH_2Cl_2 . La mezcla se extrae con CH_2Cl_2 , se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica en dos etapas: primero una cromatografía en columna de silice gel empleando como eluyente una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{Et}_3\text{N}$ en proporción 9/1 gota/1gota y en segundo lugar se realiza un lavado con pentano frío. Se obtiene un sólido rojo (10.5 mg, 7%).

Peso molecular (g mol^{-1}): 438.61 **Punto de fusión** ($^{\circ}\text{C}$, a 760 mmHg): 232 **FTIR** ($\text{KBr}, \nu/\text{cm}^{-1}$) 1573 ($-\text{C}=\text{N}$), 1606 ($-\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 3058 ($-\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$) **1H-RMN** (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 293 K) δ (ppm): 2.98 (s, 6H), 6.74 (d, $J= 9$ Hz, 2H), 7.15 (d, $J= 4$ Hz, 1H), 7.17 (d, $J= 4$ Hz, 1H), 7.22 (d, $J= 4$ Hz, 1H), 7.23 (d, $J= 4$ Hz, 1H), 7.48 (d, $J= 9$ Hz, 2H), 7.58 (td, $J_1= 8.5$ Hz, $J_2= 1$ Hz, 1H), 7.64 (d, $J= 16$ Hz, 1H), 7.68 (d, $J= 5$ Hz, 1H), 7.69 (td, $J_1= 8.5$ Hz, $J_2= 1$ Hz, 1H), 7.70 (d, $J= 16$ Hz, 1H), 8.04 (dd, $J_1= 8.5$ Hz, $J_2= 1.5$ Hz, 1H), 8.30 (dd, $J_1= 8.5$ Hz, $J_2= 1.5$ Hz, 1H), 8.81 (d, $J= 8.4$ Hz, 1H) **¹³C-RMN** ($\text{THF}-\text{d}_8$, 126 MHz, 293 K) δ (ppm): 41.0, 55.1, 113.4, 116.6, 121.5, 122.4, 123.5, 123.9, 124.4, 126.1, 127.2, 127.3, 128.5, 129.2, 130.5, 131.4, 134.1, 139.1, 141.6, 142.7, 145.9, 149.6, 151.0, 151.4 **HRMS** (ESI^+) m/z : calculada para $[\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S}_2]^+$:



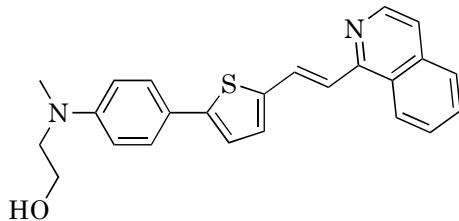
Un mezcla de 37 μL (0.26 mmol) de 2-metilquinolina y 40.1 mg (0.13 mmol) del aldehído aldehído **10** se agitan en una disolución acuosa de hidróxido de sodio (5 M, 1.30 mL). Se añade Aliquat 336 (6 μL , 0.01 mmol) y la reacción se calienta a refljo toda la noche. Pasado ese tiempo, se enfriá a temperatura ambiente y se añaden agua y CH_2Cl_2 . La mezcla se extrae con CH_2Cl_2 , se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica en dos etapas: primero un lavado con pentano frío y luego se realiza un lavado con MeOH frío. Se obtiene un sólido rojo (50.70 mg, 89 %).

Peso molecular (g mol^{-1}): 438.61 **Punto de fusión** ($^{\circ}\text{C}$, a 760 mmHg): 225 (d) **FTIR** ($\text{KBr}, \nu/\text{cm}^{-1}$) 1587 ($-\text{C}=\text{N}$), 1606 ($-\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 3060 ($-\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$) **$^1\text{H-RMN}$** (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 293 K) δ (ppm): 2.99 (s, 6H), 6.73 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.11 (d, $J = 4$ Hz, 1H), 7.12 (d, $J = 14.4$ Hz, 1H), 7.13 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J = 4$ Hz, 1H), 7.19 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 7.49 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.50 (td, $J_1 = 7.2$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 7.56 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.70 (td, $J_1 = 7.2$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 7.80 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 7.87 (d, $J = 14.8$ Hz, 1H), 8.01 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.13 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H) **$^{13}\text{C-RMN}$** ($\text{THF}-\text{d}_8$, 75 MHz, 293 K) δ (ppm): 40.5, 113.4, 121.0, 123.2, 124.5, 126.0, 126.7, 127.3, 127.6, 127.8, 128.5, 128.6, 128.7, 130.3, 130.4, 130.6, 131.8, 135.9, 137.0, 139.3, 141.6, 151.4, 156.4 **HRMS** (ESI^+) m/z : calculada para $[\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S}_2]^+$: 439.1297, encontrada 439.1299 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



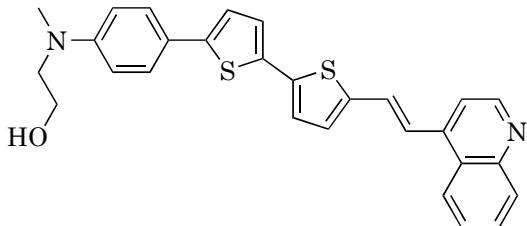
Un mezcla de 72 μ L (0.54 mmol) de 4-metilquinolina y 100 mg (0.27 mmol) del aldehído **11** se agitan en una disolución acuosa de hidróxido de sodio (5 M, 2.7 mL). Se añade Aliquat 336 (12 μ L, 0.03 mmol) y la reacción se calienta a reflujo toda la noche. Pasado ese tiempo, se enfriá a temperatura ambiente y se añaden agua y CH_2Cl_2 . La mezcla se extrae con CH_2Cl_2 , se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica en dos etapas: primero una cromatografía en columna de silice gel empleando como eluyente una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{Et}_3\text{N}$ en proporción 9.8/0.2/1 gota y en segundo lugar se realiza un lavado con pentano frío. Se obtiene un sólido rojo oscuro (34 mg, 32 %).

Peso molecular (g mol⁻¹): 386.51 **Punto de fusión** (°C, a 760 mmHg): 170 **FTIR** (KBr, ν /cm⁻¹) 1573 (—C=N), 1600 (—C=C_{ar}), 2950 (—C_{al}—H), 3190 (—OH) **¹H-RMN** (CD₂Cl₂, 400 MHz, 293 K) δ (ppm): mezcla *E/Z* 65/35 Isómero *E*: 3.03 (s, 3H), 3.53 (t, J = 5.6 Hz, 2H), 3.82 (t, J = 5.6 Hz, 2H), 6.80 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.14 (d, J = 4 Hz, 1H), 7.17 (d, J = 4 Hz, 1H), 7.51 (d, J = 16 Hz, 1H), 7.53 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.60 (d, J = 4.4 Hz, 1H), 7.60 (td, J ₁= 6.8 Hz, J ₂= 1.6 Hz, 1H), 7.73 (td, J ₁= 6.8 Hz, J ₂= 1.6 Hz, 1H), 8.05 (d, J = 16 Hz, 1H), 8.09 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 8.26 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 8.84 (d, J = 4.8 Hz, 1H) Isómero *Z*: 2.94 (s, 3H), 3.44 (t, J = 5.6 Hz, 2H), 3.75 (t, J = 5.6 Hz, 2H), 6.64 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 6.74 (d, J = 12 Hz, 1H), 7.03 (d, J = 12 Hz, 1H), 7.14 (d, J = 4 Hz, 1H), 7.17 (d, J = 4 Hz, 1H), 7.20 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.53 (d, J = 4.4 Hz, 1H), 7.60 (td, J ₁= 6.8 Hz, J ₂= 1.6 Hz, 1H), 7.73 (td, J ₁= 6.8 Hz, J ₂= 1.6 Hz, 1H), 8.09 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 8.26 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 8.88 (d, J = 4.8 Hz, 1H) **¹³C-RMN** (CD₂Cl₂, 75 MHz, 293 K) δ (ppm): 39.7, 55.3, 60.5, 112.5, 116.5, 119.5, 120.6, 121.2, 121.8, 123.0, 123.8, 126.8, 127.1, 128.5, 129.4, 129.6, 130.3, 130.7, 140.4, 142.9, 150.4 **HRMS** (ESI⁺) m/z: calculada para [C₂₄H₂₃N₂OS]⁺: 387.1526, encontrada 387.1508 [M+H]⁺.



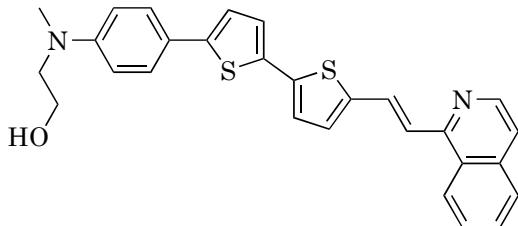
Un mezcla de 76 μL (0.54 mmol) de 2-metilquinolina y 100 mg (0.27 mmol) del aldehído **11** se agitan en una disolución acuosa de hidróxido de sodio (5 M, 2.70 mL). Se añade Aliquat 336 (12 μL , 0.03 mmol) y la reacción se calienta a reflujo toda la noche. Pasado ese tiempo, se enfriá a temperatura ambiente y se añaden agua y CH_2Cl_2 . La mezcla se extrae con CH_2Cl_2 , se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica en dos etapas: primero se lava con pentano frío y luego se realiza un lavado con MeOH frío. Se obtiene un sólido rojo (60 mg, 57 %).

Peso molecular (g mol^{-1}): 386.51 **Punto de fusión** ($^{\circ}\text{C}$, a 760 mmHg): 183 **FTIR** (KBr, ν/cm^{-1}) 1589 ($-\text{C}=\text{N}$), 1602 ($-\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 3043 ($-\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$), 3384 ($-\text{OH}$) **$^1\text{H-RMN}$** (THF-d₈, 400 MHz, 293 K) δ (ppm): 3.04 (s, 3H), 3.48 (t, $J=6$ Hz, 2H), 3.68 (t, $J=6$ Hz, 2H), 6.75 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.08 (d, $J=16$ Hz, 1H), 7.14 (d, $J=4$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J=4$ Hz, 1H), 7.45 (t, $J=6.8$ Hz, 1H), 7.48 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.60 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.64 (t, $J=6.8$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J=6.8$ Hz, 1H), 7.96 (d, $J=16$ Hz, 1H), 7.96 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 8.13 (d, $J=8.4$ Hz, 1H) **$^{13}\text{C-RMN}$** (THF-d₈, 75 MHz, 293 K) δ (ppm): 39.4, 55.9, 60.3, 113.0, 114.9, 116.1, 120.9, 122.0, 122.9, 126.6, 127.5, 127.6, 128.5, 130.2, 130.3, 130.9, 136.8, 140.2, 147.2, 149.7, 150.6, 156.8 **HRMS** (ESI $^+$) m/z : calculada para [C₂₄H₂₃N₂OS] $^+$: 387.1526, encontrada 387.1507 [M+H] $^+$.



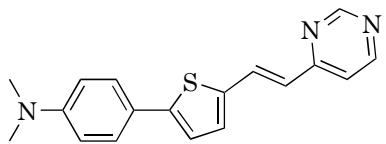
Un mezcla de 38 μL (0.25 mmol) de 4-metilquinolina y 85 mg (0.25 mmol) del aldehído **12** se agitan en una disolución acuosa de hidróxido de sodio (5 M, 3.75 mL). Se añade Aliquat 336 (13 μL , 0.03 mmol) y la reacción se calienta a refljo toda la noche. Pasado ese tiempo, se enfriá a temperatura ambiente y se añaden agua y CH_2Cl_2 . La mezcla se extrae con CH_2Cl_2 , se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica lavando con MeOH frío. Se obtiene un sólido rojo oscuro (56 mg, 48 %).

Peso molecular (g mol^{-1}): 468.63 **Punto de fusión** ($^{\circ}\text{C}$, a 760 mmHg): 240 **FTIR** (KBr, v/cm^{-1}) 1571 ($-\text{C}=\text{N}$), 1606 ($-\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 2925 ($-\text{C}_{\text{al}}-\text{H}$), 3427 ($-\text{OH}$) **$^1\text{H-RMN}$** (THF- d_8 , 300 MHz, 293 K) δ (ppm): 3.04 (s, 3H), 3.48 (t, $J=5.7$ Hz, 2H), 3.68 (t, $J=5.7$ Hz, 2H), 6.75 (d, $J=9$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J=4$ Hz, 1H), 7.17 (d, $J=4$ Hz, 1H), 7.22 (d, $J=4$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=9$ Hz, 2H), 7.55-7.73 (m, 5H), 8.05 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 8.31 (d, $J=8.4$ Hz, 1H) 8.81 (d, $J=4.5$ Hz, 1H) **$^{13}\text{C-RMN}$** (THF- d_8 , 75 MHz, 293 K) δ (ppm): 30.8, 39.4, 55.9, 60.3, 113.0, 117.1, 122.2, 122.7, 124.3, 126.1, 127.2, 127.4, 128.6, 129.8, 130.6, 131.4, 134.7, 135.8, 136.7, 139.6, 141.5, 142.8, 146.5, 150.5, 150.6, 151.0 **HRMS** (ESI $^+$) m/z : calculada para $[\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{OS}_2]^+$: 469.1408, encontrada 469.1394 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



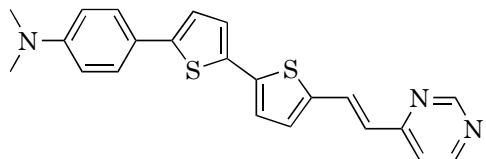
Un mezcla de 31 μL (0.22 mmol) de 2-metilquinolina y 50 mg (0.11 mmol) del aldehído **12** se agitan en una disolución acuosa de hidróxido de sodio (5 M, 1.10 mL). Se añade Aliquat 336 (5 μL , 0.01 mmol) y la reacción se calienta a refluo toda la noche. Pasado ese tiempo, se enfriá a temperatura ambiente y se añaden agua y CH_2Cl_2 . La mezcla se extrae con CH_2Cl_2 , se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica en dos etapas: un primer lavado con MeOH frío y un segundo lavado con pentano frío. Se obtiene un sólido rojo oscuro (24.50 mg, 52 %).

Peso molecular (g mol^{-1}): 468.63 **Punto de fusión** ($^{\circ}\text{C}$, a 760 mmHg): 212 **FTIR** (KBr, ν/cm^{-1}) 1594 ($-\text{C}=\text{N}$), 1604 ($-\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 2923 ($-\text{C}_{\text{al}}-\text{H}$), 3300 ($-\text{OH}$) **$^1\text{H-RMN}$** (THF- d_8 , 400 MHz, 293 K) δ (ppm): 3.03 (s, 3H), 3.48 (t, $J= 6.4$ Hz, 2H), 3.68 (t, $J= 6.4$ Hz, 2H), 6.75 (d, $J= 9.2$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J= 3.6$ Hz, 1H), 7.15 (d, $J= 3.6$ Hz, 1H), 7.17 (d, $J= 16.4$ Hz, 1H), 7.20 (d, $J= 3.6$ Hz, 1H), 7.21 (d, $J= 3.6$ Hz, 1H), 7.44 (t, $J= 8$ Hz, 1H), 7.46 (d, $J= 9.2$ Hz, 2H), 7.65 (td, $J_1= 8.8$ Hz, $J_2= 1.6$ Hz, 1H), 7.79 (d, $J= 8$ Hz, 1H), 7.97 (d, $J= 8.4$ Hz, 1H), 7.98 (d, $J= 16$ Hz, 1H), 8.15 (d, $J= 8.4$ Hz, 1H) **$^{13}\text{C-RMN}$** (THF- d_8 , 75 MHz, 293 K) δ (ppm): 39.4, 55.9, 60.2, 113, 121.1, 122.2, 124.4, 126.1, 126.8, 127.4, 126.1, 126.8, 127.4, 127.9, 128.5, 128.7, 130.3, 134.4, 137.0, 139.3, 141.6, 146.3, 149.7, 150.5, 151.3, 156.5 **HRMS** (ESI $^+$) m/z : calculada para $[\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{OS}_2]^+$: 469.1403, encontrada 469.1387 [M+H] $^+$.



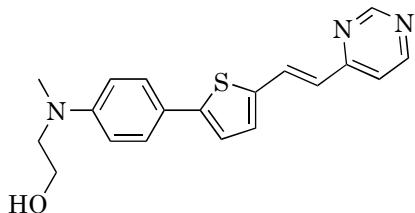
Un mezcla de 32 μL (0.35 mmol) de 4-metilpirimidina y 80 mg (0.35 mmol) del aldehido **9** se agitan en una disolución acuosa de hidróxido de sodio (5 M, 5.20 mL). Se añade Aliquat 336 (16 μL , 0.04 mmol) y la reacción se calienta a refljo toda la noche. Pasado ese tiempo, se enfria a temperatura ambiente y se añaden agua y CH_2Cl_2 . La mezcla se extrae con CH_2Cl_2 , se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica en dos etapas: primero una cromatografía en columna de silice gel empleando como eluyente una mezcla de hexano/AcOEt en proporción 8/2 incrementando la polaridad hasta 6/4. Se obtiene un sólido naranja (51 mg, 48 %).

Peso molecular (g mol^{-1}): 307.41 **Punto de fusión** ($^{\circ}\text{C}$, a 760 mmHg): 227.7 **FTIR** (KBr ν/cm^{-1}) 1571 ($-\text{C}=\text{N}$) **¹H-RMN** (CDCl_3 , 400 MHz, 293 K) δ (ppm): 3.01 (s, 6H), 6.72 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 6.75 (d, $J = 16$ Hz, 1H), 7.11 (d, $J = 4$ Hz, 1H), 7.14-7.23 (sa, 2H), 7.51 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.99 (d, $J = 16$ Hz, 1H), 8.62 (sa, 1H), 9.11 (s, 1H) **¹³C-RMN** (CDCl_3 , 100 MHz, 293 K) δ (ppm): 40.5, 112.5, 118.5, 121.5), 123.0, 127.1, 130.8, 131.8, 138.4, 147.7, 150.1, 156.8, 158.5, 162.4 **HRMS** (ESI $^+$) m/z: calculada para $[\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}]^+$: 308.1216, encontrada 308.1215 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



Un mezcla de 22 μL (0.25 mmol) de 4-metilpirimidina y 78 mg (0.25 mmol) del aldehído **10** se agitan en una disolución acuosa de hidróxido de sodio (5 M, 3.70 mL). Se añade Aliquat 336 (11 μL , 0.03 mmol) y la reacción se calienta a reflujo toda la noche. Pasado ese tiempo, se enfriá a temperatura ambiente y se añaden agua y CH_2Cl_2 . La mezcla se extrae con CH_2Cl_2 , se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silice gel empleando como eluyente una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ en proporción 3/1. Se obtiene un sólido rojo (48 mg, 49 %).

Peso molecular (g mol^{-1}): 389.54 **Punto de fusión** ($^{\circ}\text{C}$, a 760 mmHg): 264 **FTIR** (KBr, ν/cm^{-1}) 1578 ($-\text{C}=\text{N}$) **$^1\text{H-RMN}$** (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 293 K) δ (ppm): 2.99 (s, 6H), 6.73 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 6.80 (d, $J=16$ Hz, 1H), 7.11 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 7.12 (d, $J=4$ Hz, 1H), 7.18-7.21 (m, 2H), 7.23 (d, $J=4.8$ Hz, 1H), 7.48 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.99 (d, $J = 16$ Hz, 1H), 8.61 (d, $J=4.8$ Hz, 1H), 9.07 (s, 1H) **$^{13}\text{C-RMN}$** (CD_2Cl_2 , 100 MHz, 293 K) δ (ppm): 40.7, 112.9, 119.2, 122.1, 122.3, 124.2, 124.7, 126.1, 127.1, 130.3, 131.7, 134.2, 139.8, 140.3, 151.0, 152.8, 157.9, 159.4, 163 **HRMS** (ESI $^+$) m/z: calculada para $[\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{S}_2]^+$: 390.1093, encontrada 390.1080 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

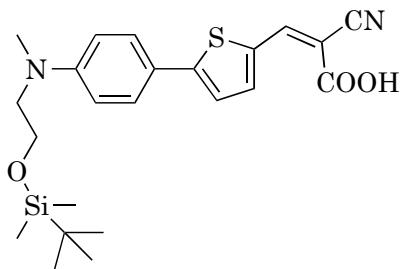


Un mezcla de 72 μL (0.79 mmol) de 4-metilpirimidina y 87 mg (0.27 mmol) del aldehído **11** se agitan en una disolución acuosa de hidróxido de sodio (5 M, 4 mL). Se añade Aliquat 336 (12 μL , 0.03 mmol) y la reacción se calienta a refluo toda la noche. Pasado ese tiempo, se enfriá a temperatura ambiente y se añaden agua y CH_2Cl_2 . La mezcla se extrae con CH_2Cl_2 , se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante lavados con pentano frío. Se obtiene un sólido rojo (108.50 mg, 95 %).

Peso molecular (g mol^{-1}): 389.54 **Punto de fusión** ($^{\circ}\text{C}$, a 760 mmHg): 160 **FTIR** (KBr, ν/cm^{-1}) 3373 ($-\text{OH}$) **$^1\text{H-RMN}$** (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 293 K) δ (ppm): 3.03 (s, 3H), 3.53 (d, $J = 5.6 \text{ Hz}$, 2H), 3.81 (d, $J = 5.6 \text{ Hz}$, 2H), 6.79 (d, $J = 15.6 \text{ Hz}$, 1H), 6.79 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.14 (d, $J = 4 \text{ Hz}$, 1H), 7.21 (d, $J = 4 \text{ Hz}$, 1H), 7.22 (dd, $J_1 = 5.6 \text{ Hz}$, $J_2 = 1.6 \text{ Hz}$, 1H), 7.51 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 2H), 8.01 (d, $J = 15.6 \text{ Hz}$, 1H), 8.60 (d, $J = 5.2 \text{ Hz}$, 1H), 9.05 (d, $J = 1.6 \text{ Hz}$, 1H) **$^{13}\text{C-RMN}$** (CD_2Cl_2 , 100 MHz, 293 K) δ (ppm): 39.0, 55.1, 60.3, 112.8, 118.6, 121.9, 123.1, 127.2, 130.8), 131.8, 138.4, 149.9, 157.3, 158.1, 158.9, 162.3. **HRMS** (ESI $^+$) m/z: calculada para $[\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{OS}]^+$: 338.1322, encontrada 338.1325 [M+H] $^+$.

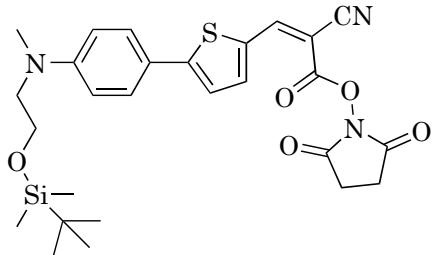
4.5.3. Síntesis de los cromóforos con aceptor succinimida

La metodología experimental para los compuestos **1-2**, **8**, **11** y **12** ha sido descrita anteriormente en el apartado 4.3.2. Así, se describirán a continuación los compuestos **20**, **21**, **22** y **23**.



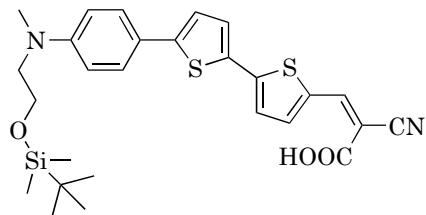
A una disolución de 127 mg (1.49 mmol) de ácido cianoacético en 10 mL de CH₃Cl anhidro a 0 °C se añaden 434 μL (4.27 mmol) de piperidina. Pasados 10 min se añaden 200 mg (0.53 mmol) del aldehído **11**. La mezcla se calentó a 65 °C durante 24 h en atmósfera de argón y ausencia de luz. Pasado ese tiempo se enfrió a temperatura ambiente. El crudo de reacción se acidifica con HCl 0.10 M y se extrae con CH₂Cl₂. La fase orgánica se lava con H₂O (x3), se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante lavados con pentano frío. Se obtiene un sólido morado oscuro (163 mg, 69 %).

Peso molecular (g mol⁻¹): 442.64 **Punto de fusión** (°C, a 760 mmHg): 173 **FTIR** (KBr, ν/cm^{-1}): 1682 ($-\text{C=O}$), 2215 ($-\text{C}\equiv\text{N}$), 3394 ($-\text{OH}$) **1H-RMN** (CDCl₃, 400 MHz, 293 K) δ (ppm): 0.03 (s, 6H), 0.89 (s, 9H), 3.07 (s, 3H), 3.56 (t, $J= 5.8$ Hz, 2H), 3.82 (t, $J= 5.8$ Hz, 2H), 6.76 (d, $J= 8.9$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J= 4$ Hz, 1H), 7.60 (d, $J= 8.9$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J= 4$ Hz, 1H), 8.28 (s, 1H). **HRMS** (MALDI+) m/z: calculada para [C₂₃H₃₀N₂O₃SSi]⁺: 442.1741, encontrada 442.1736 [M]⁺.



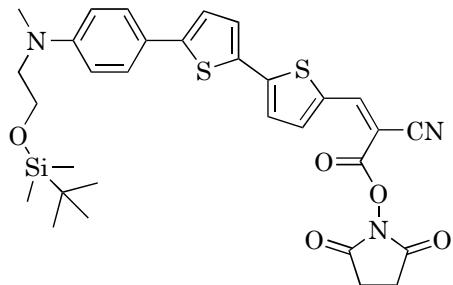
Se disuelven 70 mg (0.16 mmol) del ácido **20** y 18.40 mg (0.16 mmol) de *N*-hidroxisuccinimida en THF anhídrico y la mezcla se agita a temperatura ambiente 15 min. Al cabo de ese tiempo, se añaden 31 mg (0.16 mmol) de EDC disuelta en 3 mL de THF y se añade sobre la suspensión anterior. Se deja reaccionar durante 4 horas en atmósfera de argón y ausencia de luz. La mezcla se extrae con CH₂Cl₂. La fase orgánica se lava con H₂O (x3), se seca con sulfato de magnesio anhídrico y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de sílica gel empleando como eluyente una mezcla de CH₂Cl₂/Et₂O en proporción 0.5/9.5. Se obtiene un sólido morado oscuro (48 mg, 55 %).

Peso molecular (g mol⁻¹): 539.72 **Punto de fusión** (°C, a 760 mmHg): 175 **ATR-FTIR** (ν /cm⁻¹): 1457 (−C−O), 1606 (−C=O), 1659 (−C=O), 1735 (−C=O), 2212 (−C≡N) **¹H-RMN** (CD₂Cl₂, 400 MHz, 293 K) δ (ppm): -0.02 (s, 6H), -0.87 (s, 9H), 2.86 (s, 4H), 3.08 (s, 3H), 3.56 (t, J = 5.6 Hz, 2H), 3.81 (t, J = 5.6 Hz, 2H), 6.74 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.35 (d, J = 4.4 Hz, 1H), 7.63 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.80 (d, J = 4.4 Hz, 1H), 8.35 (s, 1H). **¹³C-RMN** (CD₂Cl₂, 100 MHz, 293 K) δ (ppm): -5.2, 26.2, 26.2, 30.5, 39.7, 55.0, 61.1, 112.5, 115.8, 122.9, 128.7, 143.6, 149.8, 151.7, 160.3, 161.3, 169.5 **HRMS** (ESI⁺) m/z: calculada para [C₂₇H₃₃N₃NaO₅SSi]⁺: 562.1802, encontrada 562.1813 [M+Na]⁺.



A una disolución de 51 mg (0.60 mmol) de ácido cianoacético en 10 mL de CH₃Cl anhidro a 0 °C se añaden 270 μL (2.64 mmol) de piperidina. Pasados 10 min se añaden 175 mg (0.38 mmol) del aldehído **12**. La mezcla se calentó a 65 °C durante 24 h en atmósfera de argón y ausencia de luz. Pasado ese tiempo se enfrió a temperatura ambiente. El crudo de reacción se acidifica con HCl 0.1 M y se extrae con CH₂Cl₂. La fase orgánica se lava con H₂O (x3), se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silice gel empleando como eluyente una mezcla de CH₂Cl₂/MeOH/AcOH en proporción 9/0.095/0.095. Se obtiene un sólido morado oscuro (79 mg, 38 %).

Peso molecular (g mol⁻¹): 524.77 **Punto de fusión** (°C, a 760 mmHg): 200 **FTIR** (KBr, ν/cm^{-1}): 1682 (−C=O), 2220 (−C≡N), 3395 (−OH) **¹H-RMN** (DMSO-d₆, 400 MHz, 293 K) δ (ppm): 0.02 (s, 6H), 0.83 (s, 9H), 2.98 (s, 3H), 3.50 (t, J = 5.5 Hz, 2H), 3.75 (t, J = 5.5 Hz, 2H), 6.74 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.35 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 7.49-7.55 (m, 4H), 7.90 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 8.38 (s, 1H) **¹³C-RMN** (DMSO-d₆, 100 MHz, 293 K) δ (ppm): -5.4, 17.9, 25.8, 38.9, 53.7, 60.2, 111.9, 117.3, 120.1, 122.3, 124.0, 126.5, 128.1, 131.4, 133.6, 146.8, 149.2, 159.2 **HRMS** (ESI⁺) m/z: calculada para [C₂₇H₃₂N₂O₃S₂Si]⁺: 524.1618, encontrada 524.1644 [M]⁺.



Se disuelven 79 mg (0.15 mmol) del ácido **22** y 17.30 mg (0.15 mmol) de *N*-hidroxisuccinimida en THF anhídrico y la mezcla se agita a temperatura ambiente 15 min. Al cabo de ese tiempo, se añaden 31 mg de EDC (0.15 mmol) disuelta en 3 mL de THF y se añade sobre la suspensión anterior. Se deja reaccionar durante 3 horas en atmósfera de argón y ausencia de luz. La mezcla se extrae con CH₂Cl₂. La fase orgánica se lava con H₂O (x3), se seca con sulfato de magnesio anhídrico y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de sílica gel empleando como eluyente una mezcla de CH₂Cl₂/Et₂O en proporción 0.5/9.5 y MeOH para terminar de obtener el producto deseado. Se obtiene un sólido morado oscuro (28 mg, 30%).

Peso molecular (g mol⁻¹): 621.84 **Punto de fusión** (°C, a 760 mmHg): 200 **FTIR** (KBr, ν/cm^{-1}): 1414 (−C—O), 1567 (−C=O), 1606 (−C=O), 1740 (−C=O), 2210 (−C≡N). **¹H-RMN** (CD₂Cl₂, 300 MHz, 293 K) δ (ppm): -0.03 (s, 6H), -0.88 (s, 9H), 2.87 (s, 4H), 3.05 (s, 3H), 3.52 (t, J = 6 Hz, 2H), 3.80 (t, J = 6 Hz, 2H), 6.74 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.19 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.46 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.50 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.79 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 8.34 (s, 1H). **¹³C-RMN** (CD₂Cl₂, 100 MHz, 293 K) δ (ppm): -4.4, 18.7, 26.0, 26.1, 39.5, 55.0, 61.0, 112.3, 115.7, 121.0, 122.4, 124.5, 127.3, 129.8, 131.6, 133.5, 142.7, 149.6, 150.1, 150.2, 151.1, 152.1, 169.3 **HRMS** (ESI⁺) m/z: calculada para [C₃₁H₃₅N₃NaO₅S₂Si]⁺: 644.1680, encontrada 644.1656 [M+Na]⁺.

4.6. Bibliografía

- (1) Zhang, L.; Cole, J. M. Anchoring groups for dye-sensitized solar cells. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2015**, *7*, 3427–3455.
- (2) Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *177*, 347–414.
- (3) Galoppini, E. Linkers for anchoring sensitizers to semiconductor nanoparticles. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 1283–1297.
- (4) Wu, J. H.; Lan, Z.; Lin, J. M.; Huang, M. L.; Huang, Y. F.; Fan, L. Q.; Luo, G. G. Electrolytes in dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 2136–2173.
- (5) Duerto, I.; Colom, E.; Andrés-Castán, J. M.; Franco, S.; Garín, J.; Orduña, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. J. DSSCs based on aniline derivatives functionalized with a *tert*-butyldimethylsilyl group and the effect of the pi-spacer. *Dyes and Pigments* **2018**, *148*, 61–71.
- (6) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L. C.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6595–6663.
- (7) Ooyama, Y.; Shimada, Y.; Kagawa, Y.; Yamada, Y.; Imae, I.; Komaguchi, K.; Harima, Y. Synthesis of new-type donor-acceptor π -conjugated benzofuro[2,3-c]oxazolo[4,5-a]carbazole fluorescent dyes and their photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells. *Tetrahedron Letters* **2007**, *48*, 9167–9170.
- (8) Reginato, G.; Calamante, M.; Zani, L.; Mordini, A.; Franchi, D. Design and synthesis of organic sensitizers with enhanced anchoring stability in dye-sensitized solar cells. *Pure and Applied Chemistry* **2018**, *90*, 363–376.
- (9) Ooyama, Y.; Inoue, S.; Nagano, T.; Kushimoto, K.; Ohshita, J.; Imae, I.; Komaguchi, K.; Harima, Y. Dye-sensitized solar cells based on donor-acceptor π -conjugated fluorescent dyes with a pyridine ring as an electron-withdrawing anchoring group. *Angewandte Chemie - International Edition* **2011**, *50*, 7429–7433.

- (10) Daphnomili, D.; Sharma, G. D.; Biswas, S.; Justin Thomas, K. R.; Coutsolos, A. G. A new porphyrin bearing a pyridinylethynyl group as sensitizer for dye sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2013**, *253*, 88–96.
- (11) Arslan, B. S.; Ülüş, S. N.; Gezgin, M.; Arkan, B.; Güzel, E.; Avci, D.; Nebioglu, M.; Sişman, I. Insight into the effects of the donors and pi-spacers on the photovoltaic performance of quinoline and pyridocarbazole based DSSCs. *Optical Materials* **2020**, *106*.
- (12) Narwal, S.; Kumar, S.; Verma, P. K. Synthesis and therapeutic potential of quinoline derivatives. *Research on Chemical Intermediates* **2017**, *43*, 2765–2798.
- (13) Alarcon, R. T.; dos Santos, G. C.; de Oliveira, A. R.; da Silva-Filho, L. C.; Bannach, G. Synthesis of luminescent polymers in the UV light region from dimethacrylate monomer using novel quinoline dyes. *Journal of Applied Polymer Science* **2019**, *136*, 1–8.
- (14) Nosova, E. V.; Achelle, S.; Lipunova, G. N.; Charushin, V. N.; Chupakin, O. N. Functionalized benzazines as luminescent materials and components for optoelectronics. *Russian Chemical Reviews* **2019**, *88*, 1128–1178.
- (15) Ibrahim Mohamed Allaoui, Z.; le Gall, E.; Fihey, A.; Plaza-Pedroche, R.; Katan, C.; Robin-le Guen, F.; Rodríguez-López, J.; Achelle, S. Push–pull (iso)quinoline chromophores: synthesis, photophysical properties, and use for white-light emission. *Chemistry - A European Journal* **2020**, *26*, 8153–8161.
- (16) Mao, M.; Zhang, X.; Zhu, B.; Wang, J.; Wu, G.; Yin, Y.; Song, Q. Comparative studies of organic dyes with a quinazoline or quinoline chromophore as π -conjugated bridges for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments* **2016**, *124*, 72–81.
- (17) Choi, H.; Choi, H.; Paek, S.; Song, K.; Kang, M. S.; Ko, J. Novel organic sensitizers with a quinoline unit for efficient dye-sensitized solar cells. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2010**, *31*, 125–132.

- (18) Ganesan, P.; Chandiran, A.; Gao, P.; Rajalingam, R.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. Molecular engineering of 2-quinolinone based anchoring groups for dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 16896–16903.
- (19) Arslan, B. S.; Arkan, B.; Gezgin, M.; Derin, Y.; Avcı, D.; Tutar, A.; Nebioglu, M.; Siçman, I. The improvement of photovoltaic performance of quinoline-based dye-sensitized solar cells by modification of the auxiliary acceptors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2021**, *404*, 1–10.
- (20) Zhao, J.; Yang, X.; Cheng, M.; Li, S.; Wang, X.; Sun, L. Highly efficient iso-quinoline cationic organic dyes without vinyl groups for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 2441–2446.
- (21) Ooyama, Y.; Nagano, T.; Inoue, S.; Imae, I.; Komaguchi, K.; Harima, Y. Dye-sensitized solar cells based on D- π -A fluorescent dyes with pyridine ring forming strong interaction with nanocrystalline TiO₂. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2010**, *83*, 1113–1121.
- (22) Chordiya, K.; Ali, M. E.; Kahaly, M. U. Photoexcited intramolecular charge transfer in dye sensitizers: predictive in silico screening for dye-sensitized solar cell devices. *ACS Omega* **2022**, *7*, 13465–13474.
- (23) Delcamp, J. H.; Yella, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Modulating dye E(S⁺/S^{*}) with efficient heterocyclic nitrogen containing acceptors for DSCs. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 2295–2297.
- (24) Zhou, P.; Lin, B.; Chen, R.; An, Z.; Chen, X.; An, Q.; Chen, P. Effect of extending the conjugation of dye molecules on the efficiency and stability of dye-sensitized solar cells. *ACS Omega* **2021**, *6*, 30069–30077.
- (25) Achelle, S.; Barsella, A.; Baudequin, C.; Caro, B.; Robin-Le Guen, F. Synthesis and photophysical investigation of a series of push-pull arylvinyl-diazine chromophores. *Journal of Organic Chemistry* **2012**, *77*, 4087–4096.
- (26) Jindal, G.; Kaur, N. Biologically significant pyrimidine appended optical sensors: An inclusive anthology of literature from 2005 to 2020. *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, *435*, 213798.

- (27) Gabdrakhmanov, D. R.; Valeeva, F. G.; Nikolaev, A. E.; Giniyatullin, R. K.; Semenov, V. E.; Reznik, V. S.; Zakharova, L. Y. Self-organization of oligomeric amphiphiles with pyrimidine moieties: The role of the structural factor. *Journal of Structural Chemistry* **2014**, *55*, 1548–1555.
- (28) Pyrimidine-2-carboxylic acid as an electron-accepting and anchoring group for dye-sensitized solar cells. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2015**, *7*, 26355–26359.
- (29) Ooyama, Y.; Uenaka, K.; Ohshita, J. Development of a functionally separated D- π -A fluorescent dye with a pyrazyl group as an electron-accepting group for dye-sensitized solar cells. *Organic Chemistry Frontiers* **2015**, *2*, 552–559.
- (30) Chou, S. H.; Tsai, C. H.; Wu, C. C.; Kumar, D.; Wong, K. T. Regiosymmetric effects on the electronic features of indenothiophene-bridged D- π -A'-A DSSC sensitizers. *Chemistry - A European Journal* **2014**, *20*, 16574–16582.
- (31) Lin, L. Y.; Tsai, C. H.; Wong, K. T.; Huang, T. W.; Wu, C. C.; Chou, S. H.; Lin, F.; Chen, S. H.; Tsai, A. I. Efficient organic DSSC sensitizers bearing an electron-deficient pyrimidine as an effective π -spacer. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 5950–5958.
- (32) Sun, H.; Liu, D.; Wang, T.; Li, P.; Bridgmohan, C. N.; Li, W.; Lu, T.; Hu, W.; Wang, L.; Zhou, X. Charge-separated sensitizers with enhanced intramolecular charge transfer for dye-sensitized solar cells: Insight from structure-performance relationship. *Organic Electronics* **2018**, *61*, 35–45.
- (33) Castellucci, E.; Monini, M.; Bessi, M.; Iagatti, A.; Bussotti, L.; Sinicroipi, A.; Calamante, M.; Zani, L.; Basosi, R.; Reginato, G.; Mordini, A.; Foggi, P.; Di Donato, M. Photoinduced excitation and charge transfer processes of organic dyes with siloxane anchoring groups: a combined spectroscopic and computational study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 15310–15323.
- (34) Mao, J.; He, N.; Ning, Z.; Zhang, Q.; Guo, F.; Chen, L.; Wu, W.; Hua, J.; Tian, H. Stable dyes containing double acceptors without COOH as an-

chors for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie - International Edition* **2012**, *51*, 9873–9876.

- (35) Zhao, B. T.; Blesa, M. J.; Le Derf, F.; Canevet, D.; Benhaoua, C.; Mazarri, M.; Allain, M.; Sallé, M. Carboxylic acid derivatives of tetrathiafulvalene: key intermediates for the synthesis of redox-active calixarene-based anion receptors. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 10768–10777.
- (36) Anderson, G. W.; Zimmerman, J. E.; Callahan, F. M. The use of esters of *N*-hydroxysuccinimide in peptide synthesis. *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86*, 1839–1842.
- (37) Wang, W.; Ackermann, D.; Mehlich, A. M.; König, S. False labelling due to quenching failure of *N*-hydroxy-succinimide-ester- coupled dyes. *Proteomics* **2010**, *10*, 1525–1529.
- (38) Cai, H.; He, X.-H.; Zheng, D.-Y.; Qiu, J.; Li, Z.-C.; Li, F.-M. Vinyl monomers bearing chromophore moieties and their polymers. II. Fluorescence and initiation behavior of *N*-(4-*N,N*'-dimethylaminophenyl)maleimide and its polymer. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1996**, *34*, 1245–1250.
- (39) Camargo, J. R.; Baccarin, M.; Raymundo-Pereira, P. A.; Campos, A. M.; Oliveira, G. G.; Fatibello-Filho, O.; Oliveira, O. N.; Janegitz, B. C. Electrochemical biosensor made with tyrosinase immobilized in a matrix of nano-diamonds and potato starch for detecting phenolic compounds. *Analytica Chimica Acta* **2018**, *1034*, 137–143.
- (40) Brennaman, M. K.; Norris, M. R.; Gish, M. K.; Grumstrup, E. M.; Alibabaei, L.; Ashford, D. L.; Lapides, A. M.; Papanikolas, J. M.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. Ultrafast, light-induced electron transfer in a perylene diimide chromophore-donor assembly on TiO₂. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 4736–4742.
- (41) Amro, K.; Daniel, J.; Clermont, G.; Bsaibess, T.; Pucheault, M.; Genin, E.; Vaultier, M.; Blanchard-Desce, M. A new route towards fluorescent organic nanoparticles with red-shifted emission and increased colloidal stability. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 1903–1909.

- (42) Kuo, C. Y.; Liu, Y.; Yarotski, D.; Li, H.; Xu, P.; Yen, H. J.; Tretiak, S.; Wang, H. L. Synthesis, electrochemistry, STM investigation of oligothiophene self-assemblies with superior structural order and electronic properties. *Chemical Physics* **2016**, *481*, 191–197.
- (43) Pei, K.; Wu, Y.; Islam, A.; Zhang, Q.; Han, L.; Tian, H.; Zhu, W. Constructing high-efficiency D-A- π -A-featured solar cell sensitizers: A promising building block of 2,3-diphenylquinoxaline for antiaggregation and photosensitivity. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2013**, *5*, 4986–4995.
- (44) Xu, F.; Testoff, T. T.; Wang, L.; Zhou, X. Cause, regulation and utilization of dye aggregation in dye-sensitized solar cells. *Molecules* **2020**, *25*, 4478.
- (45) Park, J. M.; Jung, C. Y.; Wang, Y.; Choi, H. D.; Park, S. J.; Ou, P.; Jang, W. D.; Jaung, J. Y. Effect of additional phenothiazine donor and thiophene π -bridge on photovoltaic performance of quinoxaline cored photosensitizers. *Dyes and Pigments* **2019**, *170*, 107568.
- (46) Alicante Santiago, R. Modificaciones fotoinducidas de la respuesta no lineal en azopolímeros cristal líquido. Ph.D. thesis, Universidad de Zaragoza, 2011.
- (47) Colom, E.; Andrés-Castán, J.-M.; Franco, S.; Garín, J.; Montoya, J.-F.; Orduña, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. Multichromophoric sensitizers based on calix[4]arene scaffold and 4H-pyranylidene moiety for DSSCs application. *Dyes and Pigments* **2017**, *136*, 505–514.
- (48) Risbridger, T. A.; Castro, F. A.; Cameron, P. J. Two-dimensional photocurrent and transmission mapping of aqueous dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 22253–22260.
- (49) Massin, J.; Ducasse, L.; Toupane, T.; Olivier, C. Tetrazole as a new anchoring group for the functionalization of TiO₂ nanoparticles: A joint experimental and theoretical study. *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 10677–10685.
- (50) Boschloo, G.; Häggman, L.; Hagfeldt, A. Quantification of the effect of 4-*tert*-butylpyridine addition to I[−]/I₃[−] redox electrolytes in dye-sensitized

- nanostructured TiO₂ solar cells. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 13144–13150.
- (51) Duerto, I.; Sarasa, S.; Barrios, D.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. J. Enhancing the temporal stability of DSSCs with novel vinylpyrimidine anchoring and accepting group. *Dyes and Pigments* **2022**, *203*, 110310.
- (52) Gramage-Doria, R.; Achelle, S.; Bruneau, C.; Robin-Le Guen, F.; Dorcet, V.; Roisnel, T. Ruthenium(II)-catalyzed C-H (hetero)arylation of alkenylic 1,n-diazines ($n = 2, 3$, and 4): scope, mechanism, and application in tandem hydrogenations. *Journal of Organic Chemistry* **2018**, *83*, 1462–1477.
- (53) Zaki, M. I.; Hasan, M. A.; Al-Sagheer, F. A.; Pasupulety, L. In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂–Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, *190*, 261–274.
- (54) Vishwanathan, V.; Roh, H. S.; Kim, J. W.; Jun, K. W. Surface properties and catalytic activity of TiO₂–ZrO₂ mixed oxides in dehydration of methanol to dimethyl ether. *Catalysis Letters* **2004**, *96*, 23–28.
- (55) Mohamed, M. M.; Bayoumy, W. A.; Khairy, M.; Mousa, M. A. Synthesis of micro-mesoporous TiO₂ materials assembled via cationic surfactants: Morphology, thermal stability and surface acidity characteristics. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *103*, 174–183.
- (56) Ooyama, Y.; Furue, K.; Enoki, T.; Kanda, M.; Adachi, Y.; Ohshita, J. Development of type-I/type-II hybrid dye sensitizer with both pyridyl group and catechol unit as anchoring group for type-I/type-II dye-sensitized solar cell. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 30662–30676.
- (57) Almenningen, D. M.; Hansen, H. E.; Vold, M. F.; Buene, A. F.; Venkatraman, V.; Sunde, S.; Hoff, B. H.; Gautun, O. R. Effect of thiophene-based π -spacers on *N*-arylphenothiazine dyes for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments* **2021**, *185*, 108951.

- (58) Eom, Y. K.; Kang, S. H.; Choi, I. T.; Kim, E.; Kim, J.; Ju, M. J.; Kim, H. K. New thieno[3,2-b][1]benzothiophene-based organic sensitizers containing π -extended thiophene spacers for efficient dye-sensitized solar cells. *RSC Advances* **2015**, *5*, 80859–80870.
- (59) Buene, A. F.; Boholm, N.; Hagfeldt, A.; Hoff, B. H. Effect of furan π -spacer and triethylene oxide methyl ether substituents on performance of phenothiazine sensitizers in dye-sensitized solar cells. *New Journal of Chemistry* **2019**, *43*, 9403–9410.
- (60) Duerto, I.; García-Palacín, M.; Barrios, D.; Garín, J.; Orduna, J.; Villacampana, B.; Blesa, M. J. A novel σ -linkage to dianchor dyes for efficient dyes sensitized solar cells: 3-methyl-1,1-cyclohexane. *Dyes and Pigments* **2020**, *173*, 107945.
- (61) Shibano, Y.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Imahori, H. Electron-donating perylene tetracarboxylic acids for dye-sensitized solar cells. *Organic Letters* **2007**, *9*, 1971–1974.
- (62) Ferrere, S.; Gregg, B. A. New perylenes for dye sensitization of TiO₂. *New Journal of Chemistry* **2002**, *26*, 1155–1160.
- (63) Li, C.; Yum, J. H.; Moon, S. J.; Herrmann, A.; Eickemeyer, F.; Pschirer, N. G.; Erk, P.; Schöneboom, J.; Müllen, K.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. An improved perylene sensitizer for solar cell applications. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 615–618.
- (64) Edvinsson, T.; Li, C.; Pschirer, N.; Schöneboom, J.; Eickemeyer, F.; Sens, R.; Boschloo, G.; Herrmann, A.; Müllen, K.; Hagfeldt, A. Intramolecular charge-transfer tuning of perylenes: Spectroscopic features and performance in dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 15137–15140.
- (65) Katritzky, A. R.; Yao, J.; Qi, M.; Chou, Y.; Sikora, D. J.; Davis, S. Ring opening reactions of succinimides. *Heterocycles* **1998**, *48*, 2677–2691.
- (66) Zafer, C.; Kus, M.; Turkmen, G.; Dincalp, H.; Demic, S.; Kuban, B.; Teoman, Y.; Icli, S. New perylene derivative dyes for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, *91*, 427–431.

- (67) Wang, Z. S.; Hara, K.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Suga, S.; Arakawa, H.; Sugihara, H. Photophysical and (photo)electrochemical properties of a coumarin dye. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 3907–3914.
- (68) The National Institute of Standards and Technology (NIST) Vibrational scaling factors. 2022; <https://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>.
- (69) Deacon, G. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews* **1980**, *33*, 227–250.
- (70) Vittadini, A.; Selloni, A.; Rotzinger, F. P.; Grätzel, M. Formic acid adsorption on dry and hydrated TiO₂ anatase (101) surfaces by DFT calculations. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 1300–1306.
- (71) Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Liska, P.; Grätzel, M. Investigation of sensitizer adsorption and the influence of protons on current and voltage of a dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 8981–8987.
- (72) Chen, Y. C.; Chen, Y. H.; Chou, H. H.; Chaurasia, S.; Wen, Y. S.; Lin, J. T.; Yao, C. F. Naphthyl and thiényl units as bridges for metal-free dye-sensitized solar cells. *Chemistry - An Asian Journal* **2012**, *7*, 1074–1084.

Capítulo 5

Colorantes con dos puntos de anclaje

5.1. Introducción

En los últimos años, el campo de las DSSCs ha centrado su atención en los colorantes orgánicos debido a las siguientes razones: tienen la capacidad de absorber eficientemente la luz en la zona del visible, exhiben características óptimas en relación a su comportamiento fotofísico y electroquímico, son más respetuosos con el medio ambiente en comparación con otras alternativas y el coste de su síntesis es bajo, por lo que hasta la fecha se han explorado cientos de colorantes de este tipo¹. El objetivo de optimizar su estructura molecular para mejorar las propiedades fotovoltaicas, hace que hayan surgido arquitecturas alternativas a las ya mencionadas D- π -A y D-A'- π -A, originando estructuras muy variadas como D-D- π -A, A- π -D- π -A y (D- π -A)₂ entre otras². Las unidades D- π -A son esenciales para lograr una transferencia de carga intramolecular efectiva y el incremento del número de unidades captadoras de luz en la estructura molecular del colorante se ha considerado una estrategia para aumentar la eficiencia de los dispositivos solares³. Esto puede lograrse mediante el aumento del coeficiente de extinción molar, ampliando la región de absorción o aumentando la cantidad de colorante adsorbida en la capa TiO₂⁴.

Una opción para conseguirlo es la inclusión de varios grupos de anclaje en la estructura de los colorantes orgánicos⁵. Como se ha visto en el capítulo 4, el grupo de anclaje del colorante es de gran importancia, ya que se une al semiconductor y afecta tanto la eficiencia del proceso de inyección electrónica como la estabilidad del colorante en la superficie del TiO₂⁵. Comúnmente, y como se ha

visto hasta ahora, la mayoría de colorantes orgánicos presentan un único punto

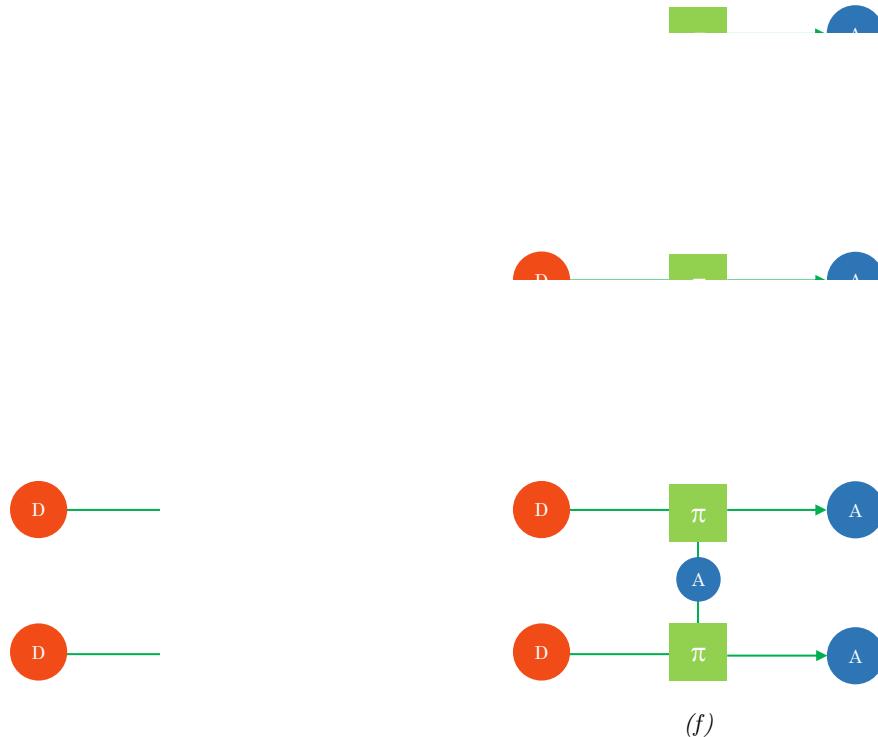


Figura 5.1: Algunas arquitecturas de colorantes con dos puntos de anclaje: (a) $D-\pi-(A)_2$, (b) $D-(\pi-A)_2$, (c) $A-D-\pi-D-A$, (d) $L(D-\pi-A)_2$, (e) $\pi(D-\pi-A)_2$ ⁸ y (f) $A(D-\pi-A)_2$ ⁹.

Así, la síntesis de colorantes con múltiples grupos de anclaje se ha ido incrementando en los últimos años, obteniéndose moléculas con distintas geometrías⁷ (Figura 5.1). En comparación con los colorantes con un solo anclaje, estos colorantes múltiples pueden llegar a presentar una serie de ventajas^{5,10}: (a) Mejor capacidad de captación de luz (b) Mayor cantidad de colorante adsorbida cuando las unidades $D-\pi-A$ están conectadas por una estructura flexible (c) Control de la interacción intermolecular, pudiendo llegar a suprimir la agregación de forma efectiva (d) Aumento de la inyección electrónica hacia el TiO_2 por una

transferencia de carga más eficiente (e) Supresión efectiva de los fenómenos de recombinación, ya que forman un empaquetamiento compacto que bloquea las interacciones del electrolito con el semiconductor y (f) Mejor estabilidad de la molécula adsorbida sobre el fotoánodo a lo largo del tiempo, similar a lo que ocurría cuando comparábamos el modo de anclaje quelato mono o bidentado.

La presencia de varios de estos grupos de anclaje por molécula se presenta como una estrategia para mejorar los parámetros fotovoltaicos del dispositivo, y más concretamente, los colorantes ramificados dobles (Figura 5.1d). En estos colorantes, dos sistemas D- π -A iguales o distintos se conectan mediante el empleo de un conector o *linker*¹¹, originando la estructura $L(D - \pi - A)_2$, también conocida como colorantes tipo H⁵ (Figura 5.2). Estos colorantes presentan nor

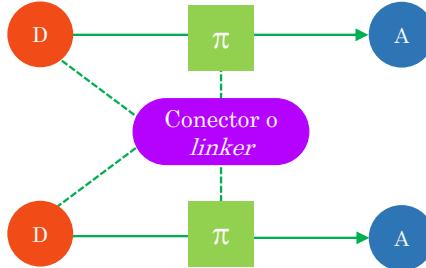


Figura 5.2: Diagrama de un colorante sensibilizador basado en la arquitectura $L(D - \pi - A)_2$.

Así pues, en lo que respecta a la arquitectura de estos colorantes, hay una serie de elementos estructurales que pueden afectar a las propiedades fotofísicas y fotovoltaicas y que es importante tener en consideración. Con el adecuado control de los mismos puede conseguirse un aumento tanto de J_{sc} como de V_{oc} y en consecuencia un incremento de la eficiencia final del dispositivo¹². Entre ellos figuran (i) el tipo de unión que establece el *linker* con el cromóforo (conjugada o no conjugada), (ii) la distancia que se consigue entre cromóforos y (iii) el lugar de unión entre el *linker* y el cromóforo. Todos estos factores juegan un papel fundamental y tienen impacto en la eficiencia final del dispositivo.

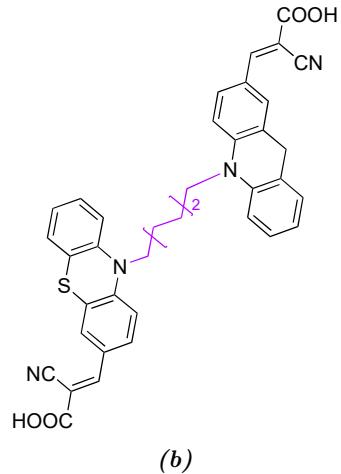


Figura 5.3: Ejemplos de colorantes con dos puntos de anclaje (a) Con linker π (conjugado) (b) Con linker σ (no conjugado).

Es en el año 2011 cuando Cao y colaboradores³ reportan el primer ejemplo en el que dos cromóforos se unían de un modo no conjugado para la obtención de un colorante doble $L(D - \pi - A)_2$ (Figura 5.4). En este caso, se emplearon distintos *linkers* de naturaleza alquílica y se vió que este tipo de unión σ posibilita la obtención de estructuras con dos subunidades D- π -A completamente independientes, lo que permitía obtener un coeficiente de extinción molar que en algunos casos duplicaba el obtenido para el colorante individual. Además, los dispositivos fotovoltaicos que empleaban estos nuevos colorantes superaban en eficiencia a los construidos con el colorante que tiene un solo anclaje.

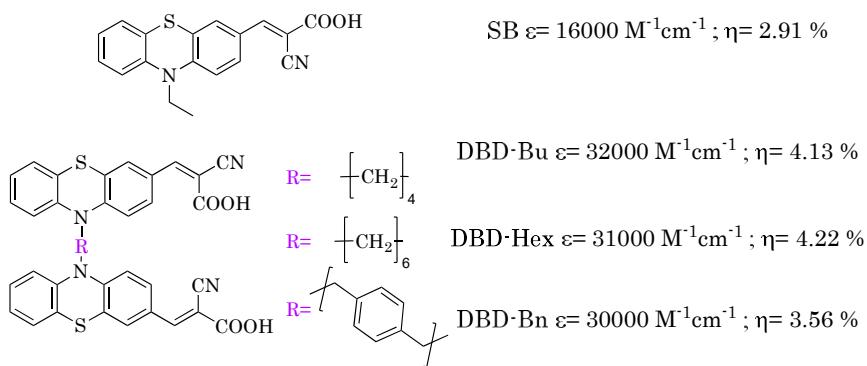


Figura 5.4: Primer colorante $L(D - \pi - A)_2$ descrito con linker no conjugado³.

A partir de este momento, se han sintetizado varios colorantes^{1,2,4,14,15} que

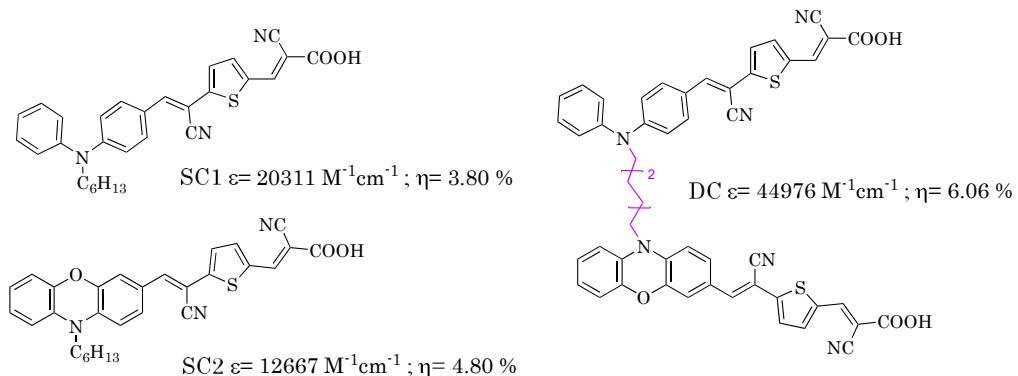
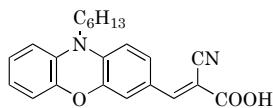
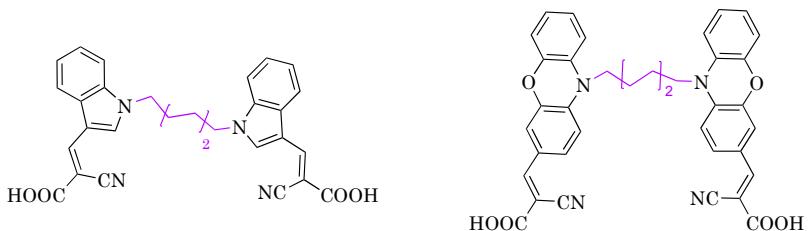


Figura 5.5: Colorante $L(D - \pi - A)_2$ asimétrico con linker no conjugado¹⁵.



$\text{RD } \epsilon = 19628 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}; \eta = 3.61 \%$



$\text{SDD3 } \epsilon = 35769 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}; \eta = 1.19 \%$

$\text{SDD4 } \epsilon = 39066 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}; \eta = 3.92 \%$

Figura 5.6: Colorantes $L(D - \pi - A)_2$ con linkers no conjugados².

En la Figura 5.6 se puede ver el ejemplo de uno de los trabajos² donde el colorante con dador indol no mejora las propiedades fotovoltaicas por su débil absorción en el visible, algo que sí consigue el colorante análogo con dador feno-xacina. Por lo tanto, el tipo de cromóforo empleado influye en gran medida en las propiedades finales.

Uno de los factores más relevantes en estos colorantes $L(D - \pi - A)_2$ es la distancia entre los cromóforos, clave para controlar los fenómenos de agregación, ya que conseguir una distancia adecuada hace que estén lo suficientemente alejados para impedir interacciones intramoleculares entre ellos y a la vez se permite el anclaje de una cantidad de colorante suficiente en la superficie del semiconductor¹⁶. El trabajo de Lee y colaboradores¹⁴ hace hincapié en este aspecto, y se describe la síntesis de cromóforos dobles no conjugados utilizando como conectar cadenas alquílicas de distinta longitud (Figura 5.7), con el objetivo de determinar la correlación existente entre la separación de los cromóforos y las propiedades finales. En este caso, una cadena más larga que permita mayor

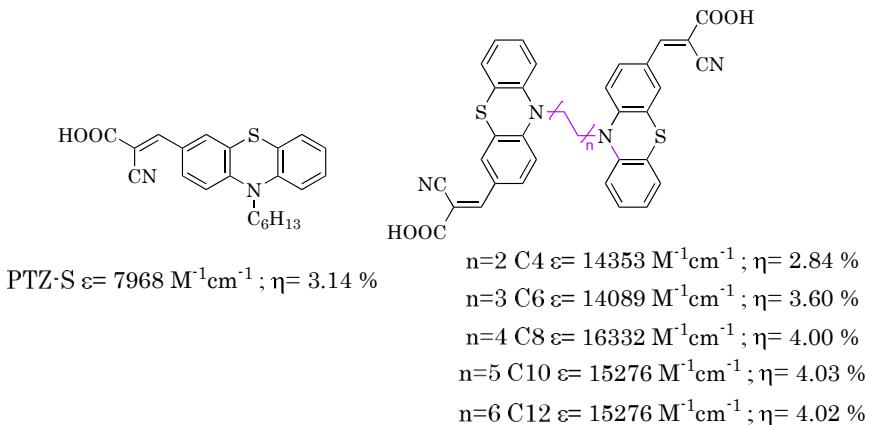


Figura 5.7: Estudio de la longitud del linker no conjugado en sistemas $L(D-\pi-A)_2^{14}$.

Hasta el momento, todos los colorantes mostrados se encuentran unidos mediante el *linker* a través de parte dadora de los sistemas D- π -A, pero en la literatura también se reportan ejemplos de colorantes ramificados dobles unidos por un conector no conjugado a través del espaciador π . El lugar de unión del *linker* con el cromóforo no es algo trivial, y constituye el último factor a tener en cuenta los colorantes dobles $L(D-\pi-A)_2$ junto la distancia entre cromóforos y el tipo de unión ya analizados. En el 2015 Huang y colaboradores⁴ investigan acerca de este hecho. Para ello sintetizaron colorantes dobles análogos, que poseen el mismo cromóforo unido ya sea por el dador o por el espaciador π mediante una cadena alquílica C6 (Figura 5.8).

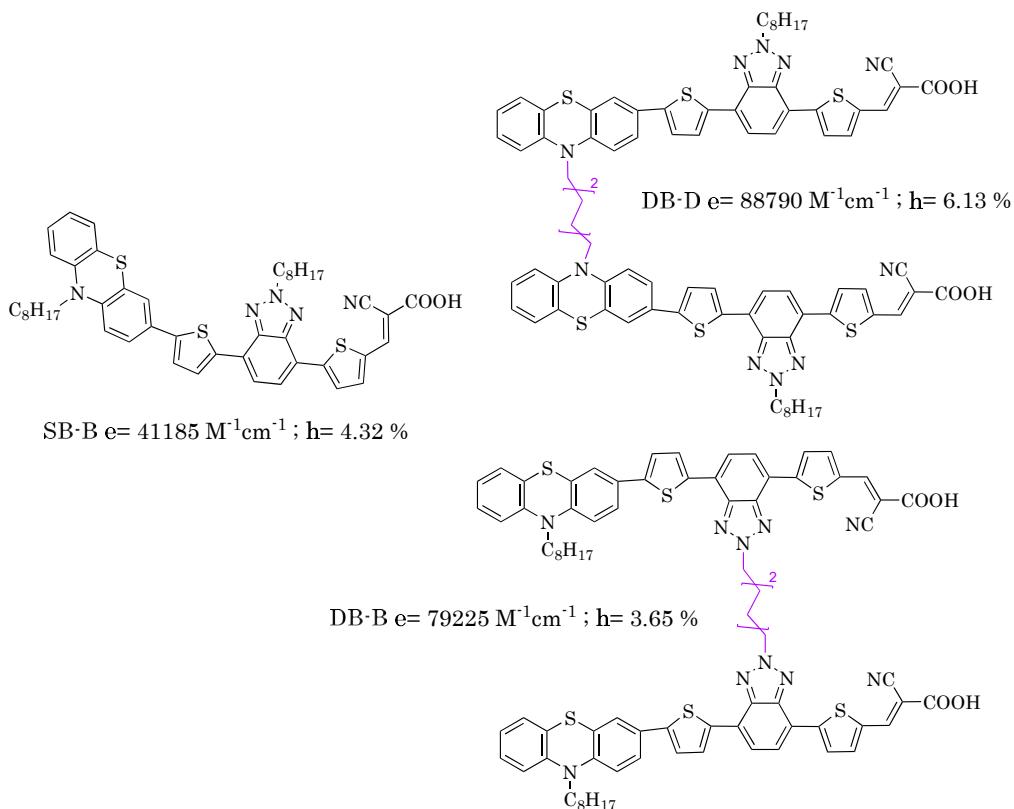


Figura 5.8: Estudio de la influencia del lugar de unión del linker no conjugado en sistemas $L(D - \pi - A)_2^4$.

La posición del *linker* no provoca una diferencia reseñable en las propiedades físicas y electroquímicas de estos colorantes. Sin embargo, influye de forma importante tanto en la cantidad de colorante adsorbido como en las propiedades fotovoltaicas. El colorante cuyos cromóforos se unen por el espaciador π (**DB-B**) se adsorbe en mayor medida debido a su menor tamaño. Para explicarlo, se propone que la posición del conector no conjugado influye en la configuración del colorante sobre el TiO_2 (Figura 5.9). La unión a través del espaciador π hace que el colorante adopte una conformación en forma de “H”, que le hace requerir menos superficie de TiO_2 . Sin embargo, le aporta mayor rigidez lo que le hace más susceptible de sufrir agregación. La unión por el dador (**DB-D**), que resulta en una conformación de tipo “ \cap ”, requiere de mayor espacio, haciendo que se unan menor número de moléculas. Aún anclándose en menor medida, la unión por el dador resulta ventajosa: no tienen lugar fenómenos de agregación, la inyección

resulta más eficiente y la mayor cobertura de la superficie del semiconductor suprime eficazmente los procesos de recombinación de carga. Esto se traduce en valores más elevados de J_{sc} y de V_{oc} y por tanto en un mayor valor de eficiencia con respecto al colorante sencillo (**SB-B**).

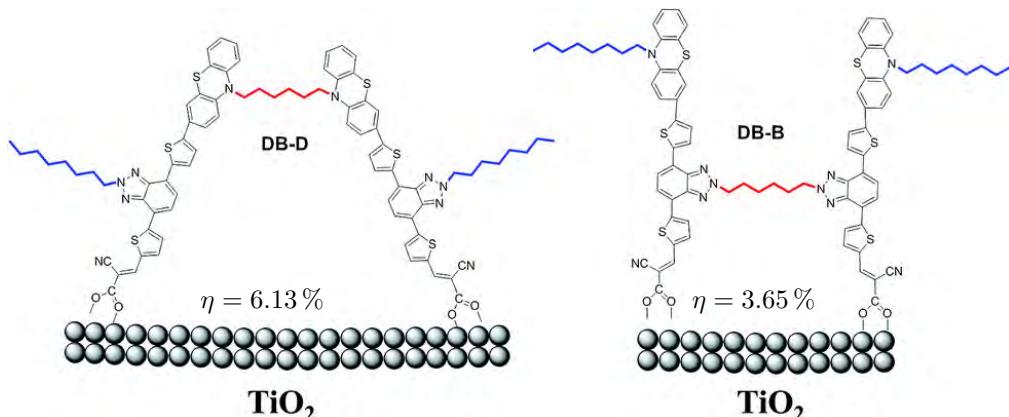
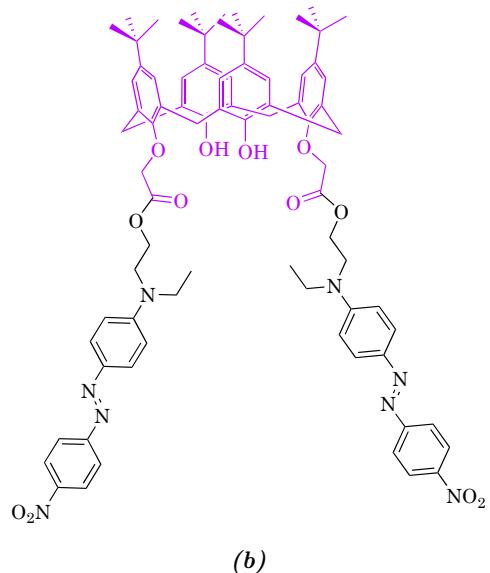


Figura 5.9: Ilustración del requerimiento de superficie de TiO_2 según la posición del linker. *J. Mater. Chem. A.* 2015, 3, 1333-1344 ©2015 The Royal Society of Chemistry.

En base al análisis bibliográfico realizado, la unión a un *linker* flexible y no conjugado de los sistemas D- π -A a través de la parte dadora de los cromóforos se presenta como una estrategia prometedora para obtener colorantes con dos unidades de absorción de luz independientes, que permitan mejorar absorción esperada y los parámetros fotovoltaicos.

En este sentido, el *linker* utilizado para establecer esa ventajosa unión puede tener una naturaleza diversa. Con el objetivo de encontrar la adecuada distancia entre cromóforos antes mencionada, evitar fenómenos de agregación y aumentar la solubilidad, se plantea el uso de plataformas de unión como una alternativa interesante a las cadenas alquílicas utilizadas habitualmente. Estas plataformas son moléculas de tamaño variable que pueden ser fácilmente funcionalizables, lo que permite la unión de los dos cromóforos mediante reacciones sencillas.



(b)

Figura 5.10: (a) Conformaciones del *p*-terc-butilcalix[4]areno (b) Colorante con linker *p*-terc-butilcalix[4]areno con aplicación en ONL¹⁷.

De entre todas ellas, la forma cono está fuertemente estabilizada tanto en estado sólido como en disolución por la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares entre los diferentes grupos hidroxilo de la molécula. Esta conformación cono puede bloquearse mediante la introducción de cadenas alquílicas de diversa índole, bien en el anillo superior o en el inferior. En la posición *-para* a los grupos hidroxilo, pueden introducirse, por ejemplo, grupos *terc*-butilo, que además contribuyen a aumentar la solubilidad de las moléculas. La caracterización de las diferentes conformaciones ha sido ampliamente estudiada en la literatura y se realiza principalmente por ¹H-RMN y ¹³C-RMN, ya que las señales atribuidas a los grupos metilenos Ar—CH₂—Ar y *terc*-butilos informan sobre la geometría adoptada¹⁸.

El derivado de *p*-*terc*-butilcalix[4]areno de la Figura 5.10b se empleó con éxito en el grupo de investigación en el ámbito de la óptica no lineal¹⁷. Estos estudios mostraron que la introducción de cromóforos en esta plataforma, en posiciones alternadas, logra una direccionalidad adecuada de los mismos, evitando las interacciones intramoleculares entre ellos y permitiendo que se comporten como unidades independientes. Basándose en este precedente, en el grupo de investigación se desarrollaron colorantes dobles para DSSCs utilizando la plataforma del *p*-*terc*-butilcalix[4]areno^{19–21} como *linker*, lo que permitió unir los dos sistemas D- π -A mediante unión σ , en este caso por el espaciador π (Figura 5.11). Introduciendo cadenas alquílicas C4 se obtiene la conformación cono y

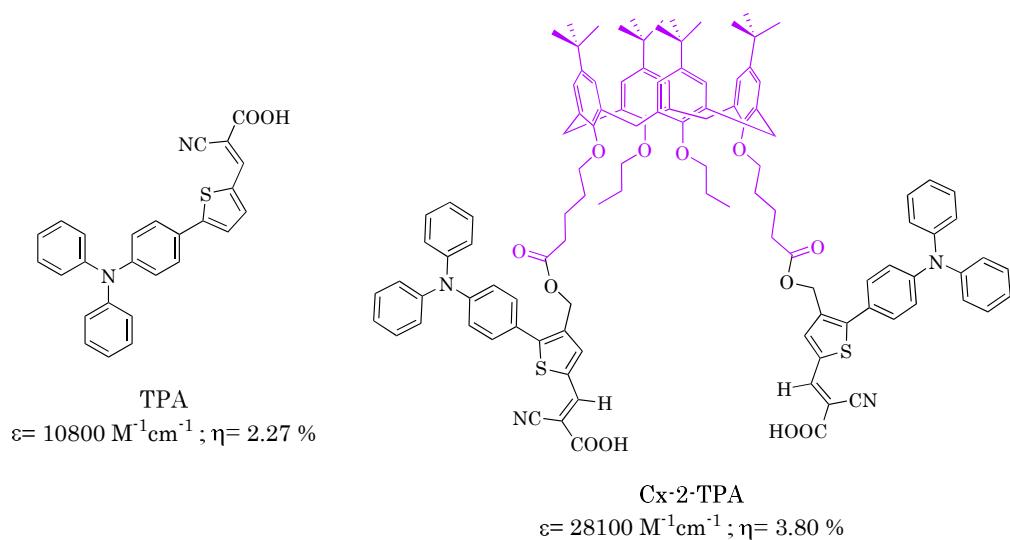


Figura 5.11: Colorante individual de TPA (izqda) y colorante doble tipo $L(D - \pi - A)_2$ basado en la plataforma *p*-*terc*-butilcalix[4]areno con unión σ por el espaciador π (dcha).

Así, en esta tesis se plantea como objetivo explorar colorantes dobles basados en la plataforma calixareno que presenten unión σ por el dador, algo no descrito hasta la fecha. Con el objeto de comparar la unión flexible que ofrece esta estructura, se estudiará también el ácido isoftálico, que se presenta como una plataforma aromática rígida²² y que permitirá profundizar el estudio acerca de la influencia de la flexibilidad del *linker* y de la distancia entre cromóforos en la eficiencia final.

Para aprovechar todas las ventajas que ofrece el empleo de las plataformas de unión σ , se explorará también una nueva estructura completamente alifática. El ácido comercial 3-metil-1-ciclohexano diacético que es una molécula no aromática que no ha sido estudiada hasta la fecha en el campo de las DSSCs. La difuncionalización que posee con dos grupos ácido facilitará la unión de dos sistemas D- π -A de forma sencilla. Dada su estructura, relativamente voluminosa, se evaluará tanto su capacidad para evitar fenómenos de recombinación como para mantener a los dos cromóforos a una distancia adecuada. Las propiedades moleculares y fotovoltaicas de los colorantes difuncionalizados preparados se

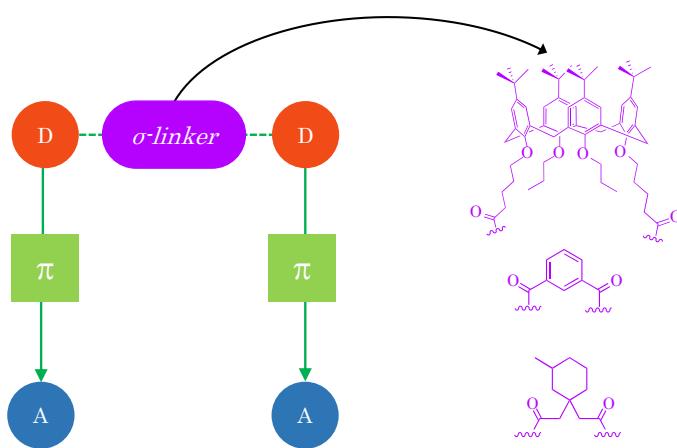


Figura 5.12: Arquitectura $L(D - \pi - A)_2$: unión σ por el grupo dador y linkers.

5.2. Planteamiento del capítulo

El objetivo principal de este capítulo es el diseño y la síntesis de nuevos colorantes orgánicos con dos grupos de anclaje en su estructura, de tipo $L(D-\pi-A)_2$, y su incorporación en dispositivos fotovoltaicos. A modo de conector o *linker* se emplearán distintas plataformas que permitirán unir mediante enlace σ los distintos cromóforos. Esto permitirá obtener colorantes dobles que presenten dos unidades captadoras de luz. Se estudiará su capacidad de absorción y se evaluará si los cromóforos se comportan como unidades independientes, incrementando en ese caso la absorción y el coeficiente de extinción molar^{3,7,23}. Se evaluarán en cada caso las interacciones intra e intermoleculares, la agregación y los fenómenos de recombinación. En particular, se han propuesto tres plataformas diferentes (Figura 5.13) que se clasificarán en dos grupos diferenciados:

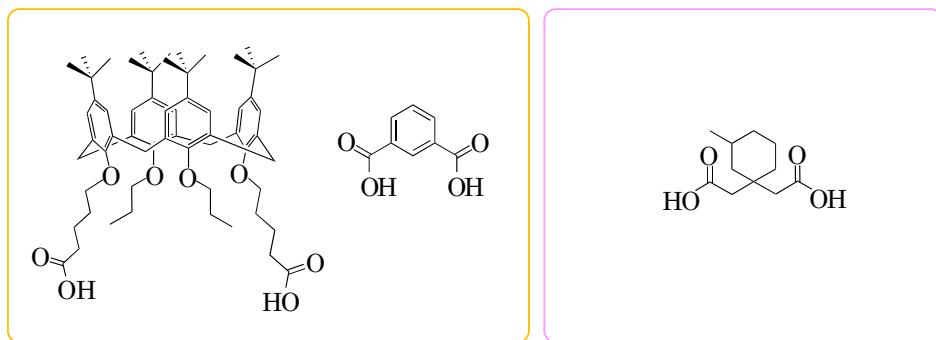


Figura 5.13: Plataformas: con anillos aromáticos (izqda) y no aromática (dcha).

Una vez sintetizados los colorantes, se estudiarán sus propiedades y se realizarán estimaciones teóricas. Por último, se evaluará su aplicación como colorantes sensibilizadores en DSSCs.

5.3. Discusión de resultados

5.3.1. Colorantes basados en plataformas con anillos aromáticos

En los siguientes apartados se describirá la síntesis y la discusión de propiedades de los colorantes con dos puntos de anclaje basados en dos plataformas que unirán los dos cromóforos: el *p*-terc-butilcalix[4]areno, a modo de plataforma de unión flexible, y el ácido isoftálico como plataforma rígida; evaluándose la variación de las propiedades en relación al *linker* empleado. En estos nuevos sistemas $L(D - \pi - A)_2$ se va a emplear la *N,N'*-dialquilanilina como grupo dador.

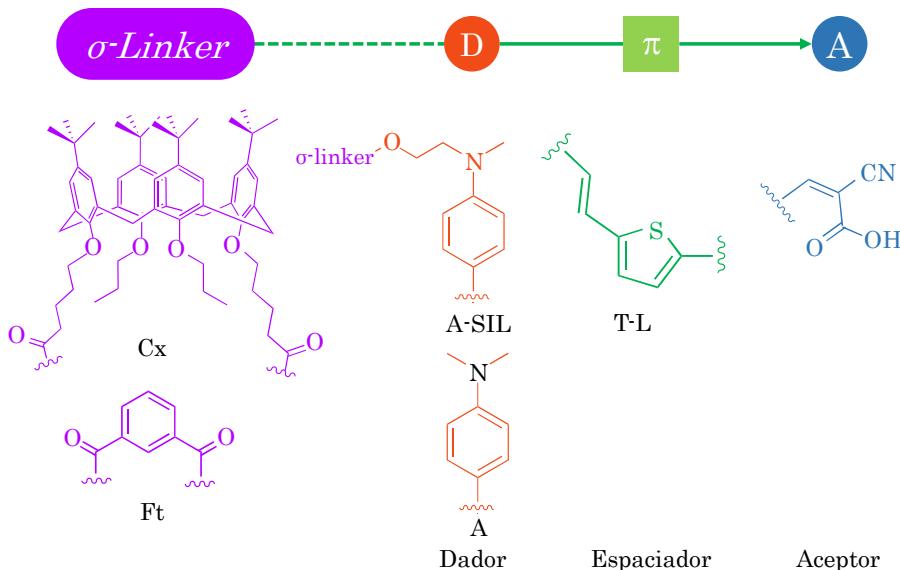
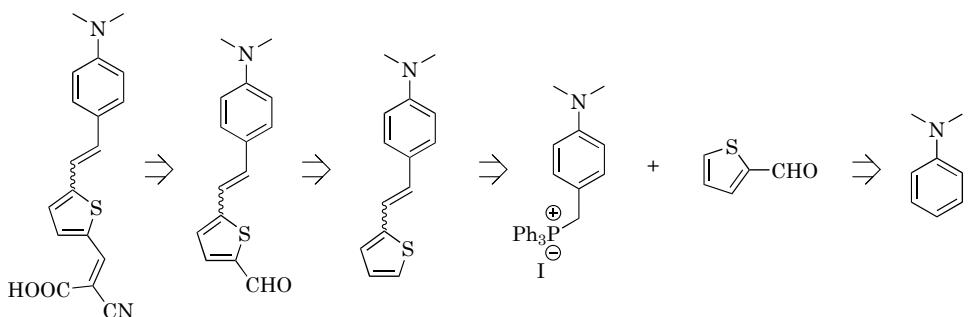
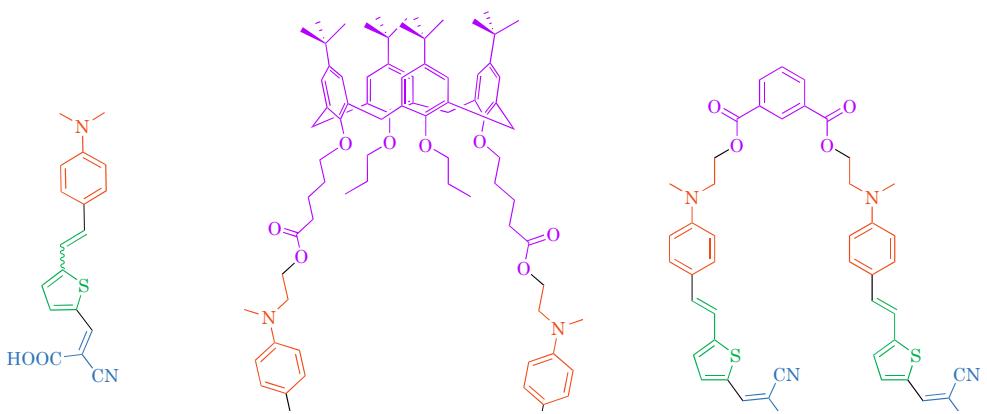
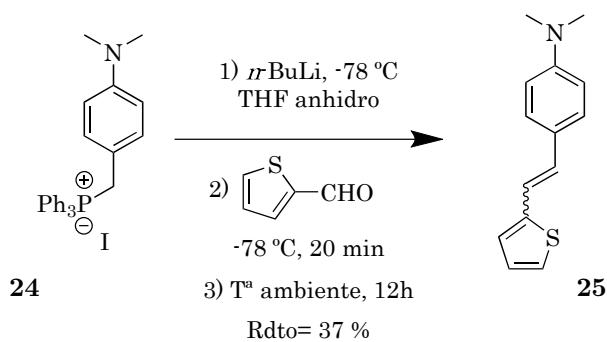


Figura 5.14: Linkers, dadores, espaciador y aceptor de la sección 5.3.1.

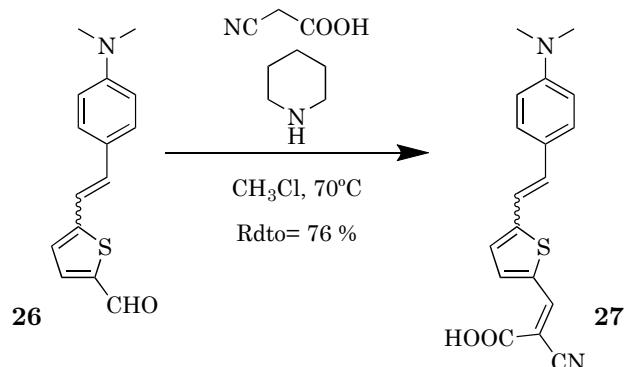


Esquema 5.1: Retrosíntesis del colorante con un punto de anclaje.



Esquema 5.3: Síntesis del compuesto 25.

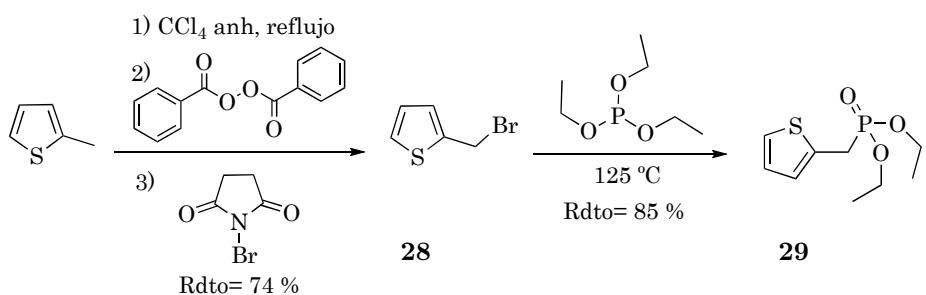
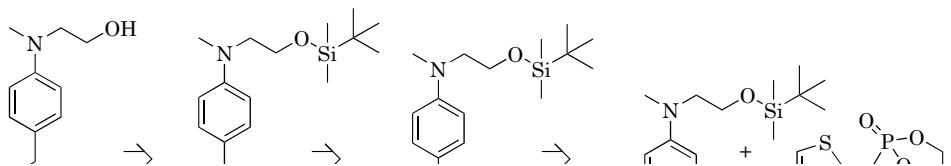
Dada la inestabilidad del compuesto **25**, se purificó inmediatamente y se introdujo el grupo aldehído mediante una reacción de formilación utilizando *n*-BuLi, según el protocolo descrito en la bibliografía²⁷, obteniéndose el compuesto **26** (Esquema 5.4).



Esquema 5.5: Síntesis del compuesto 27.

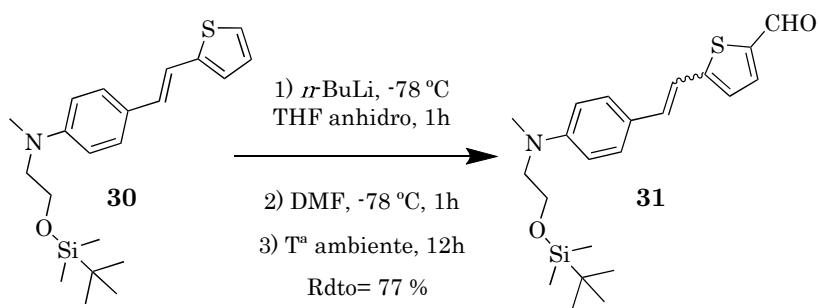
Síntesis del alcohol precursor, 32

Para la síntesis de los colorantes difuncionalizados, es necesario sintetizar el alcohol precursor correspondiente para poder esterificar este sistema D- π -A a las plataformas a emplear, tanto al calixareno, en su forma diácida, como al ácido isoftálico. Puede verse la ruta retrosintética del alcohol en el siguiente Esquema 5.6.



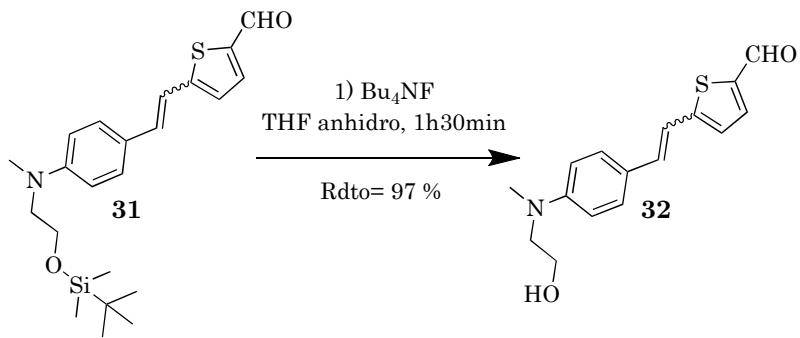
Esquema 5.7: Síntesis de los compuesto **28** y **29**.

Una vez obtenido, el fosfonato **29** se hace reaccionar con un aldehído de alquilanilina, sintetizado siguiendo el protocolo descrito en la bibliografía²⁷. Mediante un acoplamiento de Horner-Wadsworth-Emmons³⁰ entre ambos se origina el compuesto **30** (Esquema 5.8).



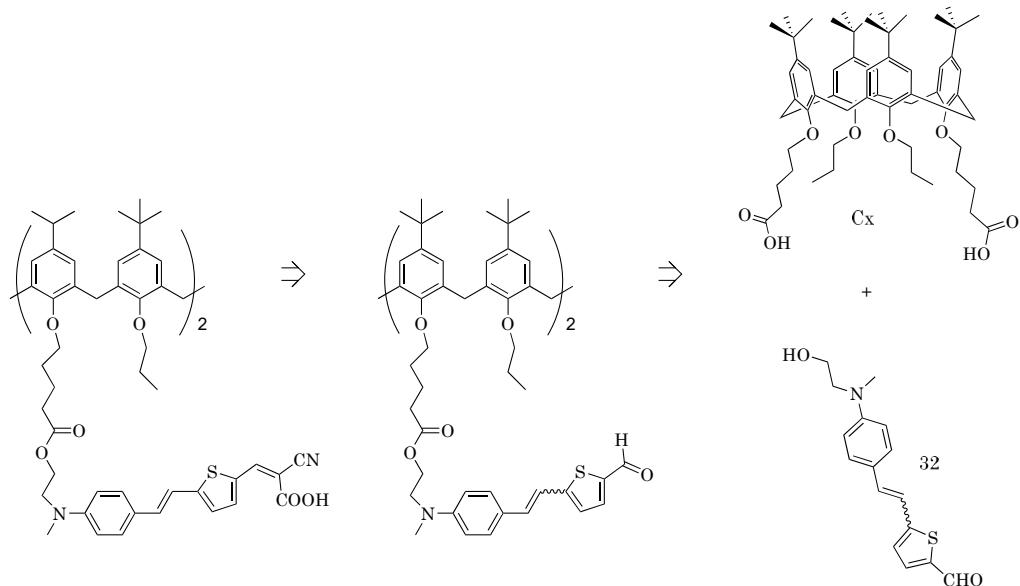
Esquema 5.9: Síntesis del compuesto 31.

Finalmente se eliminó el grupo *terc*-butildimetilsilil del compuesto **31** y se obtuvo el alcohol **32** que se esterificará para preparar los colorantes con dos puntos de anclaje. Esta desprotección se llevó a cabo con Bu_4NF en THF anhidro (Esquema 5.10), con buen rendimiento.

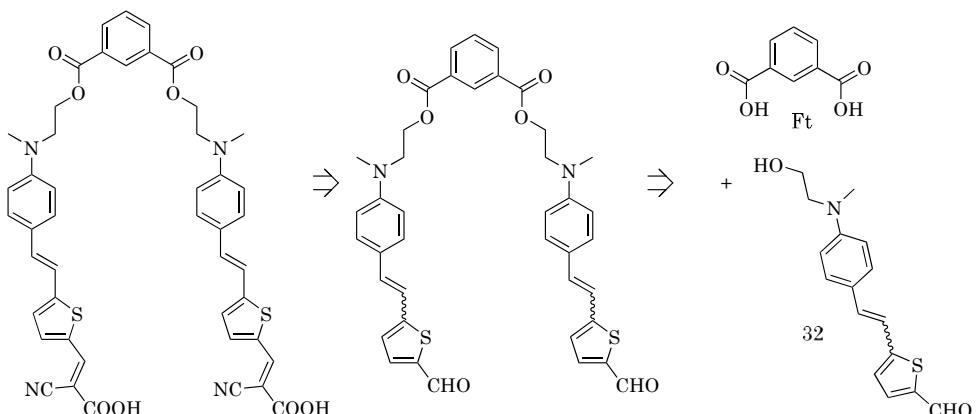


Esquema 5.10: Síntesis del compuesto 32.

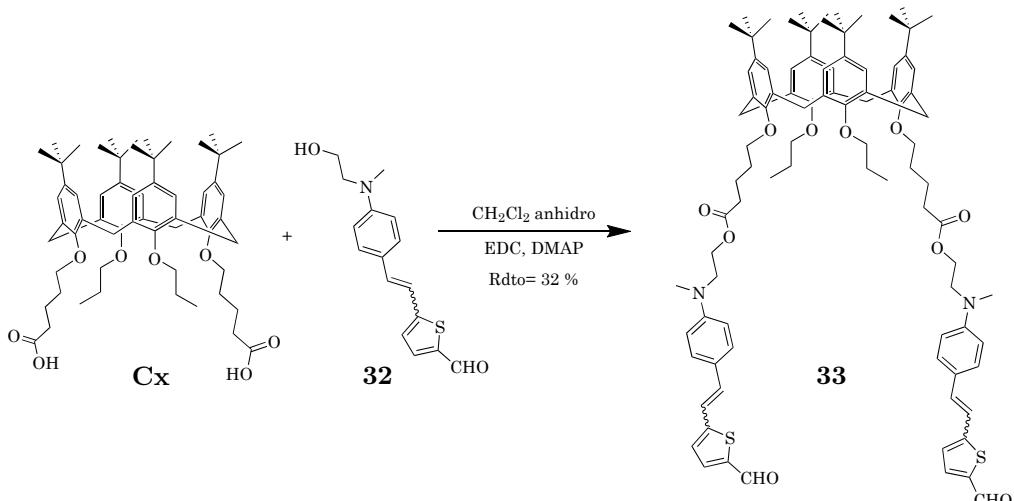
Síntesis de los colorantes 34 y 36 con dos puntos de anclaje



Esquema 5.11: Retrosíntesis del colorante basado en la plataforma calixareno.

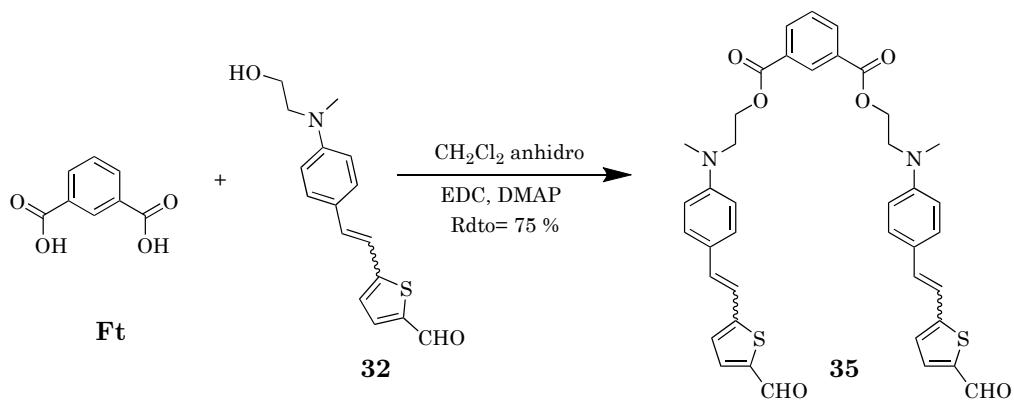
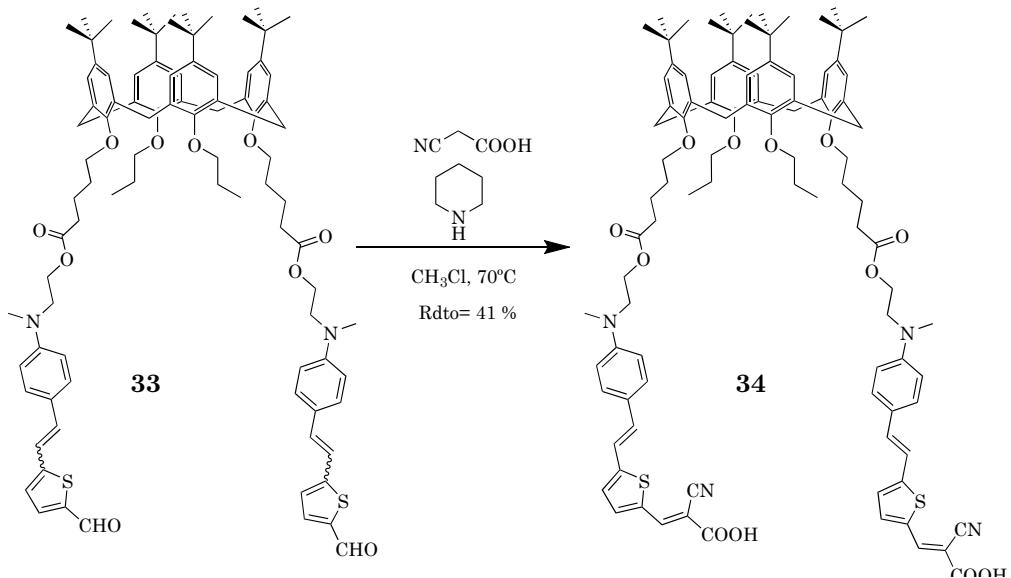


Esquema 5.12: Retrosíntesis del colorante basado en la plataforma ácido isoftálico.

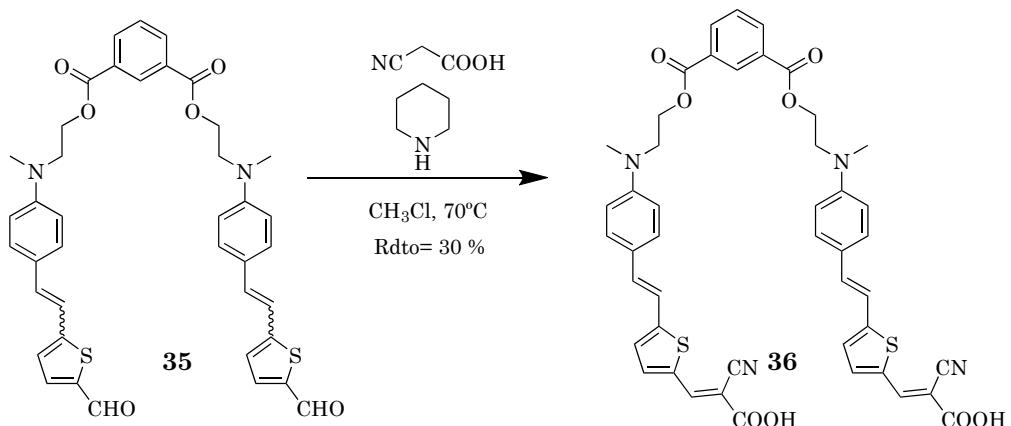


Esquema 5.13: Síntesis del compuesto 33.

Sobre este dialdehído se incorporó la unidad aceptora mediante una condensación de Knoevenagel en presencia de piperidina, originando el colorante con dos puntos de anclaje **34** (Esquema 5.14):



Esquema 5.15: Síntesis del compuesto 35.



Esquema 5.16: Síntesis del compuesto 36.

Los colorantes **27**, **34** y **36** se denominarán en adelante con los acrónimos que figuran en la Tabla 5.1.

Compuesto	Acrónimo
27	AT-L
34	Cx-2-AT-L
36	Ft-2-AT-L

Tabla 5.1: Acrónimos de los colorantes de la Sección 5.3.1.

5.3.1.2. Estudio a nivel molecular

Siguiendo la sistemática de este trabajo, una vez finalizada la síntesis de los nuevos colorantes, se llevó a cabo un estudio previo a nivel molecular para saber si son *a priori* adecuados para ser empleados en celdas tipo Grätzel.

5.3.1.2.a. Propiedades ópticas lineales

Se llevaron a cabo medidas de absorción mediante espectroscopía UV-Vis de los colorantes **AT-L**, **Cx-2-AT-L** y **Ft-2-AT-L** en disolución $6 \cdot 10^{-5}$ M en CH_2Cl_2 , obteniéndose los espectros de la Figura 5.16.

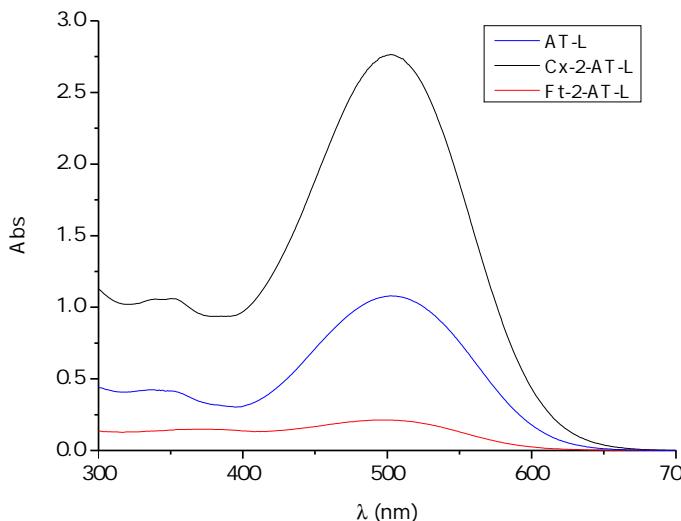


Figura 5.16: Espectro UV-Vis de los colorantes **AT-L**, **Cx-2-AT-L** y **Ft-2-AT-L**.

Estos espectros tienen una banda muy ancha que se asigna a la transferencia de carga entre dador y acceptor, localizada para todos ellos en la región visible, entre los 400-600 nm. Los valores de absorbancia relativos a **AT-L** son especialmente bajos para el colorante **Ft-2-AT-L** y altos para el colorante doble basado en la plataforma calixareno **Cx-2-AT-L**, del cual se espera un alto valor de J_{sc} . Este resultado se evaluará en el apartado 5.3.1.3.

Colorante	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) ^a	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) ^b	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
AT-L	502	421	1.62 ± 0.05
Cx-2-AT-L	504	429	4.25 ± 0.10
Ft-2-AT-L	502	439	0.40 ± 0.01

^a En disolución de CH_2Cl_2 , ^b En film de TiO_2 .

Tabla 5.2: Parámetros ópticos de los colorantes **AT-L**, **Cx-2-AT-L** y **Ft-2-AT-L**.

Los coeficientes de extinción (ϵ) se determinaron en disoluciones en el rango $1 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-6}$ M en CH_2Cl_2 , donde todos los colorantes cumplen la ley de Lambert-Beer. Tanto los valores de ϵ como los máximos de absorción obtenidos se recogen en la Tabla 5.2. En esta tabla se puede observar que la incorporación de los dos cromóforos en la plataforma calixareno **Cx-2-AT-L** incrementa el coeficiente de extinción x2.62 con respecto al colorante individual **AT-L**, con lo que se puede decir que los cromóforos se comportan de forma independiente. Este dato corrobora el resultado que se espera en estos colorantes que incorporan dos unidades captadoras de luz mediante una unión σ , algo que ya se había observado en el grupo de investigación en colorantes dobles basados en la misma plataforma¹⁹. En este caso el colorante **Cx-2-AT-L**, que incluye como novedad la unión σ de los dos cromóforos por el dador, el incremento es algo mayor que en el caso de la unión por el espaciador π . Este aumento considerable de ϵ , lo convierte en un candidato potencial para dispositivos que funcionen con luz artificial³¹, ya que es un parámetro directamente relacionado con la cantidad de radiación absorbida por molécula. Sin embargo, en el colorante **Ft-2-AT-L** no se observa el incremento esperado con respecto a **AT-L**, pese a incorporar también dos unidades de cromóforo. Esto puede deberse a las interacciones intramoleculares de tipo $\pi-\pi$ entre los dos cromóforos que contiene la molécula **Ft-2-AT-L**, cuyo estudio mediante cálculos teóricos se discute en la sección 5.3.1.2.c.

Se trató de encontrar una explicación respecto a la diferente absorción obtenida para los colorantes difuncionalizados **Cx-2-AT-L** y **Ft-2-AT-L**. Se llevaron a cabo experimentos de UV-Vis sobre *films* de TiO_2 para estudiar si tienen lugar fenómenos de agregación y optimizar el tiempo de inmersión del ánodo en el colorante. Como ya hemos visto en capítulos anteriores, los espectros sobre *film* de TiO_2 presentan un desplazamiento hipsocrómico (véase Tabla 5.2) con respecto al espectro de disolución, pudiendo deberse a la deprotonación del ácido y su posterior anclaje al semiconductor y/o a la existencia de agregados *H* (cabeza-cola). Con el fin de profundizar acerca de la naturaleza de este desplazamiento se llevaron a cabo dos tipos de estudios.

En primer lugar, se registraron los espectros de absorción UV-Vis de los tres colorantes a distintos tiempos de inmersión: 30 min, 5 h y 24 h con el objetivo de evaluar la existencia o no de fenómenos de agregación (Figuras 5.17a, 5.18a, 5.19a).

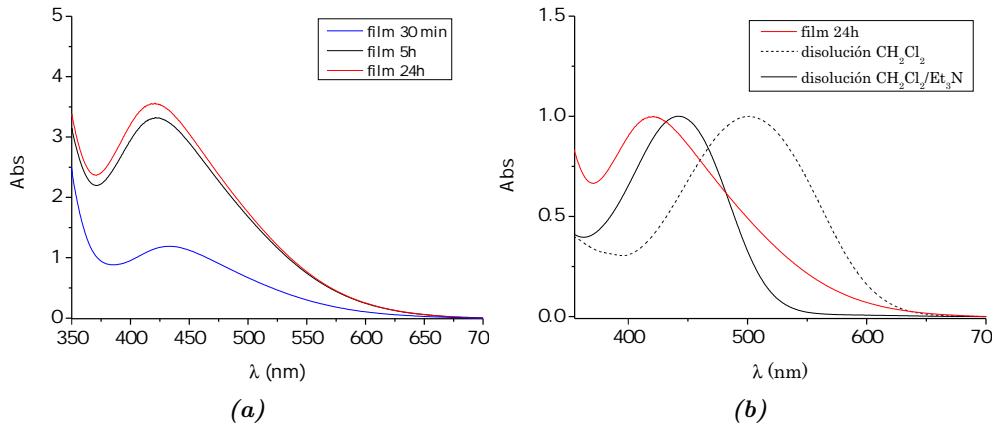


Figura 5.17: Espectro UV-Vis (a) De los films preparados con **AT-L** tras 30 min, 5 h y 24 h de inmersión. (b) En film tras 24 h de inmersión (—) y en solución de CH_2Cl_2 (---) y $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NEt}_3$ (—) para mostrar el efecto de la base sobre $\lambda_{\text{máx}}$.

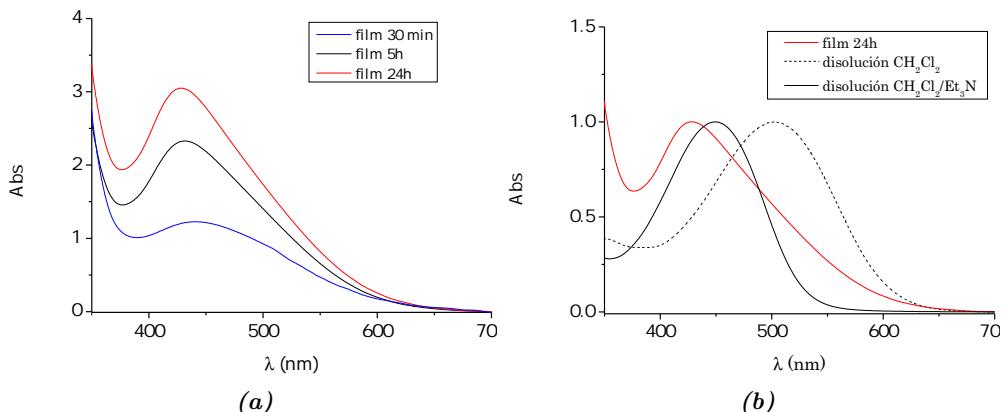


Figura 5.18: (a) Espectro UV-Vis de los films preparados con **Cx-2-AT-L** tras 30 min, 5 h y 24 h de inmersión. (b) En film tras 24 h de inmersión (—) y en solución de CH_2Cl_2 (---) y $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NEt}_3$ (—) para mostrar el efecto de la base sobre $\lambda_{\text{máx}}$.

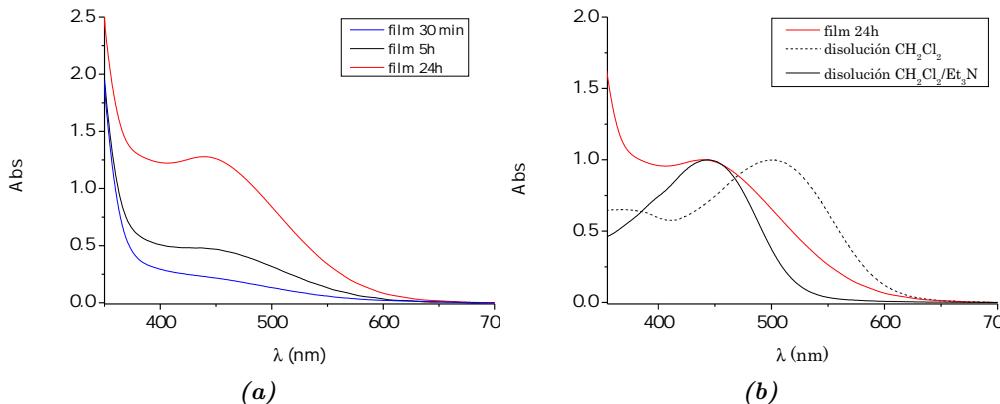


Figura 5.19: Espectro UV-Vis (a) De los films preparados con **Ft-2-AT-L** tras 30 min, 5 h y 24 h de inmersión (b) en film tras 24 h de inmersión (—) y en solución de CH₂Cl₂ (--) y CH₂Cl₂/NEt₃ (—) para mostrar el efecto de la base sobre $\lambda_{máx}$.

En las Figuras 5.18a y 5.19a se puede observar que los colorantes dobles **Cx-2-AT-L** y **Ft-2-AT-L** necesitan tiempos más largos para su adsorción en comparación con el colorante individual **AT-L**, probablemente debido al tamaño de las moléculas: colorantes más grandes necesitan mayores tiempos de difusión. Por tanto, se eligió 24 h como el tiempo óptimo de inmersión del ánodo en el colorante.

En segundo lugar, se midió el espectro en disolución de **AT-L**, **Cx-2-AT-L** y **Ft-2-AT-L** en presencia de un exceso de trietilamina⁴ (Figuras 5.17b, 5.18b, 5.19b). El desplazamiento hipsocrómico que se observa en las disoluciones básicas con respecto al espectro en disolución de CH₂Cl₂ (60, 54 y 58 nm respectivamente) se debe únicamente a la deprotonación del colorante³². Los espectros de **AT-L** y **Cx-2-AT-L** en *film* de TiO₂ (Figuras 5.17b y 5.18b) muestran un desplazamiento hipsocrómico (21 y 20 nm) con respecto a los espectros con exceso de base, que representan el colorante completamente deprotonado. Este pequeño desplazamiento presente en el TiO₂ se puede atribuir a fenómenos de agregación de tipo *H*. Por tanto, en estos dos colorantes, **AT-L** y **Cx-2-AT-L** el desplazamiento hacia el azul con respecto al espectro en disolución se debe a la contribución de ambos efectos: deprotonación y formación de agregados. Sin embargo, en el colorante **Ft-2-AT-L** no se observa un desplazamiento significativo entre los espectros en *film* y en disolución básica (Figura 5.19b), con lo que no se aprecia agregación *H* relevante.

5.3.1.2.b. Propiedades electroquímicas

Las propiedades electroquímicas de los colorantes sintetizados se han estudiado mediante voltametría de pulso diferencial (DPV) en disoluciones 10^{-6} M en diclorometano. Los resultados obtenidos aparecen en Anexos (Figuras A.148, A.162, A.171). En la Tabla 5.3 se muestran los potenciales de oxidación, tanto del estado fundamental (E_{ox}) como del primer estado excitado (E_{ox}^*) estimados a partir de las medidas en disolución empleando los métodos que se detallaban en el capítulo 2.

Colorante	E_{ox} vs NHE ^a (V)	λ_{corte} (nm)	E_{0-0} ^b (eV)	E_{ox}^* ^c (V)
AT-L	0.92	631	1.96	-1.04
Cx-2-AT-L	0.96	614	2.02	-1.06
Ft-2-AT-L	0.95	607	2.04	-1.09

^a Obtenido por DPV, E_{ox} vs. NHE = E_{ox} (DPV, Ag/AgCl) + 0.199 V,

^b La energía de la transición E_{0-0} es el resultado de la intersección entre la tangente al espectro de absorción a bajas energías y el eje de abcisas, $E_{0-0} = 1239.84/\lambda_{corte}$, ^c Potencial de oxidación del estado excitado $E_{ox}^* = E_{ox} - E_{0-0}$.

Tabla 5.3: Propiedades electroquímicas experimentales de los colorantes **AT-L**, **Cx-2-AT-L** y **Ft-2-AT-L**.

De los resultados obtenidos, se extraen conclusiones interesantes acerca de la relación estructura-propiedades. Los tres colorantes comparten un espaciador común, el viniltiofeno. Si se compara el colorante individual **AT-L** con un análogo más corto como el **AT-SIL** (estudiado en el Capítulo 4, Sección 4.3.3), se observa que al aumentar la longitud del espaciador, el proceso de oxidación se ve favorecido (0.92 V **AT-L** vs. 1.04 V **AT-SIL**).

Como viene siendo habitual, el análisis de estos valores de potencial nos informa acerca de la adecuación de los colorantes para actuar como sensibilizadores en DSSCs. El potencial de oxidación del estado fundamental es parecido para los tres colorantes, dado que se corresponde con la oxidación del dador, la anilina.

AT-L, **Cx-2-AT-L**, **Ft-2-AT-L** presentan un E_{ox} más positivo que el asociado al par redox del electrolito I_3^-/I^- (+0.4 V vs. NHE), con lo que los tres colorantes pueden ser regenerados tras la oxidación. El potencial de oxidación del estado excitado E_{ox}^* es más negativo que el asociado a la banda de conducción del TiO_2 (-0.5 V vs. NHE) para los tres colorantes, con lo que todos ellos pueden inyectar electrones de forma efectiva al fotoánodo. Estos niveles de energía involucrados en el proceso fotovoltaico se representan siguiente diagrama (Figura 5.20) donde se observa que todos cumplen los requisitos mencionados.

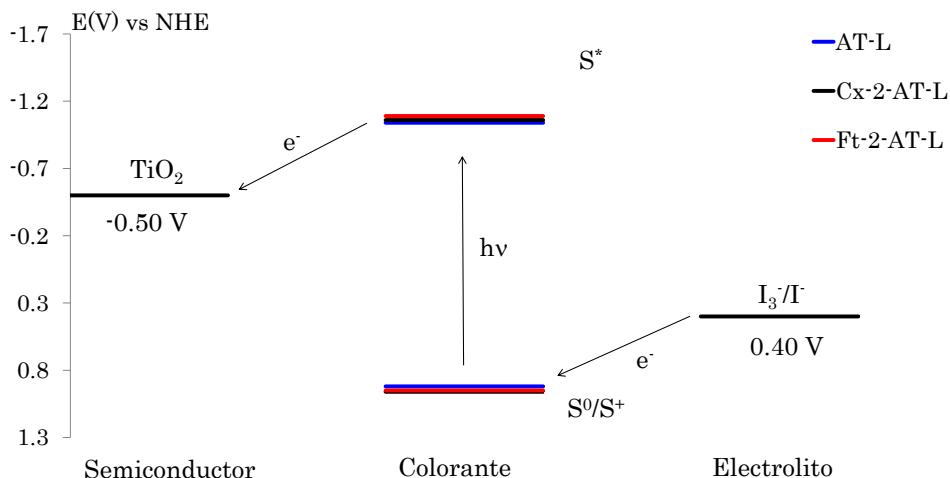


Figura 5.20: Diagrama de niveles de energía de los colorantes **AT-L**, **Cx-2-AT-L** y **Ft-2-AT-L**.

5.3.1.2.c. Cálculos teóricos

Para todos los colorantes sintetizados se han realizado cálculos DFT, utilizando el funcional habitual M06-2X tanto para el estado fundamental como para el primer estado excitado, así como para el catión radical formado por la pérdida de un electrón tras la oxidación. En el caso del colorante **Cx-2-AT-L**, debido al gran tamaño de la molécula, no fue posible optimizar la geometría del estado fundamental mediante este método de cálculo. Por ello, se empleó un método semiempírico, PM6, para obtener la estructura optimizada. Posteriormente, ya con el funcional M06-2X, se calculó el *single point* para la obtención del espectro UV-Vis. En cuanto a la geometría del estado excitado, no fue posible calcularla.

La longitud de onda de máxima absorción $\lambda_{\text{máx}}$ y la fuerza del oscilador f se han calculado a partir del estado fundamental. El potencial de oxidación del estado fundamental, E_{ox} , se obtuvo de la diferencia entre la energía de Gibbs de la especie neutra (ΔG) y la del catión radical. La energía de la transición E_{0-0} se calcula mediante diferencia entre el primer estado excitado y el fundamental en su geometría optimizada. Por último, el potencial de oxidación del estado excitado se estima mediante la fórmula $E_{\text{ox}}^* = E_{\text{ox}} - E_{0-0}$. Los resultados de estos cálculos se recogen en la Tabla 5.4

Colorante	$\lambda_{\text{máx}}^a$ (nm)	f^b	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{0-0} (eV)	E_{ox}^c (V)	E_{ox}^d (V)
AT-L	512	1.45	-6.35	-2.24	2.16	1.03	-1.13
Cx-2-AT-L ^e	526	2.50	-6.45	-2.40	-	1.14 ^f	-
	521	0.29					
Ft-2-AT-L	503	0.59	-6.47	-2.26	1.96	0.89	-1.07
	486	1.87					

^a Calculados usando M06-2X/6-311+g(2d,p). Modelo de solvatación CPCM en CH₂Cl₂,

^b f es la fuerza del oscilador, ^c Referenciado frente al electrodo normal de hidrógeno NHE,

^d Potencial de oxidación del estado excitado $E_{\text{ox}}^* = E_{\text{ox}} - E_{0-0}$ ^e Calculado en geometrías optimizadas por PM6. ^f Calculada sin correcciones vibracionales a ΔG .

Tabla 5.4: Propiedades ópticas y electroquímicas calculadas de los colorantes **AT-L**, **Cx-2-AT-L** y **Ft-2-AT-L**.

Estos resultados nos permiten analizar más en profundidad los datos obtenidos en el estudio de las propiedades ópticas y electroquímicas. Si comparamos estos valores con los obtenidos experimentalmente (Tablas 5.2 y 5.3), los cálculos realizados sobre **AT-L** muestran una muy buena aproximación a los resultados experimentales, con errores en torno a 0.2 eV para las energías de excitación y de alrededor de 0.1 V para los potenciales de oxidación. La transición de menor energía se corresponde con la transferencia de carga intramolecular del orbital HOMO al LUMO, localizados en la parte dadora y aceptora respectivamente (Figura 5.21).



Figura 5.21: Orbitales moleculares *HOMO* y *LUMO* del colorante **AT-L**.

Las propiedades calculadas para el colorante **Cx-2-AT-L** se corresponden con las esperadas para un colorante con dos cromóforos. La predicción del espectro de absorción UV-Vis muestra dos bandas muy cercanas a prácticamente la misma longitud de onda de máxima absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) que el colorante individual **AT-L**, una de ellas con una fuerza de oscilador mucho mayor. Esto puede explicarse empleando la teoría del excitón molecular, que predice un desdoblamiento o *splitting* del momento de transición de la molécula en dos¹⁷. La componente dominante según la direccionalidad de los mismos tendrá mayor f y dará lugar a la única banda de absorción observada.

En el caso del colorante **Ft-2-AT-L**, considerando que su baja absorción podía deberse a interacciones intramoleculares entre los dos cromóforos, se realizaron cálculos en dos conformaciones diferentes: en la conformación A los cromóforos están claramente separados mientras que la conformación B permite las interacciones entre ellos (Figura 5.22). En el confórmero B la distancia entre cromóforos es de 3.3 Å, y esta conformación es más estable que la A por sólo 2.19 kcal/mol. Estos dos confórmeros, pese a estar cercanos en energía, presentan diferencias significativas en cuanto al espectro de absorción. Al realizar la predicción de las bandas de UV-Vis, en el confórmero A se ha obtenido la banda de menor energía a $\lambda = 499$ nm, con una fuerza de oscilador de $f = 2.86$, casi el doble que el valor obtenido para el colorante con un solo cromóforo **AT-L**. Por otro lado, el espectro del confórmero B muestra la banda de menor energía a $\lambda = 503$ nm, con una fuerza de oscilador de solo $f = 0.59$. Aparece una segunda banda a $\lambda = 486$ nm con $f = 1.87$, aún con todo más baja que la obtenida para el confórmero A. Las predicciones para este confórmero B concuerdan con la baja absorción experimental obtenida, con lo que se puede concluir que el compuesto **Ft-2-AT-L** presenta interacciones entre los dos cromóforos.

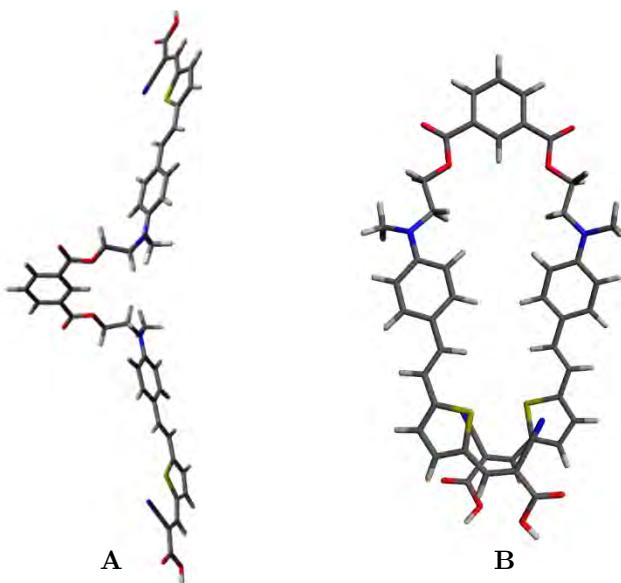


Figura 5.22: Geometría optimizada de los confórmeros del colorante **Ft-2-AT-L**.

Sorprendentemente, los cálculos para el primer estado excitado y el catión radical muestran que en estos casos el confórmero A es más estable, no habiendo interacción intercromofórica en estos supuestos. Utilizando el confórmero más estable en cada caso, la diferencia de energías ha permitido obtener predicciones muy precisas de los parámetros ópticos y electroquímicos, como puede apreciarse si se comparan las Tablas 5.2, 5.3 y 5.4.

5.3.1.3. Celdas solares tipo Grätzel

Todos los estudios preliminares muestran que los colorantes **AT-L**, **Cx-2-AT-L** y **Ft-2-AT-L** pueden actuar como moléculas captadoras de luz en celdas tipo Grätzel. En este apartado se explorará la influencia de la plataforma empleada para la obtención de los colorantes dobles, tanto en la eficiencia final como en la estabilidad temporal de los dispositivos.

Los dispositivos solares fueron construidos con las condiciones típicas utilizadas en el grupo de investigación²⁰. Como electrolito se empleó el sistema clásico I_3^-/I^- preparado en acetonitrilo anhidro. El fotoánodo de TiO_2 se sensi-

bilizó en disolución 0.1 mM de cada uno de los colorantes en CH_2Cl_2 durante el tiempo óptimo de 24 horas. Dada la diferencia de tamaño entre los colorantes se consideró interesante la construcción de dispositivos variando el grosor del fotoánodo de TiO_2 . Se comenzó empleando ánodos de 7 μm de grosor, y los dispositivos se caracterizaron midiendo la curva J/V y la IPCE representadas en la Figura 5.23. Los parámetros fotovoltaicos obtenidos se recogen en la Tabla 5.5. Los valores promedio de estos parámetros pueden consultarse en los Anexos (Tablas A.20, A.22 y A.24).

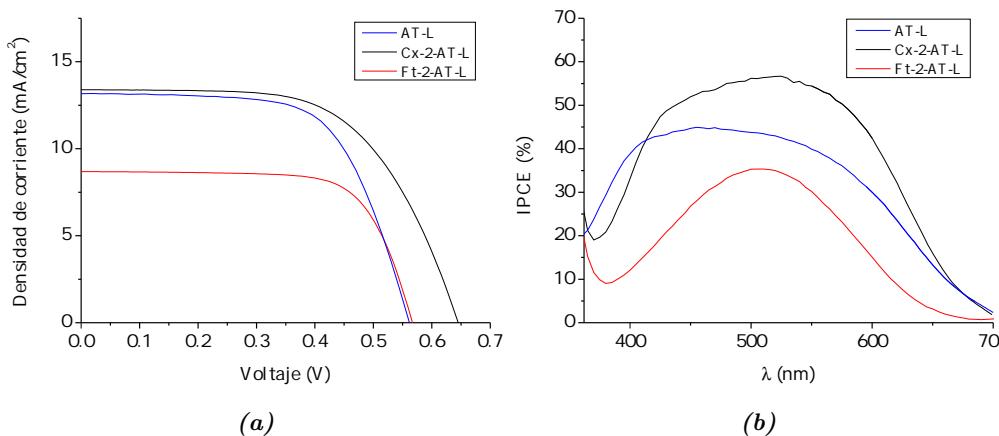


Figura 5.23: (a) Curva de densidad de corriente frente a voltaje J/V. (b) Curva IPCE de las DSSCs de **AT-L**, **Cx-2-AT-L** y **Ft-2-AT-L**. Fotoánodo de 7 μm

Colorante	Cantidad de colorante (mol cm^{-2})	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
AT-L	$3.81 \cdot 10^{-7}$	13.66	0.560	63.8	4.88
Cx-2-AT-L	$1.19 \cdot 10^{-7}$	13.72	0.640	59.7	5.20
Ft-2-AT-L	$1.79 \cdot 10^{-7}$	8.75	0.560	70.5	3.50

Tabla 5.5: Cantidad de colorante adsorbido y parámetros fotovoltaicos de **AT-L**, **Cx-2-AT-L** y **Ft-2-AT-L**, 24h tras montaje. Fotoánodo de 7 μm .

Tal y como se esperaba, el colorante doble **Cx-2-AT-L** presenta la mejor eficiencia, sin embargo, el valor no está muy alejado del obtenido para el colorante sencillo **AT-L**. Esto puede explicarse por la cantidad de colorante adsorbida de **Cx-2-AT-L** ($1.19 \cdot 10^{-7}$ mol/cm²) que es aproximadamente el 30 % de la del colorante **AT-L** ($3.81 \cdot 10^{-7}$ mol/cm²).

Por otra parte, el colorante **Cx-2-AT-L** incrementa el V_{oc} de los dispositivos. Esto vuelve a poner de manifiesto la capacidad de la plataforma calixareno (**Cx**) para evitar la recombinación o corriente oscura, gracias a su conformación en forma de cono que dificulta la aproximación de los iones I_3^- al semiconductor^{20,21,33,34}. Por el contrario, el colorante **Ft-2-AT-L** muestra un valor de J_{sc} más pequeño que **AT-L**, y se refleja en el bajo valor de eficiencia obtenido. La interacción entre los dos cromóforos que se mencionaba en el apartado 5.3.1.2.c puede ser la responsable de la baja inyección electrónica.

Con estos resultados preliminares, y con el objetivo de mejorar las propiedades de **Ft-2-AT-L**, se construyeron dispositivos con mayor grosor del fotoánodo, concretamente de 13 μm sometidos a 24h de inmersión. En estas condiciones también se prepararon dispositivos con antiagregante (CDCA) en concentración 0.3 mM, por triplicado, y los valores obtenidos pueden consultarse en las Tablas A.21, A.23 y A.25 recogidas en los Anexos. Las curvas de caracterización obtenidas se representan en la Figura 5.24 y los parámetros se recogen en la Tabla 5.6.

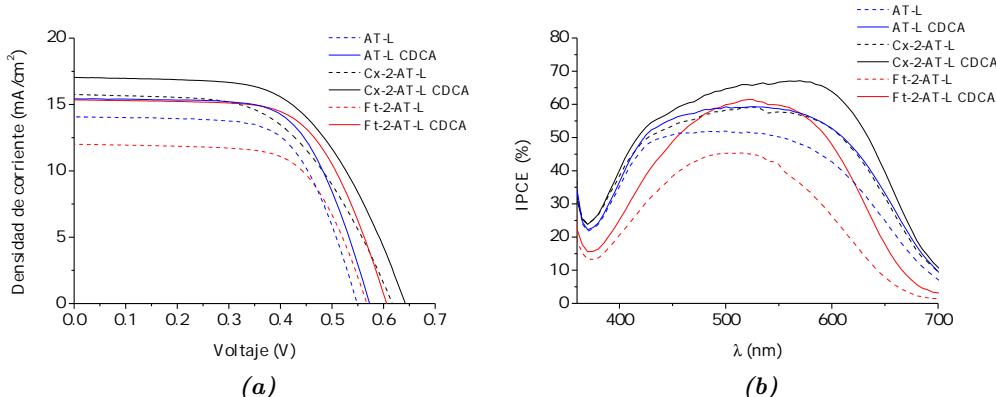


Figura 5.24: (a) Curva de densidad de corriente frente a voltaje J/V . (b) Curva IPCE de las DSSCs de **AT-L**, **Cx-2-AT-L** y **Ft-2-AT-L**. Fotoánodo de 13 μm

Colorante	Coad-sorbente	Cantidad de colorante (mol cm ⁻²)	J_{sc}	V_{oc}	ff	η
AT-L	-	$4.85 \cdot 10^{-7}$	14.25	0.560	64.5	5.02
AT-L	CDCA	$3.58 \cdot 10^{-7}$	15.92	0.580	63.2	5.79
Cx-2-AT-L	-	$2.17 \cdot 10^{-7}$	15.82	0.620	55.5	5.41
Cx-2-AT-L	CDCA	$1.79 \cdot 10^{-7}$	17.07	0.640	58.1	6.36
Ft-2-AT-L	-	$1.92 \cdot 10^{-7}$	12.32	0.570	65.4	4.61
Ft-2-AT-L	CDCA	$1.95 \cdot 10^{-7}$	15.90	0.610	63.1	5.95

Tabla 5.6: Cantidad de colorante adsorbido y parámetros fotovoltaicos de **AT-L**, **Cx-2-AT-L** y **Ft-2-AT-L**, 24h tras montaje. Fotoánodo de 13 µm.

Como puede observarse, un grosor de fotoánodo mayor aumenta en todos los casos el valor de J_{sc} , lo que se traduce en un incremento de la eficiencia de los dispositivos. Esta relación de proporción directa entre grosor del ánodo y valor de J_{sc} puede deberse a la mejora de la capacidad del TiO₂ para adsorber colorante al haber mayor superficie disponible para ello, así como a las propiedades de *scattering*³⁵.

La adición de CDCA como coadsorbente es positiva en los tres colorantes, a pesar de que en **AT-L** y **Cx-2-AT-L** se ve reducida la cantidad de colorante adsorbida sobre el TiO₂. La presencia de CDCA es especialmente favorable para el colorante **Ft-2-AT-L**, lo que indica que la interacción intramolecular entre cromóforos se inhibe en presencia de éste. El valor de V_{oc} también mejora ya que la recombinación se reduce al cubrirse parte de la superficie del TiO₂ con CDCA. La eficacia de los dispositivos se encuentra en torno al 6 %, el mejor resultado para la celda preparada con el colorante **Cx-2-AT-L** alcanza un valor de 6.4 %.

En cuanto a la localización de la unión σ en la parte dadora de estos colorantes, se observa que esta unión incrementa la cantidad de colorante adsorbido en casi el doble comparado con otros derivados de calixareno con unión por el espaciador π ²⁰ ($2.17 \cdot 10^{-7}$ mol/cm² de **Cx-2-AT-L** frente a $1.3 \cdot 10^{-7}$ mol/cm² de **Cx-2-TPA**).

En cuanto al espectro IPCE, se observa una conversión de fotones en electrones en una amplia zona del espectro, llegando hasta los 700 nm, especialmente los colorantes **AT-L** y **Cx-2-AT-L**. Los incrementos en J_{sc} observados con la presencia de CDCA se aprecian claramente también en la curva IPCE, en particular para el colorante **Ft-2-AT-L**. Se verifica, por tanto, que el control de las interacciones secundarias así como la forma de las moléculas son aspectos que influyen significativamente en la eficiencia final de las celdas.

Con el objetivo de evaluar la estabilidad temporal de los dispositivos los parámetros fotovoltaicos se midieron a lo largo del tiempo y su evolución se ha representado en la Figura 5.25. Los valores de eficiencia para **AT-L** y **Ft-2-AT-L** se mantienen entre un 91 y un 95 % con respecto a su valor inicial. El calixareno se muestra como la plataforma más estable, ya que los dispositivos fabricados con el colorante **Cx-2-AT-L** mantienen sus parámetros estables hasta 1000 h después del montaje.

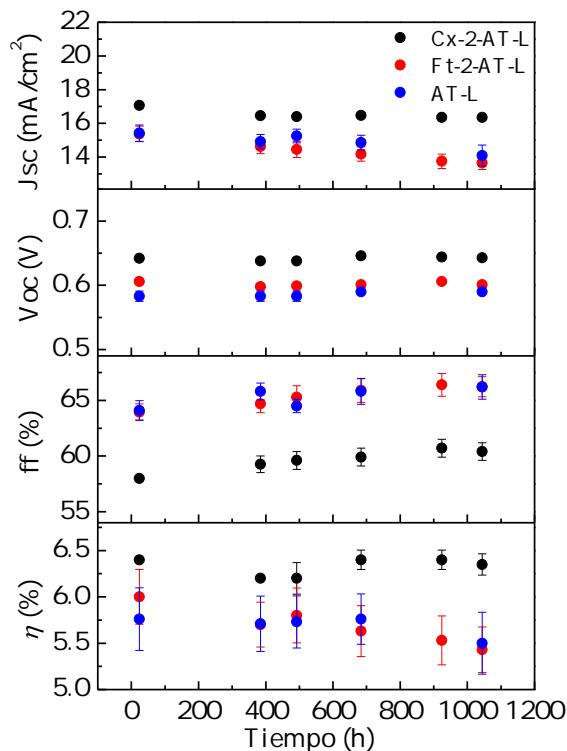


Figura 5.25: Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos para las DSSCs de **AT-L**, **Cx-2-AT-L** y **Ft-2-AT-L** con coadsorbente.

Por último, para finalizar la caracterización de los dispositivos fotovoltaicos se llevaron a cabo medidas de espectroscopía de impedancia para estudiar la transferencia de carga y los procesos de transporte electrónico. Las celdas preparadas con los colorantes **AT-L**, **Cx-2-AT-L** y **Ft-2-AT-L** (en condiciones de 13 μm de grosor de ánodo) se estudiaron en condiciones de iluminación, obteniéndose los dos tipos de curvas características.

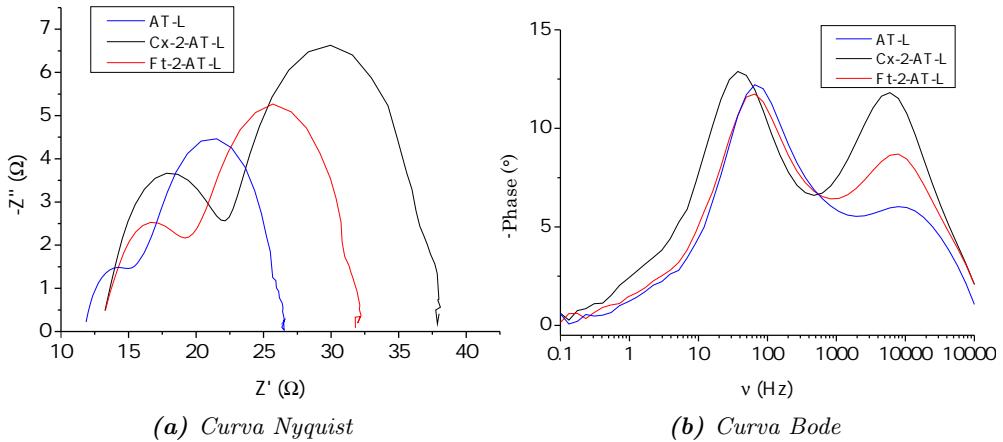


Figura 5.26: Impedancias para las DSSCs de **AT-L**, **Cx-2-AT-L** y **Ft-2-AT-L**.

Del radio del semicírculo intermedio de la curva tipo Nyquist (Figura 5.26a) obtenemos el parámetro R_{rec} , que nos informa acerca de la resistencia a la recombinación de carga en la interfase $\text{TiO}_2/\text{colorante}/\text{electrolito}$. En este caso, los valores decrecen en el orden **Cx-2-AT-L** (15.32Ω) > **Ft-2-AT-L** (11.54Ω) > **AT-L** (10.19Ω), en concordancia con los valores de V_{oc} (Tabla 5.6). Este resultado vuelve a poner de manifiesto la capacidad del calixareno para evitar los fenómenos de recombinación.

Con las curvas de tipo Bode (Figura 5.26b) se ha estimado el tiempo de vida media de los electrones (τ) mediante la ecuación $\tau = 1/(2\pi f)$. Los valores de τ decrecen en el orden **Cx-2-AT-L** (5.65 ms) > **Ft-2-AT-L** (3.31 ms) > **AT-L** (2.60 ms). Este orden se corresponde también con los valores de V_{oc} obtenidos, ya que un mayor tiempo de vida media indica una reducción de los fenómenos de recombinación.

5.3.2. Colorantes basados en plataformas no aromáticas

En los siguientes apartados se describirá la síntesis y las propiedades moleculares de los colorantes con dos puntos de anclaje basados en la plataforma no aromática ácido 3-metil-1-ciclohexano diacético (**Chx**). En estos nuevos sistemas $L(D - \pi - A)_2$ se va a emplear la *N,N'*-dialquilanilina como grupo dador. Como espaciador π se utilizarán el tiofeno (**T**) y el bitiofeno (**TT**) para comparar el efecto de la extensión de la conjugación en el proceso de transferencia de carga. Como grupo acceptor, se empleará el grupo cianoacético. En el caso de los colo-

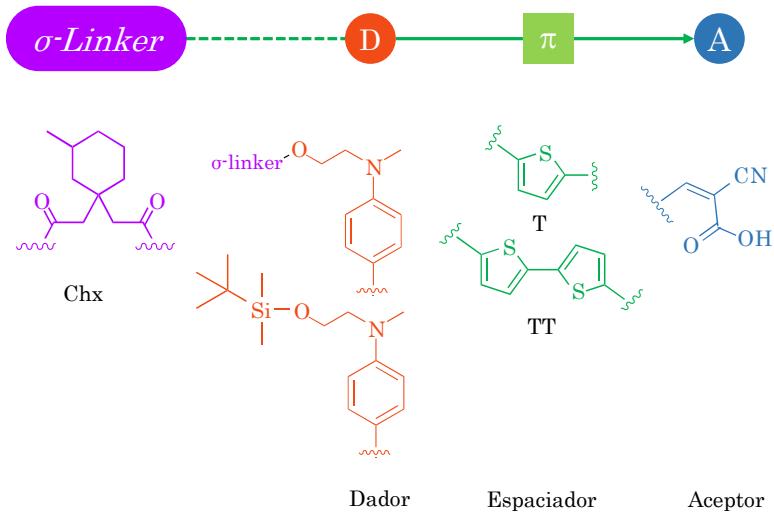


Figura 5.27: Linker, dadores, espaciadores y aceptor de la sección 5.3.2.

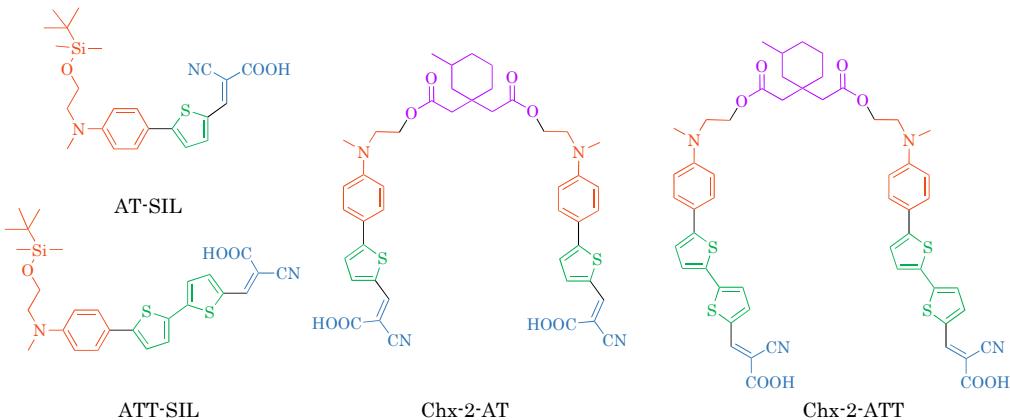


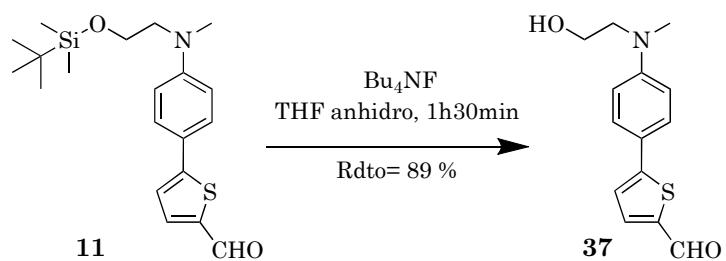
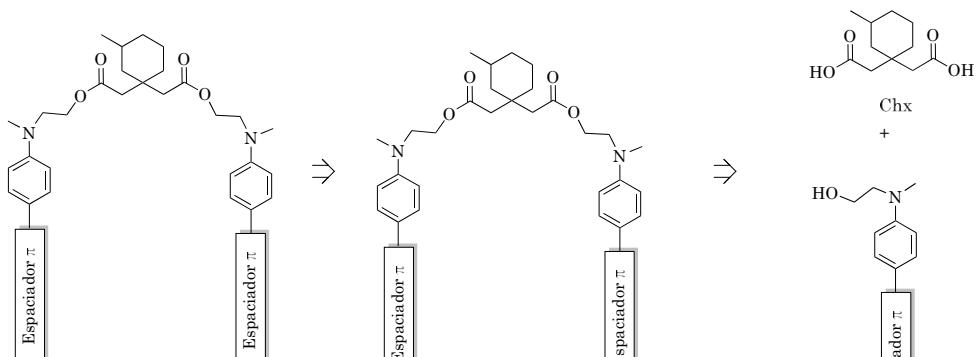
Figura 5.28: Colorantes de la sección 5.3.2.

Colorantes con un punto de anclaje

En cuanto a los colorantes con un punto de anclaje, se evaluarán junto a los difuncionalizados los colorantes **AT-SIL** y **ATT-SIL**, cuya síntesis ha sido descrita en el capítulo 4.

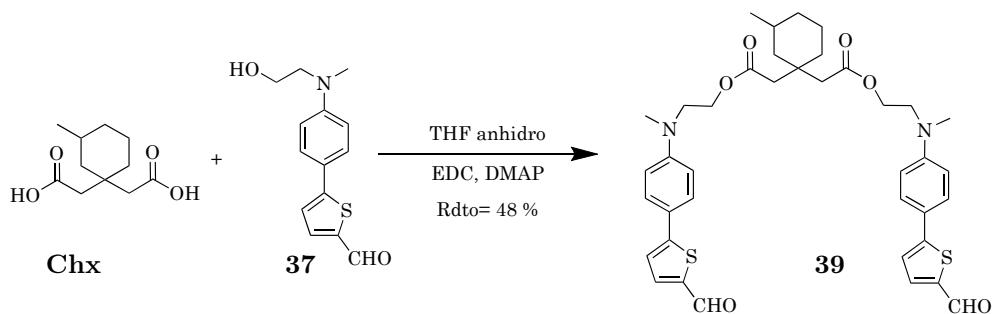
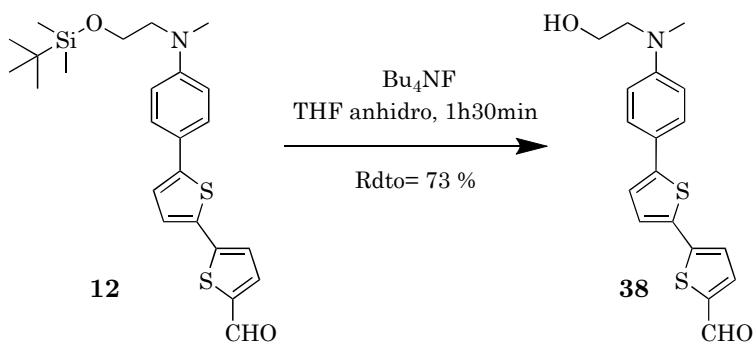
Síntesis de los alcoholes precursores 37 y 38

En el siguiente Esquema 5.17 se puede ver la ruta retrosintética necesaria para la síntesis de los colorantes con dos puntos de anclaje. Al igual que en la Sección 5.3.1, es necesaria la síntesis de los alcoholes precursores de los cromóforos que utilizaremos en la reacción de esterificación con el ácido 3-metil-1-ciclohexano diacético.



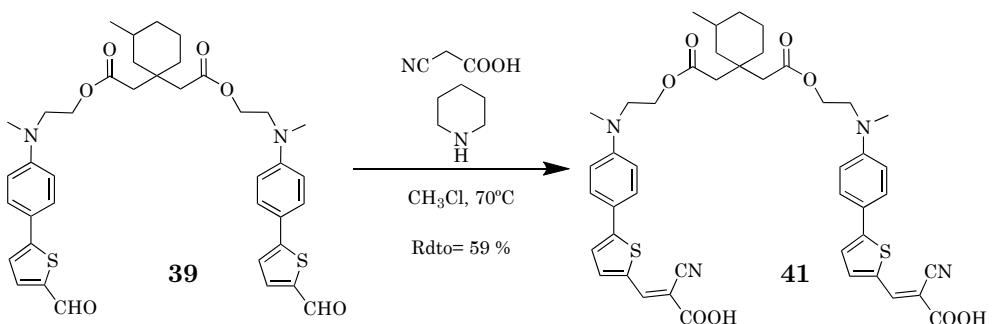
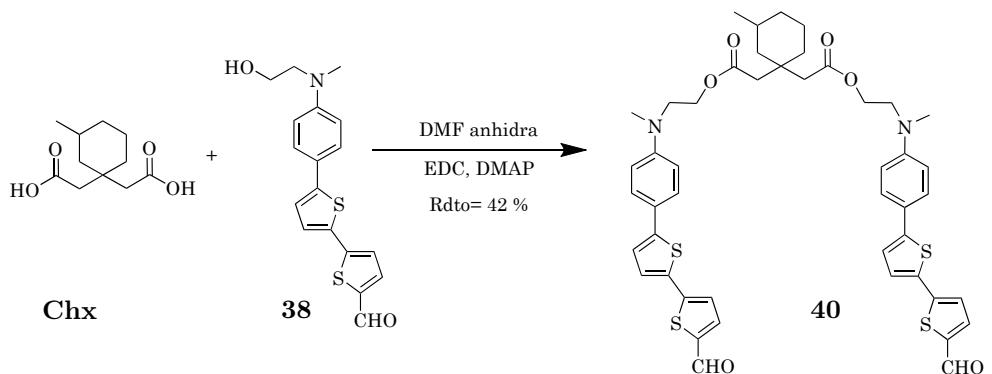
Esquema 5.18: Síntesis del compuesto 37.

En una reacción análoga, empleando como producto de partida el compuesto **12**, se obtuvo el precursor del cromóforo anilina-bitiofeno, el compuesto **38** (Esquema 5.19).

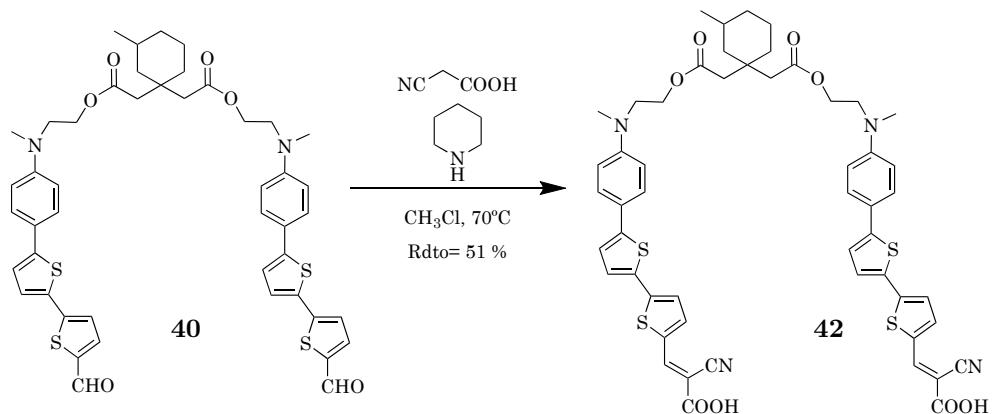


Esquema 5.20: Síntesis del compuesto 39.

Una reacción análoga se llevó a cabo empleando en este caso el alcohol **38** y DMF como disolvente, dando lugar al compuesto **40** (Esquema 5.21), el dialdehído con bitiofeno como espaciador π :



Esquema 5.22: Síntesis del compuesto 41.



Esquema 5.23: Síntesis del compuesto 42.

En los apartados siguientes se estudiarán las propiedades moleculares y fotovoltaicas de los colorantes **20**, **22**, **41** y **42** y se denominarán con los acrónimos recogidos en la Tabla 5.7.

Compuesto	Acrónimo
20	AT-SIL
22	ATT-SIL
41	Chx-2-AT
42	Chx-2-ATT

Tabla 5.7: Acrónimos de los colorantes de la sección 5.3.2.

5.3.2.2. Estudio a nivel molecular

El estudio a nivel molecular, tanto de las propiedades experimentales como de las estimaciones teóricas, permitirá estudiar la adecuación de los nuevos colorantes a los dispositivos solares.

5.3.2.2.a. Propiedades ópticas lineales

Se realizaron medidas de espectroscopía UV-Vis de los nuevos colorantes en disolución $6 \cdot 10^{-5}$ M en THF, obteniéndose los espectros de la Figura 5.29.

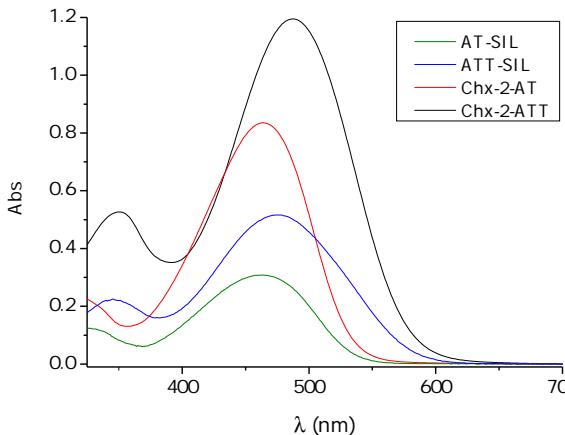


Figura 5.29: Espectro UV-Vis de los colorantes **AT-SIL**, **ATT-SIL**, **Chx-2-AT** y **Chx-2-ATT**.

El espectro en disolución (Figura 5.29) para los compuestos que contienen espaciador tiofeno (**T**), **AT-SIL** y **Chx-2-AT** presenta un banda de transferencia de carga que se observa entre los 370 y los 550 nm. Los colorantes con espaciador bitiofeno (**TT**), **ATT-SIL** y **Chx-2-ATT** muestran una banda más ancha debido a la extensión de la conjugación que va de 400 a 600 nm, además de observarse una banda a 350 nm correspondiente a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. Los parámetros ópticos se recogen en la siguiente Tabla 5.8.

Colorante	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) ^a	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) ^b	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ ($M^{-1} cm^{-1}$)
AT-SIL	470	397	1.68 ± 0.04
ATT-SIL	474	452	2.45 ± 0.02
Chx-2-AT	464	424	4.35 ± 0.06
Chx-2-ATT	487	436	6.18 ± 0.14

^a En disolución de THF, ^b En film de TiO₂.

Tabla 5.8: Parámetros ópticos de los colorantes **AT-SIL**, **ATT-SIL**, **Chx-2-AT** y **Chx-2-ATT**.

En la Tabla 5.8 se observa que el coeficiente de extinción molar ϵ para los colorantes difuncionalizados **Chx-2-AT** y **Chx-2-ATT** se incrementa notablemente (x2.5) respecto a los colorantes individuales **AT-SIL** y **ATT-SIL**. Este incremento revela la alta capacidad de absorción de luz de estos derivados. Se observa un incremento de absorción análogo al obtenido en la sección 5.3.1.2.a para el colorante **Cx-2-AT-L**, con la unión al cromóforo por el dador.

Por otro lado, se midieron los espectros UV-Vis de los colorantes **AT-SIL**, **ATT-SIL**, **Chx-2-AT** y **Chx-2-ATT** adsorbidos sobre *film* de TiO_2 a distintos tiempos de inmersión, a fin de encontrar el tiempo de inmersión óptimo y estudiar los fenómenos de agregación.

Como se puede observar en las Figuras 5.30a, 5.31a, 5.32a y 5.33a, al tiempo de 5 h se alcanza la cantidad máxima de colorante adsorbido. Comparando la $\lambda_{\text{máx}}$ de la banda de absorción en *film* con respecto al colorante en disolución, vemos que en los cuatro colorantes se produce un desplazamiento hipsocrómico del valor sobre TiO_2 con respecto al obtenido en THF (Tabla 5.8).

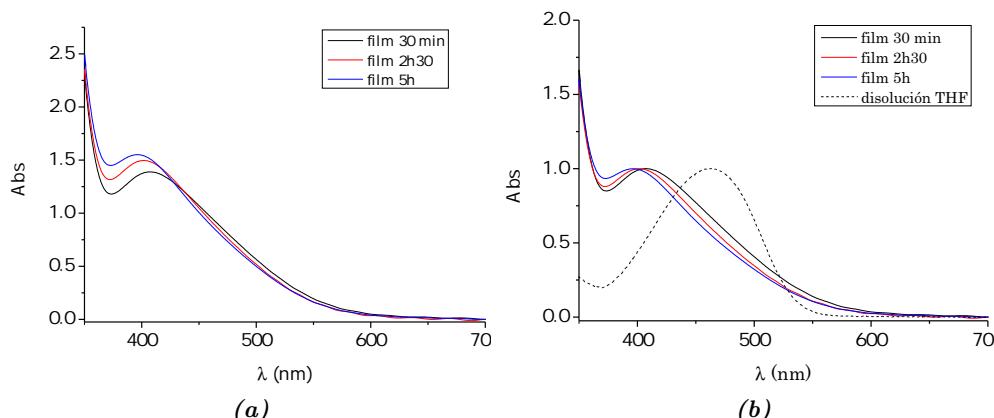


Figura 5.30: Espectro UV-Vis (a) de los films preparados con **AT-SIL** tras 30 min, 2 h 30 min y 5 h de inmersión. (b) En film de TiO_2 y disolución de THF (--) normalizados.

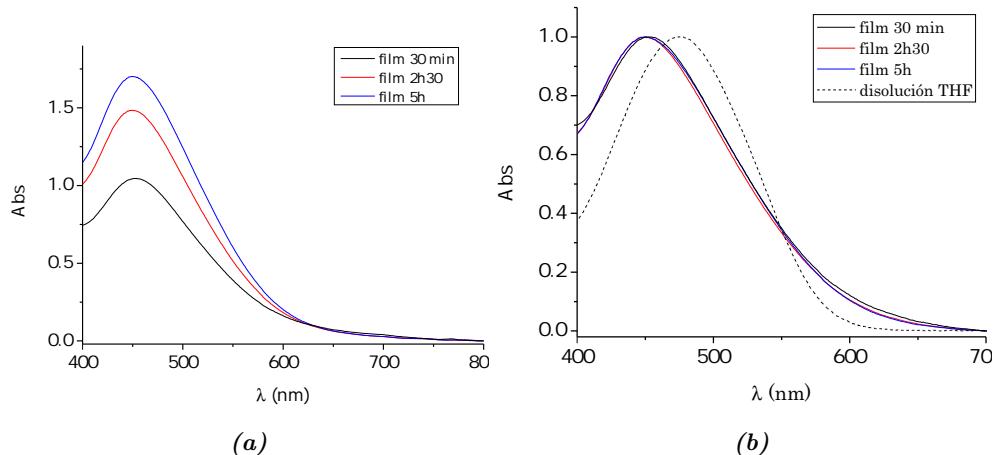


Figura 5.31: Espectro UV-Vis (a) de los films preparados con **ATT-SIL** tras 30 min, 2 h 30 min y 5 h de inmersión. (b) En film de TiO_2 y disolución de THF (---), normalizados.

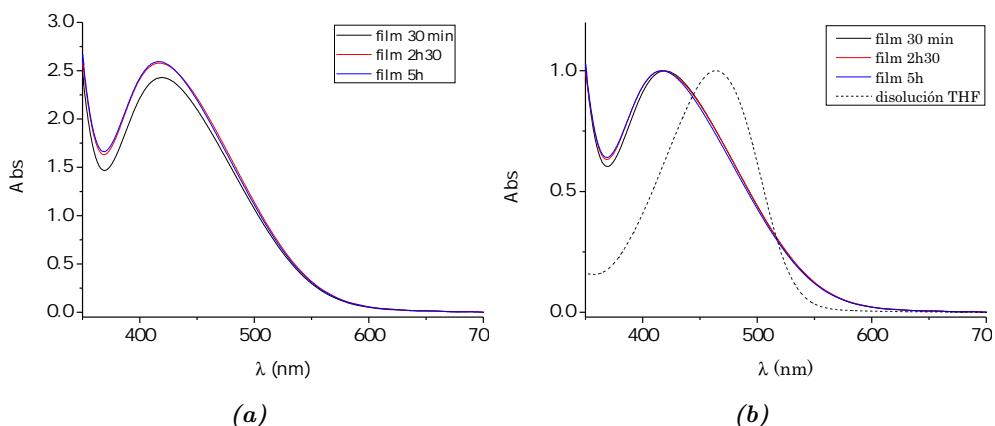


Figura 5.32: Espectro UV-Vis (a) de los films preparados con **Chx-2-AT** tras 30 min, 2 h 30 min y 5 h de inmersión. (b) En film de TiO_2 y disolución de THF (---), normalizados.

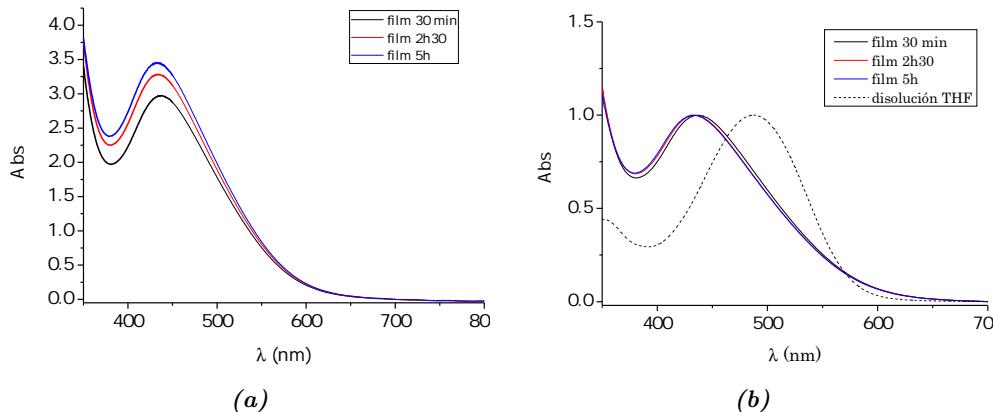


Figura 5.33: Espectro UV-Vis (a) de los *films* preparados con **Chx-2-ATT** tras 30 min, 2 h 30 min y 5 h de inmersión. (b) En *film* de TiO_2 y disolución de THF (---), normalizados.

El desplazamiento hipsocrómico puede deberse a la deprotonación del colorante, a la formación de agregados H o a ambos fenómenos. Con el objetivo de discernir el origen de este desplazamiento, se representaron normalizados los espectros de los *films* con el colorante adsorbido a distintos tiempos (Figuras 5.30b, 5.31b, 5.32b y 5.33b), lo que lleva a confirmar que no existen fenómenos de agregación hasta las 5 h de inmersión, ya que no se observa ningún incremento de la anchura de la banda de absorción con el tiempo.

5.3.2.2.b. Propiedades electroquímicas

Se llevaron a cabo las medidas de voltametría de pulso diferencial en disoluciones de concentración $5 \cdot 10^{-4}$ M en THF de cada uno de los colorantes. Los voltamogramas registrados se muestran en los Anexos (Figuras A.136, A.138, A.189 y A.195).

En la Tabla 5.9 se recogen los valores del potencial de oxidación obtenidos, tanto para el estado fundamental (E_{ox}) como para el estado excitado (E_{ox}^*).

Colorante	E_{ox} vs NHE ^a (V)	λ_{corte} (nm)	E_{0-0} ^b (eV)	E_{ox}^* ^c (V)
AT-SIL	1.17	530	2.34	-1.17
ATT-SIL	1.06	582	2.13	-1.14
Chx-2-AT	1.20	534	2.32	-1.12
Chx-2-ATT	1.07	579	2.14	-1.07

^a Obtenido por DPV, E_{ox} vs. NHE = E_{ox} (DPV, Ag/AgCl) + 0.199 V, ^b La energía de la transición E_{0-0} es el resultado de la intersección entre la tangente al espectro de absorción a bajas energías y el eje de abcisas, $E_{0-0}=1239.84/\lambda_{\text{corte}}$, ^c Potencial de oxidación del estado excitado $E_{\text{ox}}^*=E_{\text{ox}}-E_{0-0}$.

Tabla 5.9: Propiedades electroquímicas experimentales de **AT-SIL**, **ATT-SIL**, **Chx-2-AT** y **Chx-2-ATT**.

Los colorantes **AT-SIL** y **Chx-2-AT** presentan un potencial de oxidación similar, al igual que sucede con **ATT-SIL** y **Chx-2-ATT**, ya que comparten dador y espaciador. Los colorantes con **TT** se oxidan más fácilmente, lo que implica mayor facilidad para llevar a cabo el proceso de transferencia de carga.

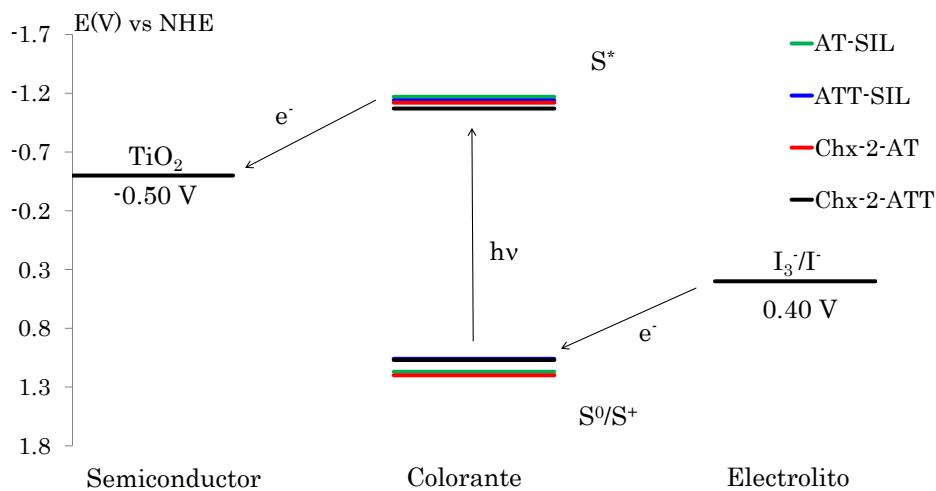


Figura 5.34: Diagrama de niveles de energía de **AT-SIL**, **ATT-SIL**, **Chx-2-AT** y **Chx-2-ATT**.

Todos los colorantes pueden llevar a cabo el proceso de inyección electrónica al TiO_2 , ya que sus E_{ox}^* son más negativos que el de la banda de conducción del

semiconductor (-0.5 V vs. NHE). A su vez, una vez oxidados, todos pueden ser regenerados por el par redox del electrolito, al ser su E_{ox} mayor que el asociado al I_3^-/I^- (+0.4 V vs. NHE). Son por tanto, *a priori* aptos para ser utilizados como sensibilizadores en DSSCs. El cumplimiento de estos requisitos termodinámicos se ha representado en el diagrama de niveles de la Figura 5.34.

5.3.2.2.c. Cálculos teóricos

Se han realizado estimaciones de las propiedades moleculares mediante cálculos DFT, tanto para el estado fundamental como para el estado excitado. Se han calculado parámetros como la longitud de onda de máxima absorción y la energía de la transición. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 5.10.

Colorante	$\lambda_{\text{máx}}^a$ (nm)	f^b	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{0-0} (eV)	E_{ox}^c (V)	$E_{\text{ox}}^* d$ (V)
AT-SIL	434	1.11	-6.60	-2.08	2.45	1.19	-1.26
ATT-SIL	483	1.53	-6.43	-2.26	2.13	1.01	-1.11
Chx-2-AT	469	1.10	-6.52	-2.13	2.39	1.08	-1.30
	460	1.22					
Chx-2-ATT	502	1.95	-6.32	-2.30	2.17	1.10	-1.08
	495	1.05					

^a Calculados usando M06-2X/6-311+g(2d,p). Modelo de solvatación CPCM en CH_2Cl_2 ,

^b f es la fuerza del oscilador, ^c Referenciado frente al electrodo normal de hidrógeno

NHE, ^d Potencial de oxidación del estado excitado $E_{\text{ox}}^*=E_{\text{ox}}-E_{0-0}$

Tabla 5.10: Propiedades ópticas y electroquímicas calculadas de **AT-SIL**, **ATT-SIL**, **Chx-2-AT** y **Chx-2-ATT**.

Como puede observarse, y si se compara con los valores mostrados en las Tablas 5.8 y 5.9, los parámetros calculados teóricamente concuerdan con los obtenidos experimentalmente, presentando diferencias en torno a los 0.2 eV. Para los colorantes individuales **AT-SIL** y **ATT-SIL** la absorción de menor energía se asocia a la transferencia intramolecular de un electrón del orbital HOMO

(localizado en el dador) al LUMO (localizado en el aceptor). La presencia de un segundo tiofeno en **ATT-SIL** reduce el *gap* e incrementa el solapamiento entre los mismos, provocando todo ello un mayor valor de *f*. Los orbitales moleculares implicados se encuentran representados en las Figuras 5.35 y 5.36.

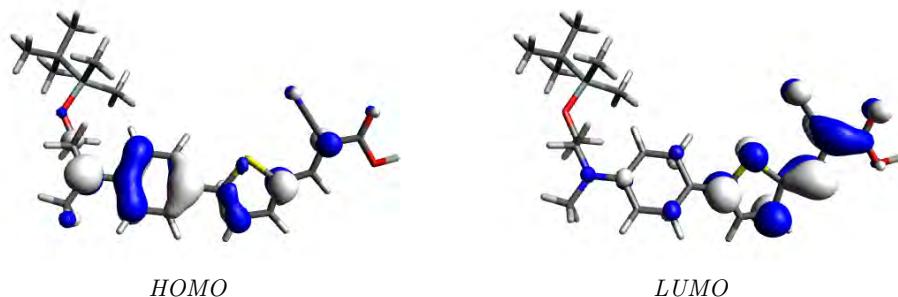


Figura 5.35: Orbitales moleculares HOMO y LUMO del colorante **ATT-SIL**.

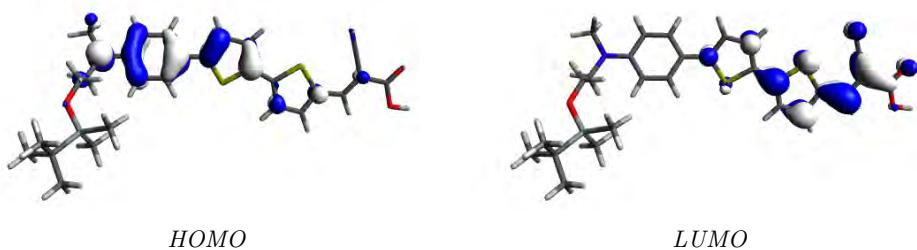


Figura 5.36: Orbitales moleculares HOMO y LUMO del colorante **ATT-SIL**.

Sin embargo, los cálculos realizados para **Chx-2-AT** y **Chx-2-ATT** revelan resultados algo más complejos. En estos dos colorantes dobles, los orbitales HOMO de ambos cromóforos se combinan en un orbital simétrico (HOMO-1) y uno antisimétrico (HOMO) cercanos en energía. Algo parecido sucede con el orbital LUMO para formar LUMO y LUMO+1. Los cálculos realizados indican que el espectro UV de los derivados de ciclohexano esta formado por una superposición de bandas. En el compuesto **Chx-2-AT** observamos una banda a 469 nm (*f* = 1.10) correspondiente a una transición HOMO-1 → LUMO y otra a 460 nm (*f* = 1.22) correspondiente a la transición HOMO → LUMO+1. Las dos bandas son muy cercanas e intensas de ahí que experimentalmente se aprecie

una sola banda ancha e intensa y no se vean diferenciadas (Figura 5.37).

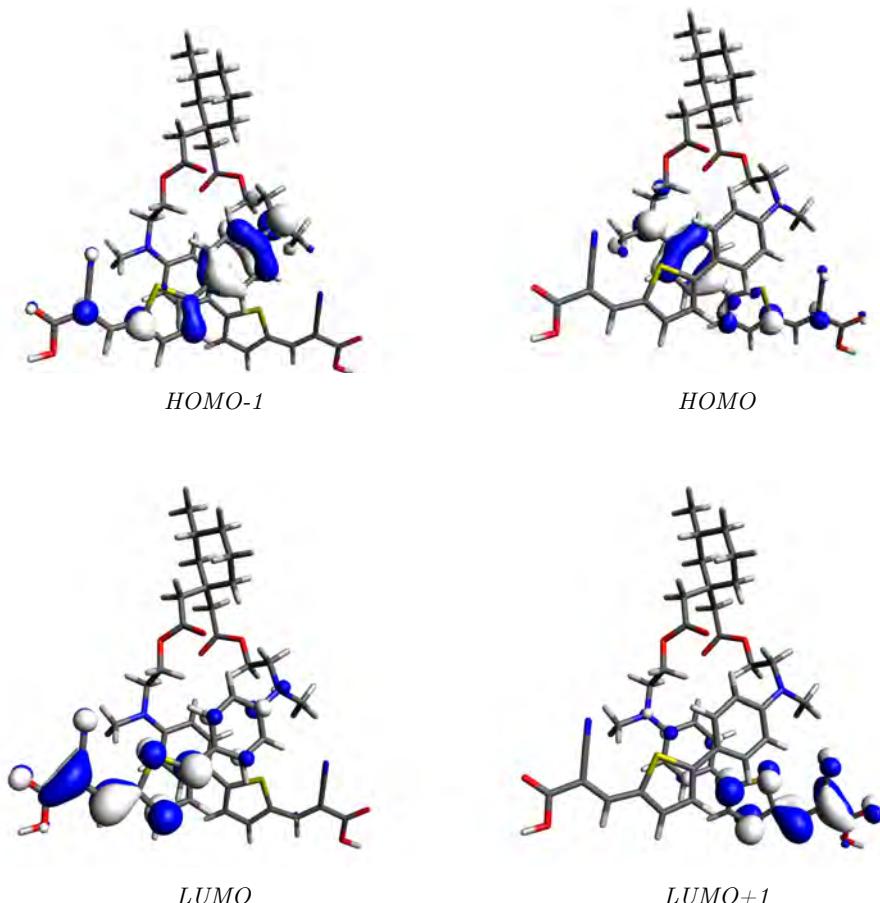


Figura 5.37: Orbitales moleculares *HOMO-1*, *HOMO*, *LUMO* y *LUMO+1* del colorante **Chx-2-ATT**.

Algo parecido ocurre con **Chx-2-ATT**. Los cálculos realizados sobre este colorante revelan una banda a 502 nm ($f = 1.95$), que implica transiciones $\text{HOMO-1} \rightarrow \text{LUMO}$ y $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO+1}$; y otra banda a 495 nm ($f = 1.05$) con transiciones $\text{HOMO-1} \rightarrow \text{LUMO+1}$ y $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ implicadas (Figura 5.38). De nuevo estas bandas están próximas y tienen una intensidad importante, apreciándose como una única banda en el espectro recogido experimentalmente.

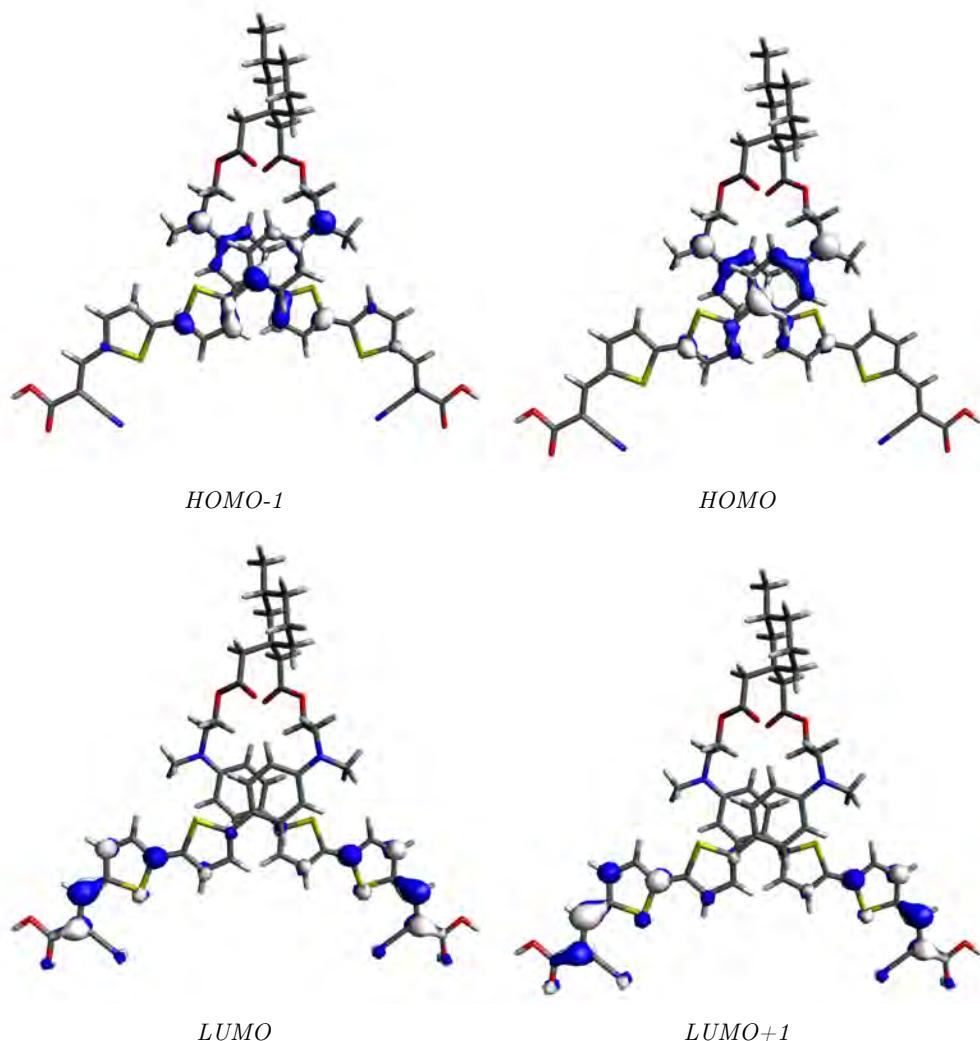


Figura 5.38: Orbitales moleculares HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 del colorante **Chx-2-ATT**.

Este resultado obtenido para los colorantes difuncionalizados **Chx-2-AT** y **Chx-2-ATT** puede asociarse a las bandas especialmente intensas y con grandes coeficientes de extinción (ϵ) que se habían observado en la Figura 5.29. Las altas fuerzas de oscilador calculadas predicen por tanto una gran capacidad de absorción de luz por parte de estos derivados.

También se realizaron cálculos de densidad de *spin* del cation radical generado en la oxidación del colorante. Una vez que el electrón es extraído de la parte dadora de la molécula, el “hueco” se localiza lejos de la unión con el semiconductor (Figura 5.39), haciendo improbable el fenómeno de la *Back Electron Transfer* lo que resulta interesante para la aplicación en el campo fotovoltaico.

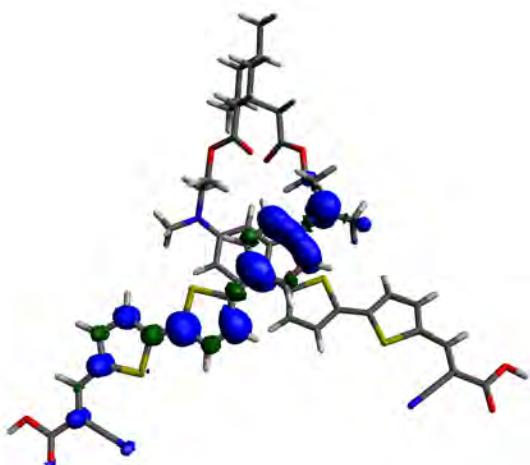


Figura 5.39: Mapa de densidad de spin del colorante **Chx-2-ATT**.

5.3.2.3. Celdas solares tipo Grätzel

Los dispositivos fotovoltaicos se prepararon con las condiciones habituales de electrolito. En este caso, se emplearon electrodos de 6 μm de grosor y 5 h de tiempo de inmersión del electrodo en disoluciones 0.1 mM de cada uno de los colorantes en THF. Tanto las curvas obtenidas (J/V e IPCE) como los parámetros fotovoltaicos en estas condiciones se muestran en la Figura 5.40 y la Tabla 5.11. Se construyeron tres réplicas de cada celda y los valores promedio obtenidos se muestran en los Anexos (Tablas A.18, A.19, A.26 y A.27).

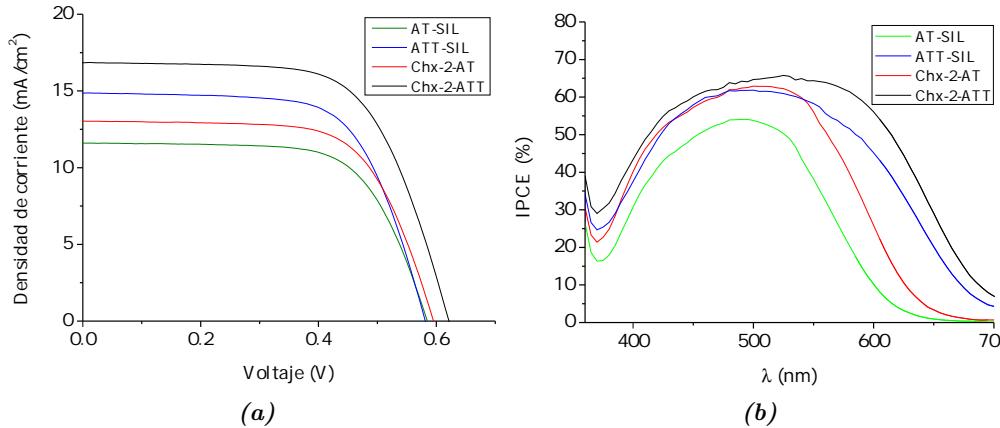


Figura 5.40: (a) Curva J/V (b) Curva IPCE de las DSSCs de **AT-SIL**, **ATT-SIL**, **Chx-2-AT** y **Chx-2-ATT**. Fotoánodo de 6 μm .

Colorante	Cantidad de colorante (mol cm^{-2})	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
AT-SIL	$4.33 \cdot 10^{-7}$	11.61	0.584	67.1	4.50
ATT-SIL	$1.37 \cdot 10^{-7}$	14.86	0.581	66.1	5.70
Chx-2-AT	$1.06 \cdot 10^{-7}$	13.04	0.595	66.5	5.20
Chx-2-ATT	$5.34 \cdot 10^{-8}$	16.86	0.621	64.9	6.80

Tabla 5.11: Cantidad de colorante adsorbido y parámetros fotovoltaicos de **AT-SIL**, **ATT-SIL**, **Chx-2-AT** y **Chx-2-ATT**, 24 h tras montaje. Fotoánodo de 6 μm .

Las curvas J/V muestran que los colorantes basados en **TT** (**ATT-SIL** y **Chx-2-ATT**) presentan mayor valor de J_{sc} que las que contienen **T**, un dato esperable teniendo en cuenta los resultados previos en cuanto a ϵ y absorción de luz. En cuanto al V_{oc} se observan valores mayores para los colorantes dobles **Chx-2-AT** y **Chx-2-ATT**, pudiendo deberse al mayor tamaño de estos colorantes, que forman una capa más uniforme que protege al TiO_2 de la aproximación de los iones I_3^- del electrolito, evitando la recombinación con el mismo^{10,12}.

En la curva IPCE se observa que los colorantes con bitofeno abarcan un rango más amplio de longitudes de onda, como ya se había visto en las medidas de UV-Vis. En cuanto a los colorantes difuncionalizados, vemos que la introducción

del ácido 3-metil-1-ciclohexano diacético como *linker* mejora significativamente la conversión de fotones en electrones. En concreto, el colorante **Chx-2-ATT** muestra una curva IPCE ancha e intensa (hasta los 700 nm, $\text{IPCE}_{\text{máx}} = 65\%$) en concordancia con el alto valor de J_{sc} obtenido de 16.86 mA/cm^2 .

Otro factor a estudiar es la cantidad de colorante adsorbida en el electrodo. El colorante que presenta una mayor cantidad adsorbida sobre el TiO_2 es el colorante individual **AT-SIL** ($4.33 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$), que es además la molécula de menor tamaño. Por el contrario, los colorantes dobles **Chx-2-AT** y **Chx-2-ATT** se adsorben en menor cantidad $1.06 \cdot 10^{-7}$ y $5.34 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ respectivamente. Pese a ello, han mostrado la mayor eficiencia de la serie, lo que convierte al nuevo *linker* estudiado en una plataforma prometedora a la hora de sintetizar colorantes con dos puntos de anclaje.

Finalmente, se evaluó la estabilidad de los dispositivos a lo largo del tiempo, y todos los parámetros fotovoltaicos se mantienen estables hasta las 1040 h tras el montaje, como puede observarse en la Figura 5.41.

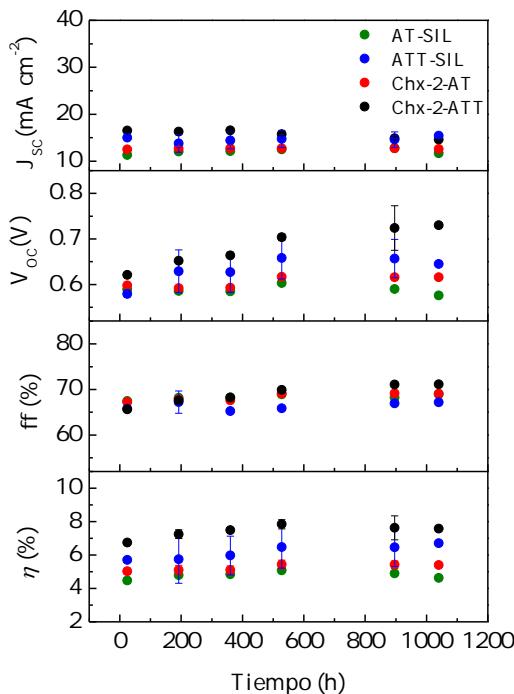


Figura 5.41: Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos para las DSSCs de **AT-SIL**, **ATT-SIL**, **Chx-2-AT** y **Chx-2-ATT** con coadsorbente.

Destacable es el incremento observado para el colorante **Chx-2-ATT**, cuyos valores de V_{oc} y η aumentan en torno a un 15 % y 16 %, respectivamente si se comparan con las medidas realizadas a las 24 h tras el montaje. Los mejores resultados de eficiencia se registraron a las 528 h (Tabla 5.12) alcanzando un buen valor de eficiencia de $\eta=7.9\%$.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
AT-SIL	11.55	0.599	68.6	4.70
ATT-SIL	15.99	0.626	65.6	6.60
Chx-2-AT	13.15	0.612	68.3	5.50
Chx-2-ATT	15.79	0.716	69.7	7.90

Tabla 5.12: Parámetros fotovoltaicos de **AT-SIL**, **ATT-SIL**, **Chx-2-AT** y **Chx-2-ATT**, 528h tras montaje. Fotoánodo de 6 µm.

Por último, con el objetivo de estudiar los fenómenos de transferencia de carga y la probabilidad de los procesos de recombinación, se llevaron a cabo las medidas de espectroscopía de impedancia en condiciones de oscuridad a un potencial aplicado correspondiente al V_{oc} de los dispositivos. Se exploró en un rango de frecuencias entre los 0.1-100 kHz.

La Figura 5.42 muestra la curva tipo Nyquist, de cuyo segundo arco obtenemos el parámetro R_{rec} . Como se ha visto en estudios anteriores, este parámetro está relacionado con la resistencia a la recombinación de carga en la interfase TiO₂/colorante/electrolito. Una mayor resistencia a estos fenómenos de recombinación resulta en un valor mayor de V_{oc} . Así, en la Figura 5.42 podemos ver las curvas obtenidas para los cuatro colorantes en condiciones de oscuridad a las 528 h, tiempo al cual alcanzaron su máxima eficiencia. En todas el valor de R_{rec} se encuentra en torno a 16 Ω, con lo que se esperan valores de V_{oc} bastante similares, el valor más alto se obtuvo con el colorante **Chx-2-ATT**.

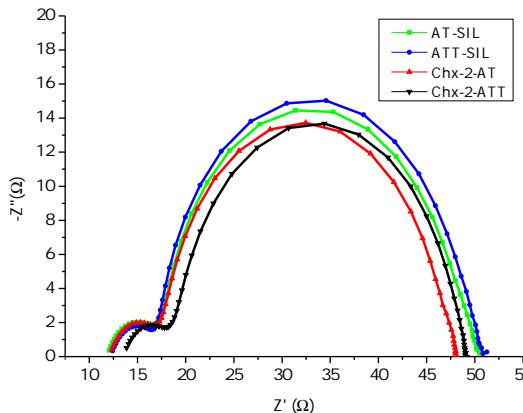


Figura 5.42: Curva Nyquist para las DSSCs de **AT-SIL**, **ATT-SIL**, **Chx-2-AT** y **Chx-2-ATT**.

La alta capacidad de inyección electrónica observada en celdas preparadas con este colorante se refleja en el alto valor de J_{sc} (15.79 mA/cm², Tabla 5.12). Además, el buen valor de V_{oc} lleva a estos dispositivos a alcanzar un valor de eficiencia de $\eta = 7.9\%$ a las 528 h, el valor más alto descrito hasta la fecha para un colorante doble tipo $L(D - \pi - A)_2$ basado en la *N,N'*-dialquilanilina.

5.4. Conclusiones

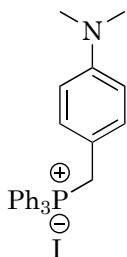
Se han preparado cuatro nuevos colorantes dobles basados en tres plataformas que han actuado como *linker* entre dos cromóforos D- π -A. La unión de los distintos cromóforos D- π -A por el grupo dador mediante unión σ ha permitido obtener colorantes $L(D - \pi - A)_2$ con dos unidades cromofóricas completamente independientes, doblando ampliamente ($\times 2.6$) la capacidad de absorción de luz con respecto a los colorantes individuales. En concreto, **Cx-2-AT-L** y **Chx-2-ATT** se muestran como potenciales candidatos para funcionar en dispositivos en condiciones de baja luminosidad o luz artificial. Estas dos plataformas permiten mantener a los cromóforos a una distancia adecuada que impide las interacciones intramoleculares entre ellos. El derivado **Cx-2-AT-L** ha mostrado que la unión por el grupo dador permite obtener unos parámetros fotovoltaicos mejorados, ya que permite la unión de cerca del doble de cantidad de colorante si se compara

con el colorante **Cx-2-TPA**, que presenta la unión por el espaciador π . De todos los colorantes dobles obtenidos, el derivado **Chx-2-ATT** presenta la mayor capacidad de absorción de luz, lo que ha llevado a obtener un valor de eficiencia de un $\eta = 6.8\%$.

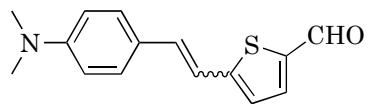
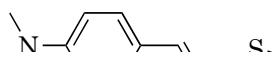
En el caso de las plataformas aromáticas estudiadas, el *p*-*terc*-butilcalix[4]areno ha permitido obtener un colorante, **Cx-2-AT-L**, que duplica el coeficiente de extinción molar del colorante individual. Presenta, además, la mayor capacidad de absorción de luz de esta serie, lo que ha llevado a obtener buenas propiedades fotovoltaicas. La formación de una capa compacta en el semiconductor impide el contacto TiO₂-electrolito, lo que suprime de forma eficaz los fenómenos de recombinación. En consecuencia, este colorante presenta un valor de $V_{oc} = 0.640$ V, lo que supone 80 mV superior al cromóforo **AT-L** y al colorante difuncionalizado **Ft-2-AT-L**. En el colorante difuncionalizado derivado del ácido isoftálico, la adición del CDCA como coadsorbente juega un papel fundamental en la mejora de las propiedades fotovoltaicas, ya que suprime de forma efectiva los fenómenos de agregación. Los valores de J_{sc} aumentan en las celdas de los tres colorantes estudiados, a pesar de que con **AT-L** y **Cx-2-AT-L** se reduce la cantidad de colorante adsorbida. Sin embargo, para el colorante **Ft-2-AT-L**, el coadsorbente no influye prácticamente en la cantidad de colorante adsorbida sobre el TiO₂ pero al reducirse las interacciones intramoleculares que tenían lugar entre los cromóforos de este derivado, se produce un incremento notable de la eficiencia final del dispositivo. Las DSSCs construidas con estos colorantes muestran una buena estabilidad a lo largo del tiempo, en particular el colorante basado en la plataforma calixareno **Cx-2-AT-L**, cuyas propiedades permanecen estables hasta 1000 h tras el montaje.

La plataforma 3-metil-1,1-ciclohexano ha servido como *linker* para la unión mediante enlace σ de dos cromóforos, originando dos nuevos colorantes con dos puntos de anclaje. En el caso de este *linker* ambos colorantes **Chx-2-AT** y **Chx-2-ATT** poseen un coeficiente de extinción que incrementa en más del doble el coeficiente de los colorantes análogos con un solo anclaje, debido a las dos transiciones electrónicas cercanas en energía que tienen lugar y que se han podido predecir por TD-DFT.

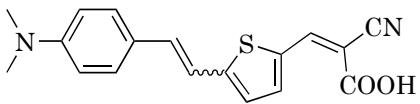
El bitiofeno a modo de espaciador π permite extender la conjugación del sistema mejorando la transferencia de carga entre dador y aceptor. Por este motivo, el colorante **Chx-2-ATT** presenta mayor absorción que **Chx-2-AT**. Los dispositivos fotovoltaicos construidos con estos colorantes difuncionalizados pre-



Sobre una disolución de 1.50 g (12.40 mmol) de *N,N*-dimetilanilina, 3.25 g (12.40 mmol) de trifenilfosfina y 368 mg (4.09 mmol) de paraformaldehído disueltos en tolueno anhídrico se añaden 1.86 g (12.40 mmol) de NaI, 1.45 mL (80.6 mmol) de H₂O y 4 mL (72.30 mmol) de ácido acético. La mezcla se calienta a reflujo durante 20 h. Pasado ese tiempo, se añade H₂O y se extrae con CH₂Cl₂ (3x40 mL). La fase orgánica resultante se lava con Na₂CO₃ y con H₂O, se seca con sulfato de magnesio anhídrico y se evapora el disolvente a presión reducida.

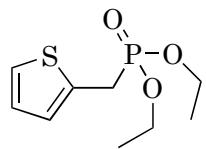
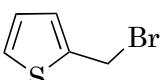


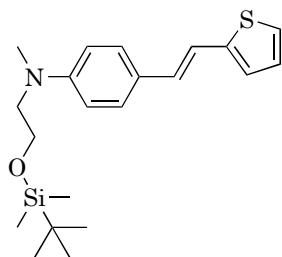
Sobre una disolución de 160 mg (0.70 mmol) del compuesto **25** disuelto en 10 mL de THF anhidro a -78 °C y bajo atmósfera de argón se añaden 0.8 mL (1.26 mmol) de *n*-BuLi gota a gota lentamente. Tras 1 h se añaden 0.16 mL (2.12 mmol) de dimetilformamida. Se remonta la temperatura y se deja reaccionar a



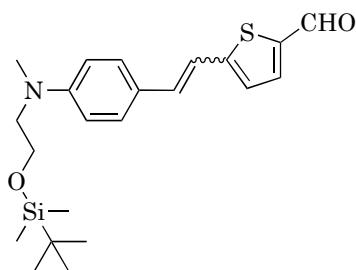
Sobre una disolución de 72 mg (0.22 mmol) de ácido cianoacético y 275 μ L (2.69 mmol) de piperidina disuelto en 15 mL de CH_3Cl anhidro se añaden 85.10 mg (0.33 mmol) del compuesto **26**. La mezcla se calienta a reflujo durante 48 h protegida de la luz. Pasado ese tiempo se enfrió a temperatura ambiente. El crudo de reacción se acidifica con HCl 0.10 M (20 mL) y se extrae con CH_2Cl_2 . La fase orgánica se lava con H_2O (x3), se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica lavando con una mezcla de pentano frío y unas gotas de CH_2Cl_2 . Se obtiene un sólido rojo oscuro (82 mg, 76 %).

Peso molecular (g mol^{-1}): 324.40 **Punto de fusión** ($^{\circ}\text{C}$, a 760 mmHg): 219 **FTIR** ($\text{KBr}, \nu/\text{cm}^{-1}$): 1560 (-C=O), 2213 (-C≡N), 3429 (-O-H) **$^1\text{H-RMN}$** (DMSO-d_6 , 400 MHz, 293 K) δ (ppm): Mezcla E/Z 60/30 Isómero *E*: 2.96 (s, 6H), 6.71 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.11 (d, $J = 16$ Hz, 1H), 7.26 (d, $J = 16$ Hz, 1H),



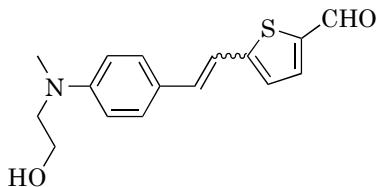


En unos 3 mL de dimetoxietano (DME) anhidro se dispersan 162 mg (4.06 mmol) de NaH (al 60 %). En ausencia de luz, atmósfera de argón y a 0 °C se adicionan los reactivos. Se añaden 475 mg (2.03 mmol) de fosfonato **29** disuelto en 3 mL de DME. Al cabo de 5 minutos se añaden 458 mg (1.56 mmol) del aldehído de alquilanilina disueltos en 3 mL de DME. Se añaden unos 3 mL más de DME. Se deja remontar a temperatura ambiente desde la adición del último reactivo, y se deja reaccionar durante 24 horas a 40 °C. Pasado ese tiempo, a la mezcla de reacción se añaden unos 20 g de hielo y se agita durante 5 min. Se extrae con CH_2Cl_2 (3x60 mL). La fase orgánica se lava con NH_4Cl (1x100 mL) y con NaCl (3x100 mL). Finalmente, se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silica gel empleando como eluyentes hexano/ CH_2Cl_2 en proporción 1.2/1. Se obtiene un sólido amarillo (271 mg, 46 %).



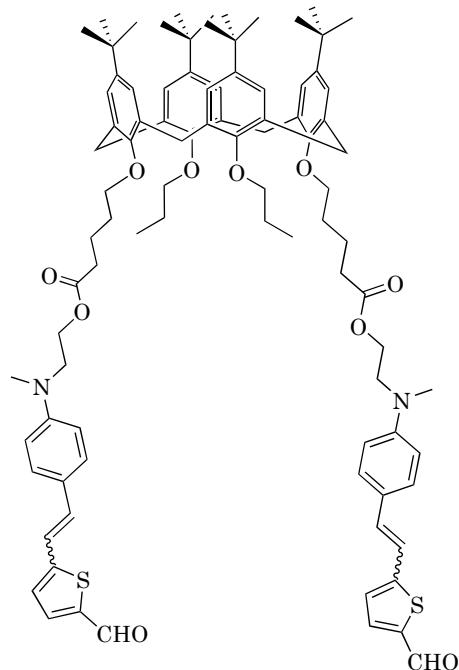
Sobre una disolución de 225 mg (0.60 mmol) del compuesto **30** en 10 mL de THF anhidro a -78 °C y bajo atmósfera de argón se añaden muy lentamente 0.68 mL de *n*-BuLi (1.08 mmol). Tras una hora, se añaden 0.14 mL (1.82 mmol) de DMF. Se deja la reacción a -78 °C y en ausencia de luz durante 2 h. Pasado ese tiempo, se remonta la temperatura a 0 °C y se para la reacción con agua. Se deja alcanzar la temperatura ambiente. Se añade NH₄Cl, y se extrae con CH₂Cl₂ (3x70 mL). Se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de silice gel empleando como eluyentes hexano/CH₂Cl₂ 6/3 para recuperar el producto de partida, y posteriormente hexano/CH₂Cl₂ 4/7 para obtener el producto deseado. Se obtiene un sólido rojo-anaranjado. (184 mg, 77%).

Peso molecular (g mol⁻¹): 401.64 **¹H-RMN** (CD₂Cl₂, 400 MHz, 293 K) δ (ppm): Mezcla E/Z 60/30 Isómero *E*: 0.02 (s, 6H), 0.88 (s, 9H), 3.03 (s, 3H), 3.51 (t, *J*= 5.6 Hz, 2H), 3.79 (t, *J*= 5.6 Hz, 2H), 6.70 (d, *J*= 8.8 Hz, 2H), 7.02 (d, *J*= 16 Hz, 1H), 7.08 (d, *J*= 4 Hz, 1H), 7.11 (d, *J*= 16 Hz, 1H), 7.38 (d, *J*= 8.8 Hz, 2H), 7.64 (d, *J*= 4 Hz, 1H), 9.80 (s, 1H) Isómero *Z*: 0.02 (s, 6H), 0.88 (s, 9H), 3.02 (s, 3H), 3.51 (t, *J*= 5.6 Hz, 2H), 3.79 (t, *J*= 5.6 Hz, 2H), 6.50 (d, *J*= 12 Hz, 1H), 6.66 (d, *J*= 8.8 Hz, 2H), 6.68 (d, *J*= 12 Hz, 1H), 7.08 (d, *J*= 4.4 Hz, 1H), 7.24 (d, *J*= 8.8 Hz, 2H), 7.58 (d, *J*= 4.4 Hz, 1H), 9.78 (s, 1H).



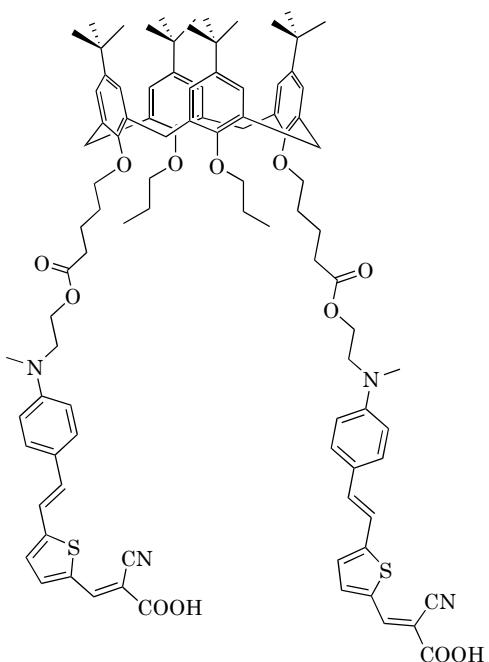
Sobre una disolución de 180 mg (0.45 mmol) del compuesto **31** en 20 mL de THF a 0 °C y bajo atmósfera de argón se adicionan lentamente 0.9 mL (0.9 mmol) de TBAF (1 M en THF) y se deja reaccionar con agitación durante 1 hora y media. Transcurrido este tiempo se detiene la reacción mediante la adición de 40 mL de H₂O y 100 mL de disolución saturada de NH₄Cl. Se extrae la fase acuosa con acetato de etilo (3x60 mL). La fase orgánica resultante se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto se purifica mediante cromatografía en columna de silice gel empleando como eluyente hexano/AcOEt en proporción 1/1. Se obtiene un sólido rojo. (127 mg, 97 %).

Peso molecular (g mol⁻¹): 287 **Punto de fusión** (°C, a 760 mmHg): 151 **FTIR** (KBr, ν/cm^{-1}): 1640 (C=O), 2918 (C_{al}—H), 3505 (O—H) **¹H-RMN** (CD₂Cl₂, 400 MHz, 293 K) δ (ppm): Mezcla E/Z 80/20 Isómero *E*: 3.03 (s, 3H), 3.50-3.54 (m, 2H), 3.86 (t, J = 5.6 Hz, 2H), 6.76 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.03 (d, J = 16 Hz, 1H), 7.08-7.13 (m, 2H), 7.39 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.65 (d, J = 4 Hz, 1H), 9.79 (s, 1H) Isómero *Z*: 3.01 (s, 3H), 3.50-3.54 (m, 2H), 3.86 (t, J = 5.6 Hz, 2H), 6.53 (d, J = 12 Hz, 1H), 6.70 (d, J = 12 Hz, 1H), 6.76 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.08-7.13 (m, 1H), 7.25 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.58 (d, J = 4 Hz, 1H), 9.77 (s, 1H) **¹³C-RMN** (CD₂Cl₂, 100 MHz, 293 K) δ (ppm): 39.1, 39.2, 55.3, 55.4, 60.7, 112.7, 112.9, 116.7, 124.6, 125.8, 128.9, 130.5, 133.9, 134.8, 138.2, 140.9, 150.9, 154.4, 182.8 **HRMS** (ESI⁺) m/z: calculada para [C₁₆H₁₈NO₂S]⁺: 288.1053, encontrada 288.1050 [M+H]⁺.



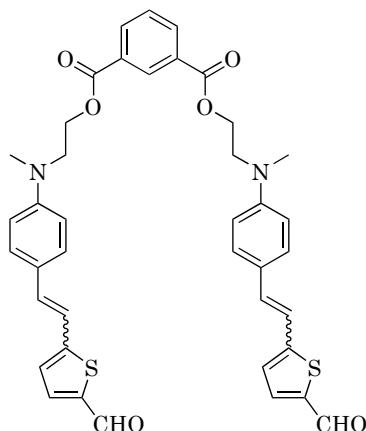
Se añaden 90 mg (0.31 mmol) del alcohol precursor **32** sobre una disolución a 0 °C y en atmósfera de argón de 146 mg (0.16 mmol) del derivado diácido carboxílico del *p*-*terc*-butilcalix[4]areno (Cx) en CH₂Cl₂ anhidro. A continuación se añaden 71 mg (0.37 mmol) de EDC y 6 mg (0.05 mmol) de dimetilaminopiridina (DMAP). A los dos días se añaden 71 mg (0.37 mmol) de EDC y 6 mg (0.05 mmol) de DMAP. Al tercer y cuarto día se añaden 71 y 6 mg de DMAP. Tras cinco días se para la reacción. La fase orgánica se lava con agua, se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto se purifica mediante cromatografía en columna de silice gel empleando como eluyentes hexano/AcOEt en proporción 8/2 para eliminar subproductos y hexano/AcOEt 6/4 para obtener el producto deseado. Se obtiene un aceite de color naranja. (76 mg, 32%).

Peso molecular (g mol⁻¹): 1472.03 **FTIR** (KBr, ν/cm^{-1}): 1662 ($-\text{C=O}$), 1733 ($-\text{C=O}$) 2868, 2960 ($-\text{C}_{\text{al}}-\text{H}$) **¹H-RMN** (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 293 K) δ (ppm): Mezcla E/Z 90/10 Isómero *E*: 0.97 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H), 1.06 (s, 18H), 1.09 (s, 18H), 1.73 (q, $J = 5.8$ Hz, 4H), 1.94-2.07 (m, 8H), 2.37 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H), 3.01 (s, 6H), 3.11 (d, $J = 12.6$ Hz, 4H), 3.63 (t, $J = 6$ Hz, 4H), 3.76-3.85 (m, 8H), 4.26 (t, $J = 6$ Hz, 4H), 4.36 (d, $J = 12.6$ Hz, 4H), 6.71 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 6.77 (s, 4H), 6.81 (s, 4H), 7.00 (d, $J = 15.9$ Hz, 2H), 7.07 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 7.10 (d, $J = 15.9$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.64 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 9.80 (s, 2H) Isómero *Z*: 0.97 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H), 1.06 (s, 18H), 1.09 (s, 18H), 1.73 (q, $J = 5.8$ Hz, 4H), 1.94-2.07 (m, 8H), 2.37 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H), 3.01 (s, 6H), 3.11 (d, $J = 12.6$ Hz, 4H), 3.63 (t, $J = 6$ Hz, 4H), 3.76-3.85 (m, 8H), 4.26 (t, $J = 6$ Hz, 4H), 4.36 (d, $J = 12.6$ Hz, 4H), 6.50 (d, $J = 12$ Hz, 2H), 6.66 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 6.77 (s, 4H), 6.78 (d, $J = 12$ Hz, 2H), 6.81 (s, 4H), 7.07 (d, $J = 4.2$ Hz,



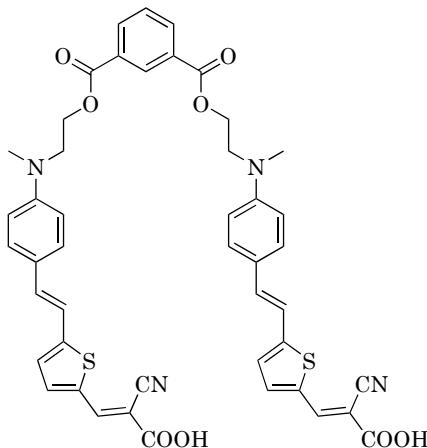
A una disolución de 12 mg (0.14 mmol) de ácido cianoacético y 62 μ L (0.61 mmol) de piperidina se añaden 67 mg (0.046 mmol) del dialdehído **33** en 10 mL de CH_3Cl anhidro y se deja reaccionar a reflujo durante 24 horas. Al día siguiente se añaden 7 mg (0.09 mmol) de ácido cianoacético y 9 μ L (0.09 mmol) de piperidina. Tras 24 h se detiene la reacción. Se añaden unos 7 μ L de HCl 0.1 M y se agita vigorosamente durante media hora a temperatura ambiente. Posteriormente se extrae con CH_2Cl_2 (2x50 mL) y la fase orgánica resultante se lava con H_2O (3x50 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El sólido obtenido se purifica mediante lavados con MeOH frío. Se obtiene un sólido morado oscuro. (32 mg, 41%).

Peso molecular (g mol⁻¹): 1606.12 **Punto de fusión (°C, a 760 mmHg):** 155 **FTIR (KBr, ν/cm^{-1}):** 1603 ($-\text{C}=\text{C}$), 2212 ($-\text{C}\equiv\text{N}$), 3402 ($-\text{OH}$) **¹H-RMN (THF-d₈, 400 MHz, 293 K) δ (ppm):** 0.99 (t, $J= 7.2$ Hz, 6H), 1.08 (s, 18H), 1.10 (s, 18H), 1.75-1.79 (m, 4H), 1.97-2.05 (m, 8H), 2.37 (t, $J= 7.2$ Hz,



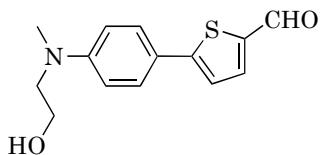
Se añaden 80 mg (0.31 mmol) del alcohol precursor **32** sobre una disolución a 0 °C y en atmósfera de argón de 23 mg (0.14 mmol) de ácido isoftálico en CH₂Cl₂ anhidro y bajo atmósfera inerte se añaden . A continuación se añaden 64 mg (0.33 mmol) de EDC y 5 mg (0.04 mmol) de DMAP. A los dos días se añaden 32 mg (0.17 mmol) de EDC y 3 mg (0.02 mmol) de DMAP. Al tercer día se para la reacción. Se añade CH₂Cl₂, y la fase orgánica se lava con agua, se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto se purifica mediante cromatografía en columna de silice gel empleando como eluyentes CH₂Cl₂ para eliminar subproductos y CH₂Cl₂/AcOEt 95/5 para obtener el producto deseado. Se obtiene un aceite de color rojo anaranjado. (73 mg, 75 %).

Peso molecular (g mol⁻¹): 704.85 **FTIR** (KBr, ν/cm^{-1}): 1653 (C=O), 1733 (C=O) 2868, 2960 (C_{al}-H) **¹H-RMN** (CD₂Cl₂, 300 MHz, 293 K) δ (ppm): Mezcla E/Z 68/32 Isómero *E*: 3.08 (s, 6H), 3.76-3.82 (m, 4H), 4.53 (t, *J*= 5.7 Hz, 4H), 6.78 (d, *J*= 9 Hz, 4H), 7.01 (d, *J*= 16.2 Hz, 2H), 7.08 (d, *J*= 4 Hz, 2H), 7.10 (d, *J*= 16.2 Hz, 2H), 7.39 (d, *J*= 9 Hz, 4H), 7.46-7.54 (m, 1H), 7.65 (d, *J*= 4 Hz, 2H), 8.12 (dd, *J*₁= 7.8 Hz, *J*₂= 1.8 Hz, 2H), 8.55-8.59 (m, 1H), 9.81 (s, 2H) Isómero *Z*: 3.08 (s, 6H), 3.76-3.82 (m, 4H), 4.53 (t, *J*= 5.7 Hz, 4H), 6.52 (d, *J*= 12 Hz, 2H), 6.68 (d, *J*= 12 Hz, 2H), 6.78 (d, *J*= 9 Hz, 4H), 7.08 (d, *J*= 4 Hz, 2H), 7.26 (d, *J*= 9 Hz, 4H), 7.46-7.54 (m, 1H), 7.56 (d, *J*= 4 Hz, 2H), 8.13 (dd, *J*₁= 7.8 Hz, *J*₂= 1.8 Hz, 2H), 8.55-8.59 (m, 1H), 9.77 (s, 2H) **¹³C-RMN** (CD₂Cl₂, 75 MHz, 293 K) δ (ppm): 39.1, 51.4, 63.0, 112.4, 112.8, 116.9, 120.1, 124.8, 125.8, 129.0, 129.1, 129.3, 130.6, 131.1, 131.2, 133.8, 134.3, 134.8, 136.9, 138.2, 141.0, 150.2, 154.3, 166.1, 182.8, 183.2 **HRMS** (ESI⁺) m/z: calculada para [C₄₀H₃₆N₂O₆S₂Na]⁺: 727.1907, encontrada 727.1936 [M+Na]⁺.



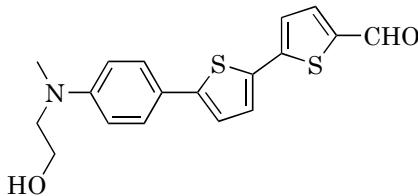
A una disolución de 22 mg (0.26 mmol) de ácido cianoacético y 119 μ L (1.16 mmol) de piperidina en 10 mL de CH_3Cl anhidro se añaden 62 mg (0.09 mmol) del aldehído **35** y se deja reaccionar a reflujo durante 24 h. Al día siguiente se añaden 10 mg (0.12 mmol) de ácido cianoacético y 12 μ L (0.12 mmol) de piperidina. A los dos días se detiene la reacción. Se añaden unos 25 mL de HCl 0.10 M y se agita vigorosamente durante media hora a temperatura ambiente. Posteriormente se extrae con CH_2Cl_2 (2x50 mL) y la fase orgánica resultante se lava con H_2O (3x50 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra, se evapora el disolvente a presión reducida y el sólido obtenido se lava con $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ frío. Se obtiene un sólido granate oscuro. (22 mg, 30 %).

Peso molecular (g mol^{-1}): 838.95 **Punto de fusión** ($^{\circ}\text{C}$, a 760 mmHg): >350 **FTIR** (KBr, ν/cm^{-1}): 1598 (C=C), 1725 (C=O), 2212 (C≡N), 3383 (O–H). **$^1\text{H-RMN}$** (THF–d₈, 300 MHz, 293 K) δ (ppm): 3.08 (s, 6H), 3.82 (t, J = 5.6 Hz, 4H), 4.52 (t, J = 5.6 Hz, 4H), 6.82 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.13-7.15 (m, 6H), 7.44 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.50 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.70 (d, J = 4 Hz, 2H), 8.11 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.27 (s, 1H), 8.58 (s, 2H), 10.83 (s, 2H). **$^{13}\text{C-RMN}$** insoluble **HRMS** (ESI⁺) m/z: calculada para [C₄₆H₃₉N₄O₈S₂]⁺: 839.2204, encontrada 839.2182 [M+H]⁺.



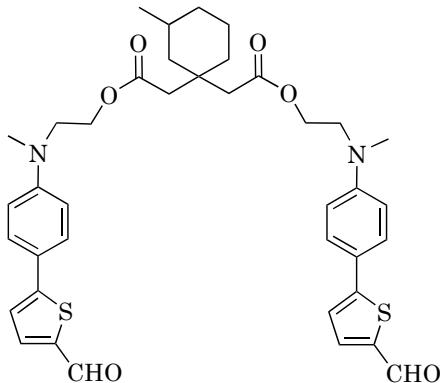
Sobre una disolución de 187 mg (0.50 mmol) del compuesto **11** en 20 mL de THF a 0 °C y bajo atmósfera de argón se adiciona lentamente 1 mL (1 mmol) de TBAF (1 M en THF) y se deja reaccionar con agitación durante 1 hora y media. Transcurrido este tiempo se detiene la reacción mediante la adición de 55 mL de H₂O y 100 mL de disolución saturada de NH₄Cl. Se extrae la fase acuosa con acetato de etilo (3x60 mL). La fase orgánica resultante se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto se purifica mediante cromatografía en columna de silice gel empleando como eluyente hexano/AcOEt en proporción 1/1. Se obtiene un sólido rojo. (116 mg, 89 %).

Peso molecular (g mol⁻¹): 261.34 **Punto de fusión** (°C, a 760 mmHg): 135 **¹H-RMN** (CD₂Cl₂, 400 MHz, 293 K) δ (ppm): 1.63 (t, 1H), 3.04 (s, 3H), 3.54 (t, *J*= 5.7 Hz, 2H), 3.82 (t, *J*= 5.7 Hz, 2H), 6.79 (d, *J*= 9.0 Hz, 2H), 7.27 (d, *J*= 4.0 Hz, 1H), 7.57 (d, *J*= 9.0 Hz, 2H), 7.69 (d, *J*= 4.0 Hz, 1H) 9.80 (s, 1H) **¹³C-RMN** (CD₂Cl₂, 100 MHz, 293 K) δ (ppm): 39.3, 55.2, 60.7, 112.8, 121.5, 122.2, 128.0, 138.6, 140.8, 151.3, 156.1, 182.9 **HRMS** (ESI⁺) m/z: calculada para [C₁₄H₁₅NO₂SNa]⁺: 284.0716, encontrada 284.0727 [M+Na]⁺.



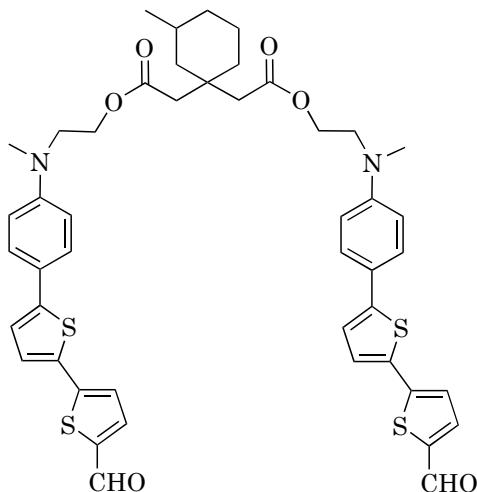
Sobre una disolución de 167 mg (0.37 mmol) del compuesto **12** en 20 mL de THF a 0 °C y bajo atmósfera de argón se adiciona lentamente 73 µL (0.73 mmol) de TBAF (1 M en THF) y se deja reaccionar con agitación durante 1 hora y media. Transcurrido este tiempo se detiene la reacción mediante la adición de 55 mL de H₂O y 100 mL de disolución saturada de NH₄Cl. Se extrae la fase acuosa con acetato de etilo (3x60 mL). La fase orgánica resultante se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto se purifica mediante cromatografía en columna de silice gel empleando como eluyente hexano/AcOEt en proporción 1/1. Se obtiene un sólido rojo. (112 mg, 73 %).

Peso molecular (g mol⁻¹): 343.46 **Punto de fusión** (°C, a 760 mmHg): 187 **FTIR** (KBr), ν /cm⁻¹: 1652 (−C=O), 3480 (−OH) **¹H-RMN** (DMSO-d₆, 400 MHz, 293 K) δ (ppm): 2.98 (s, 3H), 3.44 (t, J = 5.8 Hz, 2H), 3.56 (c, J = 5.8 Hz, 2H), 4.72 (t, 1H), 6.74 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.33 (d, J = 3.9 Hz, 1H), 7.48 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 7.50 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.54 (d, J = 3.9 Hz, 1H), 7.98 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 9.86 (s, 1H) **¹³C-RMN** (DMSO-d₆, 100 MHz, 293 K) δ (ppm): 38.6, 54.0, 58.1, 111.8, 120.0, 122.1, 124.3, 126.5, 128.3, 131.3, 139.4, 140.4, 146.1, 146.8, 149.3, 183.6 **HRMS** (ESI⁺) m/z: calculada para [C₃₆H₃₄N₂NaO₄S₄]⁺: 709.1293, encontrada 709.1289 [2M+Na]⁺.



Se añaden 110 mg (0.42 mmol) del alcohol precursor **37** sobre una disolución a 0 °C y en atmósfera de argón de 45 mg (0.21 mmol) del ácido 3-metil-1-ciclohexano diacético en THF anhidro. A continuación se añaden 98.40 mg (0.51 mmol) de EDC y 8.20 mg (0.067 mmol) de dimetilaminopiridina (DMAP). A día siguiente se añaden 49.7 mg (0.26 mmol) de EDC y 4.2 mg (0.03 mmol) de DMAP. Al tercer y cuarto día se añaden 49.70 mg (0.26 mmol) de EDC y 4.20 mg (0.03 mmol) de DMAP respectivamente. Tras siete días se para la reacción. La fase orgánica se lava con agua, se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto se purifica mediante cromatografía en columna de silice gel empleando como eluyentes hexano/AcOEt en proporción 1/1. Se obtiene un aceite amarillo. (71 mg, 48%).

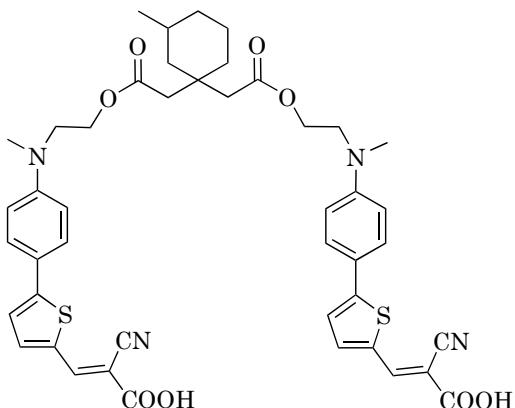
Peso molecular (g mol⁻¹): 700.91 **FTIR** (KBr, ν/cm^{-1}): 1377 (−C−O), 1444 (−C−O), 1605 (−C=O), 1657 (−C=O), 1733 (−C=O) **¹H-RMN** (CD₂Cl₂, 400 MHz, 293 K) δ (ppm): 0.65-0.75 (m, 1H), 0.79 (d, J = 6.4 Hz, 3H), 1.01-1.12 (m, 1H), 1.31-1.50 (m, 4H), 1.60-1.70 (m, 3H), 2.38 (s, 2H), 2.53 (s, 2H), 3.01 (s, 3H), 3.01 (s, 3H), 3.61 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 3.61 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 4.21 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 4.21 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 6.74 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 7.25 (d, J = 4.0 Hz, 2H), 7.55 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 7.68 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 7.68 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 9.79 (s, 1H), 9.80 (s, 1H) **¹³C-RMN** (CD₂Cl₂, 100 MHz, 293 K) δ (ppm): 22.1, 23.1, 27.9, 35.1, 35.7, 36.3, 37.8, 39.0, 39.1, 45.0, 45.9, 51.3, 61.4, 61.5, 112.6,



Se añaden 112 mg (0.33 mmol) del alcohol precursor **38** sobre una disolución a 0 °C y en atmósfera de argón de 35 mg (0.16 mmol) del ácido 3-metil-1-ciclohexano diacético en DMF anhidra. A continuación se añaden 242 mg (1.26 mmol) de EDC y 22 mg (0.18 mmol) de dimetilaminopiridina (DMAP). Tras tres días se para la reacción. La fase orgánica se lava con agua, se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto se purifica mediante cromatografía en columna de silicagel empleando como eluyentes tolueno/AcOEt/NEt₃ en proporción 8/2/0.0025. Se obtiene un sólidorojo. (60 mg, 42 %).

Peso molecular (g mol⁻¹): 865.15 **Punto de fusión** (°C, a 760 mmHg): 122 (D) **FTIR** (KBr, ν/cm^{-1}): 1457 (−C=O), 1606 (−C=O), 1659 (−C=O), 1735 (−C=O) **¹H-RMN** (CD₂Cl₂, 400 MHz, 293 K) δ (ppm): 0.68-0.78 (m, 1H), 0.81 (d, J = 6.4 Hz, 3H), 1.05-1.12 (m, 1H), 1.25-1.55 (m, 4H), 1.58-1.75 (m, 3H), 2.40 (s, 2H), 2.55 (s, 2H), 2.99 (s, 3H), 3.00 (s, 3H), 3.60 (t, J = 5.5 Hz,

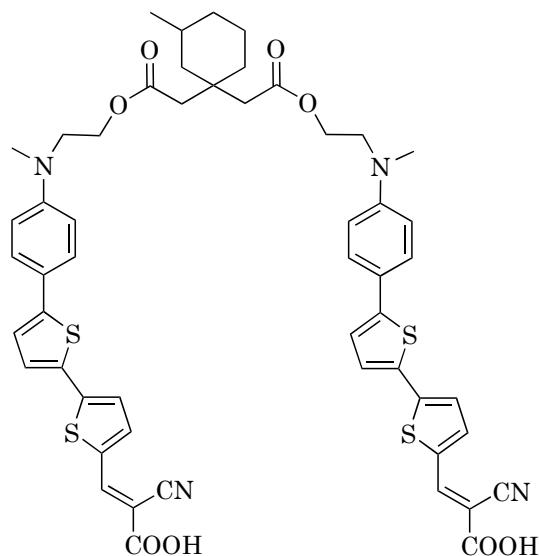
2H), 2.60 (\pm 1, 5, H₂, 2H), 4.21 (\pm 1, 5, H₂, 2H), 4.21 (\pm 1, 5, H₂, 2H)



A una disolución de 25 mg (0.29 mmol) de ácido cianoacético y 130 μ L (1.28 mmol) de piperidina en 10 mL de CH₃Cl anhidro se añaden 68 mg (0.10 mmol) del aldehído **39** y se deja reaccionar a reflujo durante 24 h. Se enfriá la reacción y se añaden unos 9 mL de HCl 0.10 M y se agita vigorosamente durante media hora a temperatura ambiente. Posteriormente se extrae con CH₂Cl₂ (2x50 mL) y la fase orgánica resultante se lava con H₂O (3x50 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra, se evapora el disolvente a presión reducida y el sólido obtenido se lava con MeOH frío. Se obtiene un sólido negro. (48 mg, 59 %).

Peso molecular (g mol⁻¹): 835.0 **Punto de fusión** (°C, a 760 mmHg): 167 (D) **FTIR** (KBr, ν /cm⁻¹): 1195 (C—O), 1217 (C—O), 1378 (C=O), 1415 (C=O), 1568 (—C=O), 1606 (—C=O), 2214 (—C≡N), 3408 (—OH) **¹H-RMN**

(DMSO-d₆, 400 MHz, 293 K) δ (ppm): 0.50-0.62 (m, 1H), 0.69 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H), 0.92-1.02 (---, 1H), 1.15-1.42 (---, 4H), 1.42-1.56 (---, 2H), 2.25 (---, 2H), 2.38



A una disolución de 17 mg (0.20 mmol) de ácido cianoacético y 90 μ L (0.88 mmol) de piperidina en 10 mL de CH_3Cl anhidro se añaden 58 mg (0.07 mmol) del aldehído **40** y se deja reaccionar a reflujo durante 24 h. Se enfriá la reacción y se añaden unos 3 mL de HCl 0.10 M y se agita vigorosamente durante media hora a temperatura ambiente. Posteriormente se extrae con CH_2Cl_2 (2x50 mL) y la fase orgánica resultante se lava con H_2O (3x50 mL), se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra, se evapora el disolvente a presión reducida y el sólido obtenido se lava con MeOH frío. Se obtiene un sólido negro. (34 mg, 51 %).

Peso molecular (g mol^{-1}): 999.25 **Punto de fusión** ($^{\circ}\text{C}$, a 760 mmHg): 194 **FTIR** (KBr, v/cm^{-1}): 1155 ($-\text{C}-\text{O}$), 1210 ($-\text{C}-\text{O}$), 1414 ($-\text{C}=\text{O}$), 1440 ($-\text{C}=\text{O}$), 1578 ($-\text{C}=\text{O}$), 1608 ($-\text{C}=\text{O}$), 2214 ($-\text{C}\equiv\text{N}$), 3439 ($-\text{OH}$) **$^1\text{H-RMN}$** (DMSO- d_6 , 400 MHz, 293 K) δ (ppm): 0.56-0.67 (m, 1H), 0.71 (d, $J= 6.2$ Hz, 3H), 0.68-0.75 (m, 1H), 0.96-1.04 (m, 1H), 1.22-1.29 (m, 1H), 1.32-1.39 (m, 2H), 1.48-1.51 (m, 1H), 1.54-1.57 (m, 2H) 2.27 (s, 2H), 2.40 (s, 2H), 2.92 (s, 3H), 2.93 (s, 3H), 3.58-3.61 (m, 4H), 4.3-4.16 (m, 4H), 6.73 (d, $J= 8.5$ Hz, 4H), 7.31 (d, $J= 3.7$ Hz, 1H), 7.32 (d, $J= 3.7$ Hz, 1H), 7.47 (d, $J= 4.1$ Hz, 2H), 7.48 (d, $J= 8.5$ Hz, 4H), 7.51 (d, $J= 3.7$ Hz, 2H), 7.90 (d, $J= 4.1$ Hz, 2H), 8.40 (s, 2H) **$^{13}\text{C-RMN}$** (DMSO- d_6 , 75 MHz, 293 K) δ (ppm): 21.0, 21.7, 22.2, 22.7, 26.7, 34.2, 34.4, 35.3, 37.0, 38.1, 38.2, 43.7, 44.8, 50.0, 60.9, 61.0, 91.9, 98.2, 112.1, 116.9, 120.5, 122.4, 124.1, 126.5, 126.6, 128.3, 131.5, 133.3, 141.2, 146.0, 146.9, 149.0, 163.7, 170.9, 171.4 **HRMS** (ESI $^+$) m/z: calculada para $[\text{C}_{53}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_4]^+$: 999.2584, encontrada 999.2587 [M+H] $^+$.

5.6. Bibliografía

- (1) Hong, Y.; Liao, J. Y.; Fu, J.; Kuang, D. B.; Meier, H.; Su, C. Y.; Cao, D. Performance of dye-sensitized solar cells based on novel sensitizers bearing asymmetric double D- π -A chains with arylamines as donors. *Dyes and Pigments* **2012**, *94*, 481–489.
- (2) Hong, Y.; Iqbal, Z.; Yin, X.; Cao, D. Synthesis of double D-A branched organic dyes employing indole and phenoxazine as donors for efficient DSSCs. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 6296–6302.
- (3) Cao, D.; Peng, J.; Hong, Y.; Fang, X.; Wang, L.; Meier, H. Enhanced performance of the dye-sensitized solar cells with phenothiazine-based dyes containing double D-A branches. *Organic Letters* **2011**, *13*, 1610–1613.
- (4) Huang, Z.-S.; Cai, C.; Zang, X.-F.; Iqbal, Z.; Zeng, H.; Kuang, D.-B.; Wang, L.; Meier, H.; Cao, D. Effect of the linkage location in double branched organic dyes on the photovoltaic performance of DSSCs. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 1333–1344.
- (5) Chen, Y.-C.; Lin, J. T. Multi-anchored sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Sustainable Energy & Fuels* **2017**, *1*, 969–985.
- (6) Lin, W.; Cui, Y.; Yu, J.; Yang, Y.; Qian, G. Preparation of polymer films containing multi-branched chromophores for enhanced nonlinear optical activity. *Dyes and Pigments* **2017**, *136*, 791–797.
- (7) Manfredi, N.; Cecconi, B.; Abbotto, A. Multi-branched multi-anchoring metal-free dyes for dye-sensitized solar cells. *European Journal of Organic Chemistry* **2014**, *2014*, 7069–7086.
- (8) Ren, X.; Jiang, S.; Cha, M.; Zhou, G.; Wang, Z. S. Thiophene-bridged double D- π -A dye for efficient dye-sensitized solar cell. *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 3493–3499.
- (9) Lu, X.; Jia, X.; Wang, Z.-S.; Zhou, G. X-shaped organic dyes with a quinoxaline bridge for use in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 9697.

- (10) Lin, L.-Y.; Yeh, M.-H.; Lee, C.-P.; Chang, J.; Baheti, A.; Vittal, R.; Justin Thomas, K.; Ho, K.-C. Insights into the co-sensitizer adsorption kinetics for complementary organic dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources* **2014**, *247*, 906–914.
- (11) Lee, T. H.; Hsu, C. Y.; Liao, Y. Y.; Chou, H. H.; Hughes, H.; Lin, J. T. Dye-sensitized solar cells based on (Donor- π -Acceptor)₂ dyes with dithiafulvalene as the donor. *Chemistry - An Asian Journal* **2014**, *9*, 1933–1942.
- (12) Li, Y.; Song, P.; Yang, Y.; Ma, F.; Li, Y. Double-anchoring organic dyes for dye-sensitized solar cells: the opto-electronic property and performance. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 12808–12829.
- (13) Siu, C. H.; Lee, L. T. L.; Ho, P. Y.; Ho, C. L.; Chen, T.; Suramitr, S.; Han-nongbua, S.; Xie, Z.; Wei, M.; Wong, W. Y. Bis(phenothiazyl-ethynylene)-based organic dyes containing di-anchoring groups with efficiency comparable to N719 for dye-sensitized solar cells. *Chemistry - An Asian Journal* **2017**, *12*, 332–340.
- (14) Lee, Y. H.; Chitumalla, R. K.; Jang, B. Y.; Jang, J.; Thogiti, S.; Kim, J. H. Alkyl chain length dependence of the charge-transfer, recombination and electron diffusion length on the photovoltaic performance in double donor-acceptor-based organic dyes for dye sensitized solar cells. *Dyes and Pigments* **2016**, *133*, 161–172.
- (15) Hong, Y.; Liao, J.-Y.; Cao, D.; Zang, X.; Kuang, D.-B.; Wang, L.; Meier, H.; Su, C.-Y. Organic Dye Bearing Asymmetric Double Donor- π -Acceptor Chains for Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Organic Chemistry* **2011**, *76*, 8015–8021.
- (16) Lo, C. Y.; Kumar, D.; Chou, S. H.; Chen, C. H.; Tsai, C. H.; Liu, S. H.; Chou, P. T.; Wong, K. T. Highly twisted dianchoring D- π -A sensitizers for efficient dye-sensitized solar cells. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2016**, *8*, 27832–27842.
- (17) Andreu, R.; Franco, S.; Garín, J.; Romero, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. J.; Orduna, J. Multichromophoric calix[4]arenes: Effect of interchromophore

- distances on linear and nonlinear optical properties. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 3204–3209.
- (18) Gutsche, C. D.; Dhawan, B.; Levine, J. A.; Hyun No, K.; Bauer, L. J. Calixarenes 9. Conformational isomers of the ethers and esters of calix[4]arenes. *Tetrahedron* **1983**, *39*, 409–426.
- (19) Castillo-Vallés, M.; Andrés-Castán, J. M.; Garín, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Franco, S.; Blesa, M. J. Dye-sensitized-solar-cells based on calix[4]arene scaffolds. *RSC Advances* **2015**, *5*, 90667–90670.
- (20) Colom, E.; Andrés-Castán, J.-M.; Franco, S.; Garín, J.; Montoya, J.-F.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. Multichromophoric sensitizers based on calix[4]arene scaffold and *4H*-pyranylidene moiety for DSSCs application. *Dyes and Pigments* **2017**, *136*, 505–514.
- (21) Colom, E.; Andrés-Castán, J.; Barrios, D.; Duerto, I.; Franco, S.; Garín, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. Modification of the electronic properties of the π -spacer of chromophores linked to calix[4]arene platform for DSSCs applications. *Dyes and Pigments* **2019**, *164*, 43–53.
- (22) Gao, J.; Cui, Y.; Yu, J.; Lin, W.; Wang, Z.; Qian, G. Design and synthesis of bichromophores for nonlinear optical applications in polymer films. *Reactive and Functional Polymers* **2011**, *71*, 496–501.
- (23) Meier, H.; Huang, Z.-S.; Cao, D. Double D– π –A branched dyes – a new class of metal-free organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5*, 9828–9837.
- (24) Duerto, I.; Barrios, D.; Garín, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. J. Difunctionalized dyes for DSSCs based on two different scaffolds: p-tert-butylcalix[4]arene or isophthalic acid. *Dyes and Pigments* **2020**, *182*, 108530.
- (25) Porrès, L.; Bhatthula, B. K. G.; Blanchard-Desce, M. Convenient one-pot synthesis of 4-(dialkylaminobenzyl)triphenylphosphonium salts - Application to the synthesis of a fluorescent probe for multiphotonic imaging of biological membranes. *Synthesis* **2003**, 1541–1544.

- (26) Martínez de Baroja, N. Nuevos derivados de 4H-piranilideno y 1,4-ditiafulveno para aplicaciones en óptica no lineal y celdas solares de tipo Grätzel. Ph.D. thesis, Universidad de Zaragoza, 2012.
- (27) González-Lainez, M.; Jiménez-Ruiz, M. T.; Martínez De Baroja, N.; Gárrin, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. J. Using functionalized nonlinear optical chromophores to prepare NLO-active polycarbonate films. *Dyes and Pigments* **2015**, *119*, 30–40.
- (28) Jang, H.-N.; No, H. J.; Lee, J.-Y.; Rhee, B. K.; Cho, K.-H.; Choi, H.-D. The design, synthesis and nonlinear optical properties of a novel, Y-type polyurethane containing tricyanovinylthiophene of high thermal stability. *Dyes and Pigments* **2009**, *82*, 209–215.
- (29) Younes, A. H.; Zhang, L.; Clark, R. J.; Davidson, M. W.; Zhu, L. Electronic structural dependence of the photophysical properties of fluorescent heteroditopic ligands – implications in designing molecular fluorescent indicators. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2010**, *8*, 5431.
- (30) Saadeh, H.; Wang, L.; Yu, L. New synthetic approach to novel polymers exhibiting large electrooptic coefficients and high thermal stability. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1570–1576.
- (31) Vaghasiya, J. V.; Sonigara, K. K.; Suresh, L.; Panahandeh-Fard, M.; Soni, S. S.; Tan, S. C. Efficient power generating devices utilizing low intensity indoor lights via non-radiative energy transfer mechanism from organic ionic redox couples. *Nano Energy* **2019**, *60*, 457–466.
- (32) Nüesch, F.; Grätzel, M. *H*-aggregation and correlated absorption and emission of a merocyanine dye in solution, at the surface and in the solid state. A link between crystal structure and photophysical properties. *Chemical Physics* **1995**, *193*, 1–17.
- (33) Tan, L. L.; Liu, J. M.; Li, S. Y.; Xiao, L. M.; Kuang, D. B.; Su, C. Y. Dye-sensitized solar cells with improved performance using cone-calix[4]arene based dyes. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 280–287.

- (34) Hua, T.; Zhang, K.; Huang, Z.-S.; Wang, L.; Tang, H.; Meier, H.; Cao, D. Effect of structural engineering of π -spacers on anti-aggregation of D-A- π -A dyes. *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7*, 10379–10388.
- (35) Wu, X.; Lu, G.; Wang, L. The effect of photoanode thickness on the performance of dye-sensitized solar cells containing TiO₂ nanosheets with exposed reactive 001 facets. *Journal of Materials Research* **2013**, *28*, 475–479.
- (36) Duerto, I.; García-Palacín, M.; Barrios, D.; Garín, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. J. A novel σ -linkage to dianchor dyes for efficient dyes sensitized solar cells: 3-methyl-1,1-cyclohexane. *Dyes and Pigments* **2020**, *173*, 107945.

Capítulo 6

Cosensibilización de colorantes orgánicos

6.1. Introducción

Gracias a la alta conversión de fotones en electrones y su bajo coste de producción, las DSSCs han adquirido relevancia en los últimos años. Sin embargo, los valores de eficiencia no son todavía suficientemente altos en comparación a otro tipo de celdas solares, lo que ha dificultado su comercialización. Así, solventar los factores que limitan la eficiencia de estos dispositivos se ha convertido en un objetivo primordial, y se pueden clasificar en tres las estrategias¹ más utilizadas para conseguirlo.

La primera de ellas es el uso de aditivos, que son distintas moléculas que se añaden al electrolito redox de la celda. Estas moléculas se adsorben sobre la superficie del TiO₂ provocando un desplazamiento del potencial asociado a la banda de conducción y evitando la aproximación de los iones del electrolito, previniendo así los fenómenos de recombinación. Uno de los más habituales es la 4-*terc*-butilpiridina, que incrementa el valor de V_{oc} lo que lleva a tener eficiencias entre un 1 y un 2% mayores. En el capítulo 3 se ha estudiado en detalle la influencia de este aditivo sobre el rendimiento final de las DSSCs.

En segundo lugar, se puede mencionar el uso de co-adsorbentes, moléculas orgánicas que, como su propio nombre indica, son capaces de anclarse al semiconductor entre las moléculas de colorante², rompiendo así los apilamientos por π - π *stacking* que se dan entre ellas³. Mediante este mecanismo, los coadsorbentes impiden el acceso de las especies I₃⁻ al TiO₂, reduciendo los fenómenos de *dark current* y mejorando en consecuencia tanto el valor de V_{oc} como el de J_{sc} .

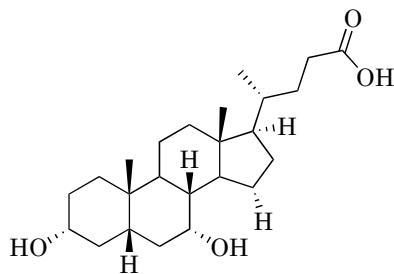


Figura 6.1: Estructura molecular del ácido quenodesoxicólico (CDCA).

La tercera y última estrategia a mencionar es la cosensibilización, que surge para intentar solventar las limitaciones de las estrategias mencionadas anteriormente. Tiene como objetivos minimizar los fenómenos de recombinación, reducir la agregación y maximizar la absorción de luz. Esta estrategia es la que se va a explorar en el presente capítulo. La cosensibilización es un método de fabricación de DSSCs que consiste en combinar dos o más colorantes distintos, habitualmente con características de absorción de luz complementarias⁵. Combinar colorantes que absorben en distintas zonas del espectro da lugar a un fenómeno conocido como absorción pancromática (Figura 6.2), y permite aprovechar al máximo todo el espectro solar.

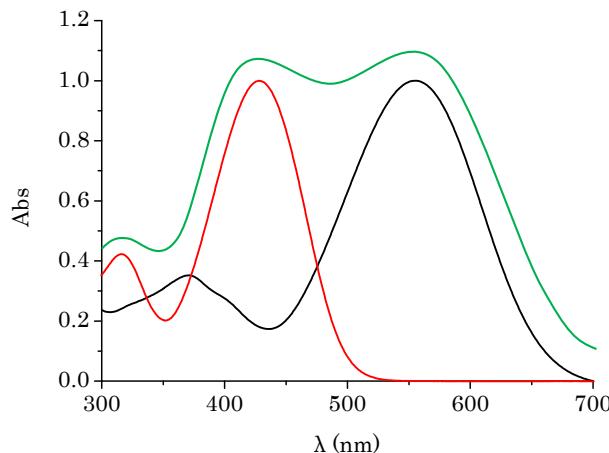
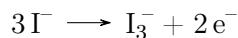
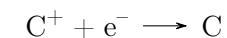


Figura 6.2: Colorante 1 (—), colorante 2 (—) y absorción pancromática (—).

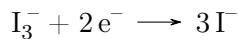
El funcionamiento de una celda solar sensibilizada con múltiples colorantes es similar a cuando tiene un único sensibilizador (Figura 6.3), y el principio básico de funcionamiento solo presenta pequeñas variaciones. Comienza con la absorción de un fotón de diferente energía por parte de cada uno de los colorantes ($h\nu_1$ y $h\nu_2$), que hacen que el colorante 1 (C_1) y el colorante 2 (C_2) pasen a sus correspondientes estados excitados C_1^* y C_2^* , que podemos denominar de forma general C^* . Cada electrón fotogenerado se inyecta desde el LUMO hacia la banda de conducción del TiO_2



Este proceso genera moléculas de colorante oxidado C^+ , que es regenerado por el par redox del electrolito.



En el caso concreto del par I_3^-/I^- , la especie oxidada I_3^- es regenerada por el contraelectrodo de platino, cerrando así el circuito.



La elección adecuada de los colorantes involucrados en este proceso así como su correcta disposición para evitar la agregación puede dar lugar al aumento tanto de la J_{sc} como del V_{oc} . Otro factor importante es la técnica de deposición de los mismos, que se explicará en el siguiente apartado.

E (V) vs. NHE

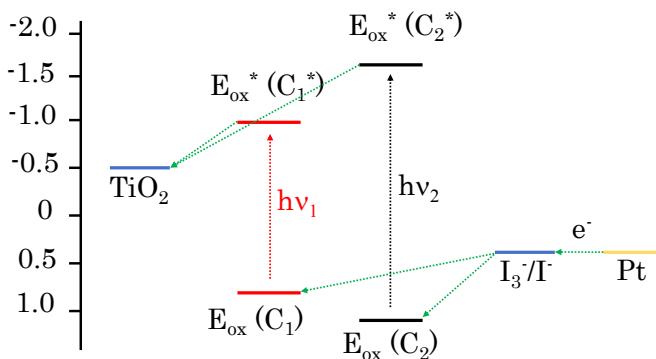


Figura 6.3: Diagrama de energías para una DSSCs cosensibilizada.

En la mayoría de estudios de cosensibilización realizados hasta ahora, se han utilizado combinaciones de colorantes orgánicos y colorantes organometálicos^{6–9}, principalmente de rutenio. El uso de estos últimos conlleva cierto rechazo debido a su toxicidad y precio. Por ello la utilización de colorantes exclusivamente orgánicos ha ido cobrando relevancia^{10–13}. Sus coeficientes de extinción elevados ($\sim 30000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) requieren pequeñas cantidades adsorbidas sobre el TiO_2 para conseguir la absorción pancromática. Esto convierte a estos colorantes orgánicos en los candidatos ideales para la cosensibilización, ya que representan el mejor escenario desde una perspectiva medioambientalmente sostenible.

Por tanto, los colorantes para cosensibilización deben cumplir una serie de requisitos¹: (a) Poseer una absorción de luz complementaria (b) Su estructura debe ser apropiada para evitar los fenómenos de agregación (c) Tener propiedades que eviten la recombinación de los electrones inyectados en el TiO_2 con la especie oxidada del electrolito (conocida como *dark current*) y (d) El acoplamiento entre el orbital LUMO del colorante y la banda de conducción del semiconductor debe ser fuerte.

En este capítulo, con el objetivo de ahondar en la cosensibilización y teniendo en cuenta los requisitos mencionados, se realizarán ensayos combinando los colorantes orgánicos más adecuados de entre los estudiados en capítulos anteriores. Se aprovechará la variabilidad de estructuras sintetizadas, que incluyen diferentes grupos de anclaje (ácidos y básicos) y colorantes dobles, para explorar las estrategias que se describen en el apartado 6.3.1.

6.2. Técnicas de cosensibilización

Entre los métodos empleados a la hora de depositar el colorante sobre el semiconductor en celdas cosensibilizadas, podemos distinguir dos métodos: método *cocktail* o método secuencial.

6.2.1. Método *cocktail*

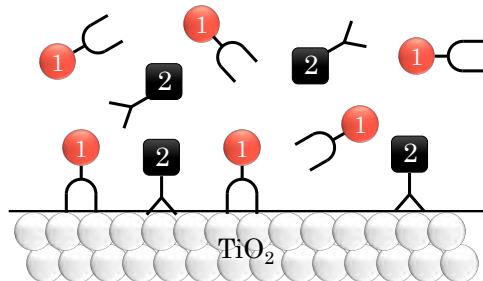


Figura 6.4: Ilustración del método *cocktail*.

Este método facilita el proceso de construcción de las celdas, pero ofrece ciertas desventajas como un menor control o la competitividad entre los distintos colorantes. Este último factor ocurre cuando uno de los colorantes se adsorbe más fácilmente que el otro, ocupando la mayor parte de los sitios de anclaje del TiO_2 , y es uno de los factores limitantes de esta metodología. Para intentar solventarlo se ha planteado el uso de colorantes que tengan preferencia por distintos sitios activos^{10,14}.

6.2.2. Método secuencial

En el método secuencial, la inmersión del electrodo se produce en la disolución de un colorante cada vez (Figura 6.5), lo que hace se tenga un mayor control sobre la cantidad adsorbida de cada colorante en comparación a la que se obtiene en el método *cocktail*; ya que es posible controlar tanto el orden en el proceso

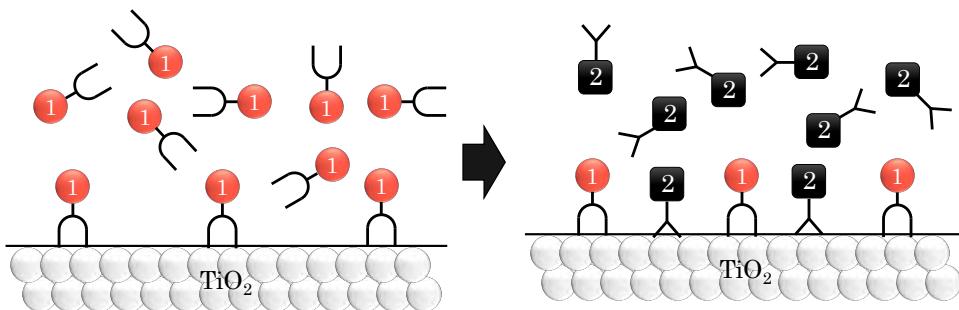


Figura 6.5: Ilustración del método secuencial.

El orden en el proceso de sensibilización minimiza los problemas de competitividad entre las distintas moléculas, empleando el colorante con mayor facilidad de unión con TiO_2 en las etapas posteriores, una vez adsorbido el que posee mayor dificultad. Gracias a esta sensibilización en etapas, el método secuencial se usa sobretodo para colorantes que difieren en gran medida en tamaño, dado que en una primera etapa se adsorben los colorantes más grandes y en una segunda se introducen los pequeños en los huecos intersticiales.

6.3. Metodología

6.3.1. Estrategias para el proceso de cosensibilización

Durante la aproximación que se ha realizado a la cosensibilización de colorantes exclusivamente orgánicos, se han desarrollado tres estrategias que, ya sea de forma individual o combinada, se realizan con la idea de que se traduzcan en una mejora de las celdas solares, bien sea en términos de eficiencia del dispositivo o en ampliación de la respuesta espectral de los mismos. En el apartado 6.4 se describen los ensayos realizados dentro de cada una de ellas.

Para llevar a cabo la construcción de los dispositivos, se utilizaron electrodos de 6 μm o de 13-15 μm de grosor dependiendo del ensayo, para construir DSSCs cosensibilizadas. Se empleó el electrolito tradicional de I_3^-/I^- . Se utilizó exclusivamente la técnica secuencial, que ofrece un mayor control sobre el tiempo de inmersión. Los tiempos de inmersión óptimos se encuentran en los capítulos 4, 5 y en los trabajos de investigación previamente publicados¹⁵⁻¹⁷. El procedimiento consistió en sumergir el ánodo en una disolución 0.1 mM del primer colorante durante el tiempo establecido, seguido de un lavado con CH_2Cl_2 , secado con aire comprimido e inmersión en la disolución 0.1 mM del segundo colorante. Una vez sensibilizado el semiconductor, se procedió a la construcción de las DSSCs siguiendo la metodología descrita en el capítulo 2.

6.4. Discusión de resultados

En esta sección se exponen los resultados obtenidos mediante consensibilización, mediante método secuencial, de colorantes exclusivamente orgánicos. Se emplearán cuatro colorantes de los descritos en los capítulos anteriores, así como dos preparados durante mi trabajo previo, **AT-SIL** y **AT-L-SIL**¹⁸ y dos sintetizados en el grupo de investigación, **Cx-TPA**¹⁹ y **Cx-2-TPA**²⁰.

6.4.1. Ampliación del rango de absorción

Para conseguir dispositivos eficientes, los colorantes orgánicos en las DSSCs deben capturar la mayor cantidad posible de luz incidente. Mientras que el espectro solar cubre un amplio rango de longitudes de onda, los colorantes orgánicos individuales absorben en una zona más bien localizada. Así, la combinación de colorantes que presenten máxima absorción en zonas complementarias se presenta como una estrategia que permite abarcar una zona amplia del espectro.¹². Durante la realización de esta tesis, se han sintetizado colorantes que presentan bandas de absorción en zonas diferenciadas del espectro UV-Vis, con los que se tratará de conseguir la absorción pancromática.

En la Figura 6.6 se han representado los colorantes elegidos para los ensayos que se mostrarán a continuación. Podemos distinguir tres zonas según el máximo de absorción que presentan: zona 1 ($\lambda_{\text{máx}} \sim 450$ nm), zona 2 ($\lambda_{\text{máx}} \sim 500$ -530 nm) y zona 3 ($\lambda_{\text{máx}} \sim 550$ nm).

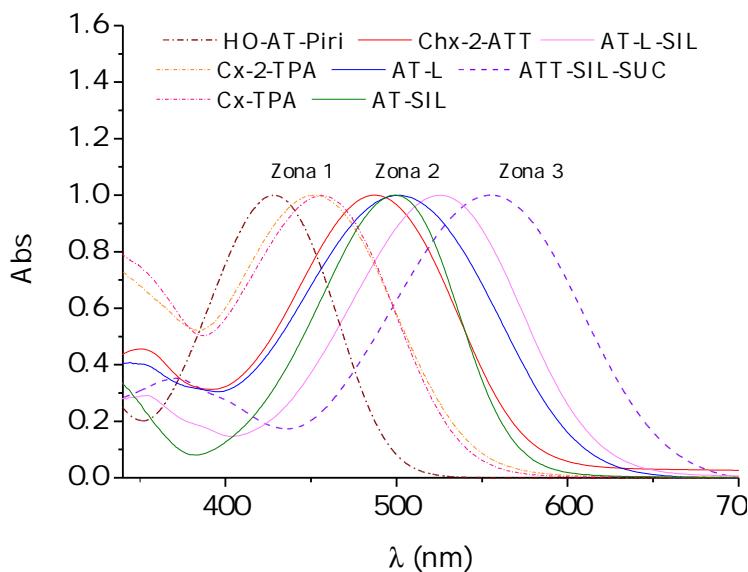


Figura 6.6: Espectros UV-Vis normalizados de los colorantes disponibles.

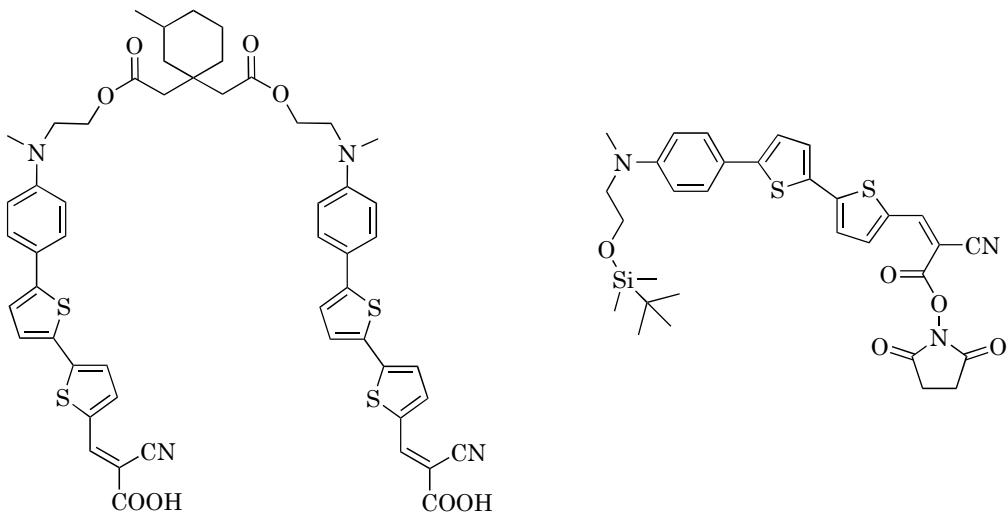


Figura 6.7: Colorantes Chx-2-ATT (izqda) y ATT-SIL-SUC (dcha).

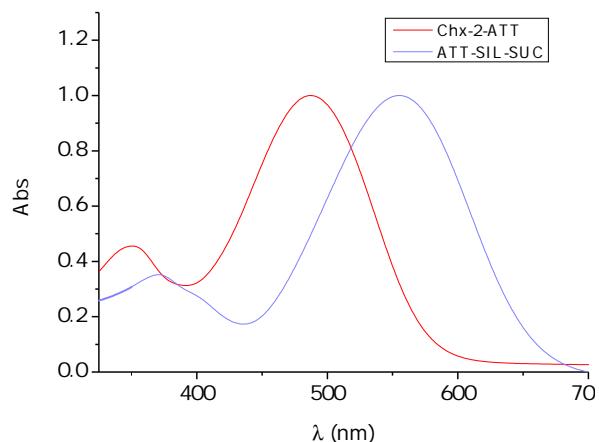


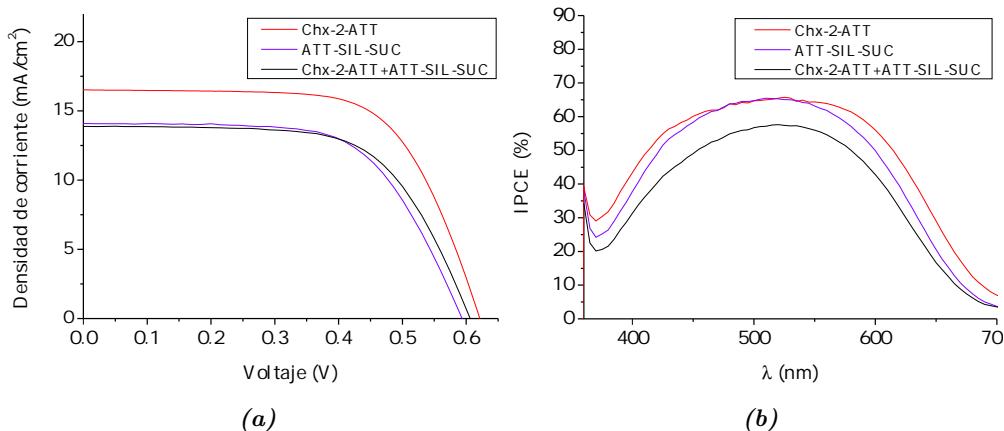
Figura 6.8: Espectros UV-Vis de Chx-2-ATT y ATT-SIL-SUC normalizados.

Con electrodos de 6 μm y electrolito de I_3^-/I^- , se emplearon las siguientes condiciones para el ensayo de cosensibilización (Tabla 6.1)

Colorante	Orden	Disolvente	Tiempo de inmersión (h)
Chx-2-ATT	1º	THF	5
ATT-SIL-SUC	2º	CH ₂ Cl ₂	24

Tabla 6.1: Condiciones de cosensibilización para **Chx-2-ATT** y **ATT-SIL-SUC**.

Se obtuvieron las curvas J/V y el espectro IPCE de la Figura 6.9, y en la Tabla 6.2 se recogen los parámetros fotovoltaicos obtenidos.

**Figura 6.9:** Estudio de la cosensibilización de **Chx-2-ATT** y **ATT-SIL-SUC**. Fotoánodo de 6 μm. (a) Curva J/V (b) Espectro IPCE.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
Chx-2-ATT	15.86	0.621	64.9	6.80
ATT-SIL-SUC	14.18	0.625	61.6	5.25
Chx-2-ATT + ATT-SIL-SUC	13.90	0.620	62.2	5.35

Tabla 6.2: Parámetros fotovoltaicos de la cosensibilización de **Chx-2-ATT** y **ATT-SIL-SUC**, 24h tras montaje. Fotoánodo de 6 μm.

En este caso, el dispositivo cosensibilizado presenta una eficiencia algo superior al colorante **ATT-SIL-SUC**. Como el grosor de electrodo óptimo para este colorante eran 13 μm , se procedió a construir los dispositivos con ánodos más gruesos, con el objetivo de estudiar la influencia de este parámetro. Se obtuvieron los resultados de la Tabla 6.3.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
Chx-2-ATT	9.50	0.560	67.1	3.57
ATT-SIL-SUC	17.58	0.620	62.4	6.80
Chx-2-ATT + ATT-SIL-SUC	15.00	0.590	62.4	5.54

Tabla 6.3: Parámetros fotovoltaicos de la cosensibilización de **Chx-2-ATT** y **ATT-SIL-SUC**, 24h tras montaje. Fotoánodo de 15 μm .

En este caso, el empleo de ánodos más gruesos ha permitido la entrada de un mayor número de moléculas del colorante **ATT-SIL-SUC**, que presenta un valor de J_{sc} más elevado, aunque no se ha conseguido una mejora global ya que la unión al semiconductor de **ATT-SIL-SUC** está dificultada por la presencia de **Chx-2-ATT**. No obstante, el dispositivo cosensibilizado presenta un valor de photocorriente mucho más elevado que si se empleara únicamente el colorante **Chx-2-ATT**.

Merece la pena resaltar que en los dispositivos cosensibilizados con esta combinación de colorantes, se vuelve a observar el incremento notable en la eficiencia con el paso del tiempo, que ya se ha comentado en el capítulo 5 para los derivados **Chx-2-ATT**. A las 600 h tras el montaje, se alcanza una eficiencia máxima de $\eta = 6.06\%$ para las celdas con ánodos de 6 μm , lo que supone un incremento de un 13 % con respecto al valor inicial obtenido. Para los dispositivos fotovoltaicos con ánodo de 15 μm también se observa un aumento de la eficiencia si se comparan los datos de la Tabla 6.4 con los de las Tablas 6.2 y 6.3. Como se puede observar en Figura 6.10a, el valor de J_{sc} aumenta con el tiempo, lo que se traduce en un espectro IPCE mucho más elevado (Figura 6.10b).

Grosor TiO_2 (μm)	Tiempo (h)	J_{sc} (mA/cm 2)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
6	24	13.9	0.620	62.2	5.35
	600	15.2	0.635	62.9	6.06
15	24	15.0	0.590	62.4	5.54
	600	16.4	0.605	61.0	6.06

Tabla 6.4: Parámetros fotovoltaicos a las 600 h tras el montaje de la cosensibilización de **Chx-2-ATT** y **ATT-SIL-SUC**. Fotoánodo de 6 μm

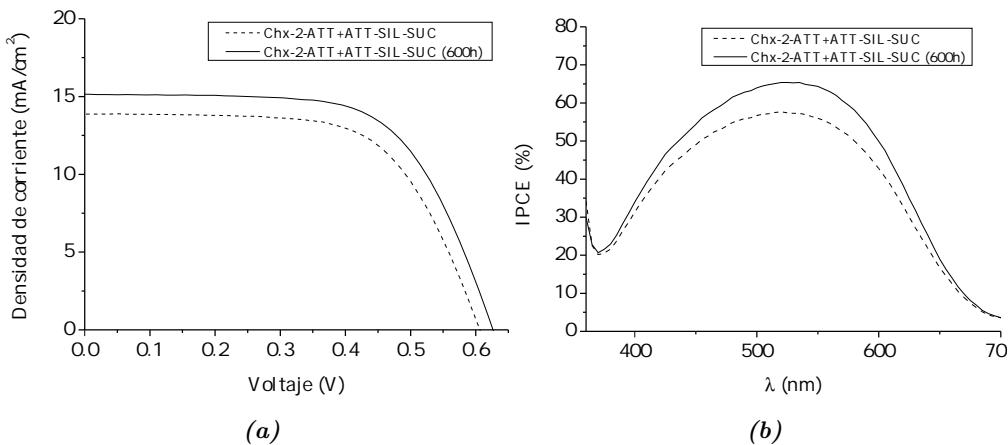


Figura 6.10: (a) Curvas J/V y (b) espectros IPCE de los dispositivos cosensibilizados con **Chx-2-ATT** y **ATT-SIL-SUC** a las 24h (--) y 600 h tras el montaje (—). Fotoánodo de 6 μm

En la Figura 6.11 se observa la evolución de los parámetros fotovoltaicos hasta las 1000 h. La photocorriente y la eficiencia se incrementan en un 9 y aproximadamente en un 11 %, respectivamente, manteniéndose estables durante todo el tiempo de medida, al igual que el V_{oc} .

Se piensa que los resultados no son los deseados porque son colorantes que requieren gresores de ánodo distintos para una buena eficiencia, ya que la cinética de adsorción no debe ser la misma. Esto lleva a plantear en un futuro la realización de estudios de cinética de adsorción.

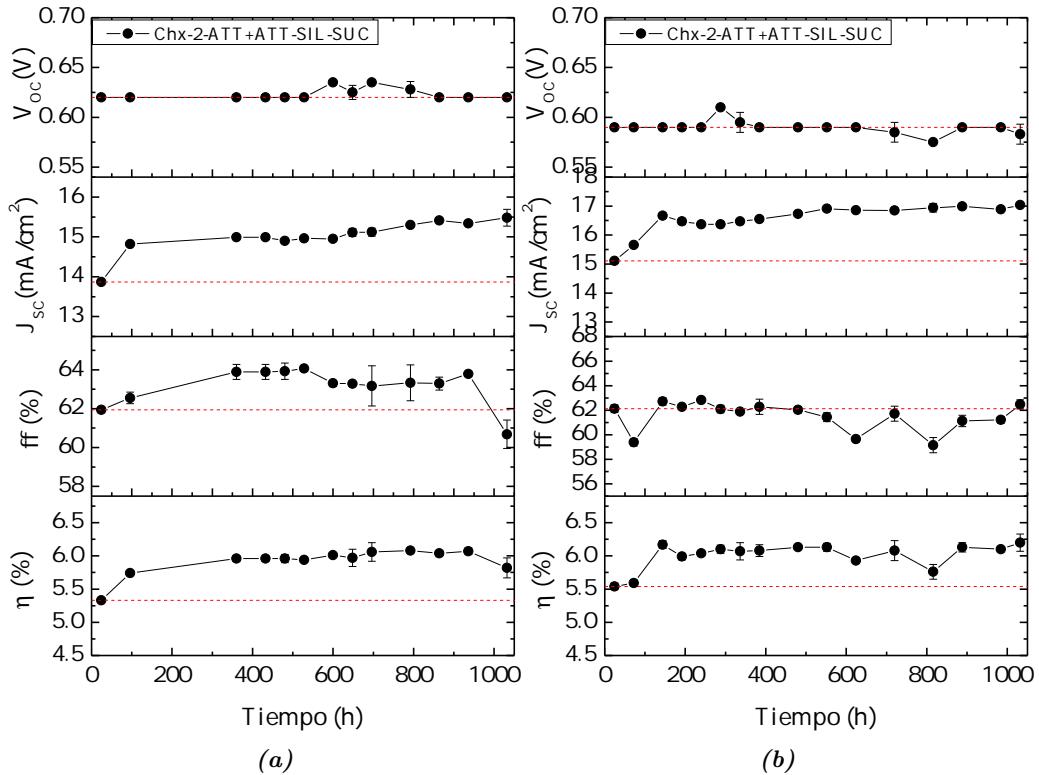


Figura 6.11: Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos para las DSSCs cosensibilizadas de **Chx-2-ATT** y **ATT-SIL-SUC** (a) Con electrodos de 6 μm . (b) Con electrodos de 15 μm .

Ensayo de cosensibilización de Cx-TPA y AT-SIL

Los colorantes elegidos se muestran en la Figura 6.12 y presentan máximos de absorción en $\lambda_{\text{máx}} = 456 \text{ nm}$ (**Cx-TPA**) y $\lambda_{\text{máx}} = 500 \text{ nm}$ (**AT-SIL**), presentando ambos una absorción en zonas complementarias del espectro (Figura 6.13). Además, se espera que la estructura voluminosa del colorante derivado de calixareno ejerza una acción antiagregante.

Se introdujo en primer lugar el colorante más voluminoso **Cx-TPA** y seguidamente el colorante más pequeño **AT-SIL**, para facilitar la difusión de éste por los huecos intersticiales. Se montaron los dispositivos fotovoltaicos con ánodos de 13 μm y las condiciones de sensibilización para cada uno de ellos se muestra en la Tabla 6.5.

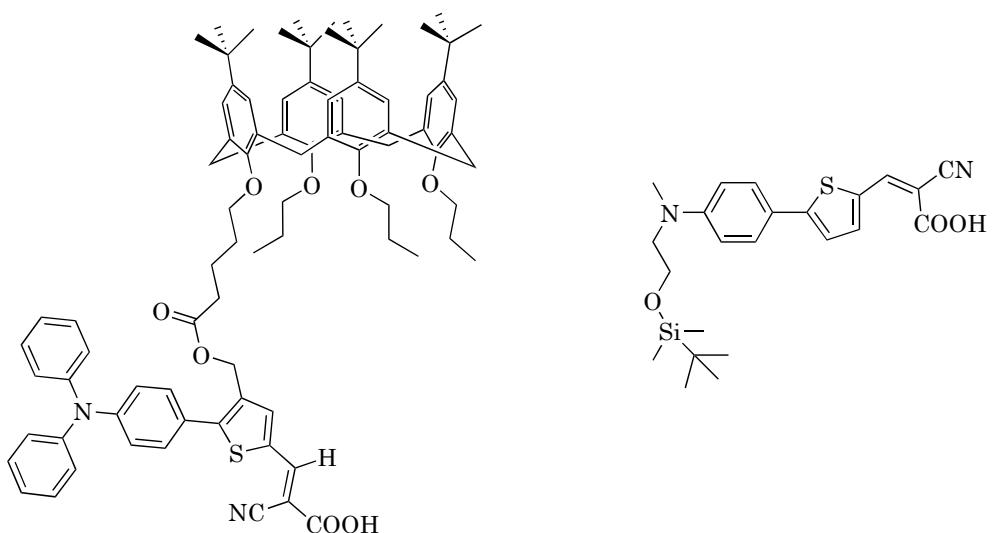


Figura 6.12: Colorantes Cx-TPA (izqda) y AT-SIL (dcha).

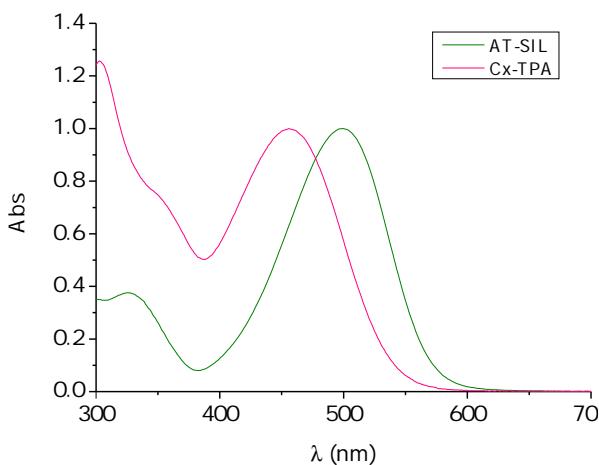


Figura 6.13: Espectros UV-Vis de Cx-TPA y AT-SIL normalizados.

Colorante	Orden	Disolvente	Tiempo de inmersión (h)
Cx-TPA	1º	CH ₂ Cl ₂	24
AT-SIL	2º	CH ₂ Cl ₂	24

Tabla 6.5: Condiciones de cosensibilización para **Cx-TPA** y **AT-SIL**.

Las curvas J/V e IPCE se encuentran representadas en las Figuras 6.14a y 6.14b y los parámetros fotovoltaicos se encuentran reflejados en la Tabla 6.6.

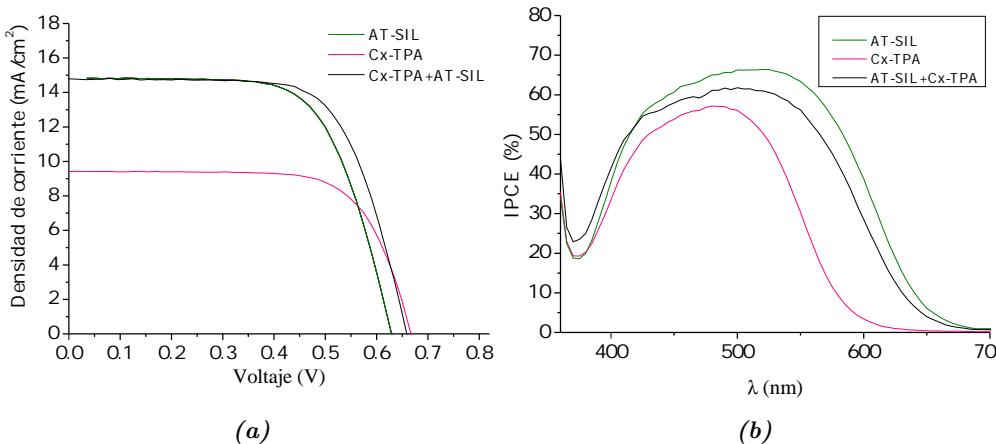


Figura 6.14: Estudio de la cosensibilización de **Cx-TPA** y **AT-SIL**. Fotoánodo de 13 μm. (a) Curva J/V y (b) curva IPCE

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
Cx-TPA	9.41	0.680	69.0	4.42
AT-SIL	14.83	0.635	66.0	6.19
Cx-TPA + AT-SIL	14.78	0.665	67.0	6.62

Tabla 6.6: Estudio de la cosensibilización de **Cx-TPA** y **AT-SIL**, 24h tras montaje. Fotoánodo de 13 μm. Parámetros fotovoltaicos.

De los datos obtenidos de las curvas J/V se determina que la cosensibilización de ambos colorantes supone un aumento de los dos parámetros fotovoltaicos, tanto J_{sc} como V_{oc} , lo que resulta en un incremento de la eficiencia de estos dispositivos en un 50 % y un 7 % con respecto a las celdas construidas únicamente con **Cx-TPA** y **AT-SIL**.

Las curvas IPCE obtenidas reflejan que la presencia de **AT-SIL** en el dispositivo cosensibilizado permite convertir fotones en electrones hasta los 650 nm, lo que supone ampliar el rango de longitud de onda abarcado 50 nm más con respecto a utilizar únicamente el colorante **Cx-TPA**, cuya curva llega hasta los

600 nm. En cuanto al máximo alcanzado en esta curva, se observa que el dispositivo de **AT-SIL** presenta el mayor valor, ligeramente por encima del obtenido con el dispositivo cosensibilizado. Este valor está estrechamente ligado con la fotocorriente ($J_{sc} = 14.83 \text{ mA/cm}^2$), y es el dispositivo construido con este único colorante el que presenta mayor J_{sc} .

6.4.2. Balance de los parámetros fotovoltaicos

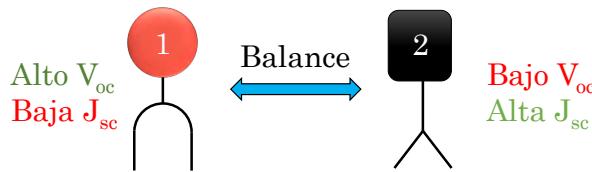


Figura 6.15: Estrategia: balance de parámetros fotovoltaicos.

Ensayo de cosensibilización de Cx-2-TPA y AT-L-SIL.

En este ensayo se utilizó, por un lado, el **Cx-2-TPA** ya que es el colorante que mejor valor de V_{oc} presenta²⁰, junto a **AT-L-SIL**¹⁸ (Figura 6.16), un colorante ya estudiado con un alto valor de J_{sc} . Con el objetivo de unir al balance de parámetros fotovoltaicos la ventaja que supone la absorción pancromática, ambos presentan también absorción en distintas zonas del espectro (Figura 6.17). La estructura voluminosa del calixareno proporcionará, además, una acción antiagregante por parte de este colorante.

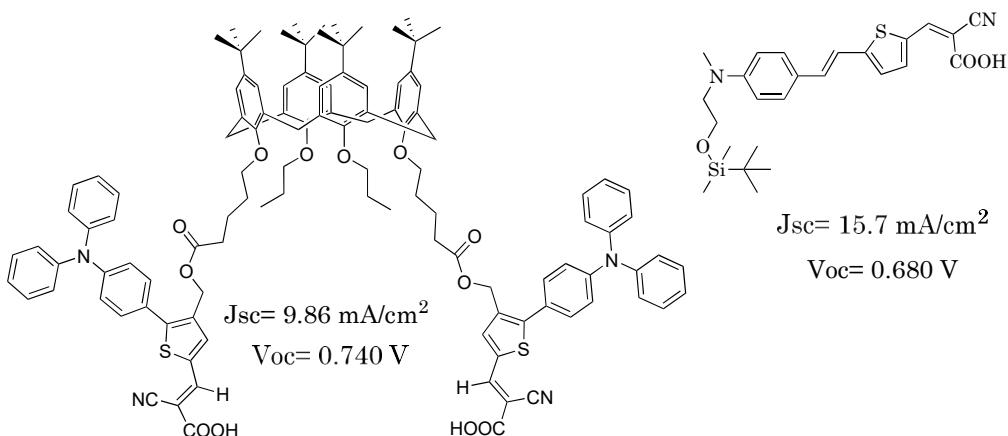


Figura 6.16: Colorantes **Cx-2-TPA** (izqda) y **AT-L-SIL** (dcha).

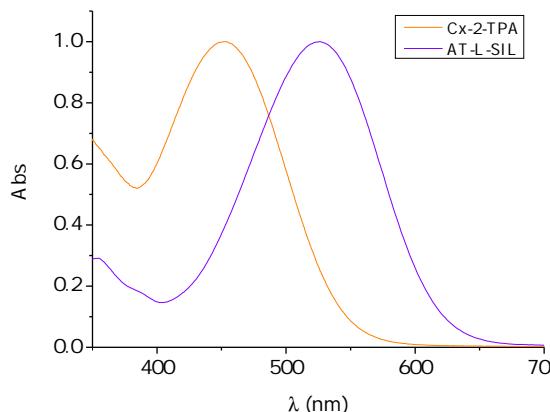


Figura 6.17: Espectros UV-Vis de **Cx-2-TPA** y **AT-L-SIL** normalizados.

Debido a que los dos colorantes difieren en el tamaño molecular, se introdujo el colorante más grande (**Cx-2-TPA**) en primer lugar y seguidamente el colorante más pequeño (**AT-L-SIL**). Se montaron dispositivos fotovoltaicos con las siguientes condiciones, empleando ánodos de 6 μm (Tabla 6.7):

Colorante	Orden	Disolvente	Tiempo de inmersión (h)
Cx-2-TPA	1º	CH_2Cl_2	5
AT-L-SIL	2º	CH_2Cl_2	8

Tabla 6.7: Condiciones de cosensibilización para **Cx-2-TPA** y **AT-L-SIL**.

Las curvas J/V e IPCE se encuentran representadas en las Figura 6.18 y los resultados obtenidos se encuentran reflejados en la Tabla 6.8.

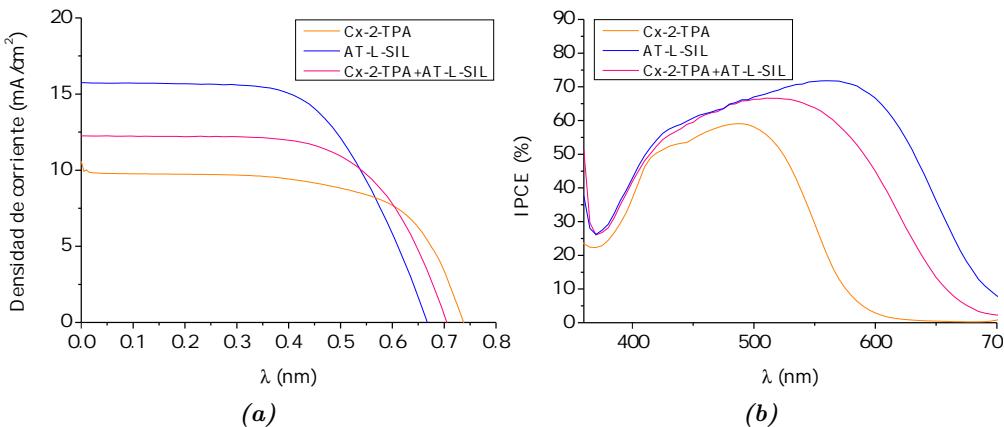


Figura 6.18: Estudio de la cosensibilización de **Cx-2-TPA** y **AT-L-SIL**. Fotoánodo de $6 \mu\text{m}$. (a) Curva J/V y (b) curva IPCE.

Colorante	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
Cx-2-TPA	9.86	0.740	63.0	4.59
AT-L-SIL	15.70	0.680	59.0	6.32
Cx-2-TPA + AT-L-SIL	12.30	0.710	62.9	5.47

Tabla 6.8: Estudio de la cosensibilización de **Cx-2-TPA** y **AT-L-SIL**, 24h tras montaje. Fotoánodo de $6 \mu\text{m}$. Parámetros fotovoltaicos.

Como se puede observar, el dispositivo cosensibilizado posee una eficiencia promedio entre los dos colorantes empleados, ya que se ha conseguido mejorar ambos parámetros fotovoltaicos. El colorante **Cx-2-TPA** hace que el valor de V_{oc} sea en torno a 0.7 V, mientras que el colorante **AT-L-SIL** aporta un buen valor de J_{sc} . En cuanto a la eficiencia, se ha mejorado el valor de **Cx-2-TPA** en un 19 %, pero no se ha llegado a superar el valor del dispositivo con el colorante **AT-L-SIL**. En términos de IPCE, vemos que el dispositivo cosensibilizado permite transformar fotones en electrones de forma efectiva en un rango más amplio de longitudes de onda que el dispositivo sensibilizado con **Cx-2-TPA**. Esto se aprecia en la Figura 6.19, donde se representan los espectros IPCE normalizados.

La presencia del colorante **Cx-2-TPA** compensa la zona en torno a 450 nm, y la utilización de **AT-L-SIL** extiende el rango de efectividad hasta los 650 nm.

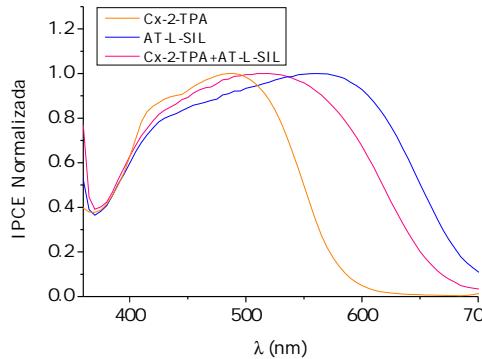


Figura 6.19: Estudio de la cosensibilización de **Cx-2-TPA** y **AT-L-SIL**. Curva IPCE normalizada.

Durante el período de tiempo analizado de 1000 h, observamos una ligera pérdida de V_{oc} , la cual es compensada con el incremento del valor de J_{sc} . Por tanto, la eficiencia del dispositivo se mantiene estable a lo largo del tiempo.

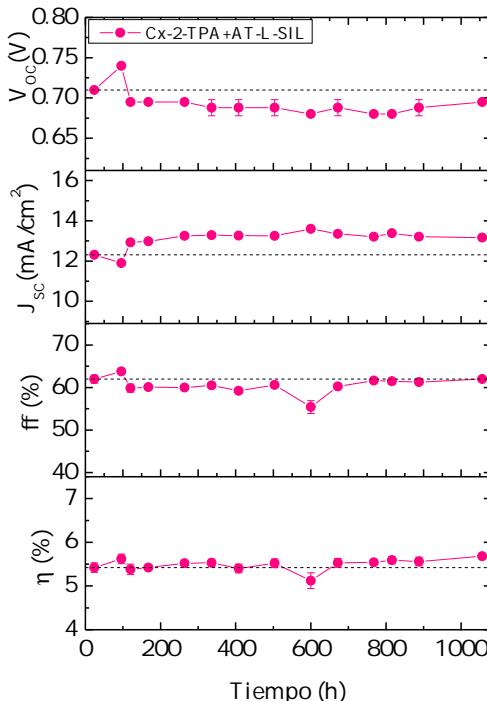


Figura 6.20: Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos de las DSSCs cosensibilizadas de **Cx-2-TPA** y **AT-L-SIL**. Fotoánodo de 6 μm .

Ensayo de cosensibilización de Cx-2-TPA y AT-L

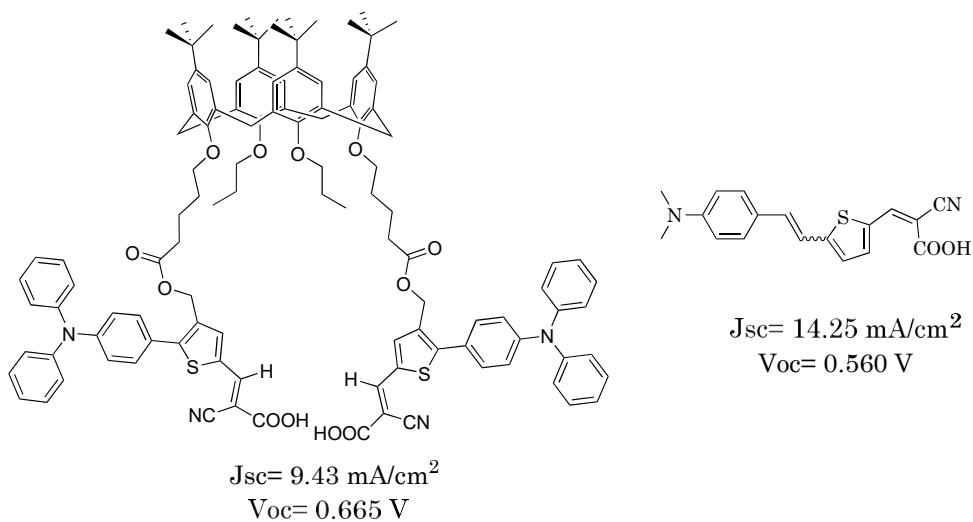


Figura 6.21: Colorantes **Cx-2-TPA** (izqda) y **AT-L** (dcha).

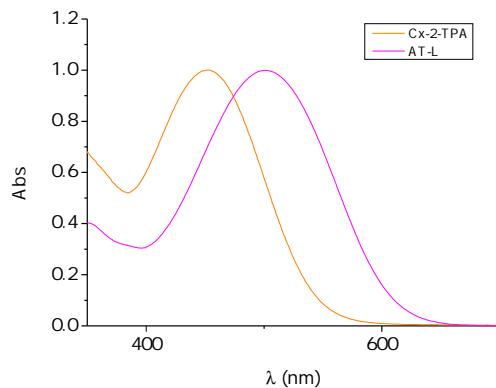


Figura 6.22: Espectros UV-Vis de Cx-2-TPA y AT-L normalizados.

Al diferir ambos colorantes en el tamaño molecular, en primer lugar se introdujo el colorante más grande (**Cx-2-TPA**) y seguidamente el colorante más pequeño (**AT-L**). Los dispositivos fotovoltaicos se montaron con las siguientes condiciones, empleando ánodos de 15 μm (Tabla 6.9):

Colorante	Orden	Disolvente	Tiempo de inmersión (h)
Cx-2-TPA	1º	CH_2Cl_2	5
AT-L	2º	CH_2Cl_2	24

Tabla 6.9: Condiciones de cosensibilización para **Cx-2-TPA** y **AT-L**.

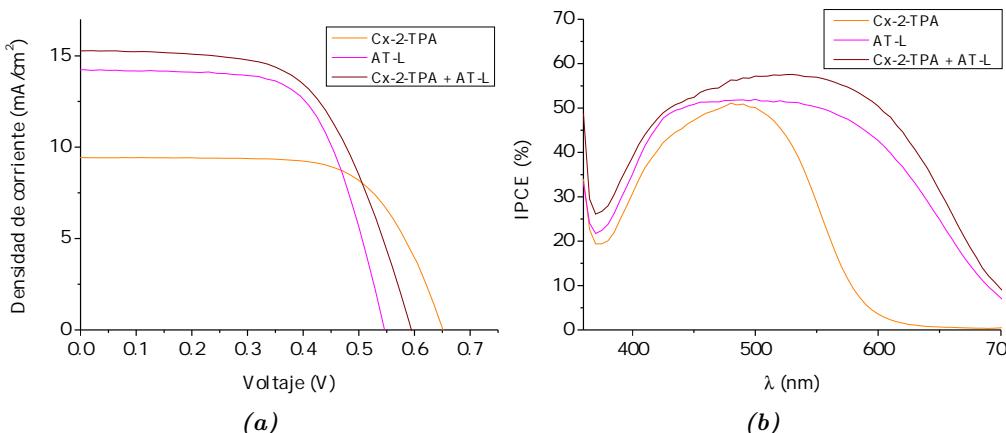


Figura 6.23: Estudio de la cosensibilización de **Cx-2-TPA** y **AT-L**. Fotoánodo de 15 μm . (a) Curvas J/V y (b) Curva IPCE.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
Cx-2-TPA	9.43	0.665	65.6	4.11
AT-L	14.25	0.560	63.4	5.05
Cx-2-TPA + AT-L	15.30	0.605	58.5	5.40

Tabla 6.10: Estudio de la cosensibilización de **Cx-2-TPA** y **AT-L**, 24 h tras montaje. Fotoánodo de 15 μm . Parámetros fotovoltaicos.

En la Tabla 6.10 y Figura 6.23 se observa para la celda cosensibilizada un valor de J_{sc} superior al valor de la celda preparada con el colorante **AT-L**, y el valor de V_{oc} obtenido es aproximadamente un promedio de los valores que presentan cada uno de los colorantes por separado. Gracias a la presencia de ambos colorantes, la curva IPCE presenta una buena eficiencia de transformación de fotones en electrones en un rango amplio, que abarca desde los 400 hasta los 670 nm, alcanzando una eficiencia máxima de 58 %.

Se puede apreciar que con los dos colorantes empleados en este caso, la estrategia de cosensibilización ha permitido una absorción prácticamente panchromática y aumentar la eficiencia del dispositivo final. Esto puede deberse a que el colorante **AT-L** no posee el grupo alquilsilí voluminoso, por lo que una vez anclado el colorante **Cx-2-TPA**, sea capaz de difundir mejor para anclarse al TiO_2 debido a su tamaño más reducido en comparación con **AT-L-SIL**. Por tanto, con los datos obtenidos, se puede deducir una influencia del tamaño molecular al emplear esta estrategia de cosensibilización para obtener dispositivos mejorados. Los dispositivos preparados son estables en el tiempo, manteniendo los parámetros fotovoltaicos más de 1000 horas (Figura 6.24).

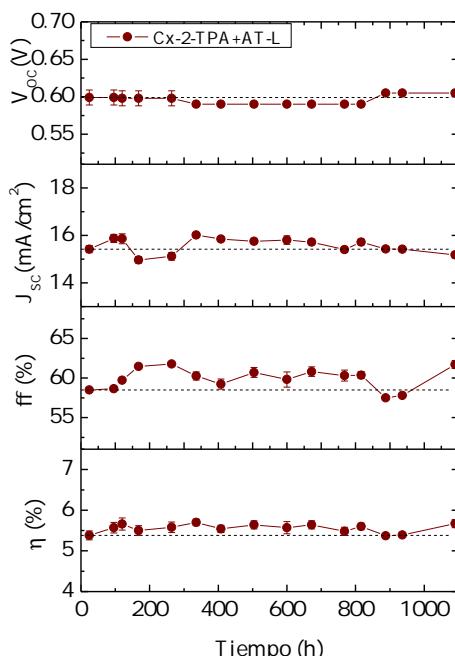


Figura 6.24: Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos para las DSSCs cosensibilizadas de **Cx-2-TPA** y **AT-L**. Fotoánodo de 15 μm .

6.4.3. Aprovechamiento de los sitios activos del TiO₂

Como ya se ha comentado en detalle en el capítulo 4, el TiO₂ presenta diferentes sitios activos que se pueden clasificar según su acidez y basicidad en dos tipos diferenciados: sitios ácidos de Brönsted (Ti–OH) o sitios ácidos de Lewis (Tiⁿ⁺). Cada uno de ellos tendrá afinidad por un tipo de grupo de anclaje diferente, bien sea de tipo ácido (p. ej. ácido cianoacético o succinimida) o de tipo básico (p. ej. pirimidina) (Figura 6.25). Con idea de aprovechar la mayor parte

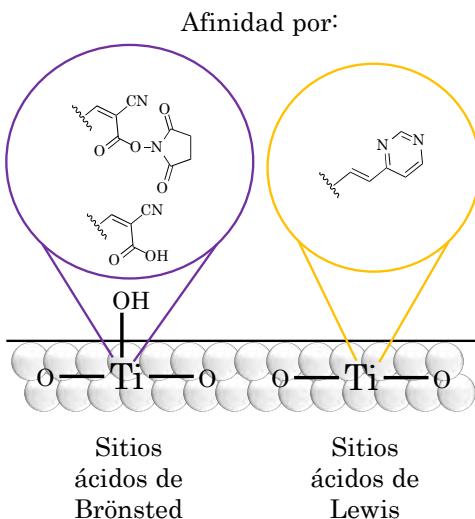


Figura 6.25: Sitios activos del TiO₂.

Ensayo de cosensibilización de AT-L-SIL y HO-AT-Piri.

Para este ensayo se emplearon los colorantes **AT-L-SIL** y **HO-AT-Piri** (Figura 6.26), de aproximadamente el mismo tamaño, que se optimizaron para el mismo grosor de 6 μm. El empleo de estos dos colorantes en celdas cosensibilizadas combina las estrategias 1 y 3, ya que, por un lado, presentan absorción en diferentes zonas del espectro (Figura 6.27) y por otro, sus grupos de anclaje presentan afinidad por diferentes sitios activos del TiO₂.

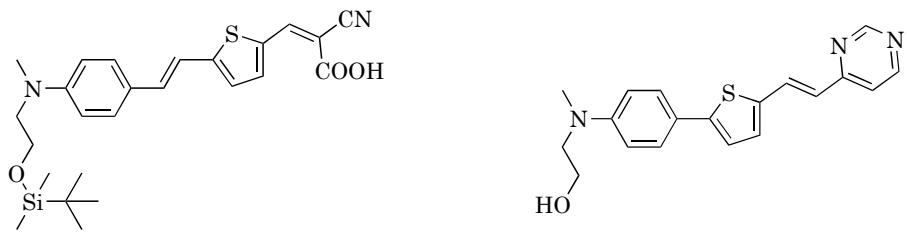


Figura 6.26: Colorantes **AT-L-SIL** (izqda) y **HO-AT-Piri** (dcha).

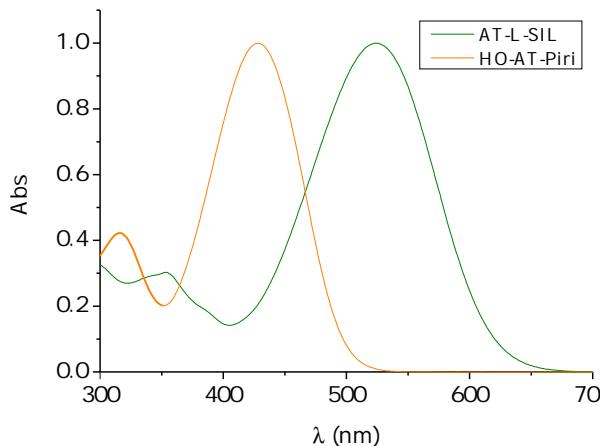


Figura 6.27: Espectros UV-Vis de **AT-L-SIL** y **HO-AT-Piri** normalizados.

Los dispositivos fotovoltaicos se montaron con las siguientes condiciones (Tabla 6.11):

Colorante	Orden	Disolvente	Tiempo de inmersión (h)
AT-L-SIL	1º	CH ₂ Cl ₂	8
HO-AT-Piri	2º	CH ₂ Cl ₂	5

Tabla 6.11: Condiciones de cosensibilización para **AT-L-SIL** y **HO-AT-Piri**.

Las curvas obtenidas se han representado en la Figura 6.28 y los resultados se reflejan en la Tabla 6.12.

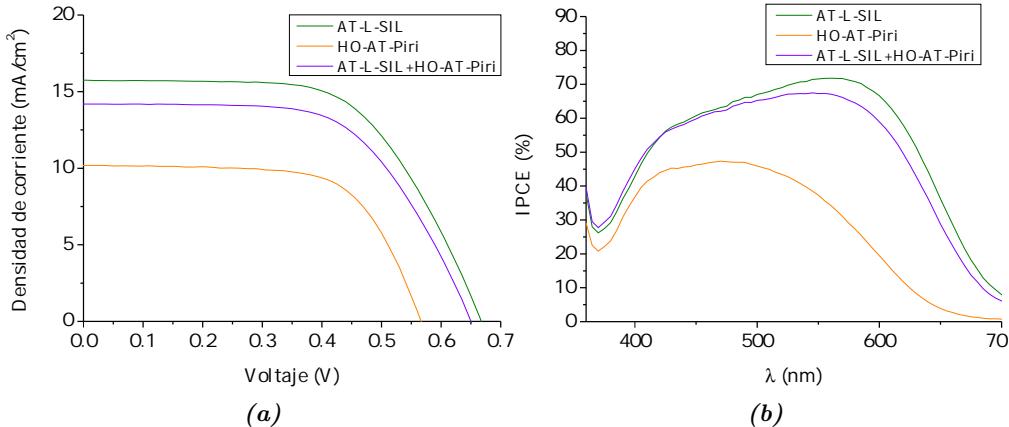


Figura 6.28: Estudio de la cosensibilización de **AT-L-SIL** y **HO-AT-Piri**. Fotoánodo de 6 μm . (a) Curvas J/V y (b) Curva IPCE.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
AT-L-SIL	15.7	0.680	59.0	6.32
HO-AT-Piri	10.18	0.575	65.2	3.81
AT-L-SIL + HO-AT-Piri	14.2	0.665	59.0	5.57

Tabla 6.12: Estudio de la cosensibilización de **AT-L-SIL** y **HO-AT-Piri**, 24h tras montaje. Fotoánodo de 6 μm . Parámetros fotovoltaicos.

La información presentada en la tabla 6.12 indica que las primeras medidas de las DSSCs cosensibilizadas mostraron un incremento del 46 % con respecto a **HO-AT-Piri**. Este resultado fue razonable, considerando que en las celdas con sólo **HO-AT-Piri** ocupan únicamente los sitios ácidos de Lewis del TiO₂, los cuales son mucho menos numerosos que los sitios ácidos de Brönsted. Sin embargo, inicialmente el colorante **AT-L-SIL** no presenta mejoría con la introducción de un segundo colorante. El efecto positivo de la cosensibilización se observó en la respuestapectral del dispositivo (Figura 6.29), donde la presencia de **AT-L-**

SIL amplió el rango de respuesta efectiva del colorante **HO-AT-Piri** hasta casi los 650 nm y la presencia de **HO-AT-Piri** hace aumentar la respuesta espectral para el dispositivo cosensibilizado en el rango entre 400 y 500 nm (Figura 6.29).

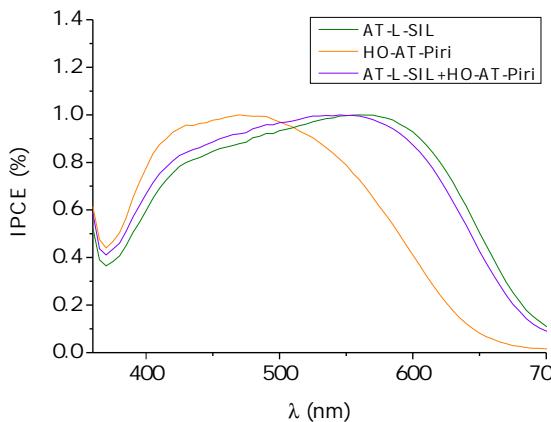


Figura 6.29: Estudio de la cosensibilización de **AT-L-SIL** y **HO-AT-Piri**. Curvas IPCE normalizadas.

Evolución temporal

Se estudió la evolución de los parámetros fotovoltaicos a lo largo del tiempo (Tabla 6.13). Cabe destacar que el dispositivo cosensibilizado por **AT-L-SIL** y **HO-AT-Piri** fue incrementando su eficiencia con el paso del tiempo, y a partir de las 400 h supera los valores de los colorantes por separado, llegando a alcanzar a las 1000 horas un valor de eficiencia de 6.79 %. Este aumento se debe principalmente al incremento del valor del V_{oc} , que pasa de 0.665 V inicialmente a 0.710 V a las 1000 horas, lo que supone un incremento de un 22 %.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
AT-L-SIL + HO-AT-Piri^a	14.20	0.665	59.0	5.57
AT-L-SIL + HO-AT-Piri^b	14.80	0.710	64.4	6.79

^a 24h tras montaje, ^b 1000h tras montaje.

Tabla 6.13: Parámetros fotovoltaicos a las 1000 h de la cosensibilización de **AT-L-SIL** y **HO-AT-Piri**. Fotoánodo de 6 μm.

La evolución de los parámetros fotovoltaicos con el tiempo se muestran en la Figura 6.30. El incremento notable del V_{oc} con el tiempo se asocia a un desplazamiento hacia valores negativos de la banda de conducción del TiO_2 , que puede deberse a que se alcanza un equilibrio entre el colorante, la *terc*-butilpiridina y el resto de aditivos que se adsorben sobre la superficie del semiconductor²². El factor de llenado también se ha visto aumentado a lo largo del tiempo de seguimiento evaluado y se asocia a un mejor contacto entre el electrolito y el contraelectrodo de platino²³.

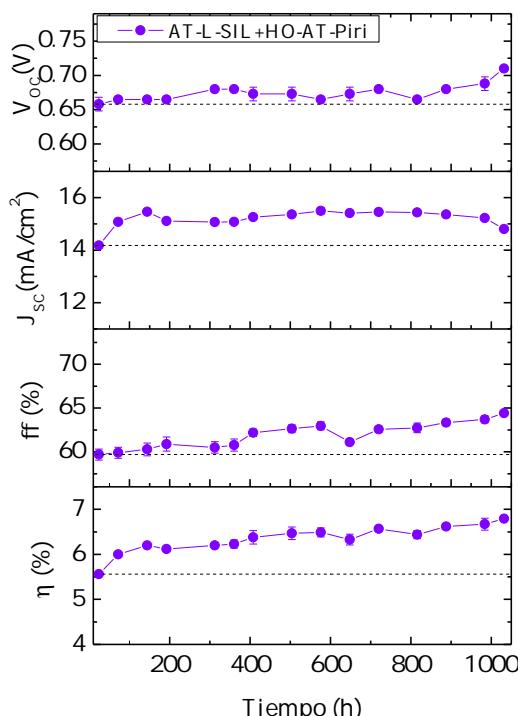


Figura 6.30: Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos para las DSSCs cosensibilizadas de **AT-L-SIL** y **HO-AT-Piri**. Fotoánodo de 6 μm

Ensayo de cosensibilización de ATT-SIL-SUC y HO-AT-Piri

El empleo de estos dos colorantes (Figura 6.31) en celdas cosensibilizadas combina las estrategias 1 y 3, ya que presentan absorción en diferentes zonas del espectro (Figura 6.32) y sus grupos de anclaje presentan afinidad por diferentes sitios activos del TiO_2 .

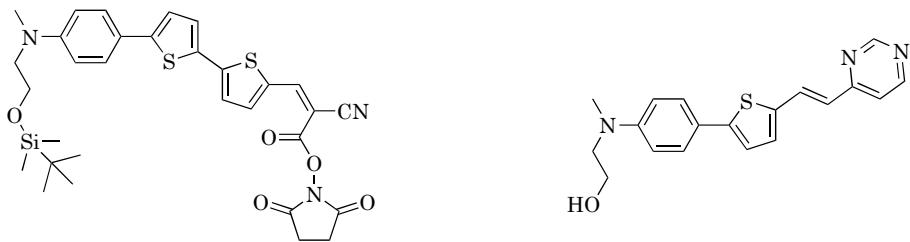


Figura 6.31: Colorantes **ATT-SIL-SUC** (izqda) y **HO-AT-Piri** (dcha).

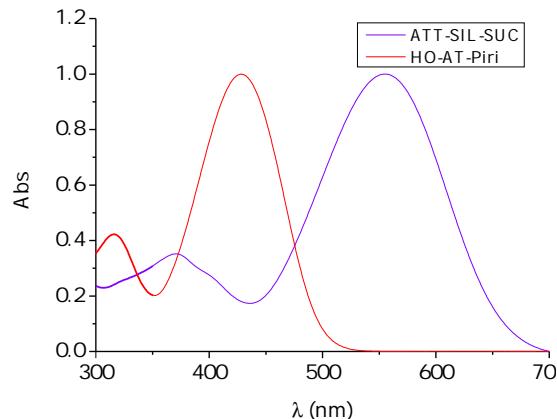


Figura 6.32: Espectros UV-Vis de **ATT-SIL-SUC** y **HO-AT-Piri** normalizados.

Los dispositivos fotovoltaicos se montaron con las siguientes condiciones (Tabla 6.14):

Colorante	Orden	Disolvente	Tiempo de inmersión (h)
ATT-SIL-SUC	1º	CH ₂ Cl ₂	24
HO-AT-Piri	2º	CH ₂ Cl ₂	5

Tabla 6.14: Condiciones de cosensibilización para **ATT-SIL-SUC** y **HO-AT-Piri**.

Una vez construidos los dispositivos, se obtuvieron las curvas J/V e IPCE de la Figura 6.33. Los parámetros fotovoltaicos se reflejan en la Tabla 6.15.

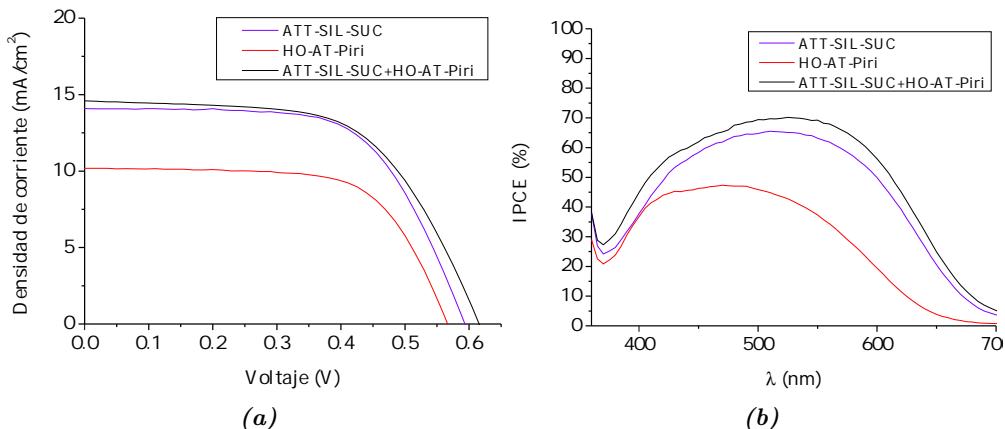


Figura 6.33: Estudio de la cosensibilización de **ATT-SIL-SUC** y **HO-AT-Piri**. Fotoánodo de 6 μm. (a) Curva J/V y (b) Curva IPCE.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
ATT-SIL-SUC	14.08	0.605	61.6	5.20
HO-AT-Piri	10.18	0.575	65.2	3.81
ATT-SIL-SUC + HO-AT-Piri	14.60	0.620	59.1	5.34

Tabla 6.15: Estudio de la cosensibilización de **ATT-SIL-SUC** y **HO-AT-Piri**, 24h tras montaje. Fotoánodo de 6 μm. Parámetros fotovoltaicos.

La curva J/V obtenida muestra que para el dispositivo formado por **ATT-SIL-SUC** y **HO-AT-Piri** se obtuvieron valores tanto de J_{sc} como de V_{oc} superiores a los obtenidos para las celdas construidas con cada uno de los colorantes por separado, con lo que la eficiencia obtenida en el dispositivo cosensibilizado implicó una mejora tanto para el colorante **ATT-SIL-SUC** como para el colorante **HO-AT-Piri**, de un 2.7 % y un 40 % respectivamente. El alto valor de J_{sc} que presentó el dispositivo cosensibilizado dió lugar a una amplia IPCE que alcanzó un valor máximo de un 70 %, abarcando desde los 400 a los 650 nm.

Estabilidad temporal

En la Figura 6.34 pueden observarse las curvas obtenidas tras 1000h y en la Figura 6.35 la evolución de todos los parámetros fotovoltaicos.

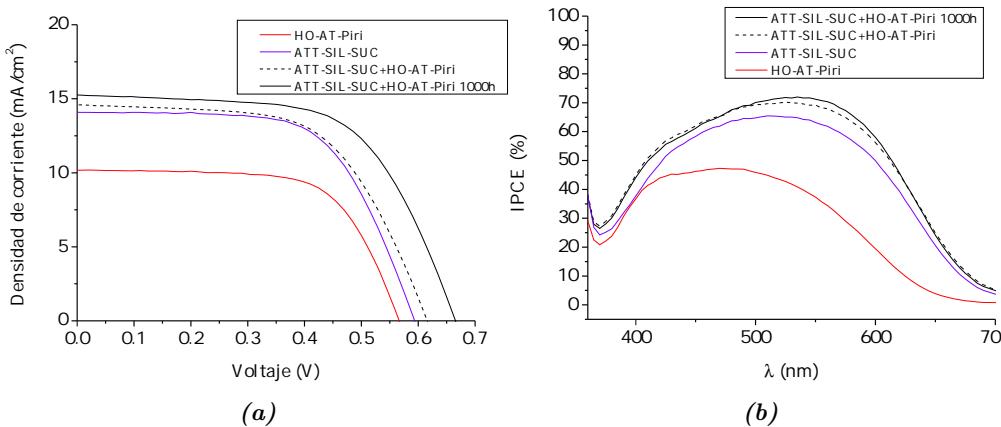


Figura 6.34: Estudio de la cosensibilización de **ATT-SIL-SUC** y **HO-AT-Piri** a las 24h (--) y a las 1000h (-). Fotoánodo de 6 μm . (a) Curva J/V y (b) Curva IPCE.

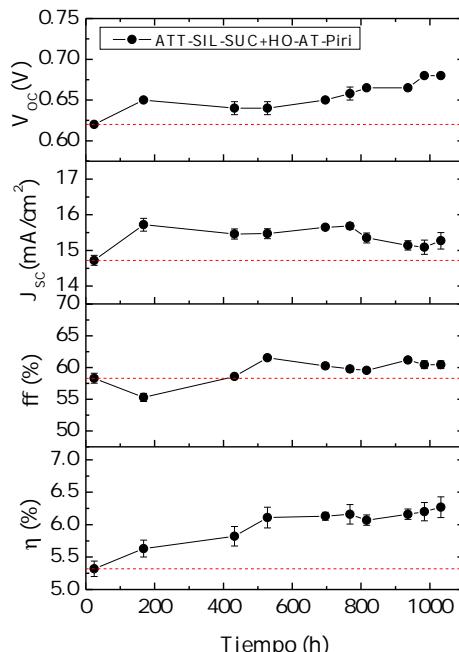


Figura 6.35: Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos para la cosensibilización **ATT-SIL-SUC+HO-AT-Piri**. Fotoánodo de 6 μm .

La evolución del dispositivo cosensibilizado a lo largo del tiempo se encuentra representada en la Figura 6.35 y se puede apreciar como J_{sc} , V_{oc} , ff y η se mantuvieron estables durante el tiempo evaluado de 1000 horas tras el montaje, incrementándose la eficiencia en un 18% y alcanzándose un valor de 6.27%. Este incremento de la eficiencia ya se ha observado previamente en celdas que emplean colorantes con espaciador bitiofeno^{15,17}.

6.5. Conclusiones

Se han realizado ensayos de cosensibilización utilizando el método secuencial empleando ocho colorantes orgánicos D- π -A, la mayoría de ellos sintetizados en los capítulos anteriores, lo que ha permitido combinar una amplia variedad de sensibilizadores. La absorción pancromática como única estrategia a la hora de construir dispositivos cosensibilizados utilizando **Chx-2-ATT** y **ATT-SIL-SUC** no ha conseguido en este caso aumentar la eficiencia de las celdas con colorantes individuales, pudiendo deberse a que ambos colorantes, si bien presentan una absorción en zonas complementarias del espectro, poseen diferentes condiciones óptimas en cuanto a grosor del ánodo de TiO₂. El segundo ensayo empleando esta estrategia utilizó esta vez colorantes optimizados con el mismo grosor de ánodo **Cx-TPA** y **AT-SIL**, lo que ha permitido en este caso aumentar la eficiencia con respecto a los dispositivos individuales, llegando a alcanzar un valor de 6.62%. Así, el empleo de sensibilizadores que presenten el mismo grosor de ánodo óptimo pueden conseguir en un futuro la mejora de las DSSCs con estos colorantes así como la realización de ensayos a diferentes tiempos de inmersión.

Al combinar la absorción pancromática con otro tipo de estrategias se ha conseguido, en los casos ensayados, obtener dispositivos cosensibilizados con una eficiencia que supera a la obtenida por los colorantes por separado. Así, la segunda estrategia planteada combina un colorante con buena J_{sc} y otro colorante con buen V_{oc} , que unida a que los sensibilizadores presenten absorción en distintas zonas del espectro UV-Vis, ha permitido obtener celdas con buenas eficiencias y buena respuesta espectral. En este caso, se ha observado influencia del tamaño

molecular de los colorantes involucrados. En el caso de utilizar moléculas grandes como el calixareno **Cx-2-TPA**, son preferibles moléculas poco voluminosas en las etapas posteriores de cosensibilización, que difundirán de forma más eficiente a través de los huecos intersticiales de lo que lo harían colorantes de mayor tamaño. Esto permite llenar los huecos residuales en el TiO₂ y crear una capa de colorante heterogénea de forma eficiente²⁴. De esta forma se ha logrado alcanzar una eficiencia de un 5.40 % con los colorantes **Cx-2-TPA** y **AT-L**. Así mismo, el empleo del calixareno evita la utilización de aditivos antiagregantes ya que la propia estructura voluminosa de este sensibilizador evita la agregación de los colorantes utilizados.

La última de las estrategias planteadas consistió en el empleo de colorantes con afinidad por diferentes sitios activos del semiconductor, lo que permite aprovechar los sitios ácidos y básicos presentes en el TiO₂. Esto, unido a que los colorantes empleados presentan absorción en distintas zonas del espectro ha permitido la obtención de dispositivos más eficientes. El mejor resultado se obtuvo combinando dos de los nuevos grupos de anclaje descritos en el capítulo 4: por un lado el grupo succinimida, que se une covalentemente a grupos ácidos de Brönsted, y por otro lado el grupo pirimidina que se une a los grupos ácidos de Lewis del semiconductor, respectivamente. La combinación de **ATT-SIL-SUC** y **HO-AT-Piri** alcanzó una eficiencia máxima de un 6.27 % a las 1000 h tras el montaje y dió lugar a dispositivos altamente estables.

6.6. Bibliografía

- (1) Krishna, N. V.; Krishna, J. V. S.; Mrinalini, M.; Prasanthkumar, S.; Giribabu, L. Role of co-sensitizers in dye-sensitized solar cells. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4668–4689.
- (2) Lu, H.-P.; Tsai, C.-Y.; Yen, W.-N.; Hsieh, C.-P.; Lee, C.-W.; Yeh, C.-Y.; Diau, E. W.-G. Control of dye aggregation and electron injection for highly efficient porphyrin sensitizers adsorbed on semiconductor films with varying ratios of coadsorbate. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 20990–20997.
- (3) Zhang, L.; Cole, J. M. Dye aggregation in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 19541–19559.
- (4) Trilaksana, H.; Shearer, C.; Kloo, L.; Andersson, G. G. Restructuring of dye layers in dye sensitized solar cells: cooperative adsorption of N719 and chenodeoxycholic acid on titania. *ACS Applied Energy Materials* **2019**, *2*, 124–130.
- (5) Cole, J. M.; Pepe, G.; Al Bahri, O. K.; Cooper, C. B. Cossensitization in dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 7279–7327.
- (6) Younas, M.; Gondal, M.; Mehmood, U.; Harrabi, K.; Yamani, Z.; Al-Sulaiman, F. Performance enhancement of dye-sensitized solar cells via co-sensitization of ruthenizer Z907 and organic sensitizer SQ2. *International Journal of Energy Research* **2018**, *42*, 3957–3965.
- (7) Jia, H. L.; Chen, Y. C.; Ji, L.; Lin, L. X.; Guan, M. Y.; Yang, Y. Co-sensitization of porphyrin dyes with new X type organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments* **2019**, *163*, 589–593.
- (8) Kharkwal, D.; Sharma, N.; Kumar Gupta, S.; Mohan Singh Negi, C. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells by co-sensitization of metal-complex and organic dye. *Solar Energy* **2021**, *230*, 1133–1140.
- (9) Luo, J.; Wan, Z.; Jia, C.; Wang, Y.; Wu, X.; Yao, X. Co-sensitization of dithiafulvenyl-phenothiazine based organic dyes with N719 for efficient dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* **2016**, *211*, 364–374.

- (10) Magne, C.; Urien, M.; Pauperté, T. Enhancement of photovoltaic performances in dye-sensitized solar cells by co-sensitization with metal-free organic dyes. *RSC Advances* **2013**, *3*, 6315.
- (11) Sharma, G. D.; Prakash Singh, S.; Nagarjuna, P.; Mikroyannidis, J. A.; Ball, R. J.; Kurchania, R. Efficient dye-sensitized solar cells based on co-sensitized metal free organic dyes with complementary absorption spectra. *Journal of Renewable and Sustainable Energy* **2013**, *5*, 043107.
- (12) Lin, L.-Y.; Yeh, M.-H.; Lee, C.-P.; Chang, J.; Baheti, A.; Vittal, R.; Justin Thomas, K.; Ho, K.-C. Insights into the co-sensitizer adsorption kinetics for complementary organic dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources* **2014**, *247*, 906–914.
- (13) Yan, R.; Qian, X.; Jiang, Y.; He, Y.; Hang, Y.; Hou, L. Ethynylene-linked planar rigid organic dyes based on indeno[1,2-b]indole for efficient dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments* **2017**, *141*, 93–102.
- (14) Saxena, V.; Veerender, P.; Chauhan, A. K.; Jha, P.; Aswal, D. K.; Gupta, S. K. Efficiency enhancement in dye sensitized solar cells through co-sensitization of TiO₂ nanocrystalline electrodes. *Applied Physics Letters* **2012**, *100*.
- (15) Duerto, I.; García-Palacín, M.; Barrios, D.; Garín, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. J. A novel σ -linkage to dianchor dyes for efficient dyes sensitized solar cells: 3-methyl-1,1-cyclohexane. *Dyes and Pigments* **2020**, *173*, 107945.
- (16) Duerto, I.; Barrios, D.; Garín, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. J. Difunctionalized dyes for DSSCs based on two different scaffolds: p-tert-butylcalix[4]arene or isophthalic acid. *Dyes and Pigments* **2020**, *182*, 108530.
- (17) Duerto, I.; Sarasa, S.; Barrios, D.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. J. Enhancing the temporal stability of DSSCs with novel vinylpyrimidine anchoring and accepting group. *Dyes and Pigments* **2022**, *203*, 110310.
- (18) Duerto, I.; Colom, E.; Andrés-Castán, J. M.; Franco, S.; Garín, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. J. DSSCs based on aniline derivatives

- functionalized with a *tert*-butyldimethylsilyl group and the effect of the pi-spacer. *Dyes and Pigments* **2018**, *148*, 61–71.
- (19) Castillo-Vallés, M.; Andrés-Castán, J. M.; Garín, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Franco, S.; Blesa, M. J. Dye-sensitized-solar-cells based on calix[4]arene scaffolds. *RSC Advances* **2015**, *5*, 90667–90670.
- (20) Colom, E.; Andrés-Castán, J.; Barrios, D.; Duerto, I.; Franco, S.; Garín, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. Modification of the electronic properties of the π -spacer of chromophores linked to calix[4]arene platform for DSSCs applications. *Dyes and Pigments* **2019**, *164*, 43–53.
- (21) Liu, B.; Chai, Q.; Zhang, W.; Wu, W.; Tian, H.; Zhu, W. H. Cosensitization process effect of D-A- π -A featured dyes on photovoltaic performances. *Green Energy and Environment* **2016**, *1*, 84–90.
- (22) Yeoh, M. E.; Jaloman, A.; Chan, K. Y. Aging effect in dye-sensitized solar cells sealed with thermoplastic films. *Microelectronics International* **2019**, *36*, 68–72.
- (23) Lai, S. C.; Connor, K. N. P.; Ke, L. Degradation mechanisms and electron kinetics analysis in aging dye sensitized solar cell using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158*, H1193.
- (24) Sharma, G. D.; Singh, S. P.; Kurchania, R.; Ball, R. J. Cosensitization of dye sensitized solar cells with a thiocyanate free Ru dye and a metal free dye containing thienylfluorene conjugation. *RSC Advances* **2013**, *3*, 6036–6043.

Capítulo 7

Contraelectrodos libres de metales para DSSCs

En la memoria hasta ahora se han considerado aspectos relativos a la mejora en la sensibilización del fotoánodo. Un último tema de trabajo en el que se ha participado en el doctorado ha sido el rediseño del contraelectrodo para intentar conseguir dispositivos con el menor contenido en metales posible.

Para ello, se ha colaborado con el Grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología (G-CNN) perteneciente Instituto de Carboquímica (CSIC), que proporcionó nuevos materiales de carbono que han sido incorporados en el contraelectrodo de las DSSCs. En concreto, aerogeles de óxido de grafeno reducido (rGO).

Los estudios realizados se han visto reflejados en un artículo de investigación¹. Los principales resultados y la motivación para este estudio se resumirán a continuación en la Sección 7.1. La contribución se ha centrado en la construcción de los dispositivos solares con contraelectrodos de aerogeles de óxido de grafeno reducido, la medida de sus propiedades fotovoltaicas y la interpretación de los resultados obtenidos, así como en la colaboración de la escritura del manuscrito de la publicación.

7.1. Contraelectrodos libres de metal basados en materiales derivados de óxido de grafeno dopado con nitrógeno

7.1.1. Introducción

Los contraelectrodos (CE) desempeñan un papel crucial en las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSCs), ya que permiten la transferencia de electrones a través del circuito externo y tiene la función de catalizar la reducción de las especies del par redox (normalmente I_3^-/I^-) facilitando la consiguiente regeneración del colorante. Los materiales que constituyen el contraelectrodo, para que proporcionen un adecuado funcionamiento, deben tener una alta actividad catalítica de reducción, baja resistencia, buena estabilidad y bajo coste². Se han realizado numerosos ensayos con el objetivo de desarrollar catalizadores libres de metales como alternativa a los basados en metales preciosos como el platino³, ya que la disolución y deposición de la capa de este metal en el contraelectrodo ha generado problemas de contaminación. Así surgen los estudios con materiales de carbono.

Los nanotubos de carbono⁴ (CNT: *Carbon Nanotubes*) y el óxido de grafeno⁵ (GO: *Graphen Oxide*) tienen una excelente conductividad eléctrica, pero una actividad catalítica relativamente baja para reemplazar al platino. Por lo tanto, para mejorar el rendimiento del dispositivo con un contraelectrodo basado en carbono, es crucial ajustar tanto la conductividad eléctrica como la actividad electrocatalítica del dispositivo. En los últimos años, se han propuesto diversos catalizadores libres de metal, como nitruros, carburos y óxidos para sustituir al platino. Entre ellos, los catalizadores de carburo han demostrado una mayor actividad catalítica que el platino para la reducción de los pares redox orgánicos, tales como la sal de *N*-tetrametilamonio di-5-(1-metiltetrazol) disulfuro/5-mercuento-1-metiltetrazol (T_2/T^-)⁶.

Además, el óxido de grafeno dopado con nitrógeno ha surgido como un catalizador libre de metal muy prometedor para las DSSCs debido a los sitios activos que proporciona el nitrógeno en sus diferentes formas; el nitrógeno piridínico

y el nitrógeno cuaternario son capaces de promover la reducción de los iones triyoduro⁷. En este contexto, han surgido métodos térmicos novedosos que han permitido obtener grafeno dopado con nitrógeno que presenta una buena actividad catalítica en electrolitos alcalinos, lo que lo hace un material interesante para su aplicación en DSSCs⁸. Por último, cabe destacar que los electrodos grafíticos se han identificado como materiales viables para ser empleados como contraelectrodos, con un bajo impacto en el electrodo de trabajo, que generan compuestos como CO o CO₂ fácilmente eliminables del compartimento del contraelectrodo⁹.

Con estos precedentes, el objetivo de este trabajo es la evaluación de contraelectrodos basados en materiales de carbono, en concreto aerogeles de óxido de grafeno dopado con nitrógeno, poniendo especial atención en la estabilidad a lo largo del tiempo de los dispositivos DSSCs construidos.

7.1.2. Materiales y métodos

Los aerogeles de óxido de grafeno dopados con nitrógeno (**GA**) fueron proporcionados por el grupo de Grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología (G-CNN), y su preparación se basó en un método ya optimizado¹⁰. Consiste en un tratamiento hidrotermal que podríamos resumir del siguiente modo. El óxido de grafeno (**GO**) se dispersa en disolución acuosa y se mezcla con otra disolución al 25 % de NH₄OH (Figura 7.1a, izquierda). Esta mezcla se introduce seguidamente en un autoclave de teflón que se mete a su vez en un horno a 180 °C, a una presión de 10 bar, durante un tiempo determinado. Se eligieron dos tiempos, 45 min (muestra **GA-45 min**) y 18 h (muestra **GA-18 h**) con el objetivo de obtener materiales con diferentes propiedades. Cuando el material se enfriá a temperatura ambiente, se obtiene un hidrogel monolítico de óxido de grafeno reducido (**GO**) (Figura 7.1a), que posteriormente se liofiliza para obtener el aerogel de óxido de grafeno (**GA**) correspondiente (Figura 7.1b). La caracterización del material de carbono (UV-Vis, SEM, XRD, XPS) puede consultarse en la *Supporting Information* de la publicación¹.



(a) Disolución de GO y NH_4OH (izqda) e (b) Aerogel de óxido de grafeno dopado con N hidrogel de óxido de grafeno reducido tras el tratamiento hidrotermal (dcha).

Figura 7.1: Materiales derivados de grafeno.

7.1.2.1. Colorante

El colorante utilizado para la realización de estos ensayos fue **AT-Piri**, cuya síntesis y caracterización completa se ha descrito en el capítulo 4 de esta tesis y en el trabajo publicado¹¹.

7.1.2.2. Dispositivos DSSCs

La fabricación de los componentes del dispositivo, así como el ensamblaje de los mismos previo a la caracterización fotovoltaica se realizó en los laboratorios del grupo de Materiales Electro y Foto-activos.

- *Preparación de los contraelectrodos:* los contraelectrodos se prepararon utilizando los materiales mencionados anteriormente: **GO**, **GA-45 min** y **GA-18 h**. En primer lugar se molieron estos materiales de carbono en un mortero de ágata hasta conseguir un polvo fino, que se dispersó en etilenglicol junto a polivinilpirrolidona (PVP-10K) y la pasta así obtenida se mantuvo en baño de ultrasonidos durante 5 h para asegurar una dispersión homogénea. El material de soporte de los contraelectrodos fue el

utilizado habitualmente, sustratos de FTO de $15 \Omega \text{ sq}^{-1}$ sobre los que, tras las etapas de limpieza y tratamiento con ozono descritas en el capítulo 2, se depositó el material de carbono mediante *spin-coating*. Finalmente, se someten a un tratamiento térmico a 400°C bajo flujo de argón durante una hora.

- *Preparación de los fotoánodos:* los ánodos de TiO_2 se prepararon mediante el procedimiento descrito detalladamente en el capítulo 2. Se obtuvieron fotoánodos de $7 \mu\text{m}$ de grosor, que se sensibilizaron con el colorante **AT-Piri** a temperatura ambiente realizando la inmersión en una disolución 0.1 mM en CH_2Cl_2 durante 72 h ¹². Finalmente, ánodo y cátodo se unieron en forma de “sándwich” con un polímero termoplástico (Figura 7.2) utilizando

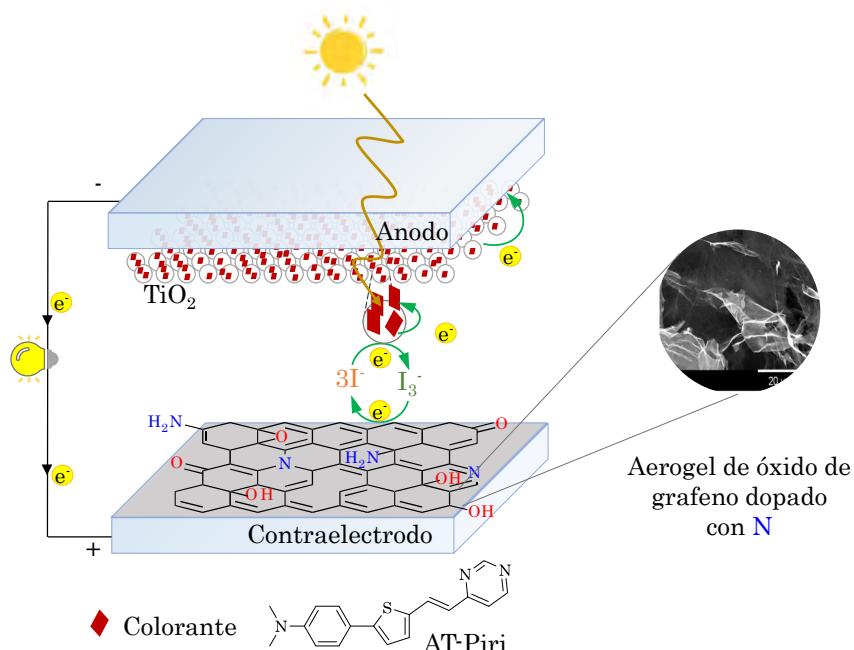


Figura 7.2: Ilustración de una DSSC con contraelectrodo de aerogel de óxido de grafeno.

7.1.3. Resultados y discusión

En primer lugar se llevó a cabo una caracterización exhaustiva, sobre todo de la actividad electroquímica, clave para poder utilizar el material en la aplicación de interés.

- La *caracterización* mediante análisis elemental y XPS de los materiales basados en óxido de grafeno muestra que el contenido en nitrógeno decrece conforme se incrementa el tratamiento hidrotermal (Tabla 7.1). A su vez, en la Figura 7.3 se observa que se aumenta la contribución de nitrógenos piridínicos, que pueden actuar como sitio activo para la reducción del I_3^-

	Análisis Elemental		XPS	
	O/C (wt %)	N/C (wt %)	O/C (wt %)	N/C (wt %)
GO	72.4	4.1	n.d	n.d
GA-45min	14.9	10.6	8.9	6.5
GA-18h	13.0	10.3	8.0	6.3

Tabla 7.1: Contenido de O y N de los materiales derivados de grafeno por XPS y análisis elemental¹³. n.d: no determinado (inestable en la cámara de vacío).

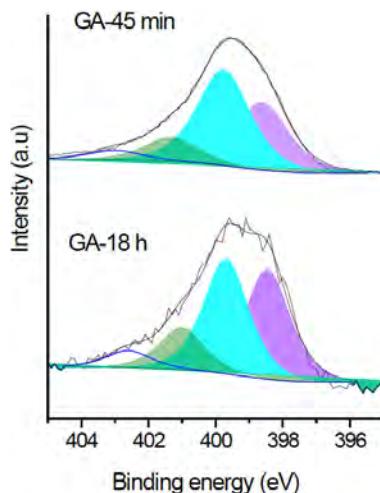


Figura 7.3: Ajuste del pico 1s del N en XPS (■ N piridínico, ■ N pirrólico y ■ N cuaternario).

- Para evaluar la *actividad electroquímica* de estos nuevos materiales se realizaron experimentos de voltametría cíclica, en los cuales se observan los picos correspondientes al par I_3^-/I^- (a bajos potenciales) y al par I_2/I_3^- (a altos potenciales). Cuanto más pequeña es la separación entre ambos picos (ΔE_p), mayor actividad catalítica presenta el material. En la Figura se han representado los voltamogramas obtenidos para los contraelectrodos preparados con los tres materiales de carbono.

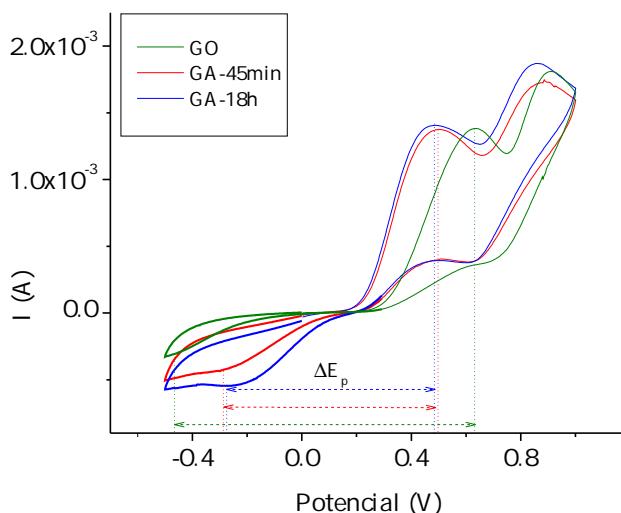


Figura 7.4: Voltamograma obtenido por VC para los materiales de carbono **GO**, **GA-45 min** y **GA-18 h** vs. $Ag/AgCl$ (KCl 3 M), barrido 20 mVs^{-1} , en electrolito de I_3^-/I^- .

El valor de potencial de oxidación para los aerogeles de grafeno (**GA-45 min** y **GA-18 h**) es menor que para el óxido de grafeno sin tratamiento hidrotermal. Además estos aerogeles presentan un mayor número de sitios catalíticos que el óxido de grafeno original⁴. La presencia del nitrógeno en estos aerogeles (entre un 6-7 % de nitrógeno) les confiere mayor actividad catalítica para la reducción del electrolito⁷. Además, la reducción del grafeno que se consigue mediante el tratamiento hidrotermal lleva asociada una menor cantidad de grupos funcionales oxigenados, resultando en unas láminas de grafeno próximas y con mayor contacto, lo que incrementa la conductividad eléctrica del material⁶.

- La caracterización fotovoltaica se llevó a cabo tras la construcción de los dispositivos de la forma habitual (véase capítulo 2), sustituyendo los contraelectrodos de platino por el material **GO**, **GA-45 min** y **GA-18 h**. En las DSSCs, la resistencia a la transferencia de carga en la interfase contraelectrodo/electrolito (R_{ct}) es un parámetro importante que proporciona información acerca de la actividad electrocatalítica para la reducción del ión triyoduro¹⁴. Un menor valor de esta resistencia implica una cinética de transferencia de carga más rápida. Para estudiarlo, se llevaron a cabo medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica, en condiciones de oscuridad y al V_{oc} de los dispositivos. El valor de R_{ct} decrece en el orden **GO>GA-45 min>GA-18 h**. El valor más pequeño se obtiene para el aerogel con 18 h de tratamiento hidrotermal **GA-18 h**, lo que señala que este material tiene una actividad catalítica superior para la reducción del I_3^- lo que indica que la difusión del electrolito es más rápida⁴.

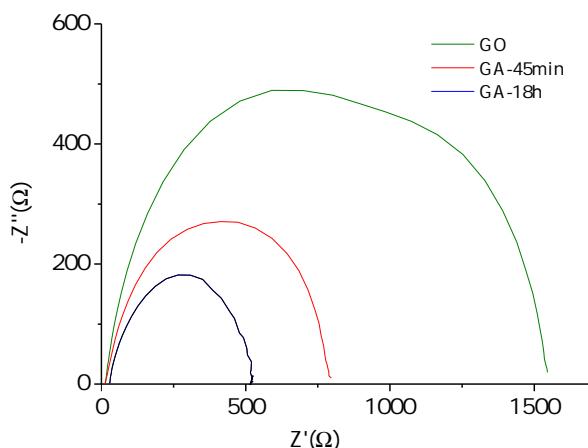


Figura 7.5: Curva Nyquist de EIS para los dispositivos con CE basado en los materiales de carbono **GO**, **GA-45 min** y **GA-18 h**. Fotoánodo de 7 μm.

Se midieron las curvas J/V para las DSSCs preparadas con los contraelectrodos de **GO**, **GA-45 min** y **GA-18 h**, así como su estabilidad a lo largo del tiempo. Se preparó también una celda análoga con el contraelectrodo habitual de platino con el objetivo de comparar su comportamiento con el de los materiales de carbono. Las curvas obtenidas se han representado en la Figura 7.6 y los parámetros fotovoltaicos figuran en la Tabla 7.2.

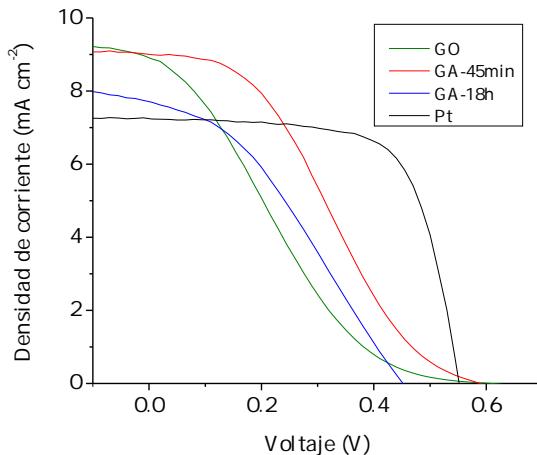


Figura 7.6: Curva J/V para los dispositivos con CE basado en los materiales de carbono **GO**, **GA-45 min** y **GA-18 h**. Fotoánodo de $7 \mu\text{m}$.

Contraelectrodo	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
GO	8.88	0.620	18.0	1.00
GA-45 min	9.00	0.590	32.0	1.70
GA-18 h	7.69	0.445	35.0	1.20
Pt	7.23	0.560	67.0	2.70

Tabla 7.2: Parámetros fotovoltaicos de las celdas sensibilizadas con **AT-Piri** y CE basado en materiales de carbono, 24h tras montaje. Fotoánodo de $7 \mu\text{m}$.

A diferencia de las celdas preparadas con contraelectrodo de platino, cuya curva J/V presenta la respuesta rectangular habitualmente obtenida, las curvas de los materiales de carbono muestran una forma de S, que puede indicar problemas de contacto de estos materiales en el dispositivo¹⁵. El óxido de grafeno sin tratamiento hidrotermal, **GO**, muestra una eficiencia baja de un 1 %, probablemente debido al bajo factor de llenado. Curiosamente, cuando se usan los materiales de grafeno como contraelectrodos, se obtiene un mayor valor de densidad de corriente que con el platino. En concreto, el aerogel de grafeno **GA-45 min** presenta un valor de photocorriente un 20 % superior al del platino, algo que se puede asociar a la capacidad de las láminas de grafeno para mejorar el transporte de electrones¹⁶.

Las medidas obtenidas a más de 1000 h tras el montaje revelan una disminución de la densidad de corriente y una mejora del factor de llenado^{17,18}. Los dispositivos basados en aerogeles de grafeno muestran, además, una excepcional estabilidad hasta cerca de 1200 h, algo ya observado para las celdas con el colorante **AT-Piri** y CE de platino.

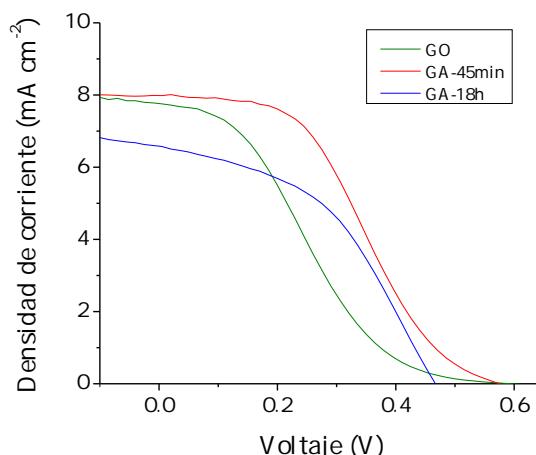


Figura 7.7: Curva J/V para los dispositivos con CE basado en materiales de carbono **GO**, **GA-45 min** y **GA-18 h**. 1176 h tras el montaje. Fotoánodo de 7 μm .

Contraelectrodo	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
GO	7.76	0.605	23.0	1.10
GA-45 min	7.98	0.575	39.2	1.80
GA-18 h	6.57	0.470	45.0	1.40

Tabla 7.3: Parámetros fotovoltaicos de las celdas sensibilizadas con el colorante **AT-Piri** y con CE basado en materiales de carbono, 1176 h tras montaje. Fotoánodo de 7 μm .

7.1.4. Conclusiones

El tratamiento hidrotermal sobre el óxido de grafeno ha originado aerogeles con una distancia reducida entre las láminas de este material, aumentando su carácter grafítico e incrementando su conductividad⁵. El aerogel **GA-45 min** presenta mayores concentraciones de N y O que el **GA-18 h**, lo que indica que posee mayor número de sitios activos catalíticos. Esto podrá ser confirmado en futuros estudios que varíen el contenido en nitrógeno. La superioridad catalítica de **GA-45 min** para la reducción del ión I_3^- hace que haya sido el material que ha proporcionado mayor eficiencia en la medida de los parámetros fotovoltaicos de las DSSCs de entre los materiales de carbono ensayados como contraelectrodo. La transferencia de carga observada entre estos contraelectrodos y el electrolito es la adecuada, así como la conductividad, ya que se han obtenido buenos valores de photocurrente, incluso más altos que los obtenidos con el contraelectrodo de platino. Además, los dispositivos fotovoltaicos construidos con estos materiales de carbono **GO**, **GA-45 min** y **GA-18 h** han demostrado una alta estabilidad temporal durante cerca 1200 h, con una mejora en el factor de llenado. Estos resultados son prometedores e impulsan la investigación en el desarrollo de nuevos contraelectrodos libres de metales.

7.2. Bibliografía

- (1) Duerto, I.; Carrera, C.; Barrios, D.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Villacampa, B.; García-Bordejé, E.; Blesa, M.-J. Metal-free counter electrodes for DSSCs based on nitrogen-doped reduced graphene oxide materials. *Colorants* **2023**, *2*, 443–452.
- (2) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L. C.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6595–6663.
- (3) Zou, H.; He, B.; Kuang, P.; Yu, J.; Fan, K. NixSy nanowalls/nitrogen-doped graphene foam is an efficient trifunctional catalyst for unassisted artificial photosynthesis. *Advanced Functional Materials* **2018**, *28*, 1–11.
- (4) Ma, J.; Li, C.; Yu, F.; Chen, J. 3D single-walled carbon nanotube/graphene aerogels as Pt-free transparent counter electrodes for high efficiency dye-sensitized solar cells. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 3304–3311.
- (5) Carrera, C.; González-Domínguez, J. M.; Pascual, F. J.; Ansón-Casaos, A.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; García-Bordejé, E. Modification of physico-chemical properties and boosting electrical conductivity of reduced graphene oxide aerogels by postsynthesis treatment. *Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 13739–13752.
- (6) Wu, M.; Lin, X.; Wang, Y.; Wang, L.; Guo, W.; Qi, D.; Peng, X.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Ma, T. Economical Pt-free catalysts for counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 3419–3428.
- (7) Hou, S.; Cai, X.; Wu, H.; Yu, X.; Peng, M.; Yan, K.; Zou, D. Nitrogen-doped graphene for dye-sensitized solar cells and the role of nitrogen states in triiodide reduction. *Energy and Environmental Science* **2013**, *6*, 3356–3362.
- (8) Sheng, Z. H.; Shao, L.; Chen, J. J.; Bao, W. J.; Wang, F. B.; Xia, X. H. Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4350–4358.

- (9) Cui, Z.; Sheng, W. Thoughts about choosing a proper counter electrode. *ACS Catalysis* **2023**, *13*, 2534–2541.
- (10) Rodríguez-Mata, V.; González-Domínguez, J. M.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; García-Bordejé, E. Reduced graphene oxide aerogels with controlled continuous microchannels for environmental remediation. *ACS Applied Nano Materials* **2019**, *2*, 1210–1222.
- (11) Duerto, I.; Sarasa, S.; Barrios, D.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Blesa, M. J. Enhancing the temporal stability of DSSCs with novel vinylpyrimidine anchoring and accepting group. *Dyes and Pigments* **2022**, *203*, 110310.
- (12) Ansón-Casaos, A.; Martínez-Barón, C.; Angoy-Benabarre, S.; Hernández-Ferrer, J.; Benito, A.; Maser, W.; Blesa, M. Stability of a pyrimidine-based dye-sensitized TiO₂ photoanode in sacrificial electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2023**, *929*, 117114.
- (13) Rodríguez-Mata, V.; Hernández-Ferrer, J.; Carrera, C.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; García-Bordejé, E. Towards high-efficient microsupercapacitors based on reduced graphene oxide with optimized reduction degree. *Energy Storage Materials* **2020**, *25*, 740–749.
- (14) Wu, Y.; Li, G. D.; Liu, Y.; Yang, L.; Lian, X.; Asefa, T.; Zou, X. Overall water splitting catalyzed efficiently by an ultrathin nanosheet-built, hollow Ni₃S₂-based electrocatalyst. *Advanced Functional Materials* **2016**, *26*, 4839–4847.
- (15) Zambrzycki, M.; Piech, R.; Raga, S. R.; Lira-Cantu, M.; Fraczek-Szczypta, A. Hierarchical carbon nanofibers/carbon nanotubes/NiCo nanocomposites as novel highly effective counter electrode for dye-sensitized solar cells: a structure-electrocatalytic activity relationship study. *Carbon* **2023**, *203*, 97–110.
- (16) Xi, J. Y.; Jia, R.; Li, W.; Wang, J.; Bai, F. Q.; Eglitis, R. I.; Zhang, H. X. How does graphene enhance the photoelectric conversion efficiency of dye sensitized solar cells? An insight from a theoretical perspective. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 2730–2740.

- (17) Yang, C.-J.; Chang, Y. J.; Watanabe, M.; Hon, Y.-S.; Chow, T. J. Phenothiazine derivatives as organic sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 4040.
- (18) Lai, S. C.; Connor, K. N. P.; Ke, L. Degradation mechanisms and electron kinetics analysis in aging dye sensitized solar cell using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158*, H1193.

Conclusiones finales

En esta tesis se ha llevado a cabo el diseño, la síntesis y la caracterización de nuevos colorantes orgánicos de diferentes arquitecturas basados en la *N,N'*-dialquilanilina como unidad dadora. Como espaciadores π conjugados se han utilizado las unidades de tiofeno, bitiofeno, viniltiofeno y fenilo. Otras unidades aromáticas como el isoíndigo y el benzotiadiazol han desempeñado el papel de aceptores auxiliares, en su caso. Como unidad aceptora y de anclaje al semiconductor se han explorado distintos grupos, tanto ácidos como básicos. Así, todas las moléculas sintetizadas han podido ser empleadas en celdas tipos Grätzel, tanto de forma individual como mediante cosensibilización y se han podido extraer las conclusiones que se detallan a continuación.

El estudio de colorantes con estructura D-A'- π -A ha dado lugar a un colorante denominado **A-iI-Ph-SIL**, que incorpora como aceptor auxiliar la unidad de isoíndigo funcionalizada con cadenas alifáticas C5, que ha demostrado ser una estrategia efectiva a la hora de suprimir los fenómenos de agregación. En este colorante, la inclusión del isoíndigo genera una diferencia de energía insuficiente para una inyección electrónica efectiva. El análisis de la molécula mediante distintas herramientas computacionales (topología de orbitales, análisis NPA y representación de mapas de diferencia de densidad electrónica) ha revelado que la unidad de isoíndigo actúa como *trap* de electrones e impide una transferencia de carga intramolecular efectiva hacia el aceptor. Por el contrario, en el colorante **A-BTZ-Ph-SIL**, la unidad de benzotiadiazol como aceptor auxiliar posibilita el proceso de transferencia de carga de forma efectiva ya que se trata de un colorante con una diferencia energética adecuada para la inyección de carga al semiconductor, por lo que cumple con los requisitos termodinámicos necesarios para un correcto funcionamiento de las DSSCs. La variación en la concentración

de *terc*-butilpiridina como aditivo en el electrolito redox ha permitido modular el proceso de inyección del colorante **A-iI-Ph-SIL**. En concreto, la concentración 0.1 M logró mejorar los parámetros fotovoltaicos, aumentando la eficiencia en un 44 %. También, el empleo del tetrahidrofurano como disolvente para la inmersión de **A-BTZ-Ph-SIL** ha logrado mejorar el valor de eficiencia de este colorante en un 33 % con respecto al valor previamente publicado. Esto se debe a una mejora de la solubilidad y de la interacción entre las moléculas que permite una mejor adsorción sobre el TiO₂.

En cuanto al análisis de los nuevos grupos de anclaje sintetizados, se ha demostrado la interacción de los mismos con los grupos ácidos de Lewis del TiO₂. Se ha evidenciado que la **vinilquinolina** presenta una interacción secundaria mediante puente de hidrógeno con los sitios activos del semiconductor. Esta interacción es de carácter débil, por lo que no permite la adecuada inyección electrónica. Además, la *terc*-butilpiridina presente en el electrolito provoca la desorción y degradación de los colorantes basados en vinilquinolina, ya que este aditivo compite con el aceptor y es capaz de unirse de manera más efectiva y de forma coordinada al TiO₂. Sin embargo, el grupo de anclaje **vinilpirimidina** ha demostrado una unión mediante enlace coordinado entre los átomos de nitrógeno del anillo de 1,3-diazina y los sitios ácidos de Lewis presentes en el TiO₂. Este hecho ha permitido la inyección electrónica efectiva en el semiconductor. En este caso, la combinación un grupo hidroxilo presente en el dador mejora los parámetros fotovoltaicos (corriente y voltaje) ya que actúa como grupo de anclaje adicional. La unidad de **succinimida** ha demostrado ser un buen grupo aceptor y de anclaje uniéndose a los sitios ácidos de Brönsted del TiO₂ dado el enlace de tipo carboxilato formado tras la apertura del anillo de succinimida. Estos nuevos derivados, con una tercera parte de la cantidad de colorante adsorbido, muestran eficiencias superiores a las de sus análogos que utilizan el anclaje tradicional cianoacético. Es de resaltar también la fotocorriente obtenida, de 17.58 mA/cm² y una respuesta espectral amplia.

La combinación de colorantes que presentan afinidad por los distintos sitios activos ácidos y básicos del semiconductor, como **HO-AT-Piri** y **ATT-SIL-SUC** ha mejorado la eficiencia de los colorantes por separado en un 40 % y en un 3 %, respectivamente.

La unión de cromóforos por el grupo dador mediante un enlace σ utilizando el *p*-terc-butilcalix[4]areno y del ácido 3-metil-1-ciclohexano diacético como plataformas de unión σ flexibles, ha permitido obtener colorantes del tipo $L(D - \pi - A)_2$ como **Cx-2-AT-L**, **Chx-2-AT** y **Chx-2-ATT** que presentan un espaciado entre cromóforos y una direccionalidad adecuada, además de evitar los fenómenos de agregación intra e inter moleculares. Esto ha posibilitado la obtención de colorantes con dos unidades captadoras de luz completamente independientes, que presentan una capacidad de absorción de luz que supera en más del doble a la de los colorantes individuales. Sin embargo, el ácido isoftálico como plataforma de unión presenta cierta rigidez. Así, el colorante **Ft-2-AT-L** no consigue mantener a los cromóforos a una distancia adecuada, lo que hace que existan interacciones intramoleculares entre ellos. La unión por el dador empleando el *p*-terc-butilcalix[4]areno en el colorante **Cx-2-AT-L** ha aumentado la cantidad de colorante adsorbido en casi el doble con respecto a **Cx-2-TPA**, que presenta unión σ por el espaciador π , lo que ha permitido mejorar las propiedades fotovoltaicas (η) en un 28 %.

Estos derivados de calixareno con unión σ por el espaciador π , **Cx-TPA** y **Cx-2-TPA** han sido utilizados en ensayos de sensibilización. Por un lado, el colorante **Cx-TPA** se ha combinado con **AT-SIL** posibilitando la absorción pancromática, mejorando en 50 % la eficiencia individual del calixareno. Por otro lado, el alto valor de voltaje de circuito abierto de **Cx-2-TPA** ($V_{oc} = 0.740$ V), combinado con un colorante como **AT-L**, con alto valor de J_{sc} , ha logrado una eficiencia mejorada por balance de los parámetros fotovoltaicos; ya que se aumenta en un 62 % la photocurrente de **Cx-2-TPA**.

El especial diseño de los colorantes de este trabajo ha evitado en la mayor parte de los casos el efecto de agregación. Sin embargo, el empleo de CDCA como antiagregante se evidencia como una buena estrategia para evitar dicho fenómeno en los colorantes **ATT-Piri** y **Ft-2-ATL**, los cuales experimentan un

incremento en un 74 % y en un 29 % respectivamente, en términos de eficiencia cuando se usa CDCA como coadsorbente.

Todos los dispositivos fotovoltaicos muestran una alta estabilidad temporal, manteniendo los parámetros fotovoltaicos más de 1000 h. El empleo del bitofeno como espaciador π , además de ampliar el rango de respuestapectral de los dispositivos, produce un incremento de la eficiencia a lo largo del tiempo, algo que se ha podido observar en colorantes como **ATT-Piri** y **Chx-2-ATT**. Este último colorante, que combina el bitofeno con el 3-metil-1-ciclohexano diacético como *linker* de unión para la obtención de un colorante con dos puntos de anclaje ha logrado obtener un valor máximo de eficiencia de un 7.9 % y 17 mA/cm² de fotocorriente, el mayor valor descrito hasta la fecha para un colorante doble tipo $L(D - \pi - A)_2$ con unión σ por el dador.

Por último, con el objetivo de intentar conseguir dispositivos con el menor contenido de metales posible, se han diseñado contraelectrodos basados en aerogeles de óxido de grafeno reducido. Este material, dada su alta actividad catalítica y conductividad ha logrado fotocorrientes superiores a las del platino en DSSCs sensibilizadas con el colorante **AT-Piri**, convirtiéndose en una alternativa prometedora. Los dispositivos construidos presentan, además, una buena estabilidad temporal.

Abreviaturas, acrónimos y símbolos

Notación	Definición
A	Aceptor
ACN	Acetonitrilo
AcOEt	Acetato de etilo
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> : reflectancia total atenuada
BHJ	<i>Bulk-Heterojunction</i> : heterounión masiva
BHJSCs	<i>Bulk-Heterojunction Solar Cells</i> : celdas solares de heterounión masiva
BIPVs	<i>Building Integrated Photovoltaics</i> : celdas solares integradas en edificios
BTZ	Benzotiadiazol
CB	<i>Conduction Band</i> : banda de conducción de un semiconductor
CDCA	<i>Chenodeoxycholic Acid</i> : ácido quenodesoxicólico
Chx	3-metil-1,1-ciclohexano
CIGS	<i>Copper Indium Gallium Selenide</i> : seleniuro de cobre indio y galio
COSY	<i>Correlated Spectroscopy</i> : espectroscopía de correlación
CPCM	<i>Conductor-like Polarizable Continuum Model</i>
Cx	Calixareno
D	Dador
DCA	<i>Deoxycholic Acid</i> : ácido desoxicólico
DFT	<i>Density Functional Theory</i> : teoría del funcional de densidad

Notación	Definición
DMAP	Dimetilaminopiridina
DME	Dimetoxietano
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DPV	<i>Differential Pulse Voltammetry</i> : voltametría de pulso diferencial
DSSC	<i>Dye-Sensitized Solar Cells</i> : celdas solares sensibilizadas por un colorante
D- π -A	Dador- π -Aceptor
D-A'- π -A	Dador-Aceptor auxiliar- π -Aceptor
EDC	(1-Etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida)
EDDM	<i>Electron Density Difference Map</i> : mapa de diferencia de densidad electrónica
EM	Espectrometría de Masas
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> : espectroscopia de impedancia electroquímica
E_{HOMO}	Energía correspondiente al orbital ocupado de mayor energía
E_{LUMO}	Energía correspondiente al orbital desocupado de menor energía
E_{ox}	Potencial de oxidación
E_{ox}^*	Potencial de oxidación del estado excitado
EPFL	École Polytechnique Fédérale de Lausanne
E_{red}	Potencial de reducción
ESI	<i>Electrospray Ionization</i> : ionización por electrospray
E_{0-0}	Energía de transición entre niveles vibracionales de mínima energía
f	Fuerza del oscilador
ff	fill factor: factor de llenado
FTO	<i>Fluorine-doped Tin Oxide</i> : óxido de estaño dopado con flúor
H2020	Programa Horizonte 2020
HF	Hartree-Fock

Notación	Definición
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> : orbital molecular ocupado de mayor energía
Hz	Hertzios
HRMS	<i>High-Resolution Mass Spectrometry</i> : espectrometría de masas de alta resolución
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i> : coherencia heteronuclear cuántica simple
iI	Isoíndigo
<i>I</i>	Intensidad de corriente
<i>I</i> ₀	Intensidad de la radiación incidente
ICT	<i>Intramolecular Charge Transfer</i> : transferencia de carga intramolecular
IPCE	<i>Incident-Photon to current Conversion Efficiency</i>
IR	Espectroscopía de infrarrojo
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> : óxido de indio y estaño
J	Julio
<i>J</i>	Constante de acoplamiento RMN
<i>J</i> _{mp}	Densidad de corriente a máxima potencia
<i>J</i> _{sc}	Densidad de corriente de cortocircuito
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> : orbital molecular desocupado de menor energía
MALDI	<i>Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization</i> : ionización láser asistida por matriz
MHz	MegaHercios
MLCT	<i>Metal to Ligand Charge Transfer</i> : transferencia de carga metal-ligando
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimida
NHE	<i>Normal Hydrogen Electrode</i> : electrodo normal de hidrógeno
NIR	<i>Near Infrared</i> : infrarrojo cercano
nm	Nanómetro
NPA	<i>Natural Population Analysis</i>

Notación	Definición
OFET	<i>Organic Field-Effect Transistor</i> : transistor orgánico de efecto campo
OLED	<i>Organic Light-Emitting diode</i> : diodo orgánico emisor de luz
ONL	Óptica No Lineal
OPVs	<i>Organic Photovoltaic Cells</i> : celdas solares orgánicas
OSC	<i>Organic Solar Cells</i> : celdas solares orgánicas
P3HT	poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)
PCM	<i>Polarizable Continuum Model</i>
PEDOT	Polietilendioxitiofeno
$P_{\text{máx}}$	Potencia máxima de una celda solar
ppm	Partes por millón
PSC	<i>Polymer Solar Cells</i> : celdas solares poliméricas
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
S	Estado fundamental de un colorante
S^*	Estado excitado de un colorante
S^+	Estado oxidado de un colorante
SI	Sistema Internacional
SMBHJSCs	<i>Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells</i> : celdas solares de heterounión masiva de moléculas pequeñas
TBP	4-terc-butilpiridina
TCI	Transferencia de carga intramolecular
TCO	<i>Transparent Conductive Oxide</i> : Óxido conductor transparente
TD-DFT	<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>
TFA	<i>Trifluoroacetic acid</i> : Ácido trifluoroacético
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis	Ultravioleta visible
V	Voltio
V_{mp}	Voltaje a máxima potencia
V_{oc}	Voltaje de circuito abierto
VC	Voltamperometría Cíclica

Notación	Definición
$\Delta\lambda$	Variación de longitud de onda
ΔE_{inj}	Energía asociada al proceso de inyección electrónica
ϵ	Coeficiente de absorción molar
$h\nu$	Energía de absorción
ν_{as}	Frecuencia de vibración asimétrica
ν_{sim}	Frecuencia de vibración simétrica
η	Eficiencia
λ	Longitud de onda
$\lambda_{máx}$	Longitud de onda máxima de absorción
ν	Frecuencia

Anexos

Los anexos se encuentran en el documento adjunto a esta memoria. En él figuran los siguientes datos:

- Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN), unidimensional y bidimensional de protón (^1H -RMN) y carbono (^{13}C -RMN).
- Los espectros de absorción UV-Vis que no figuran en la memoria, tanto en disolución como en *film* de TiO_2 , si es el caso.
- Los espectros de espectroscopía de IR para los colorantes finales, así como el estudio mediante ATR de la interacción colorante-sustrato, si es el caso.
- Los voltamogramas obtenidos mediante voltametría de pulso diferencial.
- Los valores promedio de los parámetros fotovoltaicos de las DSSCs construidas.



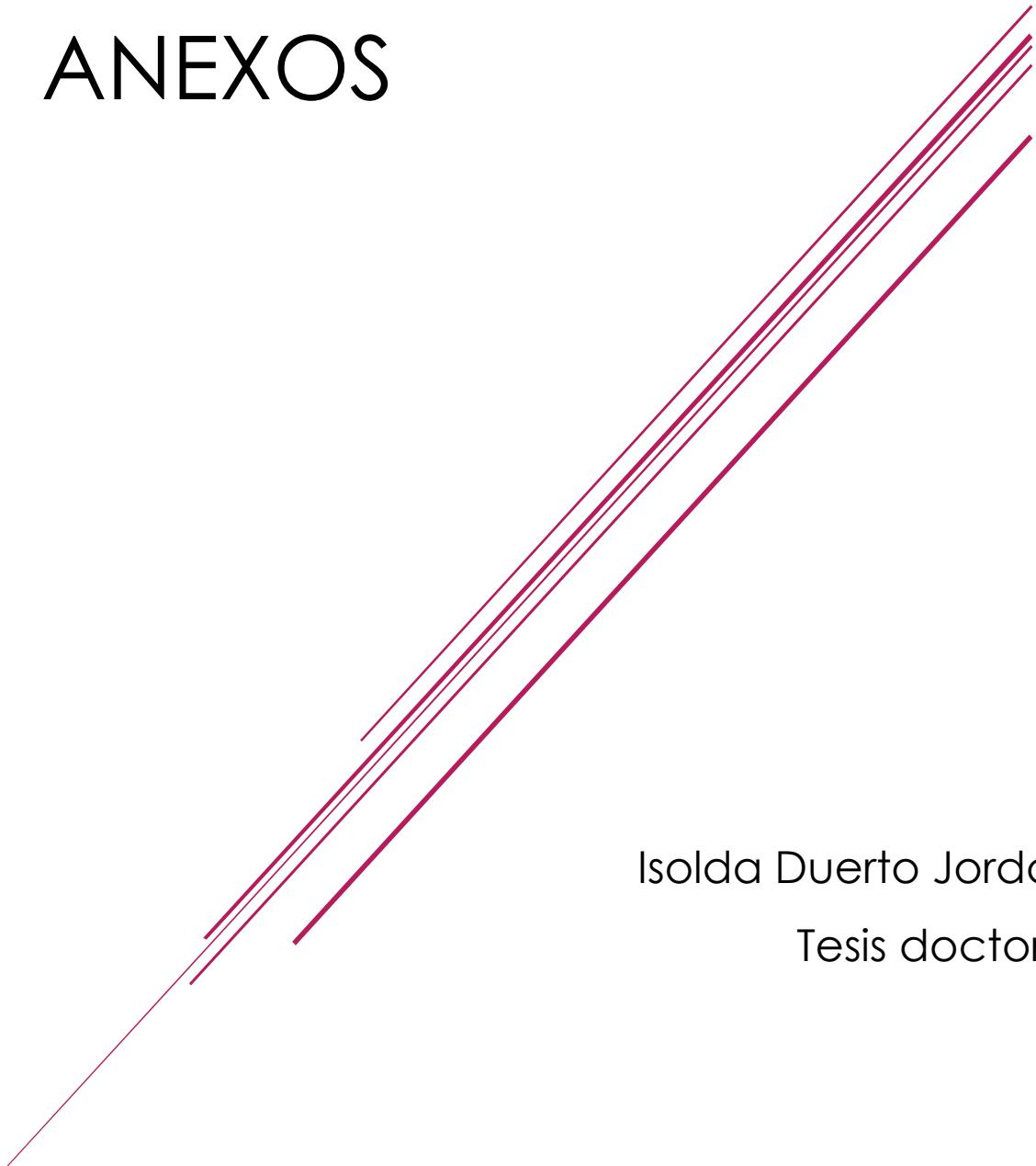
La presente tesis se imprimió
durante los *idus* del caluroso julio de 2023,
en Prensas de la Universidad de Zaragoza.

Ciento noventa y siete años después
del descubrimiento de la anilina
por parte del químico alemán
Otto Unverdorben (1806-1873),
a la cual denominó «crystallin».

Finis Coronat Opus

Relación estructura-propiedades de nuevos colorantes orgánicos basados en *N,N'*-dialquilanilina para celdas solares tipo Grätzel

ANEXOS



Isolda Duerto Jordán
Tesis doctoral

Índice general

A. Anexos	1
A.1. Capítulo 3: Aceptores auxiliares isoíndigo y benzotiadiazol en colorantes tipo D-A'-π-A	1
A.1.1. Compuesto 1	1
A.1.2. Compuesto 2	2
A.1.3. Compuesto 3	3
A.1.4. Compuesto 4	4
A.1.5. Compuesto 5	6
A.1.6. Compuesto 6	8
A.1.7. Compuesto 7 (A-iI-Ph-SIL)	10
A.1.8. Compuesto A-BTZ-Ph-SIL	14
A.2. Capítulo 4: Colorantes con nuevos grupos de anclaje	16
A.2.1. Compuesto 8	16
A.2.2. Compuesto 9	17
A.2.3. Compuesto 10	19
A.2.4. Compuesto 11	21
A.2.5. Compuesto 12	22
A.2.6. Compuesto 13a (AT-Q)	24
A.2.7. Compuesto 13b (AT-IQ)	28
A.2.8. Compuesto 14a (ATT-Q)	33
A.2.9. Compuesto 14b (ATT-IQ)	37
A.2.10. Compuesto 15a (HO-AT-Q)	42
A.2.11. Compuesto 15b (HO-AT-IQ)	47

A.2.12. Compuesto 16a (HO-ATT-Q)	51
A.2.13. Compuesto 16b (HO-ATT-IQ)	56
A.2.14. Compuesto 17 (AT-Piri)	60
A.2.15. Compuesto 18 (ATT-Piri)	65
A.2.16. Compuesto 19 (HO-AT-Piri)	70
A.2.17. Compuesto 20 (AT-SIL)	74
A.2.17.1. Propiedades moleculares y dispositivos fotovoltaicos en CH ₂ Cl ₂	75
A.2.18. Compuesto 21 (AT-SIL-SUC)	76
A.2.19. Compuesto 22 (ATT-SIL)	81
A.2.19.1. Propiedades moleculares y dispositivos fotovoltaicos en CH ₂ Cl ₂	84
A.2.20. Compuesto 23 (ATT-SIL-SUC)	85
A.3. Capítulo 5: Colorantes con dos puntos de anclaje	90
A.3.1. Compuesto 20 bis (AT-SIL)	90
A.3.1.1. Propiedades moleculares y dispositivos fotovoltaicos en THF	90
A.3.2. Compuesto 22 bis (ATT-SIL)	91
A.3.2.1. Propiedades moleculares y dispositivos fotovoltaicos en THF	91
A.3.3. Compuesto 24	92
A.3.4. Compuesto 26	94
A.3.5. Compuesto 27 (AT-L)	95
A.3.6. Compuesto 28	100
A.3.7. Compuesto 29	101
A.3.8. Compuesto 30	102
A.3.9. Compuesto 31	103
A.3.10. Compuesto 32	104
A.3.11. Compuesto 33	106
A.3.12. Compuesto 34 (Cx-2-AT-L)	108
A.3.13. Compuesto 35	112
A.3.14. Compuesto 36 (Ft-2-AT-L)	115
A.3.15. Compuesto 37	119

A.3.16. Compuesto 38	121
A.3.17. Compuesto 39	123
A.3.18. Compuesto 40	125
A.3.19. Compuesto 41 (Chx-2-AT)	128
A.3.20. Compuesto 42 (Chx-2-ATT)	132
A.4. Capítulo 6: Cosenibilización de colorantes orgánicos	136
A.4.1. Ensayo de cosensibilización de Chx-2-ATT y ATT-SIL-SUC	136
A.4.2. Ensayo de cosensibilización de Cx-TPA y AT-SIL	136
A.4.3. Ensayo de cosensibilización de Cx-2-TPA y AT-L-SIL	136
A.4.4. Ensayo de cosensibilización de Cx-2-TPA y AT-L	136
A.4.5. Ensayo de cosensibilización de AT-L-SIL y HO-AT-Piri	137
A.4.6. Ensayo de cosensibilización de ATT-SIL-SUC y HO-AT-Piri	137

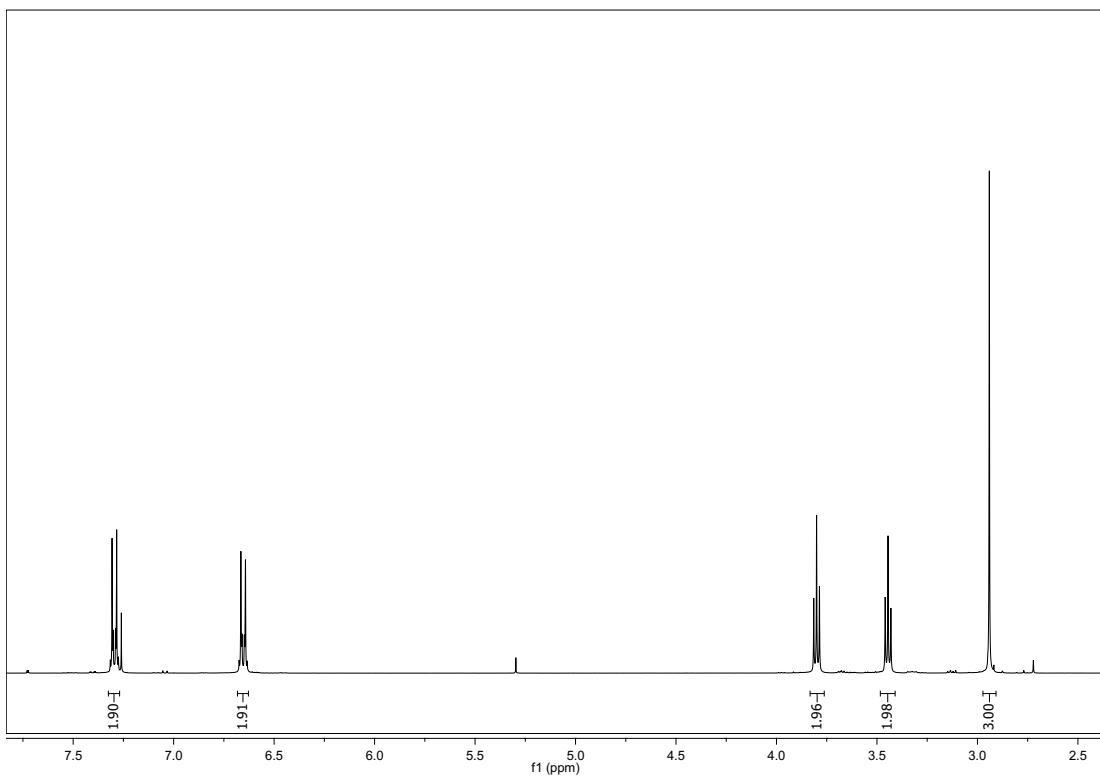
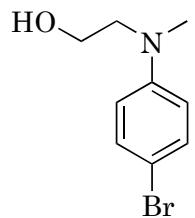


Figura A.1: Espectro $^1\text{H-NMR}$ del compuesto 1 en CDCl_3 .

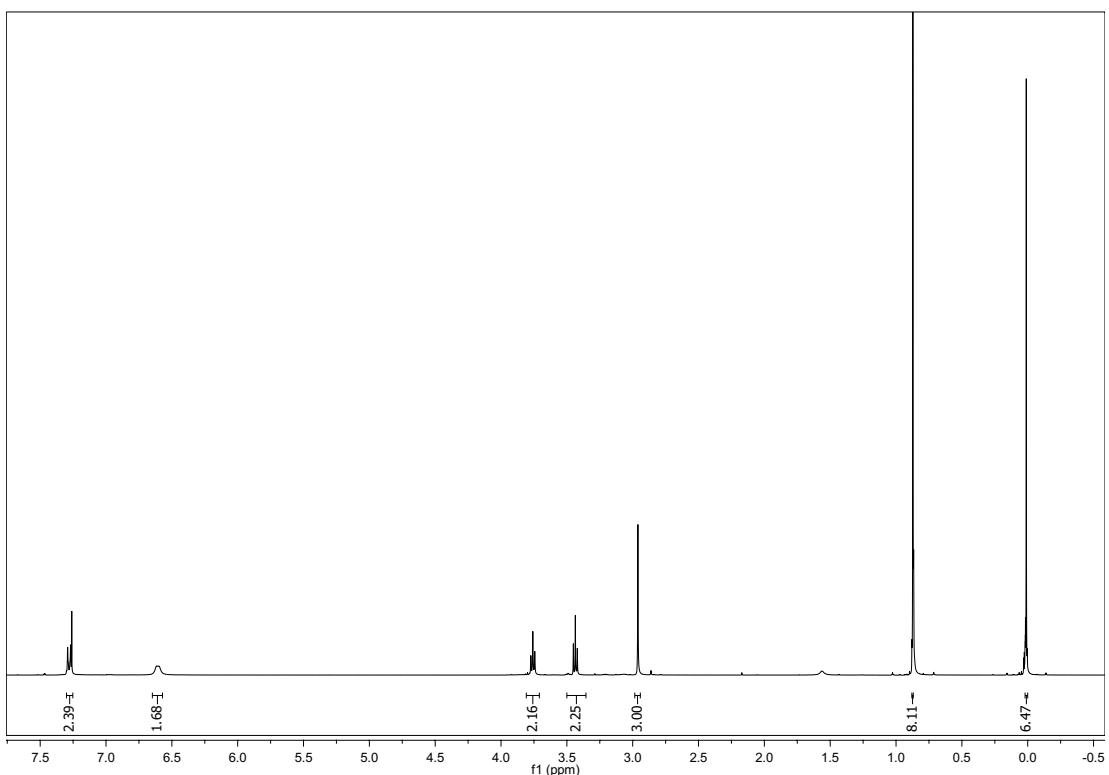
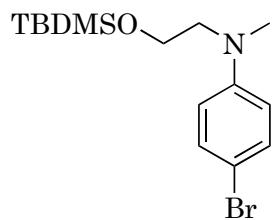


Figura A.2: Espectro ^1H -NMR del compuesto 2 en CDCl_3 .

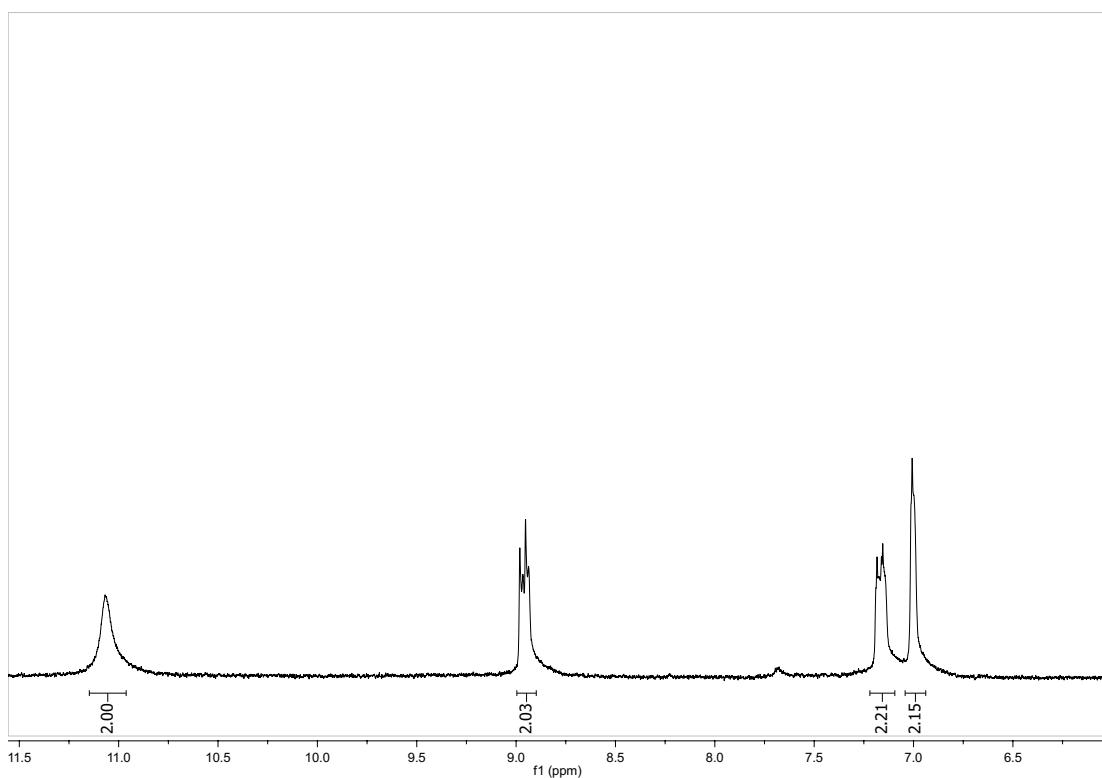
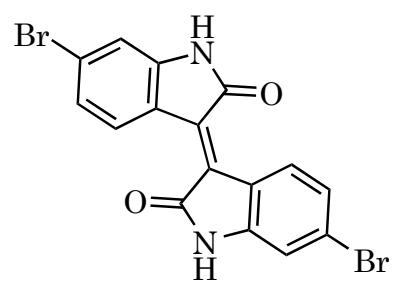


Figura A.3: Espectro ^1H -NMR del compuesto 3 en $\text{DMSO}-d_6$.

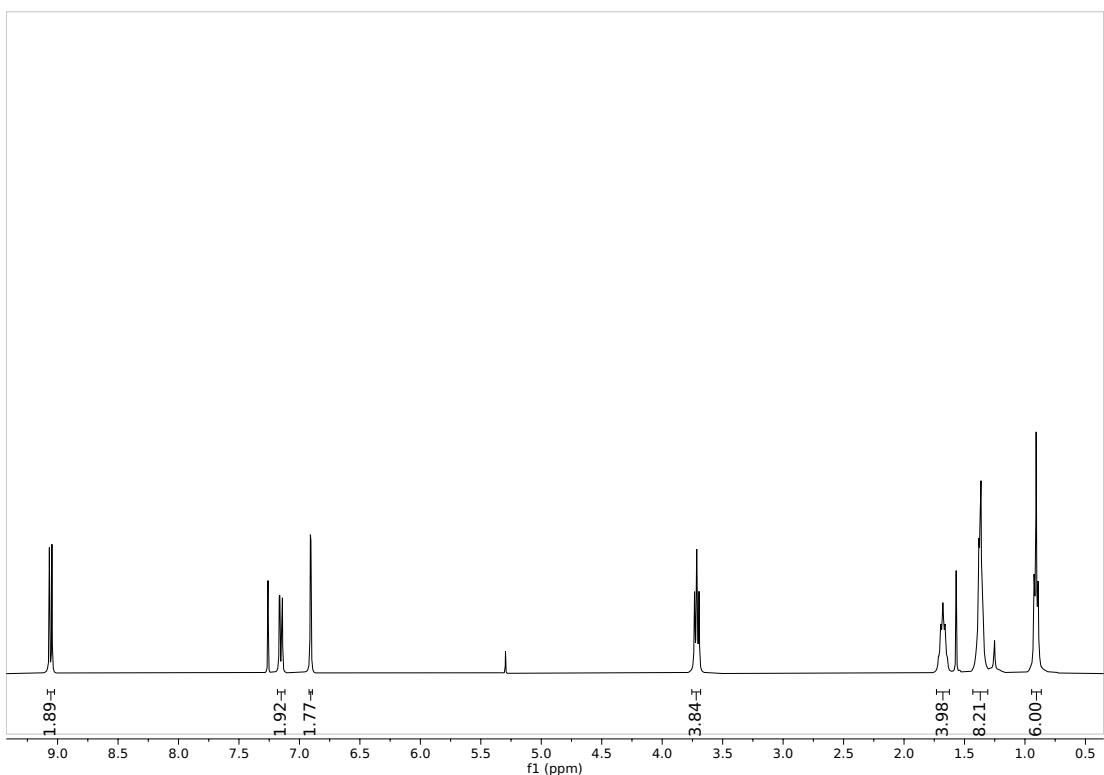
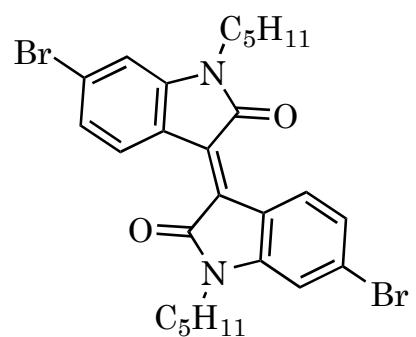


Figura A.4: Espectro ¹H-NMR del compuesto 4 en *CDCl*₃.

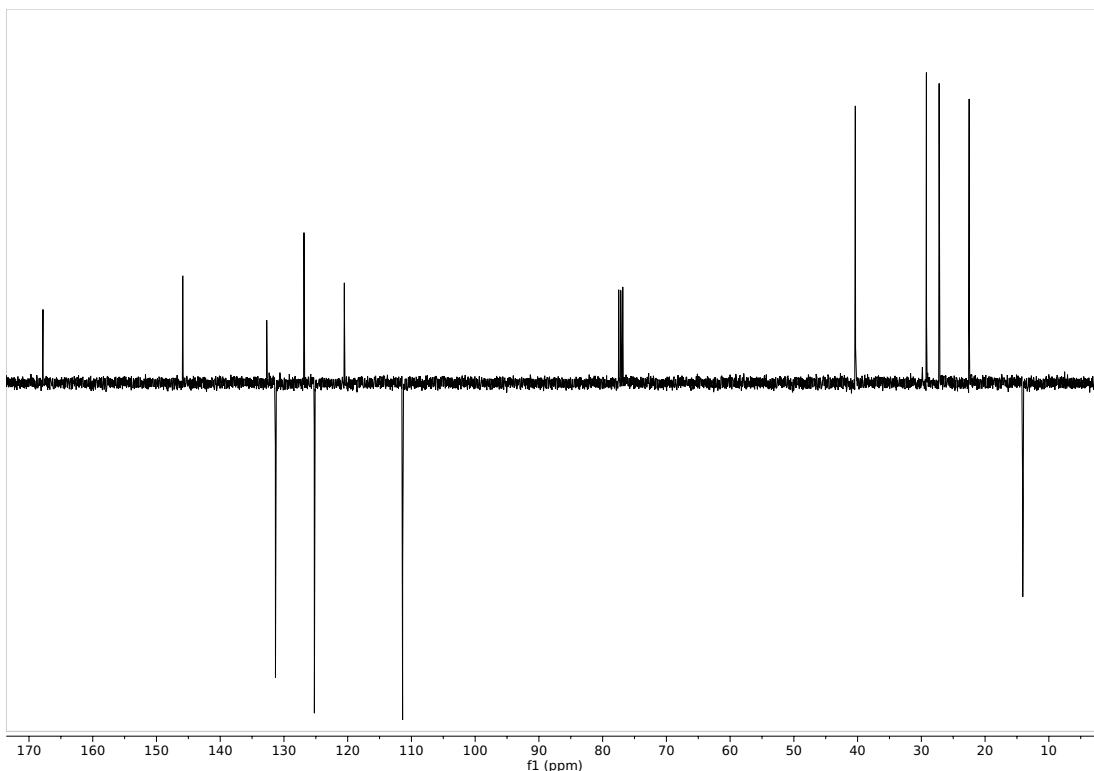


Figura A.5: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto 4 en CDCl_3 .

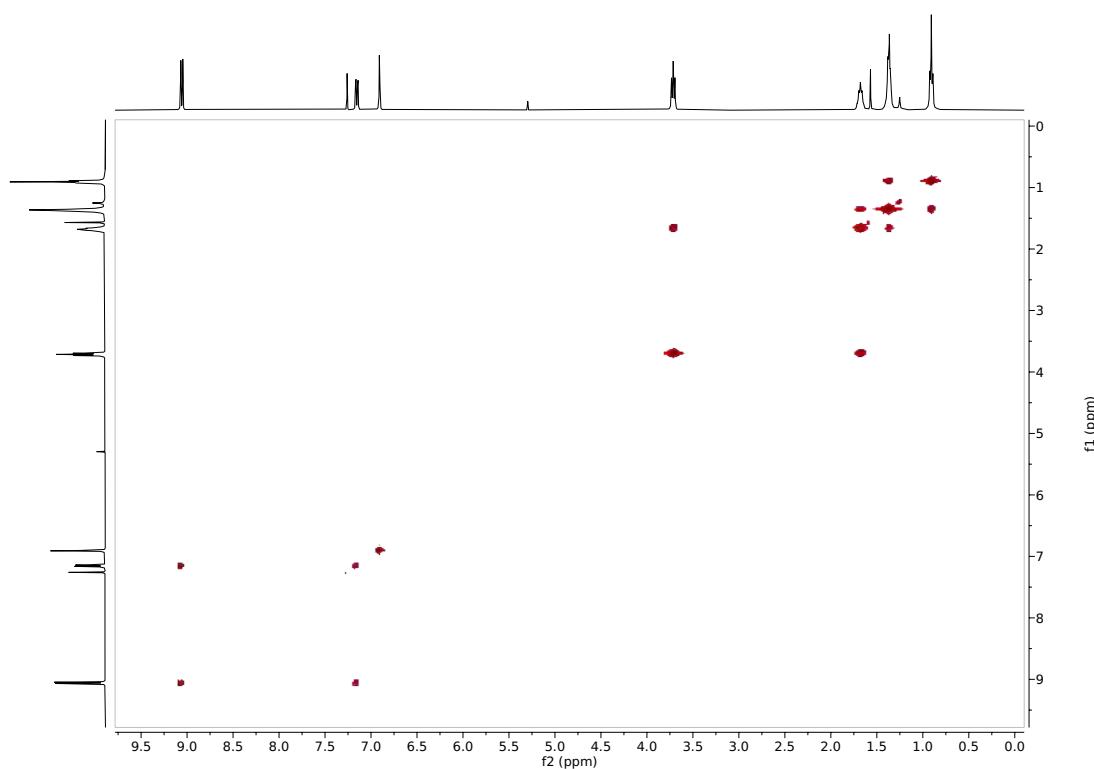


Figura A.6: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto 4 en CDCl_3 .

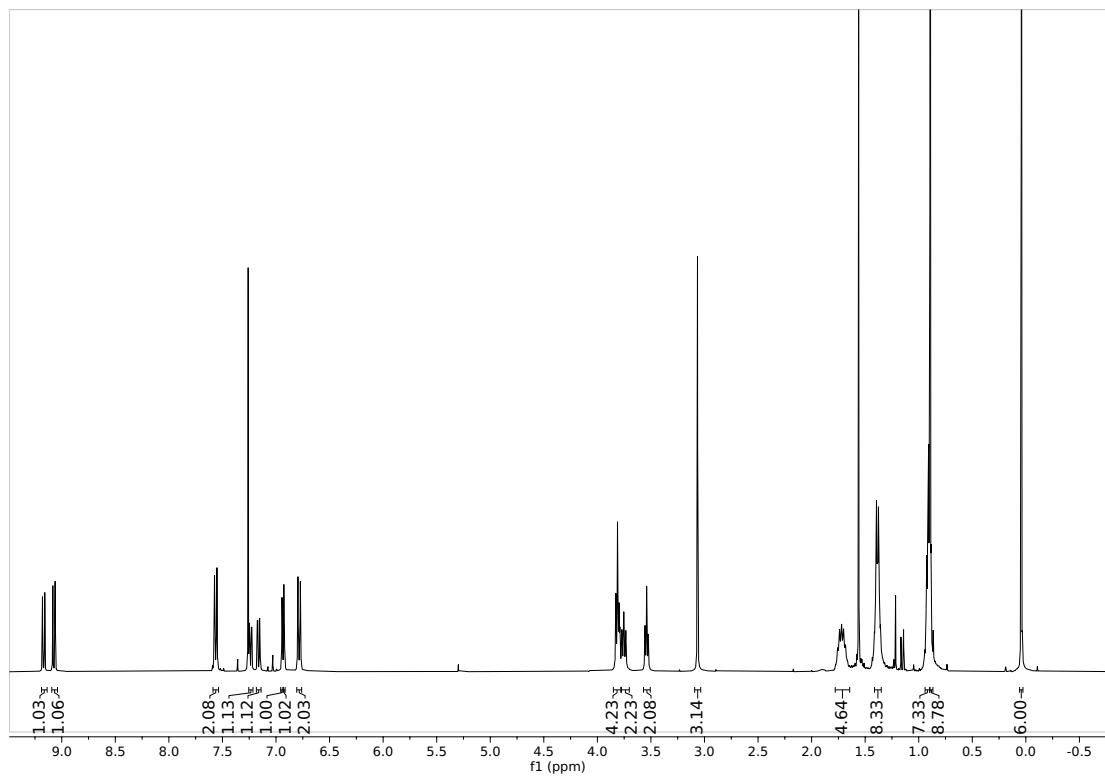
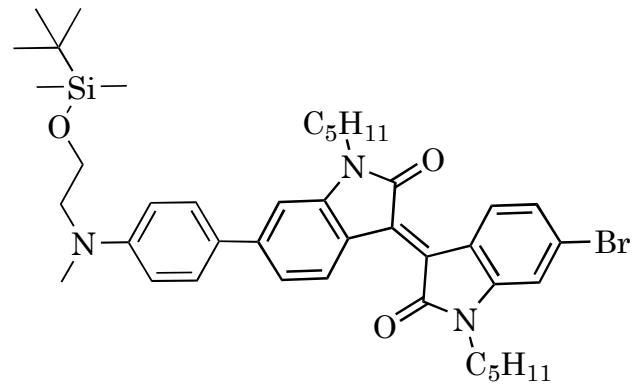


Figura A.7: Espectro ^1H -NMR del compuesto **5** en CDCl_3 .

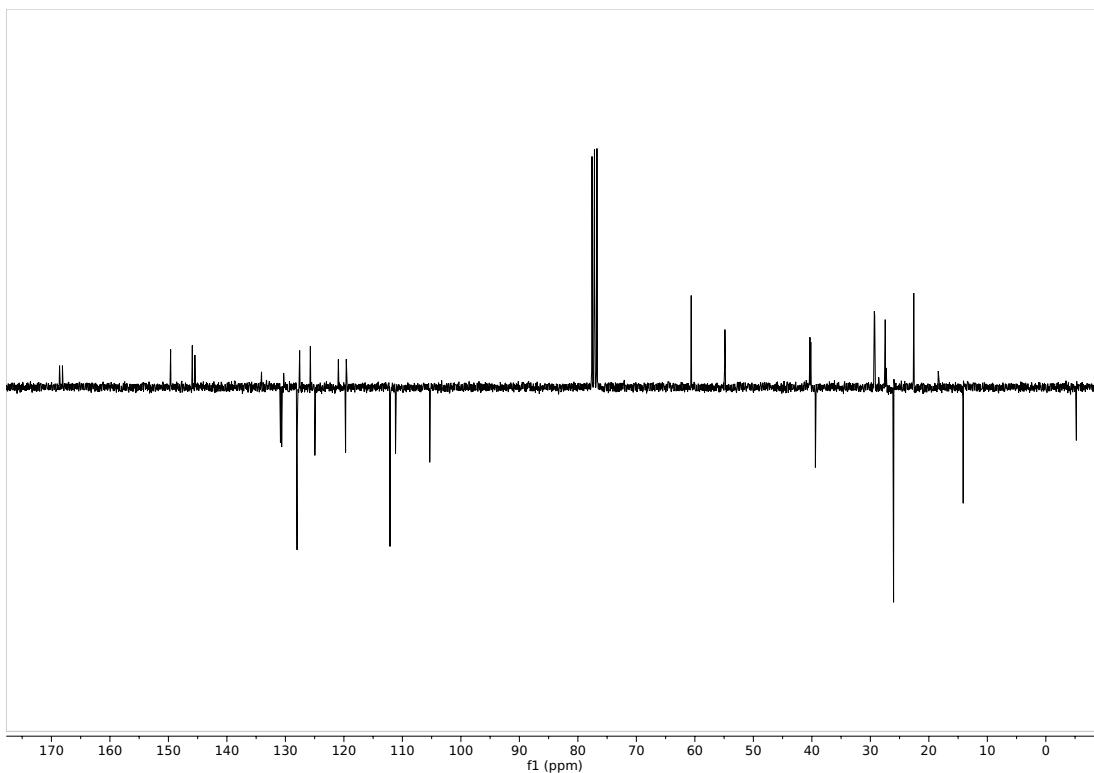


Figura A.8: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto 5 en CDCl_3 .

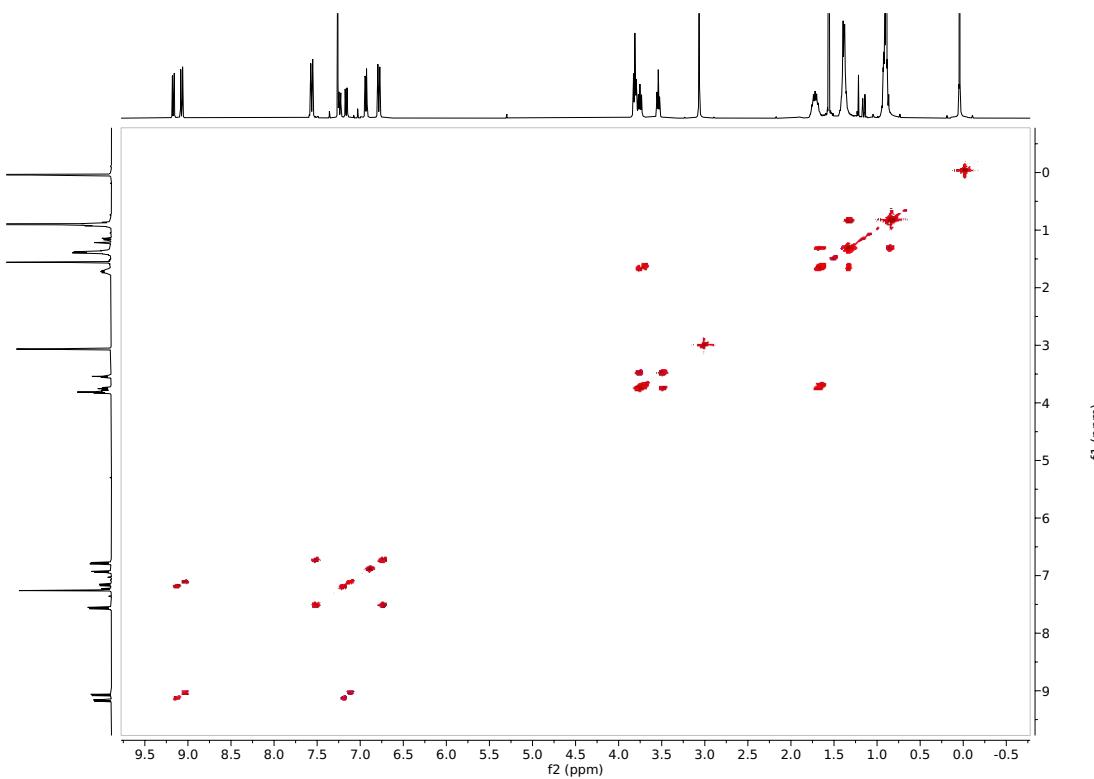


Figura A.9: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto 5 en CDCl_3 .

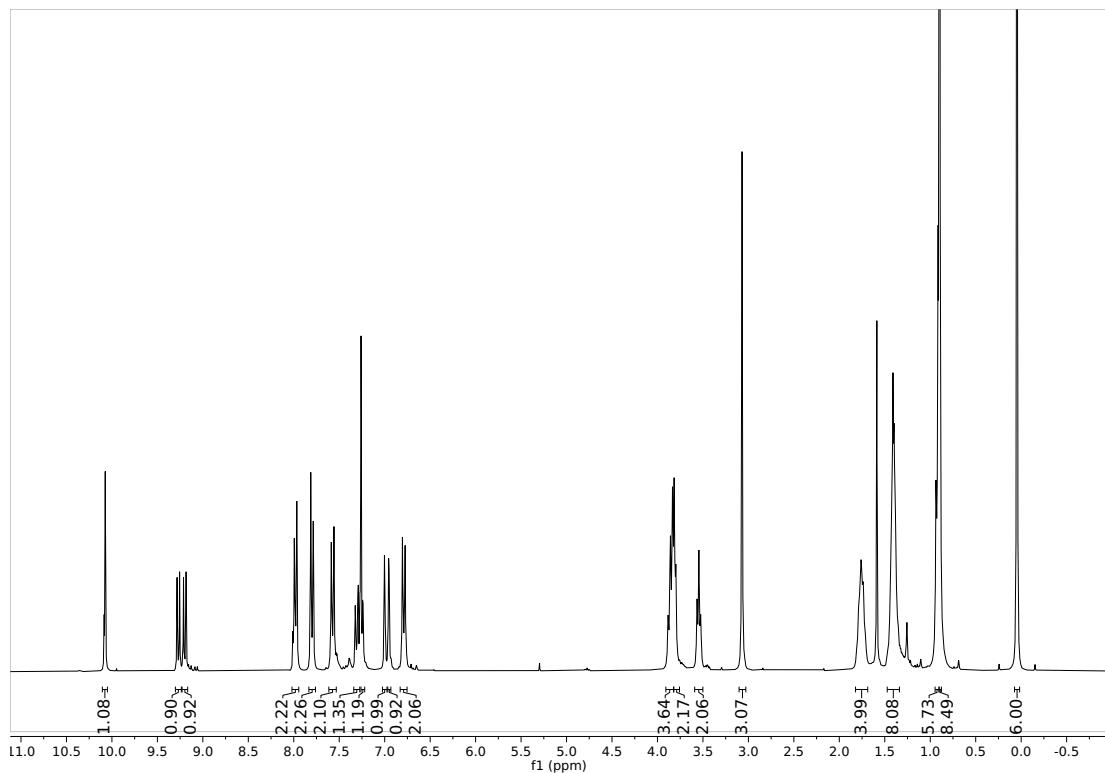
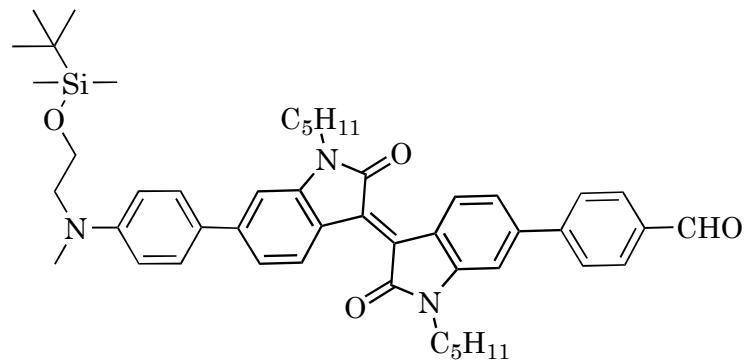


Figura A.10: Espectro $^1\text{H-NMR}$ del compuesto **6** en CDCl_3 .

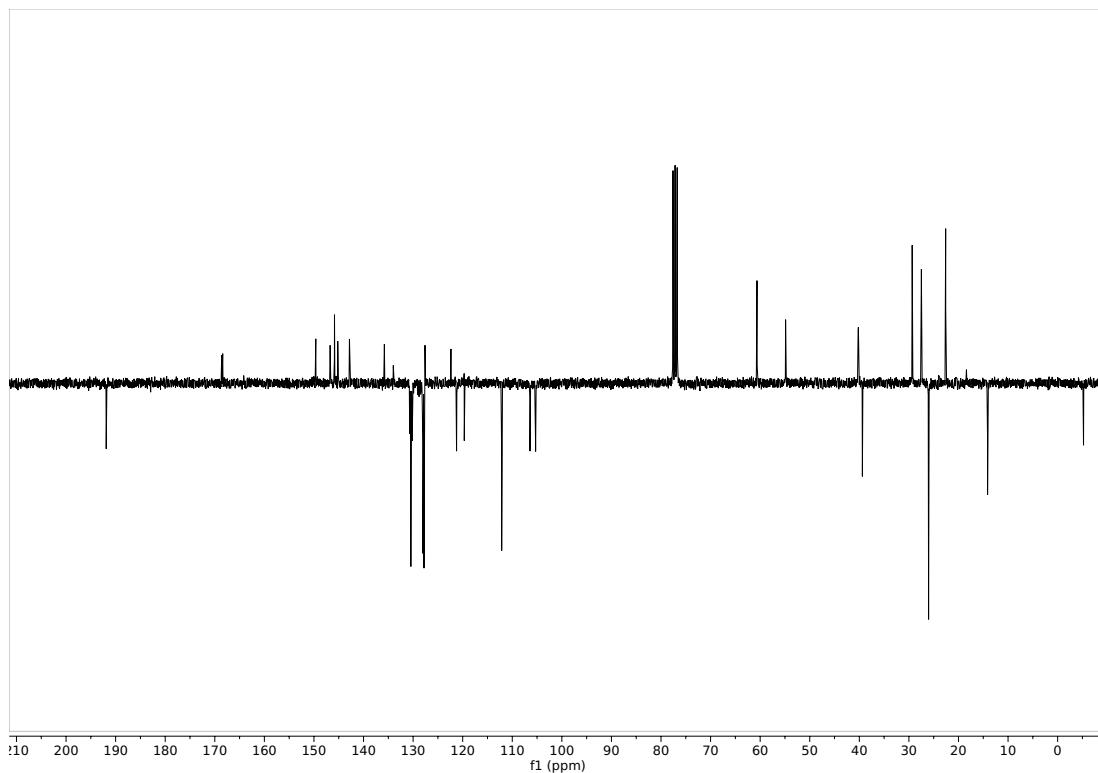


Figura A.11: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **6** en CDCl_3 .

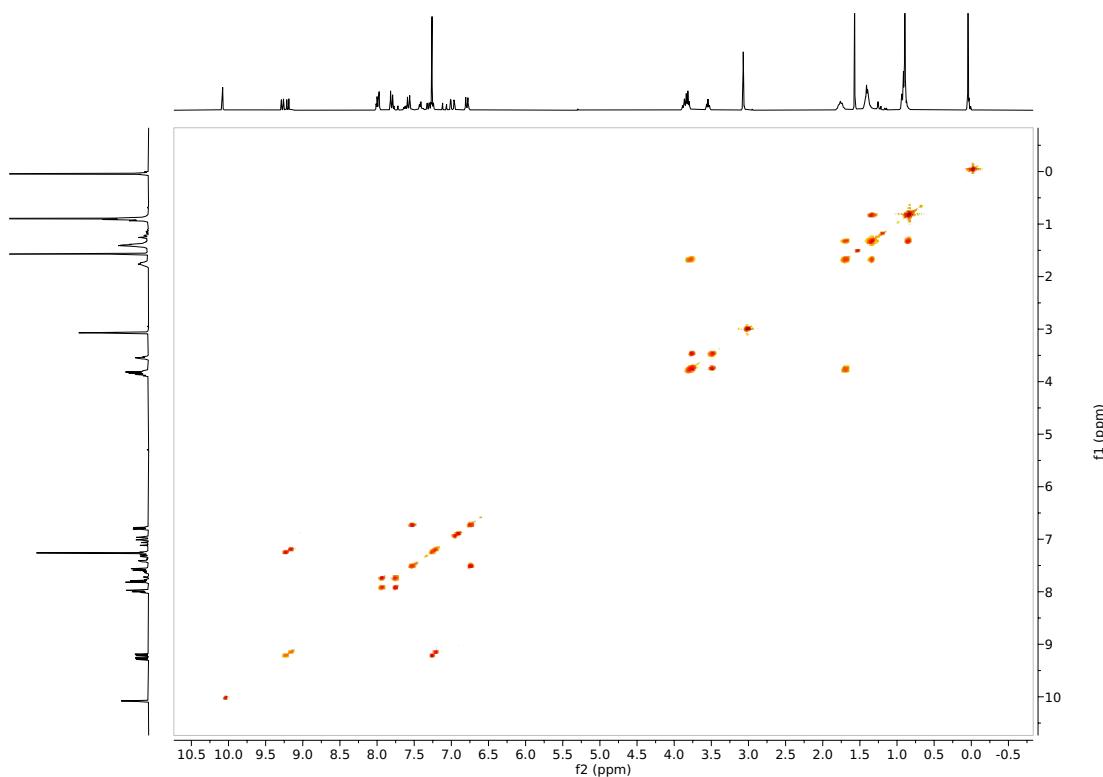


Figura A.12: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **6** en CDCl_3 .

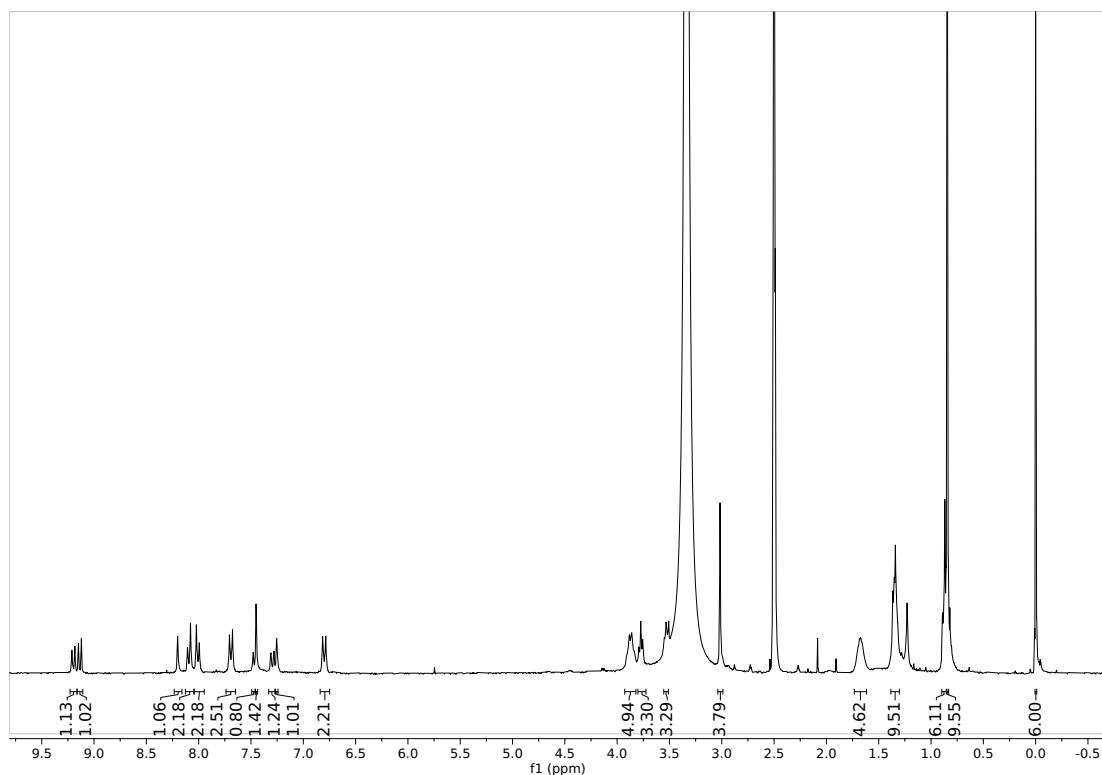
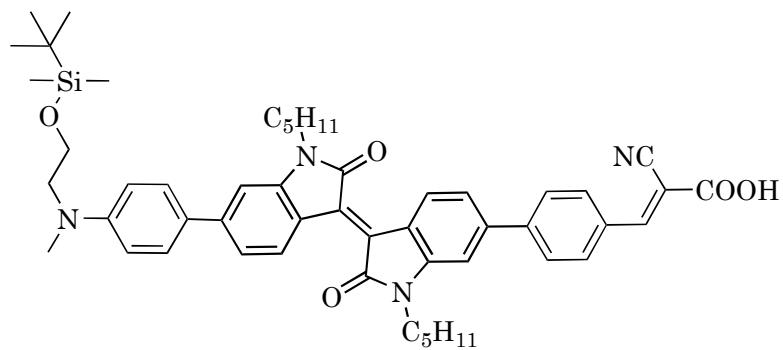


Figura A.13: Espectro 1H -NMR del compuesto **7** en $DMSO-d_6$.

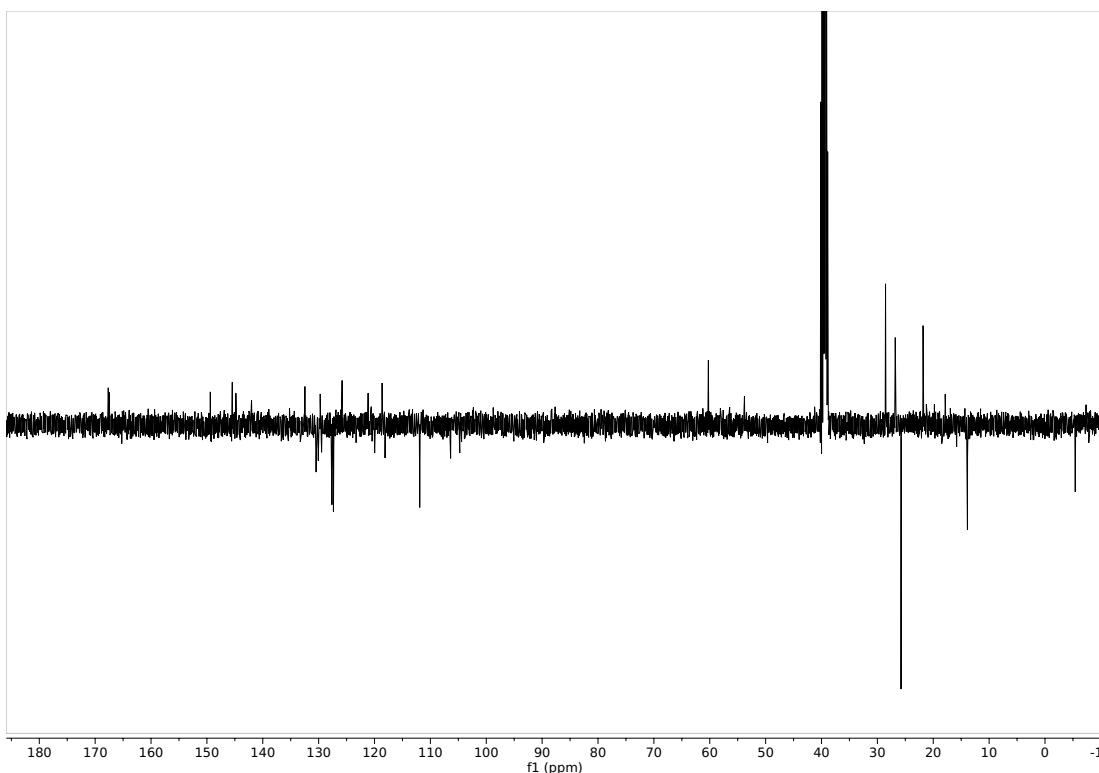


Figura A.14: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **7** en $\text{DMSO}-d_6$.

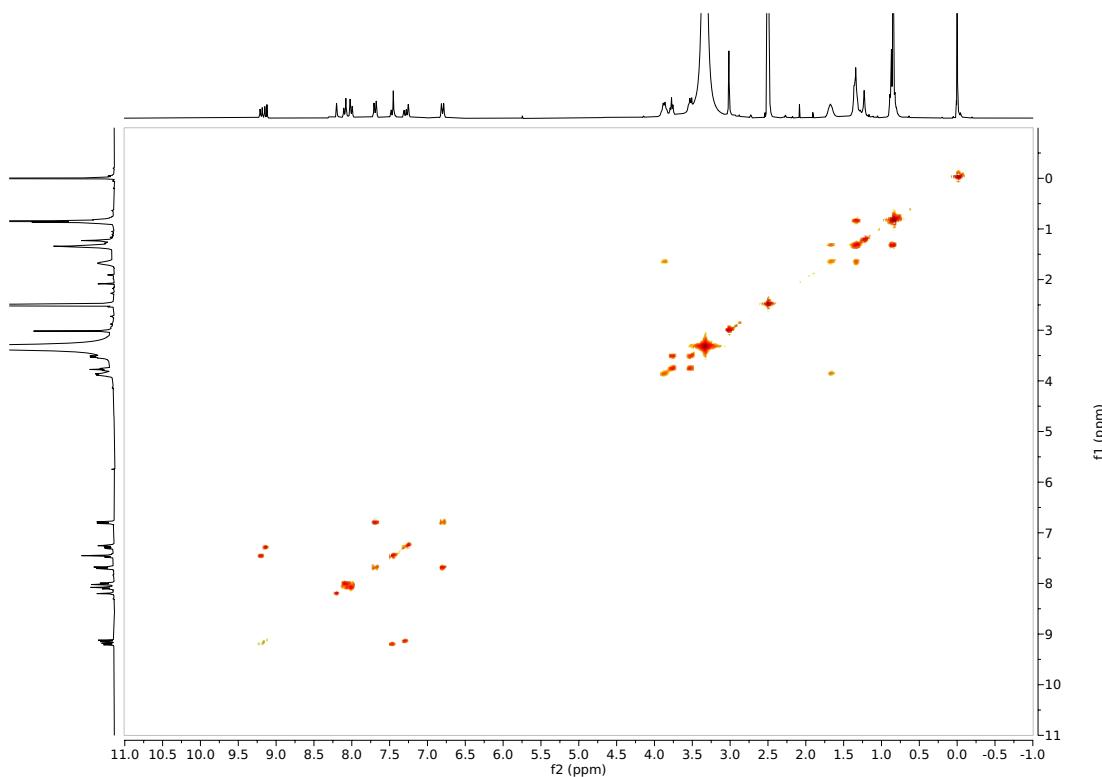


Figura A.15: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **7** en $\text{DMSO}-d_6$.

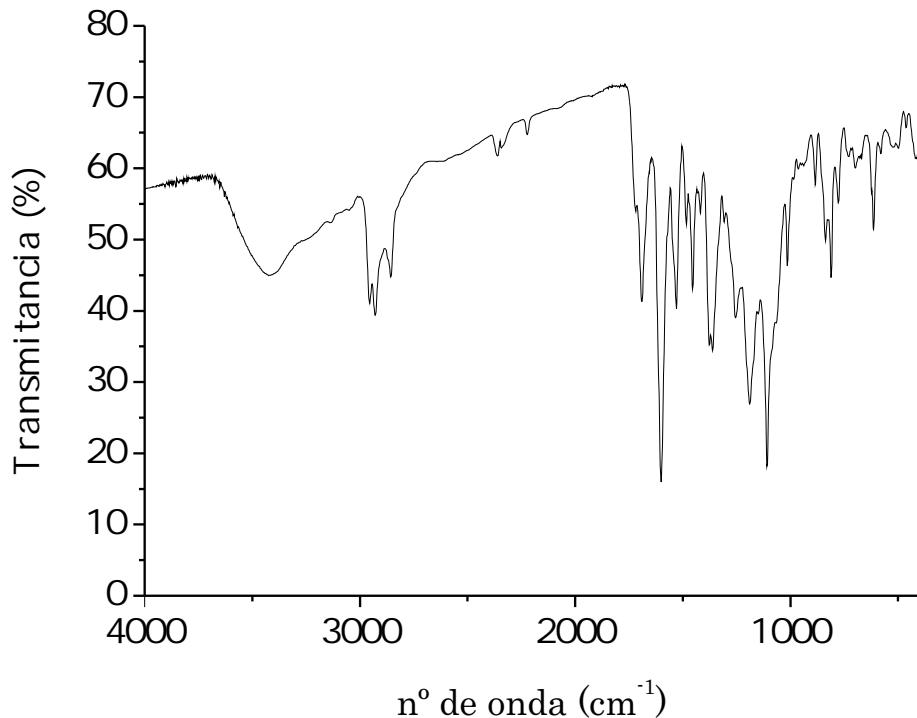


Figura A.16: Espectro IR del compuesto 7.

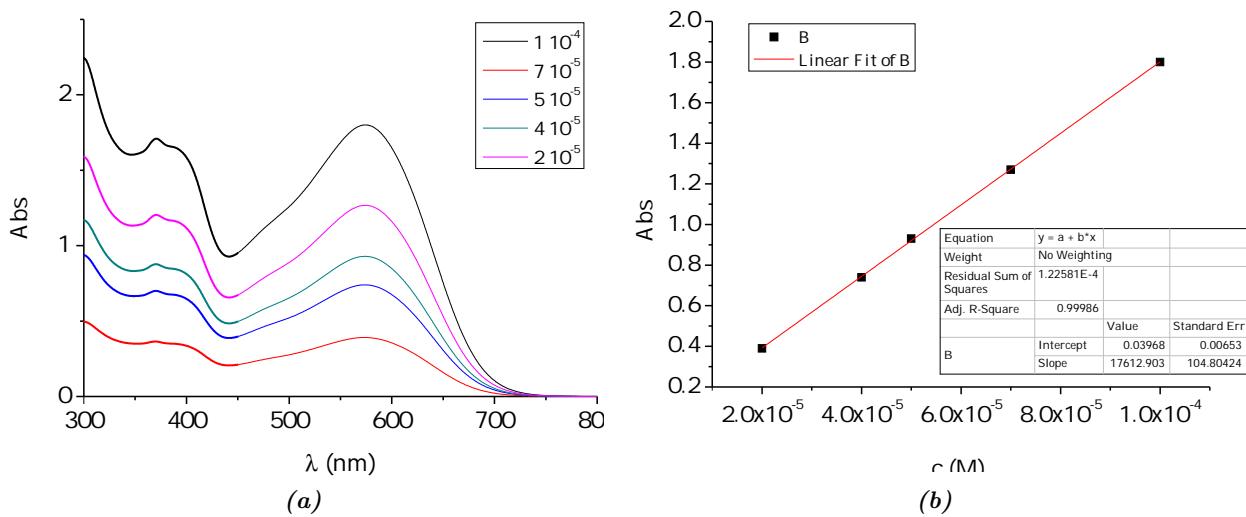


Figura A.17: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto 7 en THF.

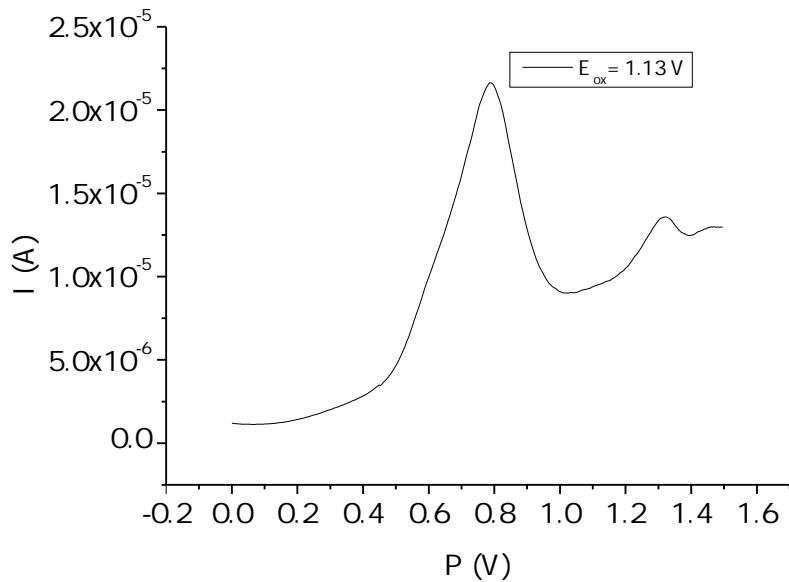


Figura A.18: Voltametría de pulso diferencial del compuesto 7.

Colorante	[TBP] (M)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
A-iI-Ph-SIL	0	14.08 ± 0.17	0.440 ± 0.000	56.8 ± 0.4	3.52 ± 0.07
	0.1	12.80 ± 0.20	0.598 ± 0.008	61.6 ± 0.6	4.73 ± 0.17
	0.3	10.90 ± 0.10	0.575 ± 0.012	64.0 ± 0.9	4.02 ± 0.19
	0.5	9.00 ± 0.01	0.568 ± 0.008	64.9 ± 0.9	3.31 ± 0.09

Tabla A.1: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos del colorante **A-iI-Ph-SIL** con distintas concentraciones de terc-butilpiridina. Celdas en THF, 8 h de inmersión. Fotoánodo de 6 μm .

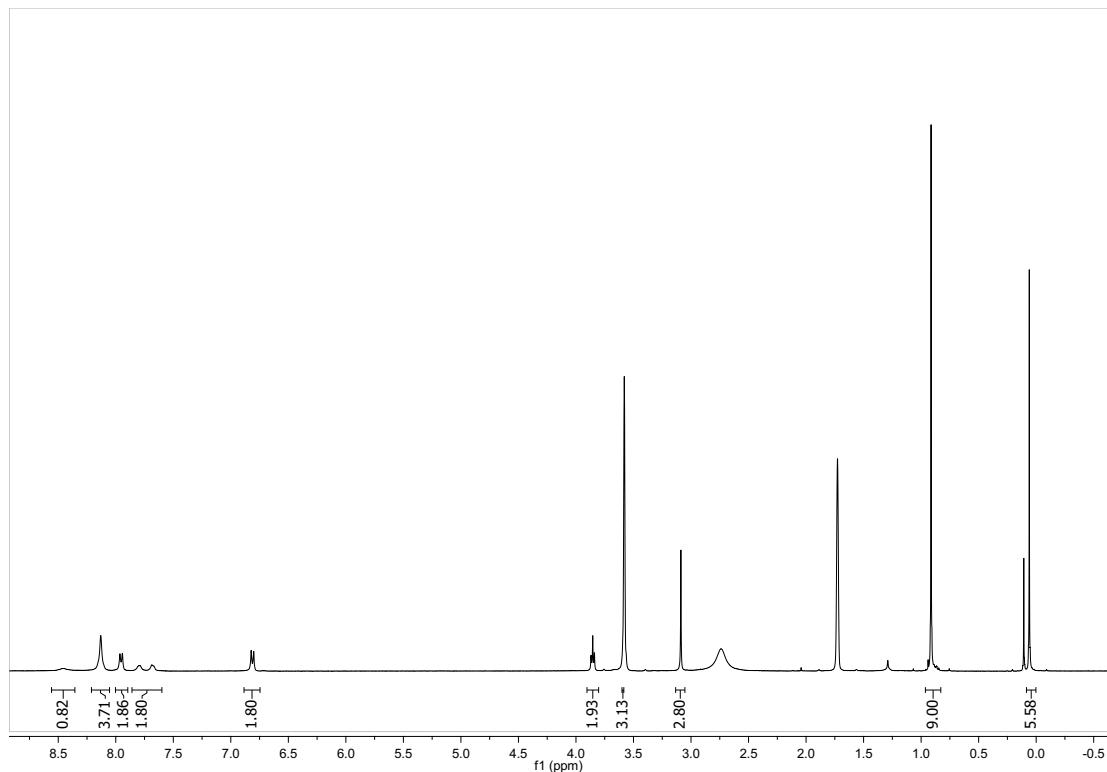
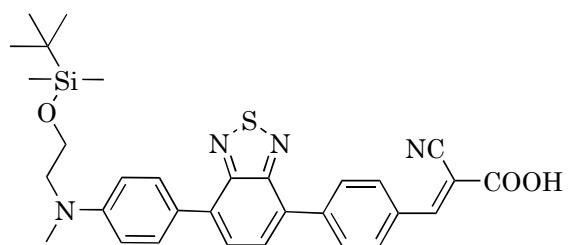


Figura A.19: Espectro ¹H-NMR del compuesto **A-BTZ-Ph-SIL** en THF-*d*₈.

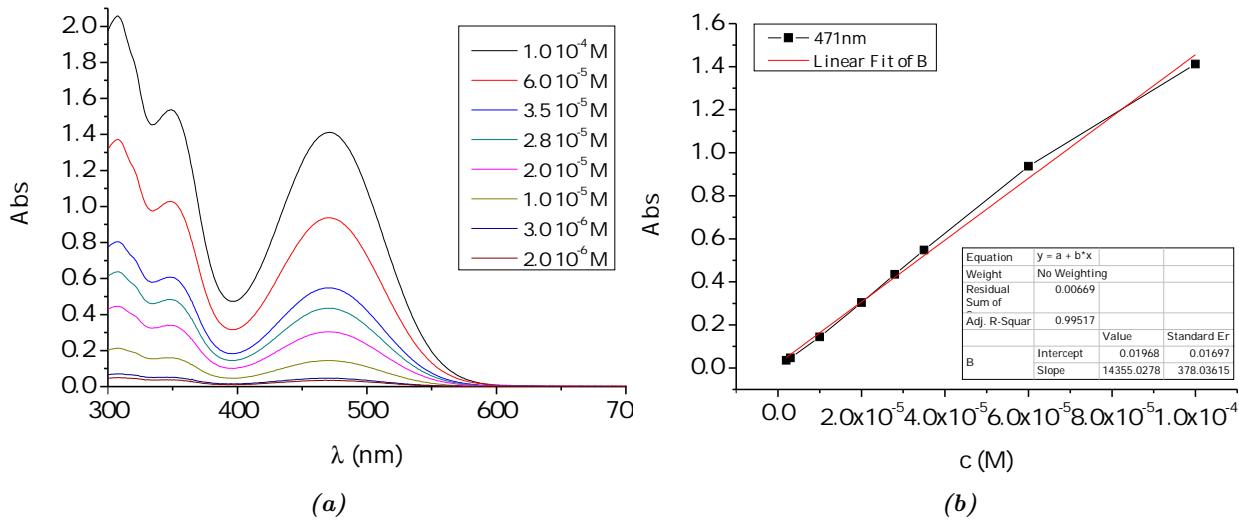


Figura A.20: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto **A-BTZ-Ph-SIL** en THF.

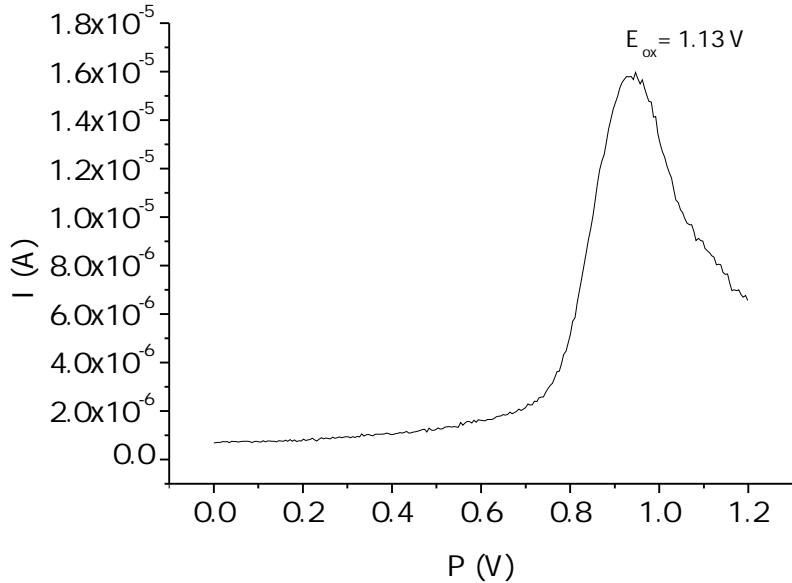


Figura A.21: Voltametría de pulso diferencial del compuesto **A-BTZ-Ph-SIL**.

Colorante	[TBP] (M) (M)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
A-BTZ-Ph-SIL	0	14.02 ± 0.05	0.510 ± 0.007	54.1 ± 1.1	3.87 ± 0.12
	0.5	13.88 ± 0.07	0.650 ± 0.000	63.6 ± 0.4	5.74 ± 0.06

Tabla A.2: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos del colorante **A-BTZ-Ph-SIL** con distintas concentraciones de terc-butilpiridina. Celdas en THF, 8 h de inmersión. Fotoánodo de 6 μ m.

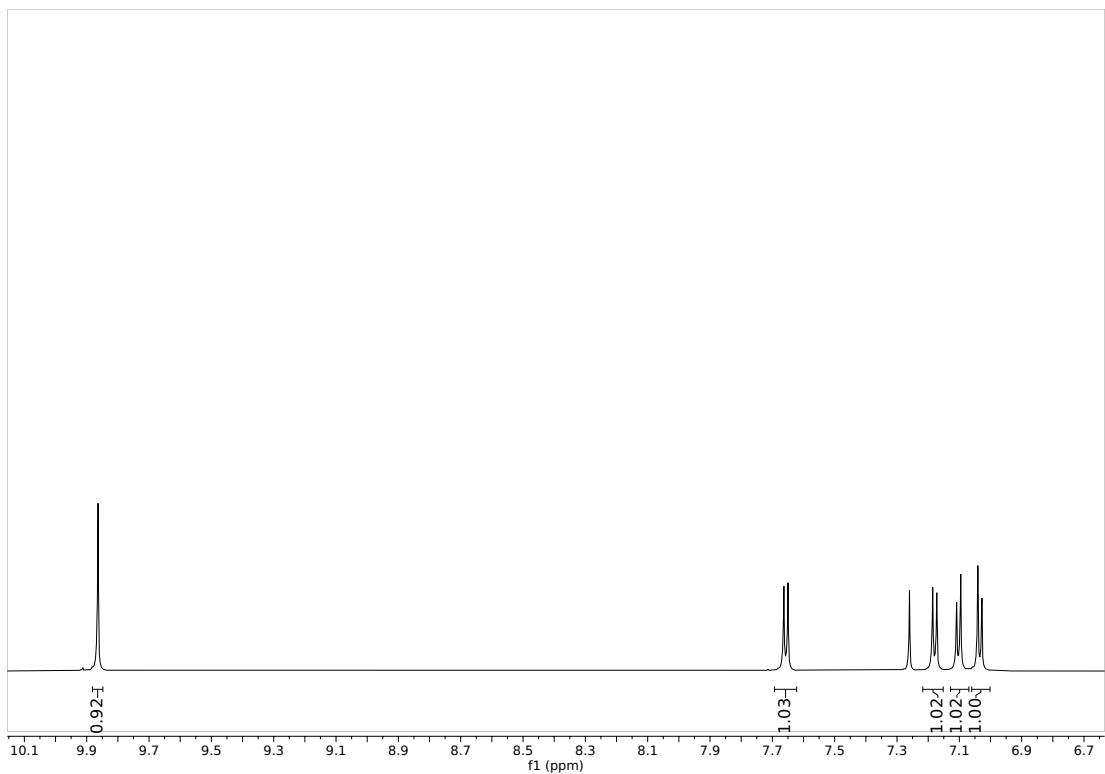
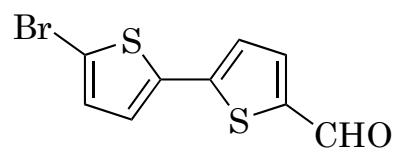


Figura A.22: Espectro ¹H-NMR del compuesto **8** en *CDCl*₃.

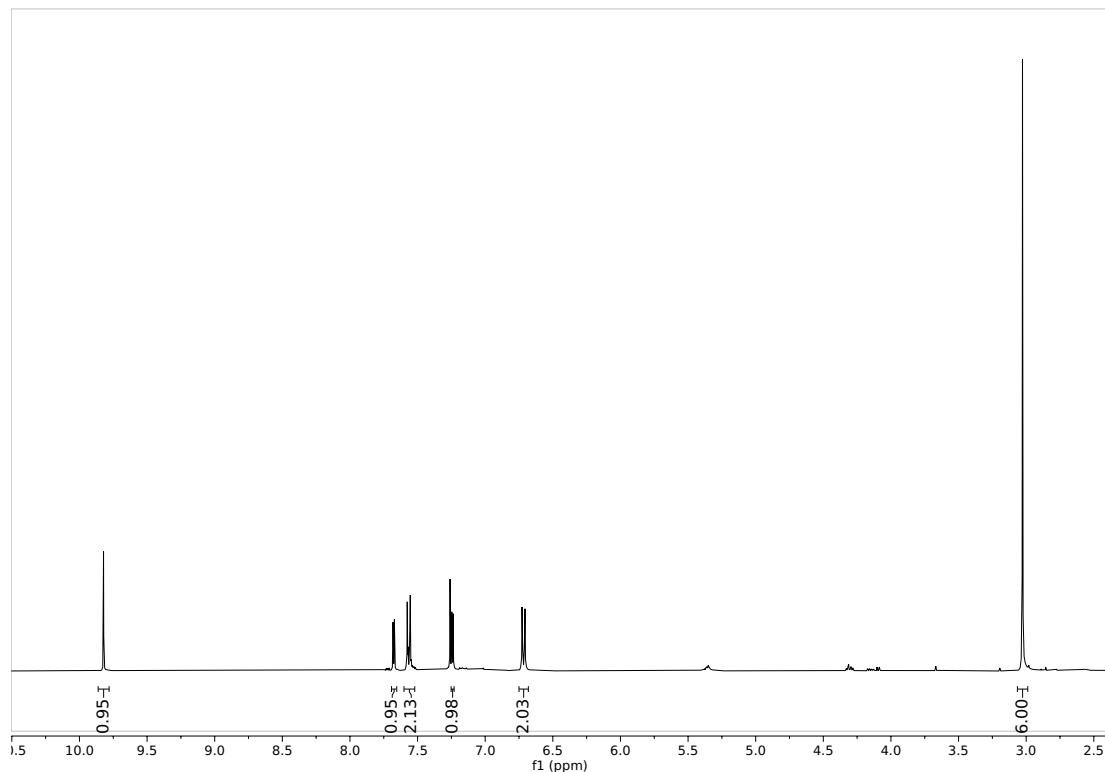
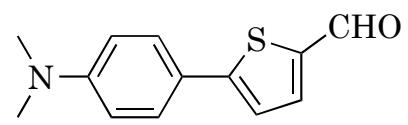


Figura A.23: Espectro ^1H -NMR del compuesto **9** en CDCl_3 .

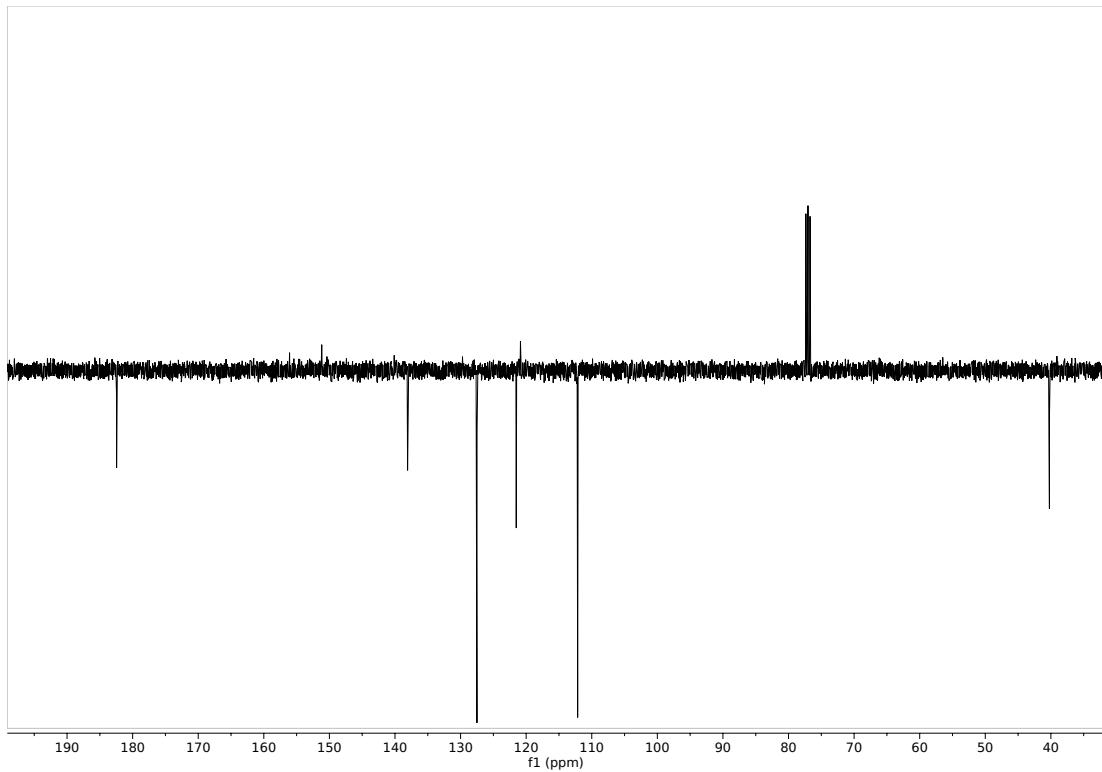


Figura A.24: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **9** en CDCl_3 .

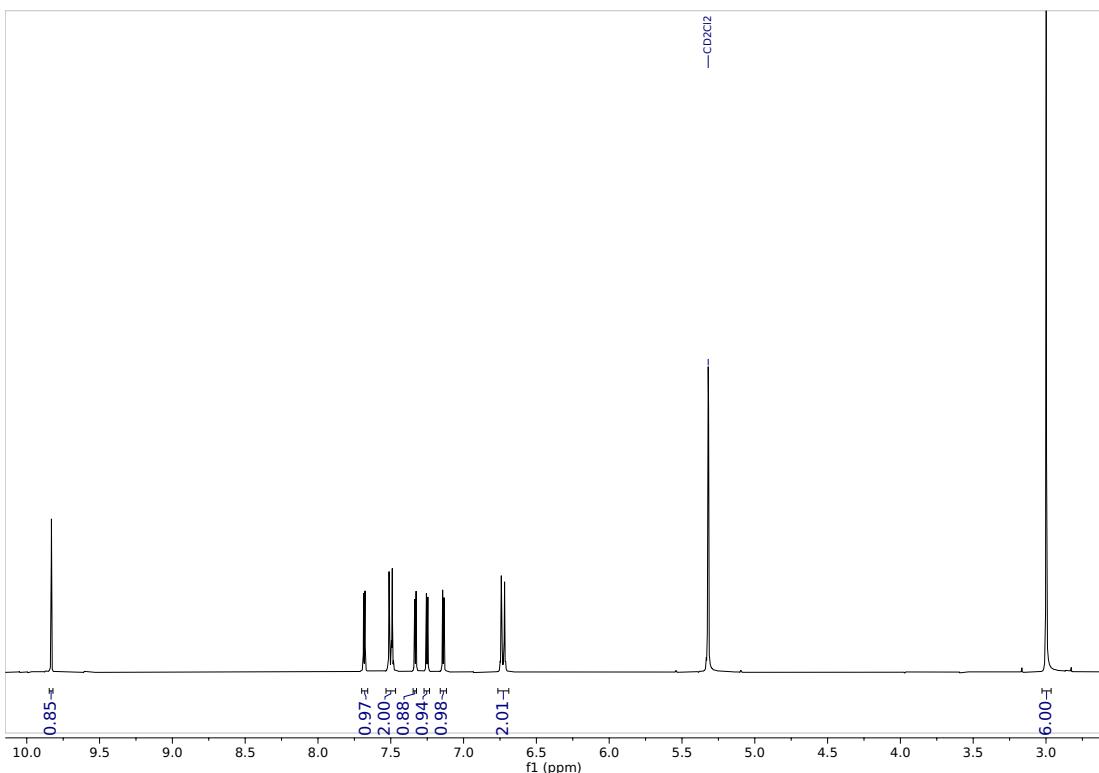
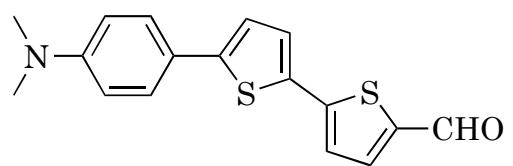


Figura A.25: Espectro $^1\text{H-NMR}$ del compuesto **10** en CD_2Cl_2 .

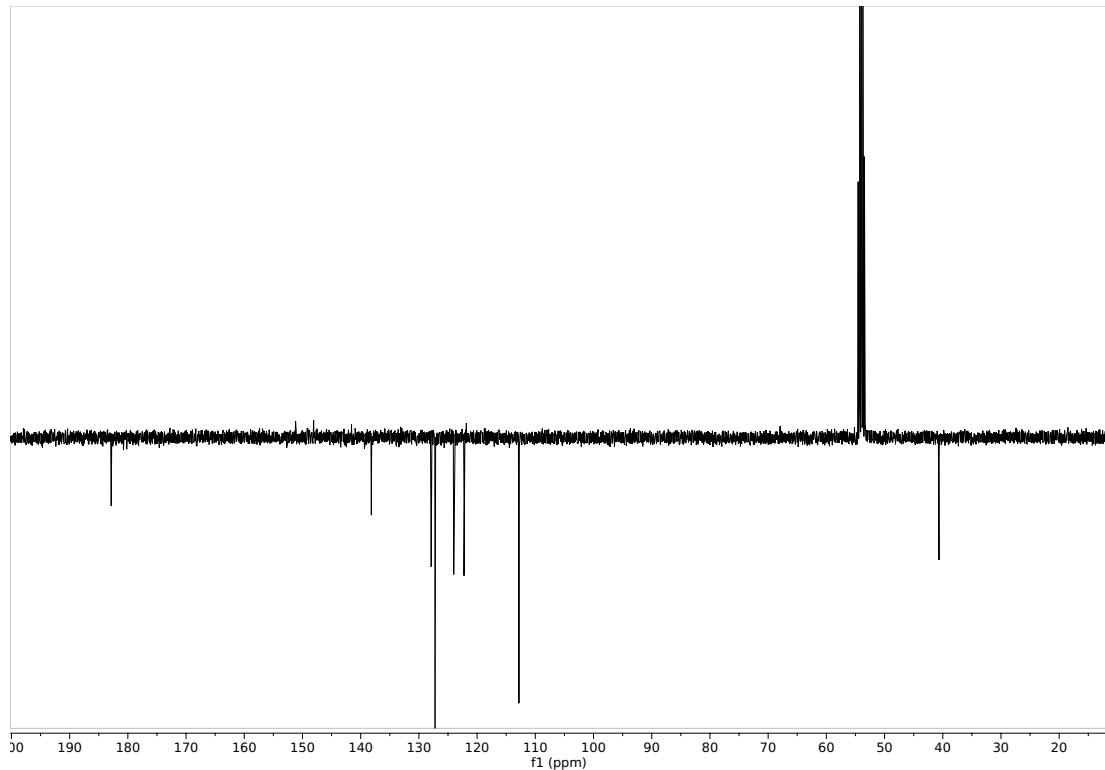


Figura A.26: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **10** en CD_2Cl_2 .

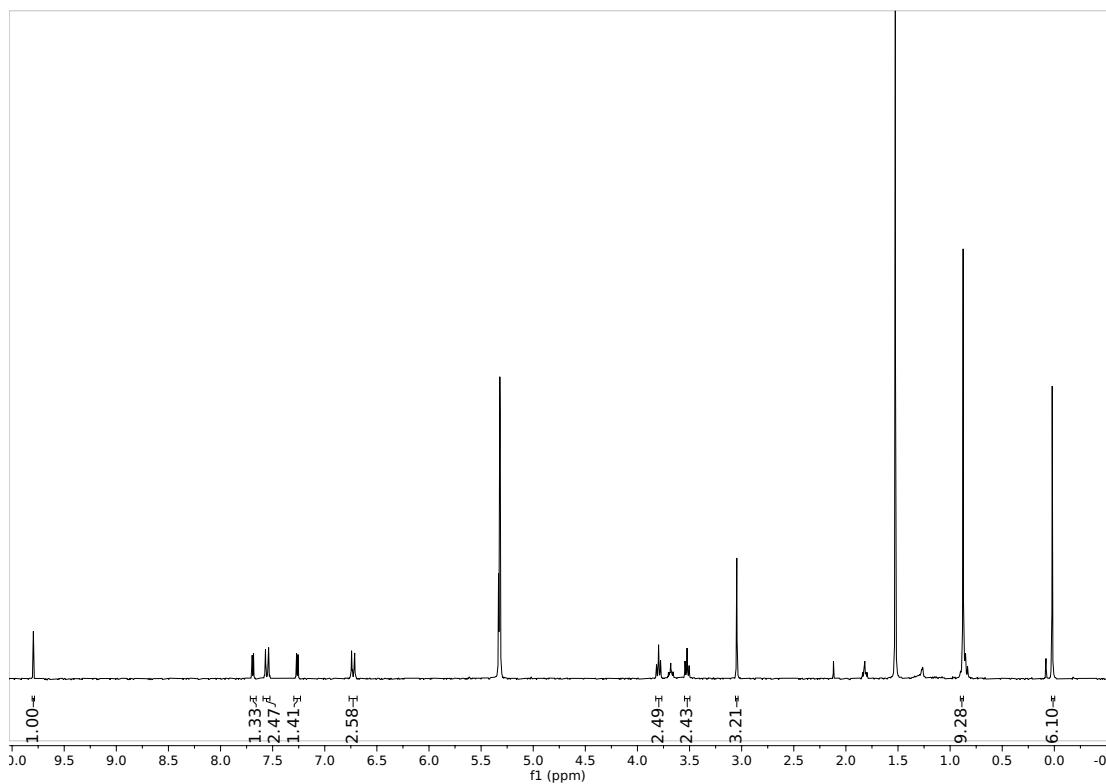
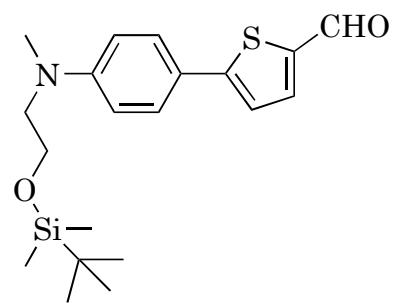


Figura A.27: Espectro $^1\text{H-NMR}$ del compuesto **11** en CD_2Cl_2 .

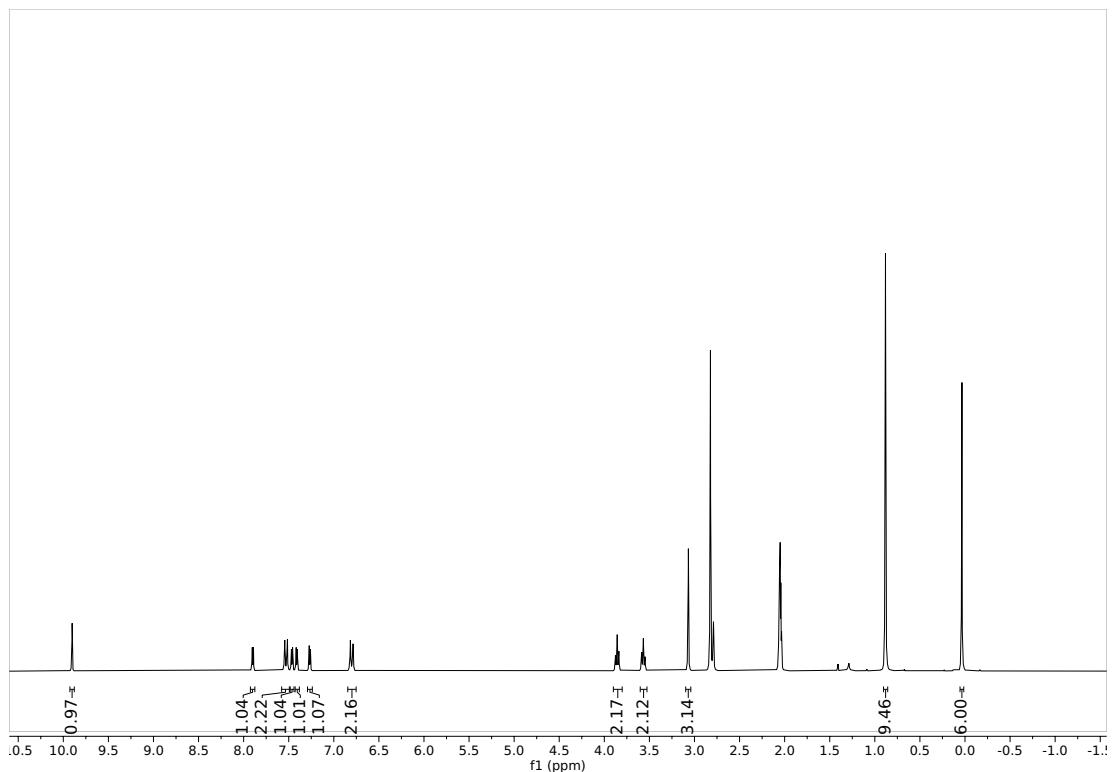
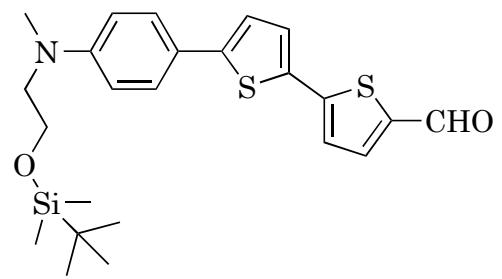


Figura A.28: Espectro ^1H -NMR del compuesto **12** en $\text{CD}_3(\text{CO})\text{CD}_3$.

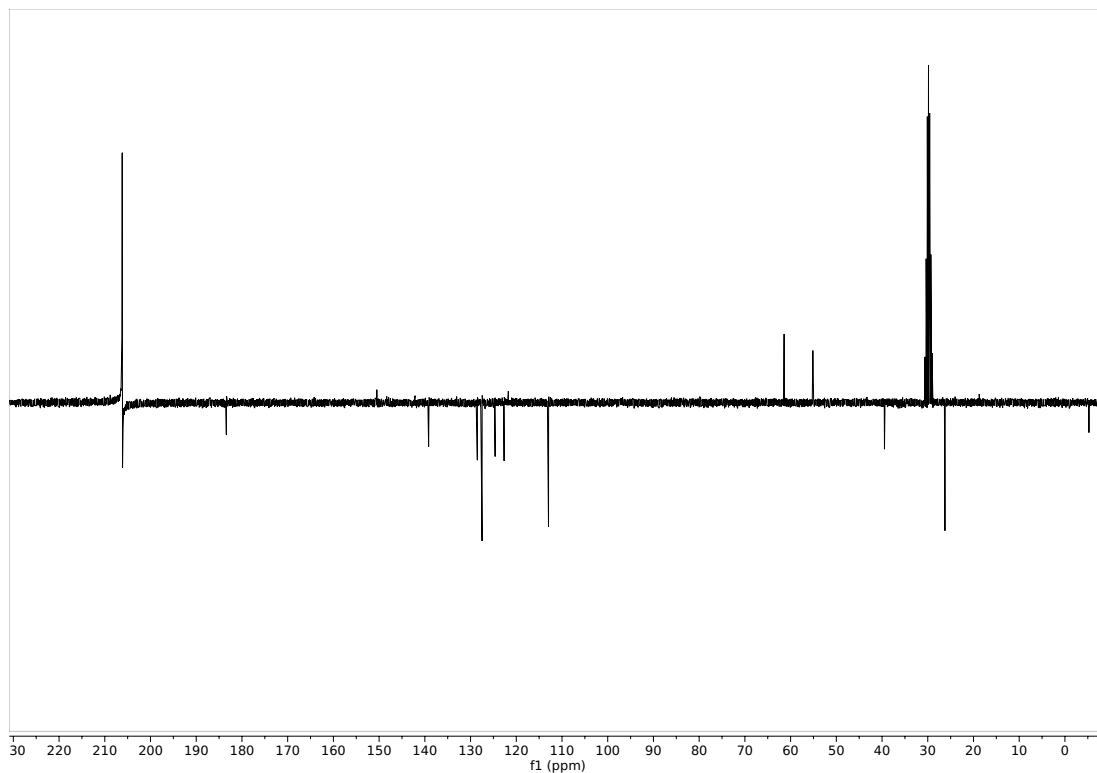


Figura A.29: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **12** en $\text{CD}_3(\text{CO})\text{CD}_3$.

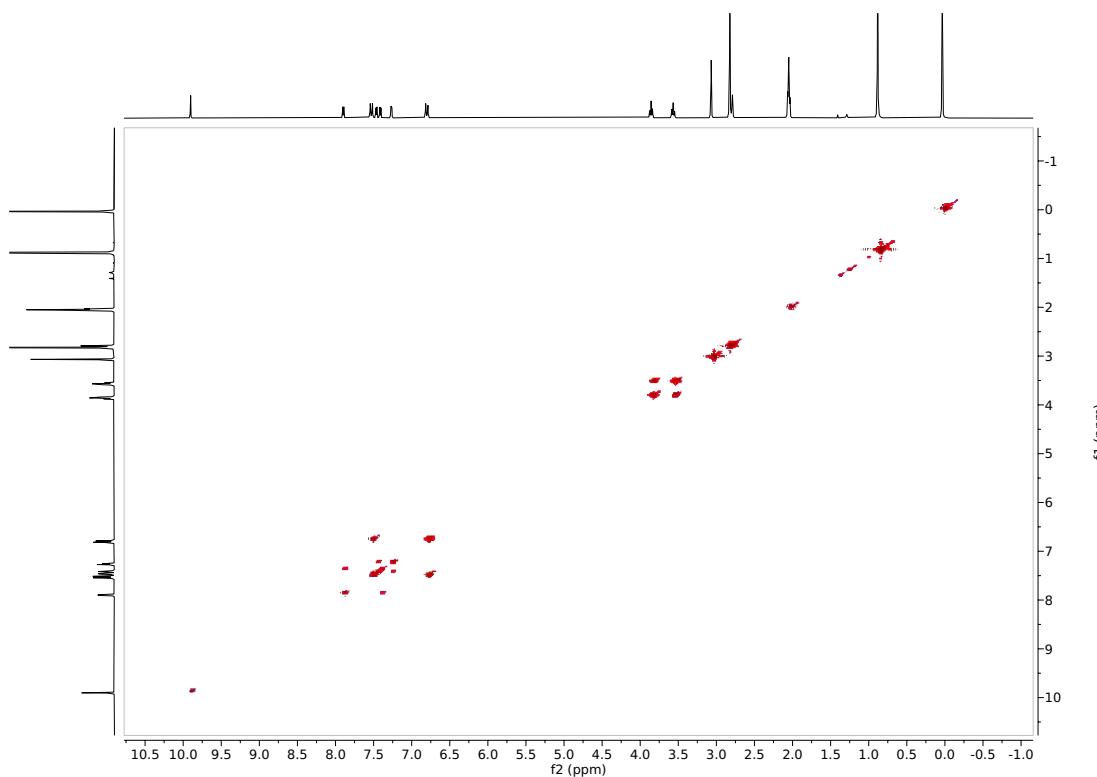


Figura A.30: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **12** en $\text{CD}_3(\text{CO})\text{CD}_3$.

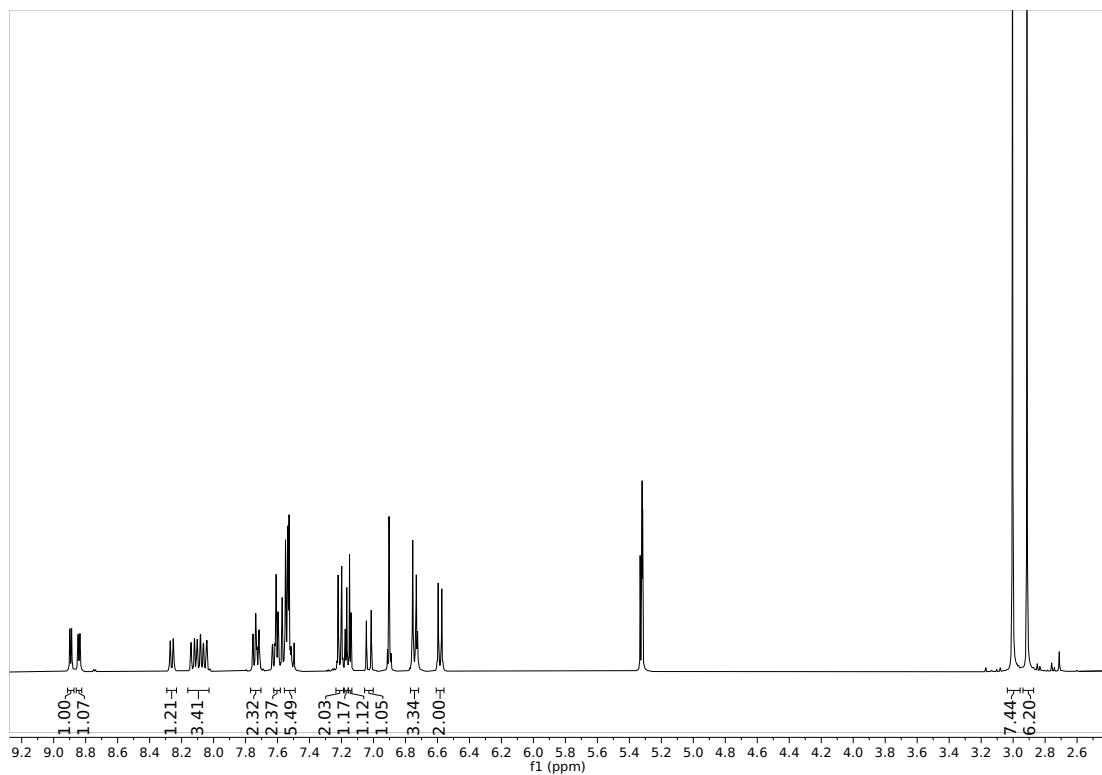
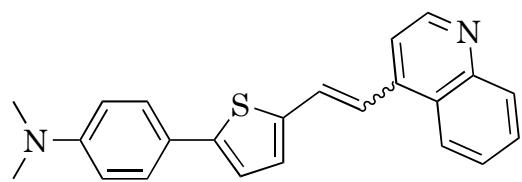


Figura A.31: Espectro ¹H-NMR del compuesto **AT-Q** en CD_2Cl_2 .

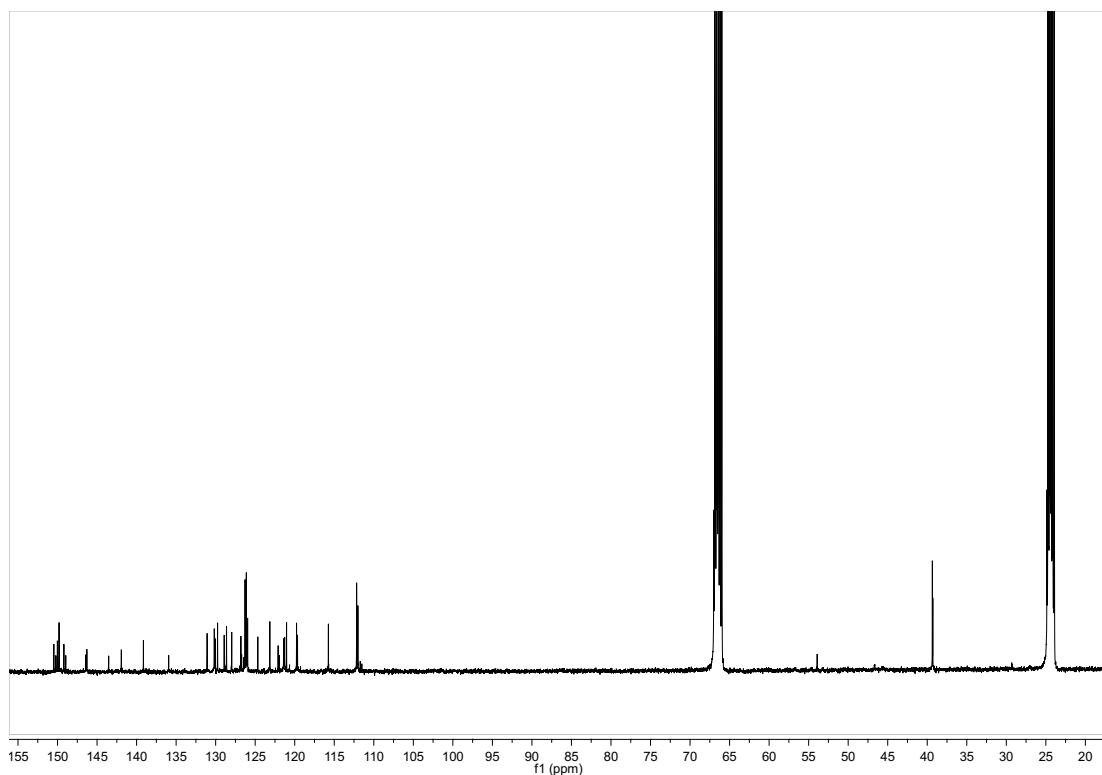


Figura A.32: Espectro ^{13}C -NMR del compuesto **AT-Q** en $\text{THF}-d_8$.

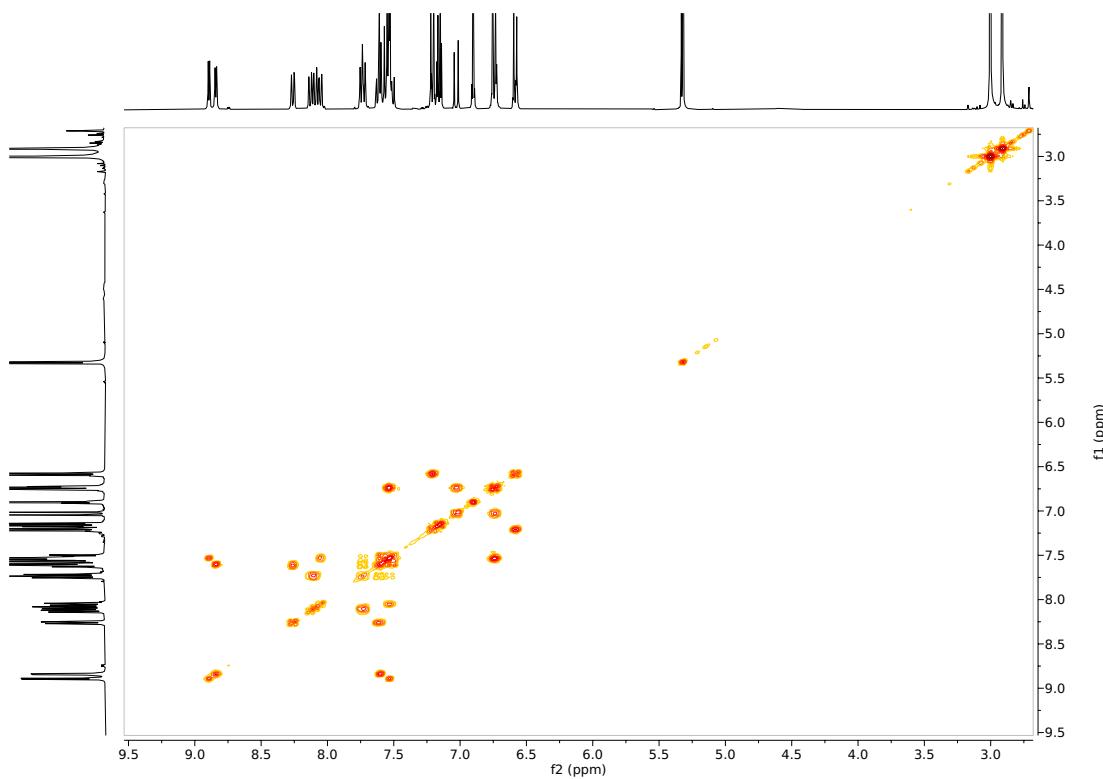


Figura A.33: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **AT-Q** en CD_2Cl_2 .

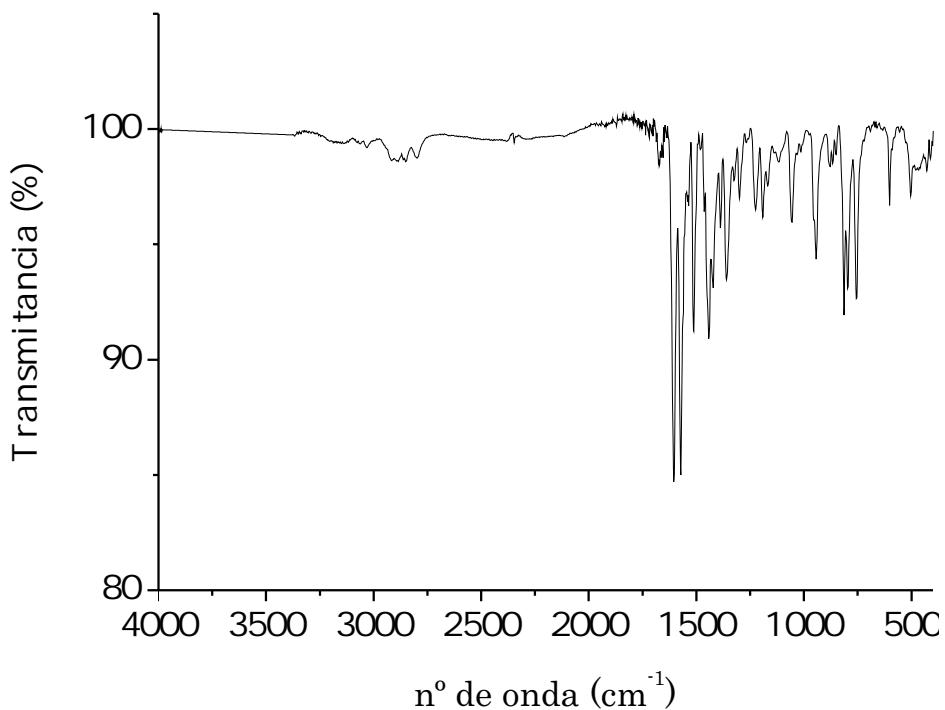


Figura A.34: Espectro IR del compuesto AT-Q.

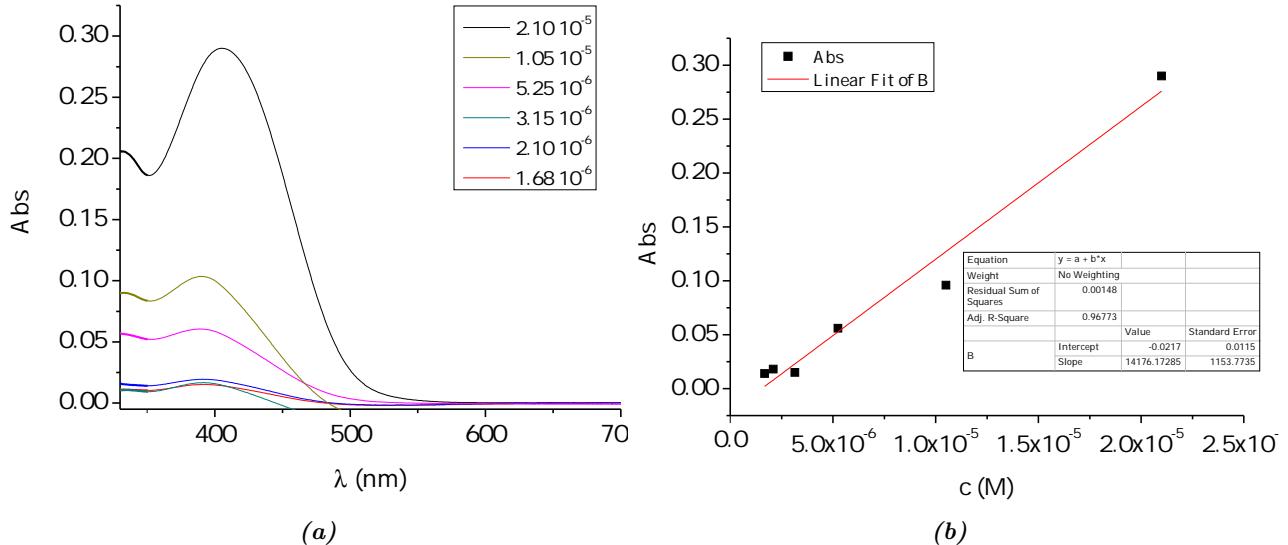


Figura A.35: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto AT-Q en CH_2Cl_2 .

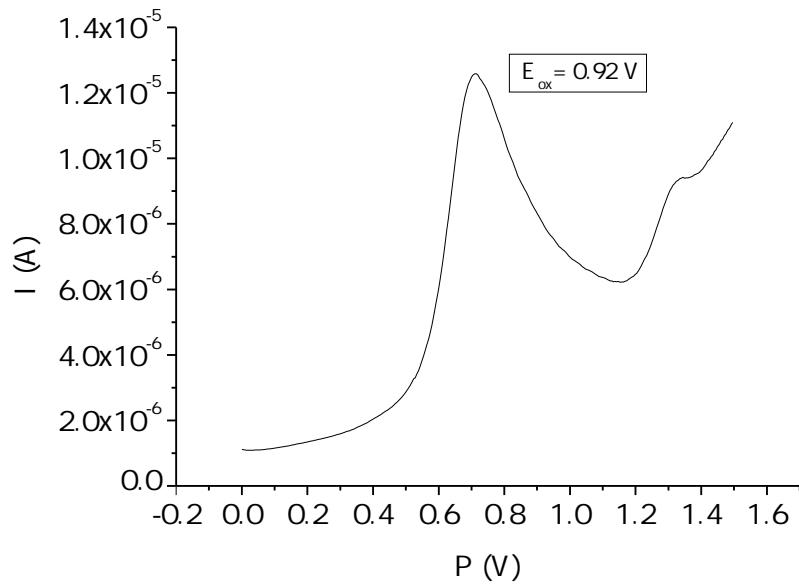


Figura A.36: Voltametría de pulso diferencial del compuesto **AT-Q**.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
AT-Q	1.82 ± 0.24	0.490 ± 0.007	67.3 ± 1.4	0.60 ± 0.10

Tabla A.3: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **AT-Q**. Celdas en CH_2Cl_2 , 2 h 30 min de inmersión. Fotoánodo de 6.5 μ m.

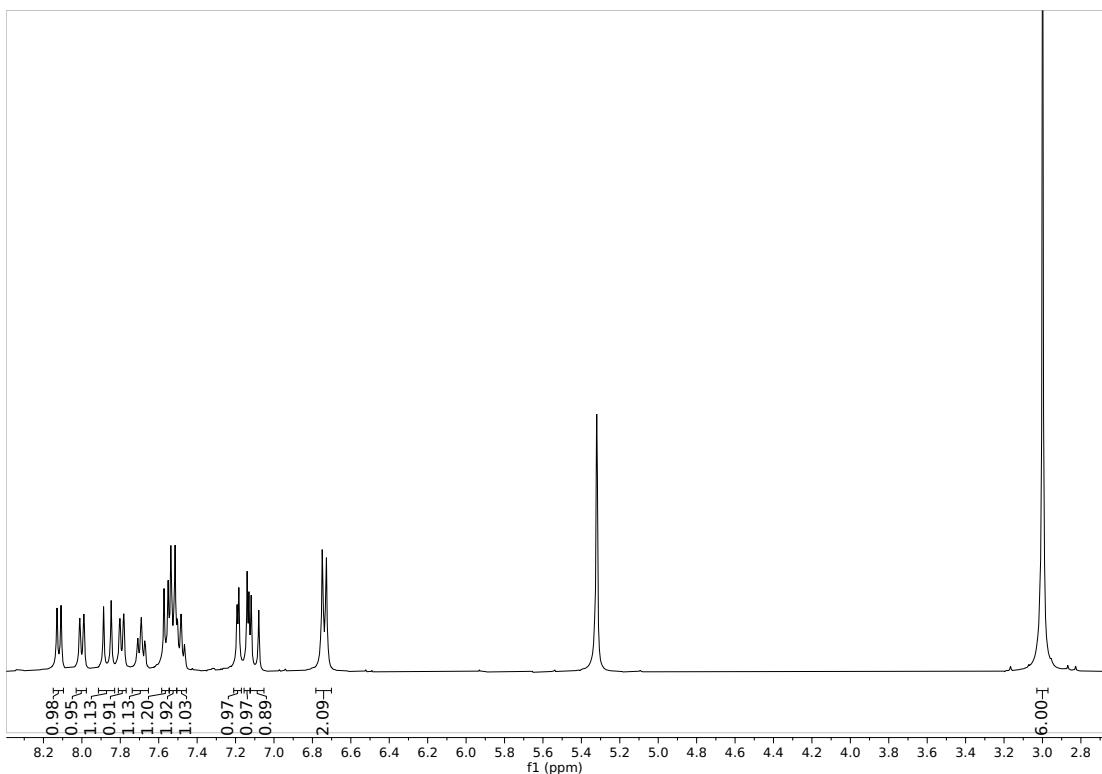
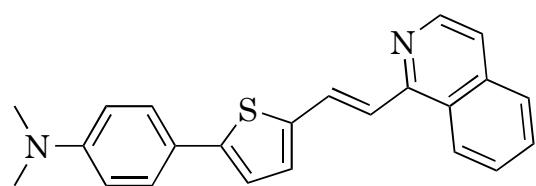


Figura A.37: Espectro ^1H -NMR del compuesto **AT-IQ** en CD_2Cl_2 .

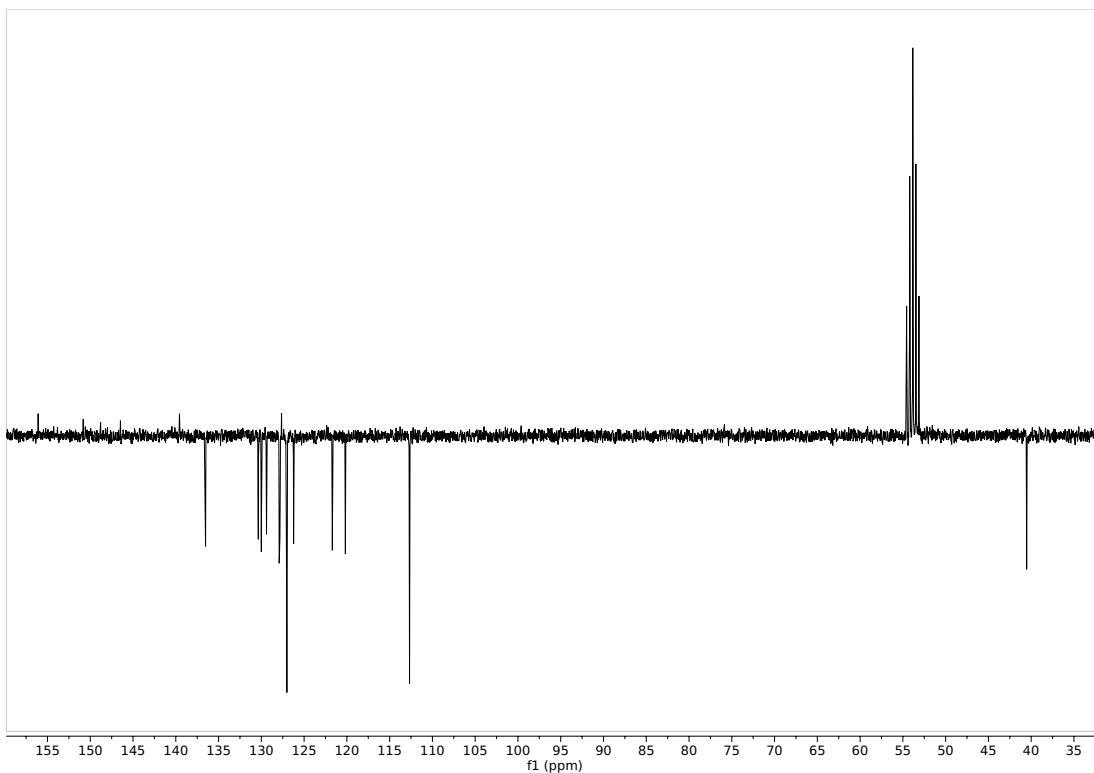


Figura A.38: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **AT-IQ** en CD_2Cl_2 .

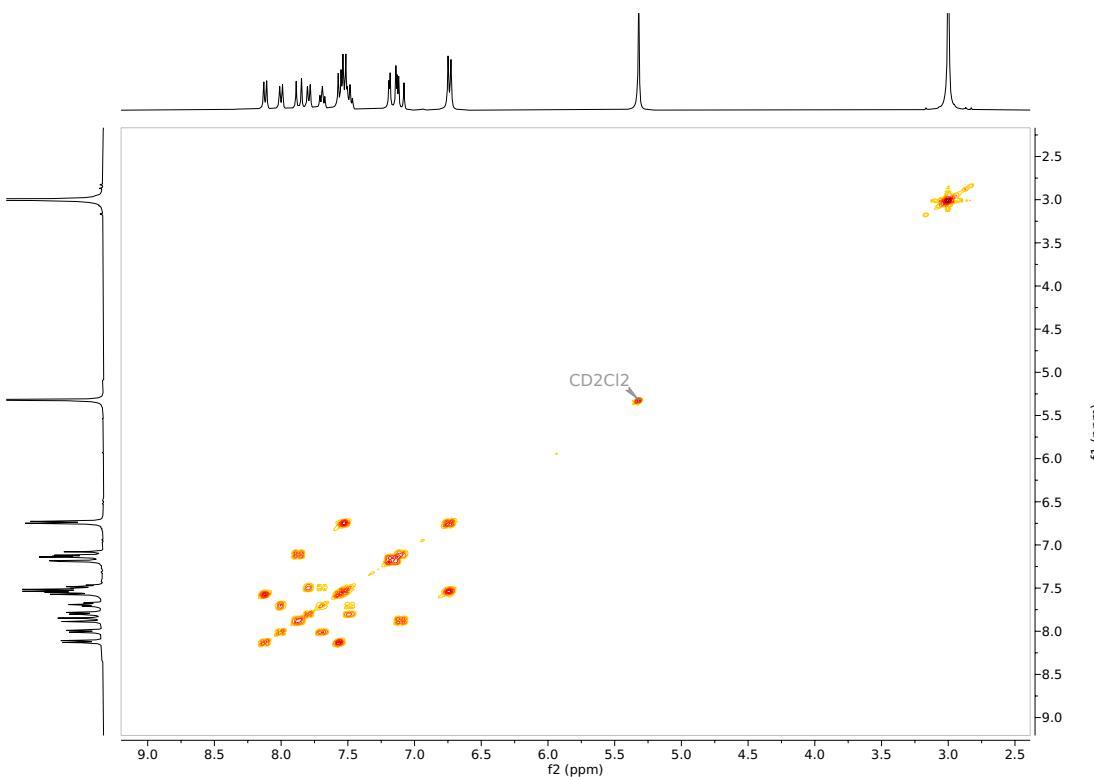


Figura A.39: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **AT-IQ** en CD_2Cl_2 .

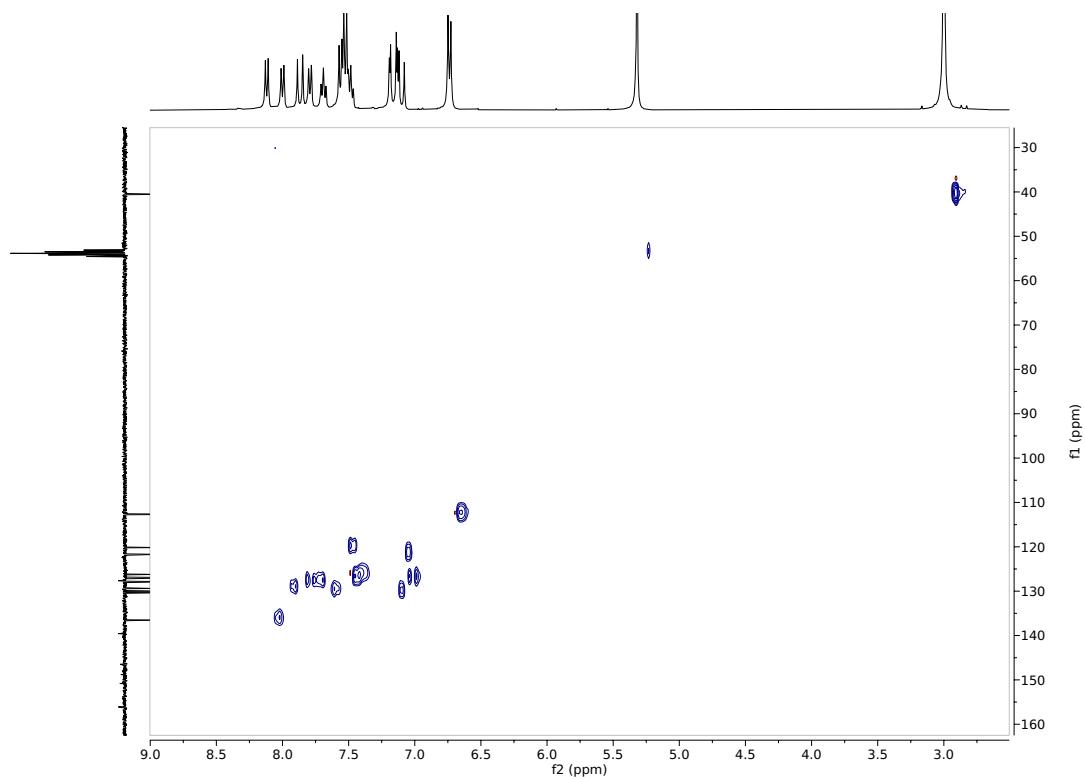


Figura A.40: Espectro ^1H - ^{13}C -HSQC del compuesto **AT-IQ** en CD_2Cl_2 .

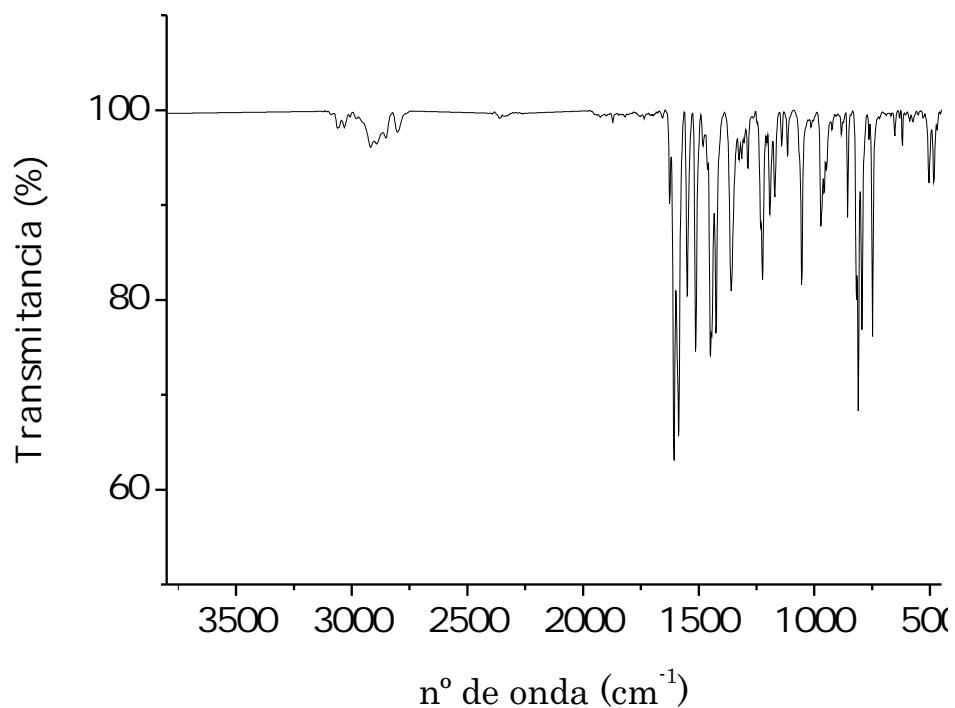


Figura A.41: Espectro IR del compuesto **AT-IQ**.

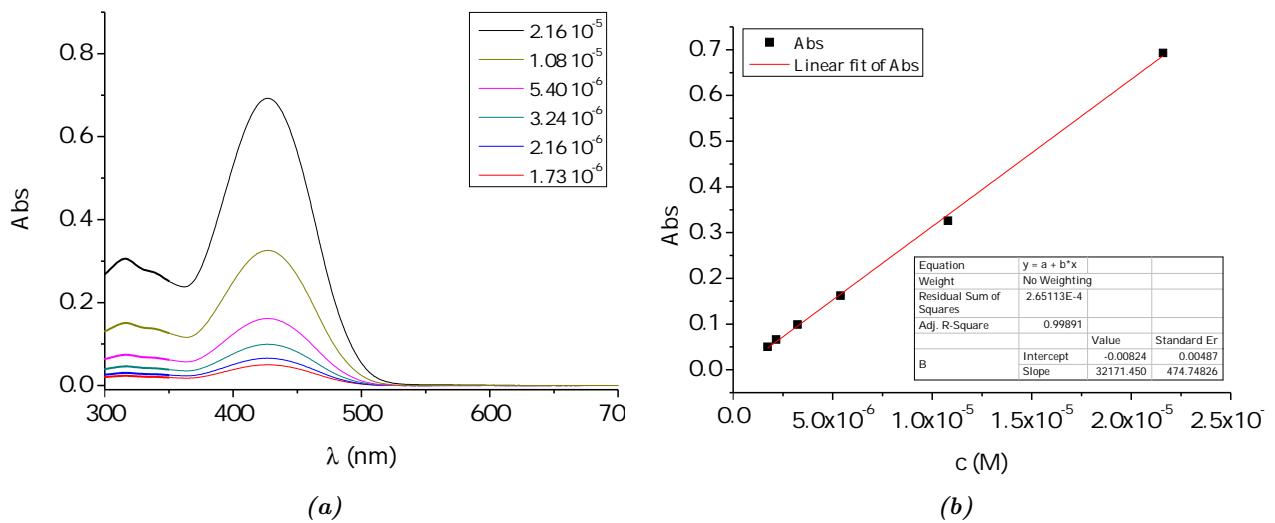


Figura A.42: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto **AT-IQ** en CH_2Cl_2 .

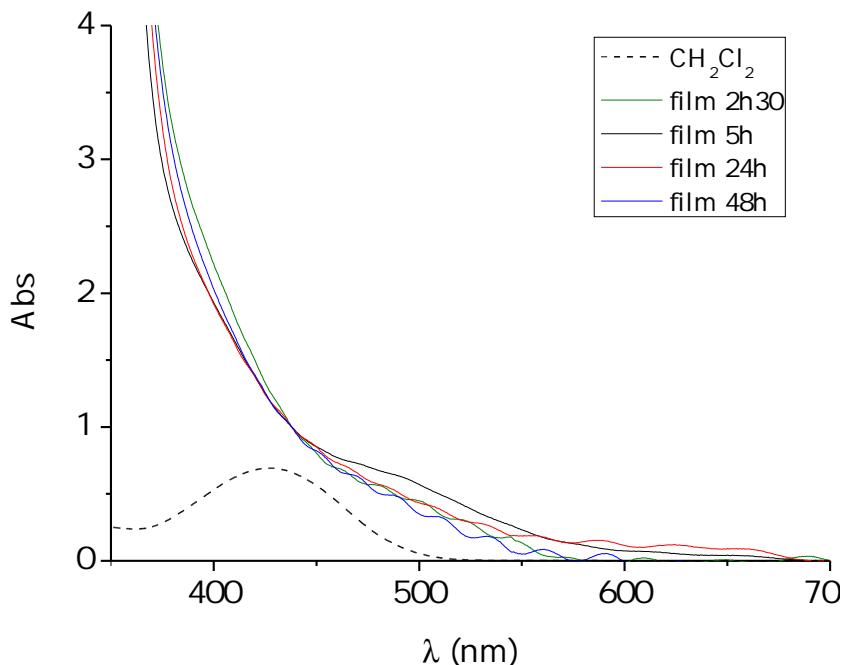


Figura A.43: Espectros UV-Vis en lámina de TiO_2 del compuesto **AT-IQ** a distintos tiempos y en disolución de CH_2Cl_2 normalizados.

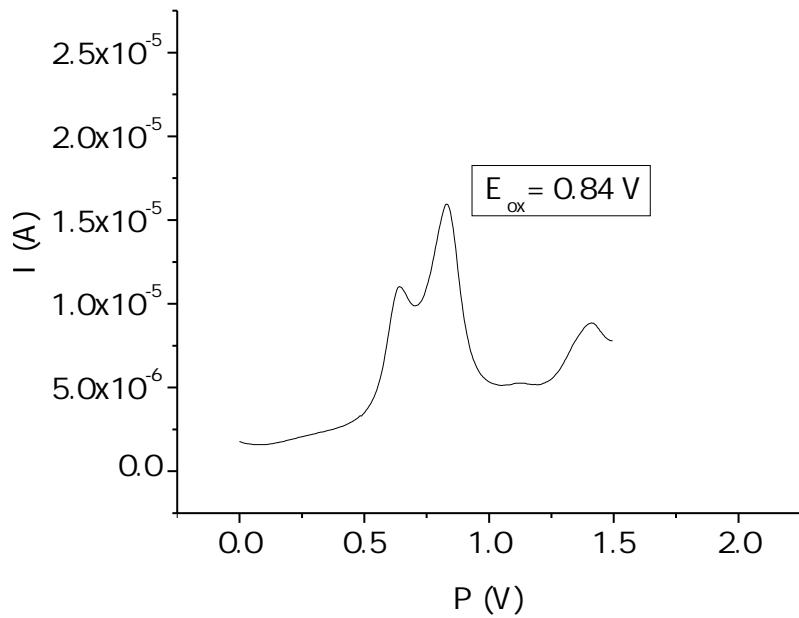


Figura A.44: Voltametría de pulso diferencial del compuesto **AT-IQ**.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
AT-IQ	0.74±0.03	0.500±0.012	63.4±1.1	0.23±0.02

Tabla A.4: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **AT-IQ**. Celdas en CH_2Cl_2 , 2 h 30 min de inmersión. Fotoánodo de 6.5 μ m.

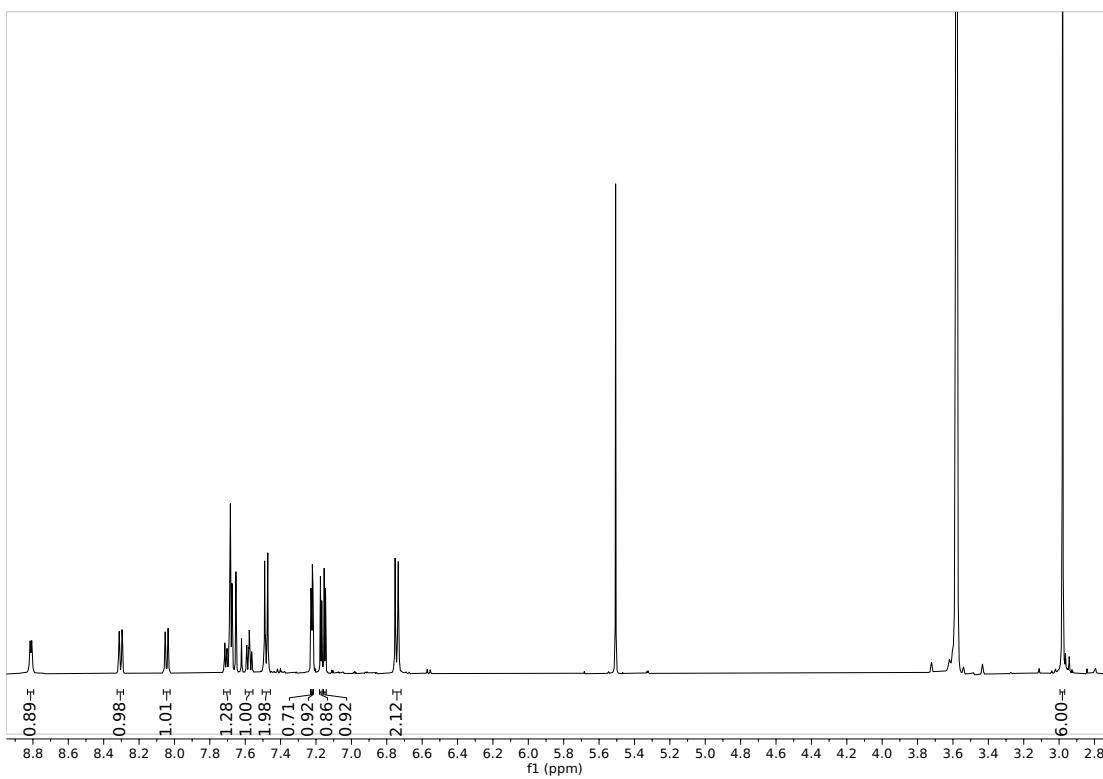
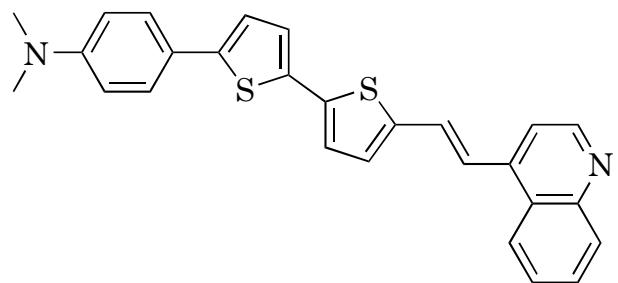


Figura A.45: Espectro $^1\text{H-NMR}$ del compuesto ATT-Q en CD_2Cl_2 .

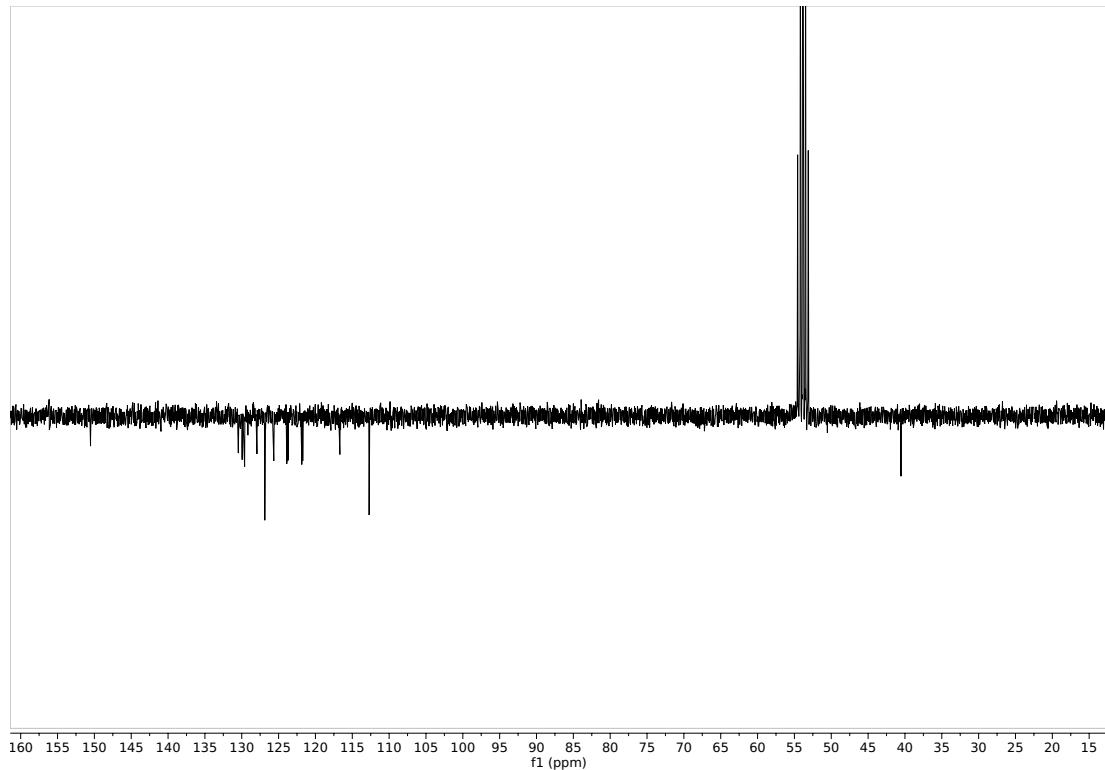


Figura A.46: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **ATT-Q** en $\text{THF}-d_8$.

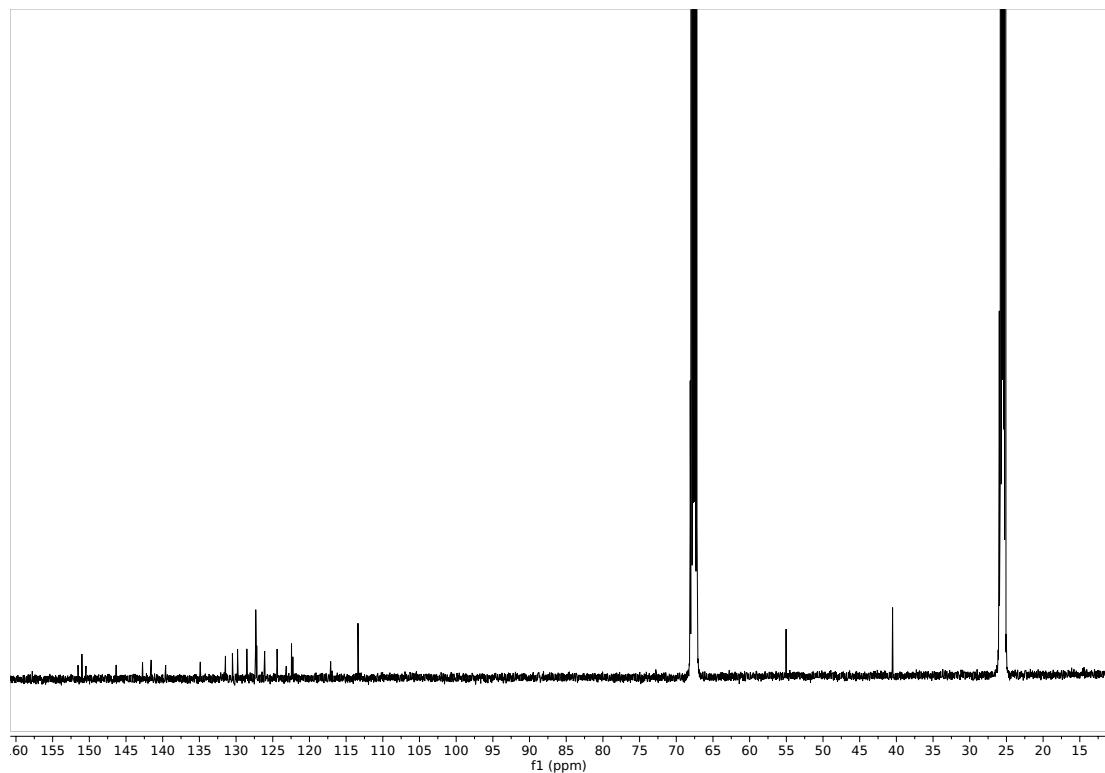


Figura A.47: Espectro ^{13}C -NMR del compuesto **ATT-Q** en $\text{THF}-d_8$.

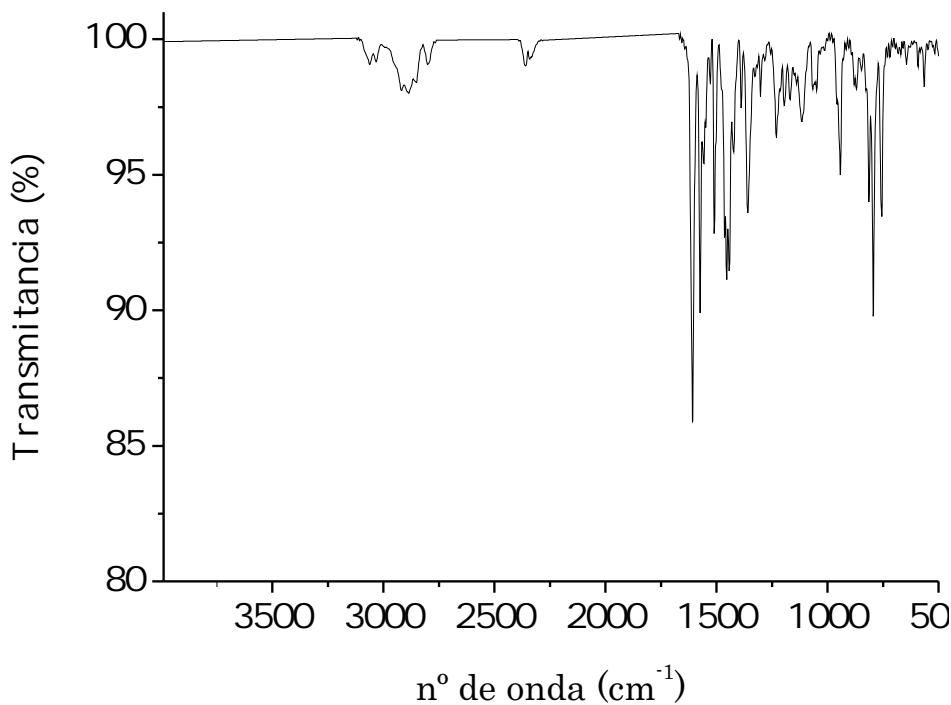


Figura A.48: Espectro IR del compuesto ATT-Q.

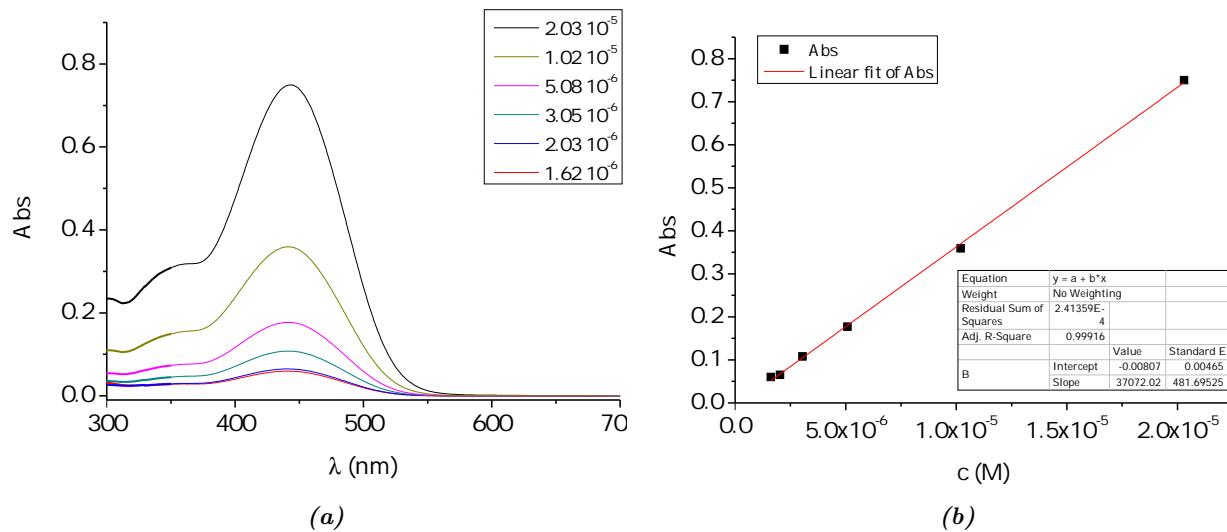


Figura A.49: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto ATT-Q en CH_2Cl_2 .

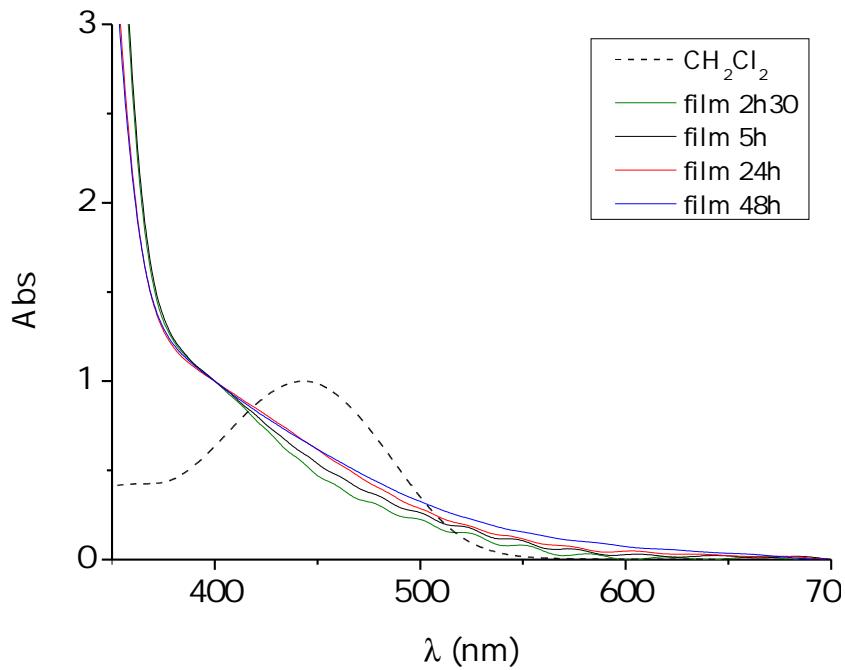


Figura A.50: Espectros UV-Vis en lámina de TiO_2 del compuesto **ATT-Q** a distintos tiempos y en disolución de CH_2Cl_2 normalizados.

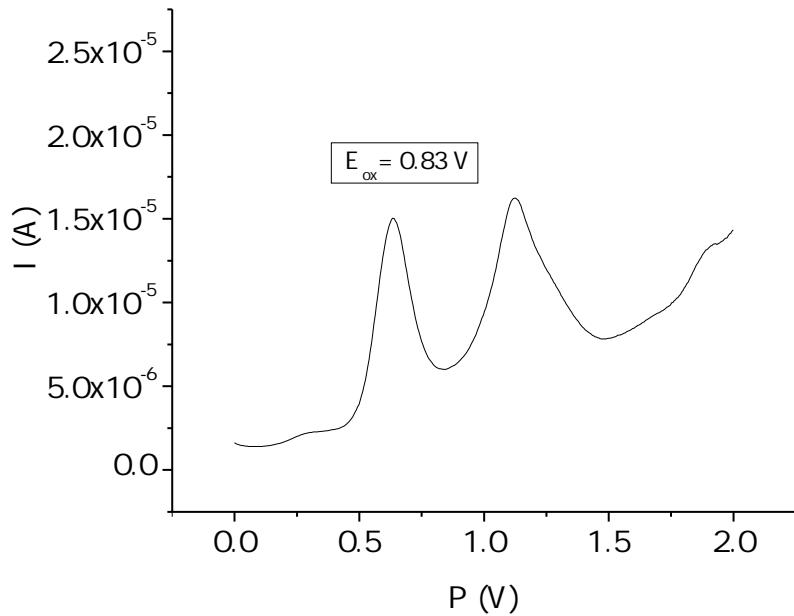


Figura A.51: Voltametría de pulso diferencial del compuesto **ATT-Q**.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
ATT-Q	1.32 ± 0.10	0.480 ± 0.007	66.3 ± 0.7	0.42 ± 0.04

Tabla A.5: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **ATT-Q**. Celdas en CH_2Cl_2 , 2 h 30 min de inmersión. Fotoánodo de 6.5 μm .

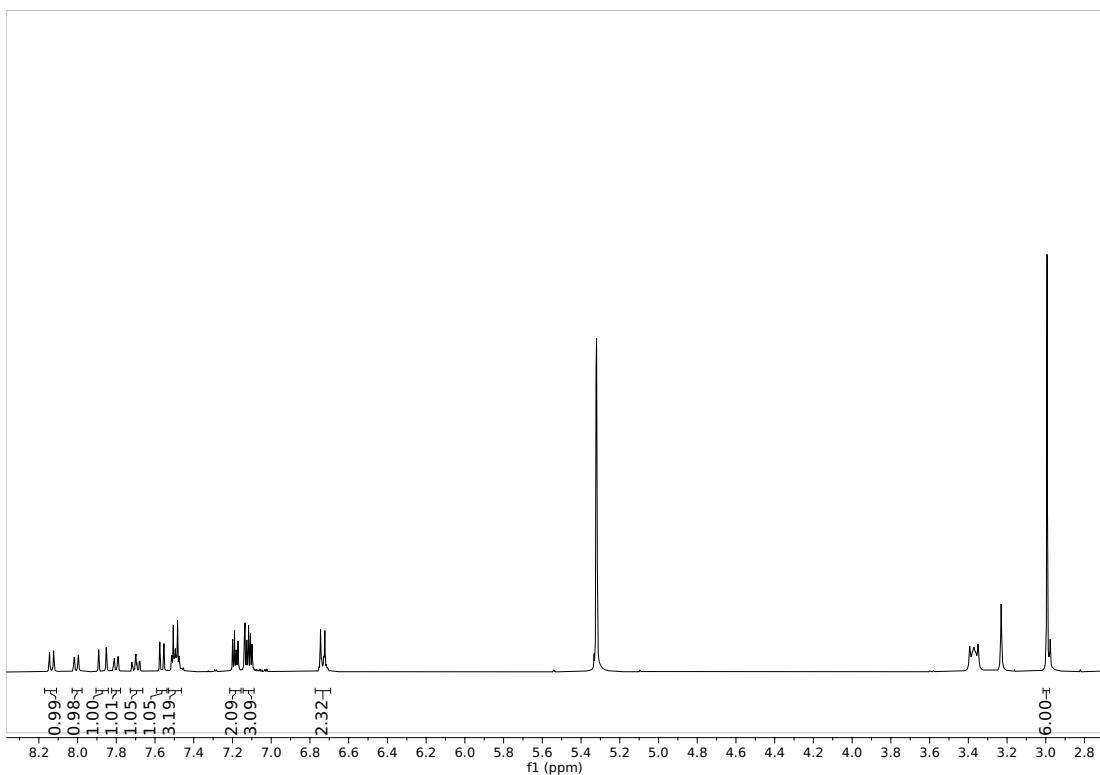
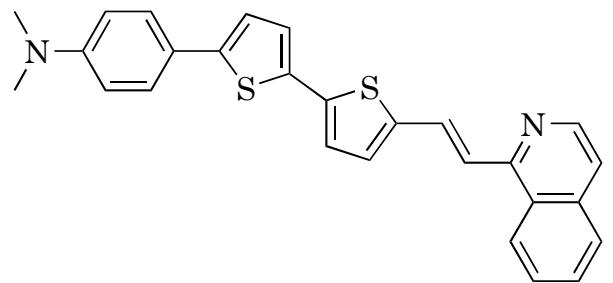


Figura A.52: Espectro 1H -NMR del compuesto ATT-IQ en CD_2Cl_2 .

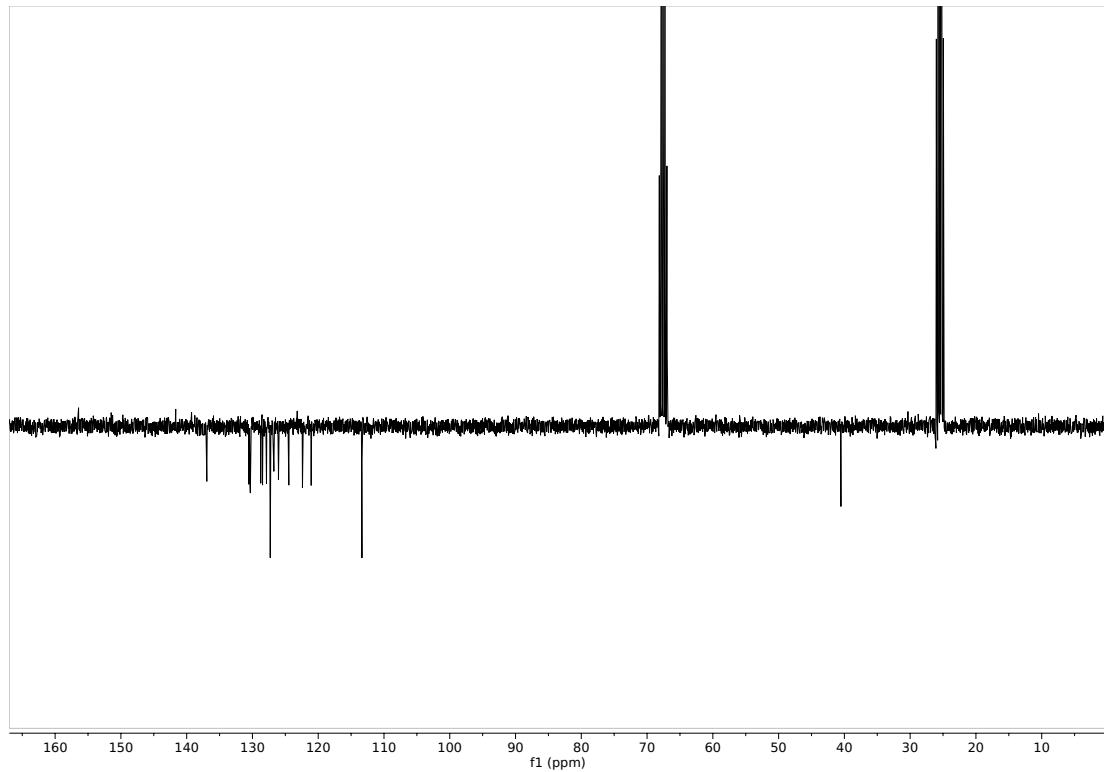


Figura A.53: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **ATT-IQ** en $\text{THF}-d_8$.

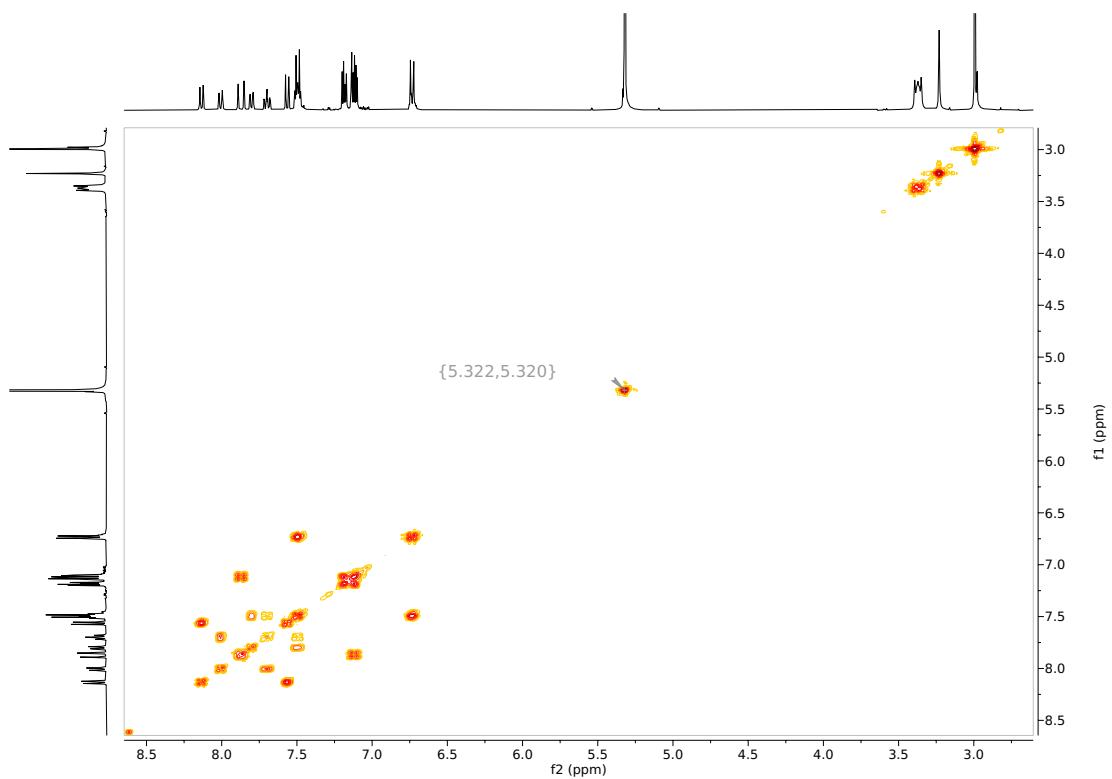


Figura A.54: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **ATT-IQ** en CD_2Cl_2 .

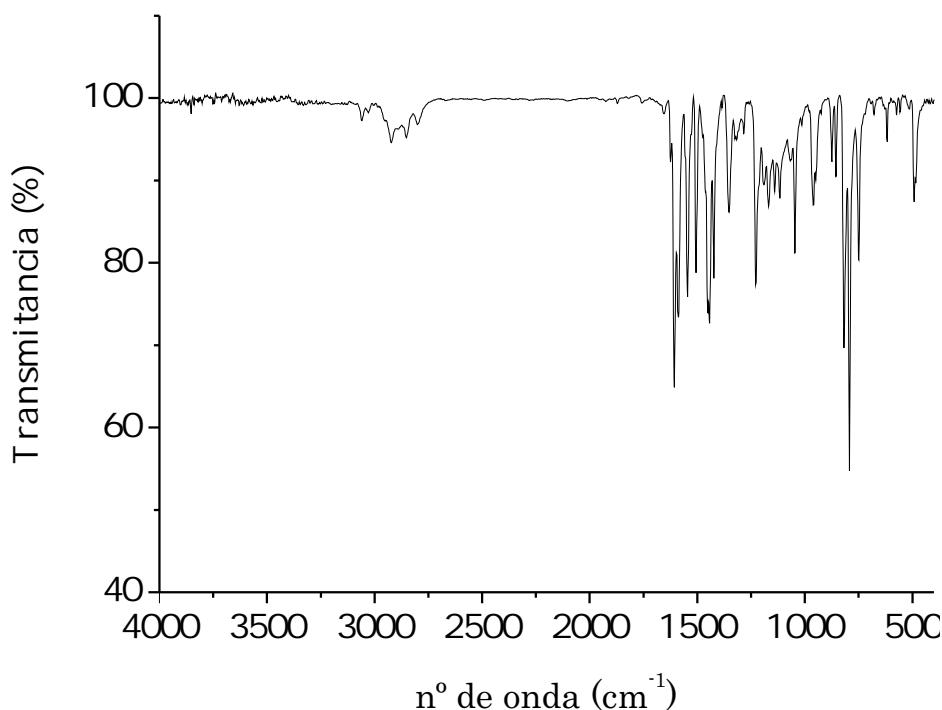


Figura A.55: Espectro IR del compuesto **ATT-IQ**.

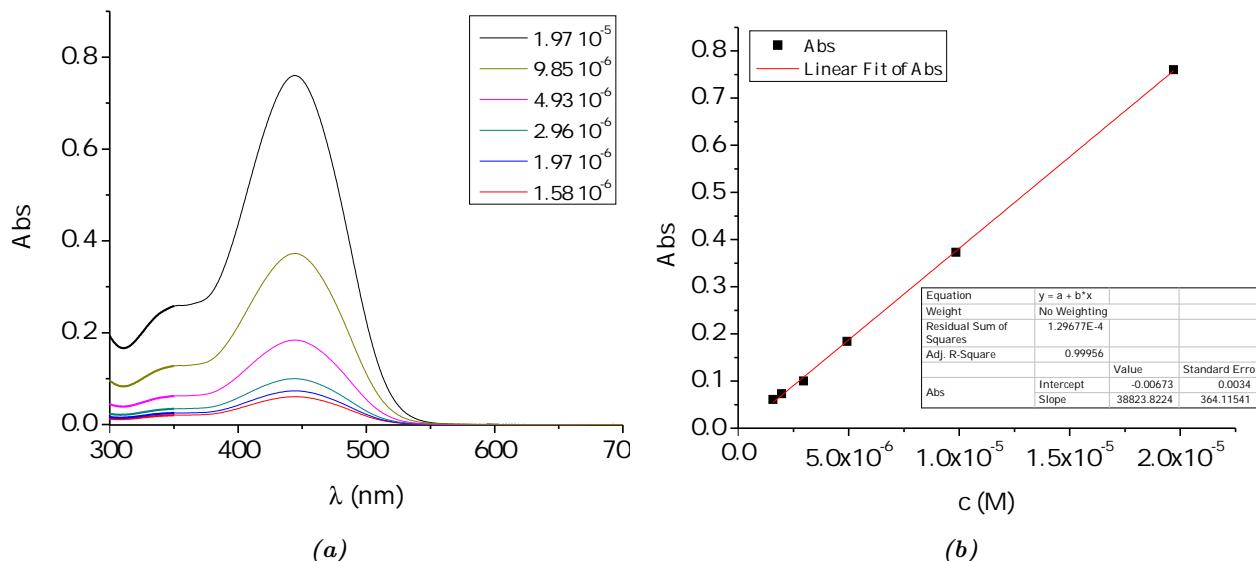


Figura A.56: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto **ATT-IQ** en CH_2Cl_2 .

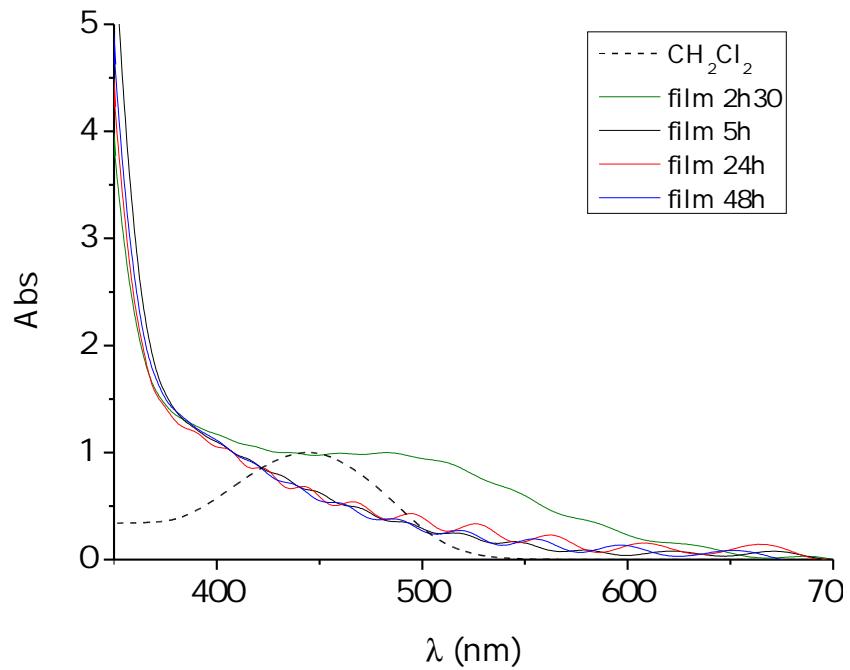


Figura A.57: Espectros UV-Vis en lámina de TiO_2 del compuesto **ATT-IQ** a distintos tiempos y en disolución de CH_2Cl_2 normalizados.

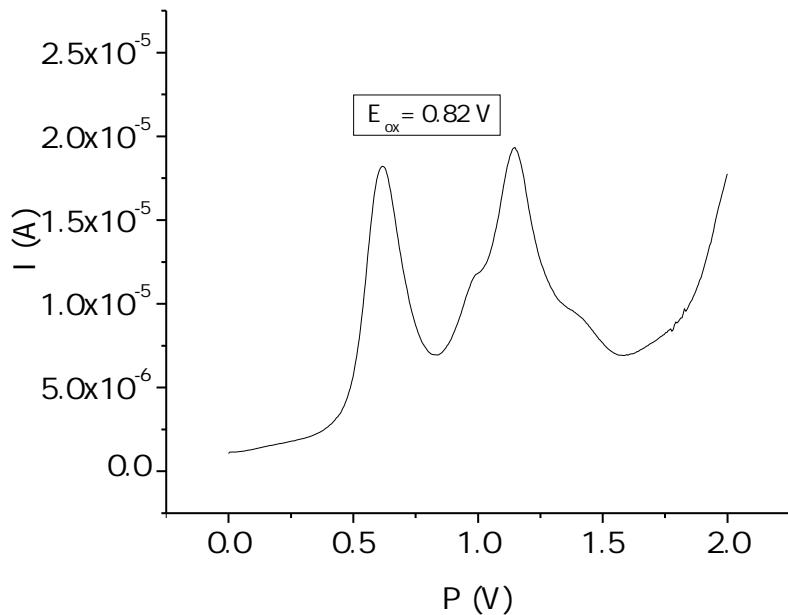


Figura A.58: Voltametría de pulso diferencial del compuesto **ATT-IQ**.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
ATT-IQ	1.12±0.04	0.485±0.000	66.2±0.2	0.36±0.01

Tabla A.6: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **ATT-IQ**. Celdas en CH_2Cl_2 , 2 h 30 min de inmersión. Fotoánodo de 6.5 μm.

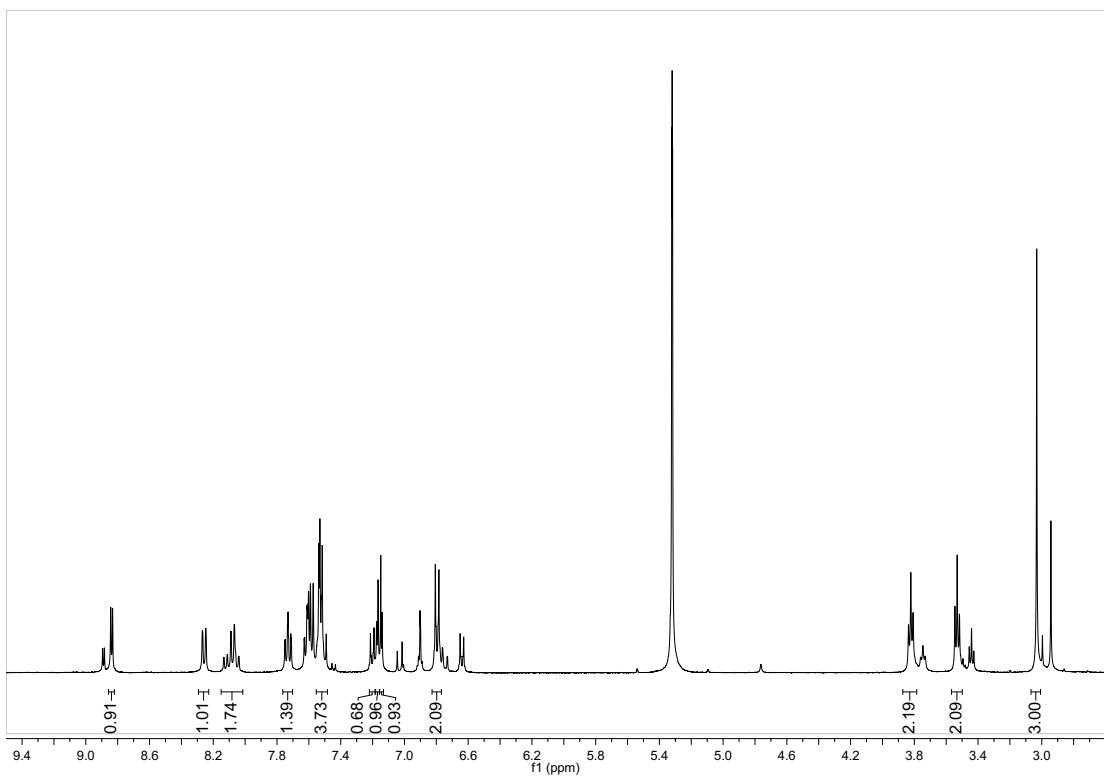
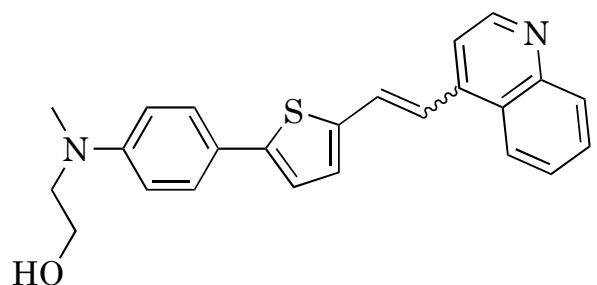


Figura A.59: Espectro ^1H -NMR del compuesto **HO-AT-Q** en CD_2Cl_2 .

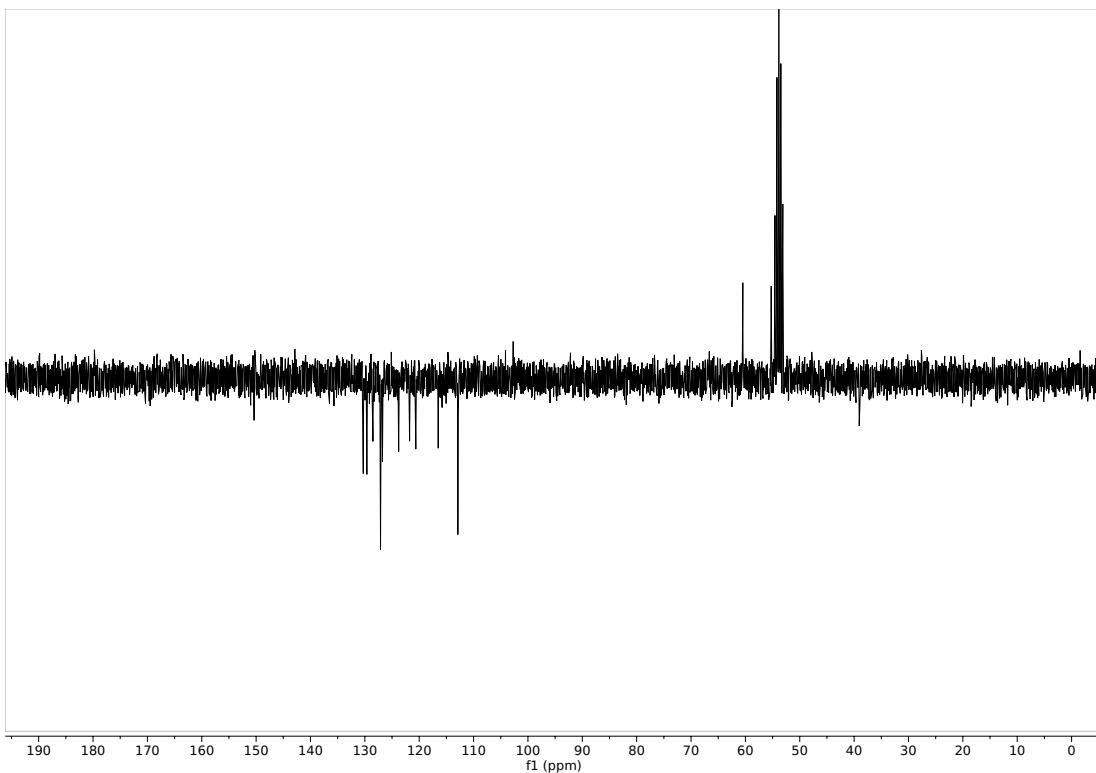


Figura A.60: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **HO-AT-Q** en CD_2Cl_2 .

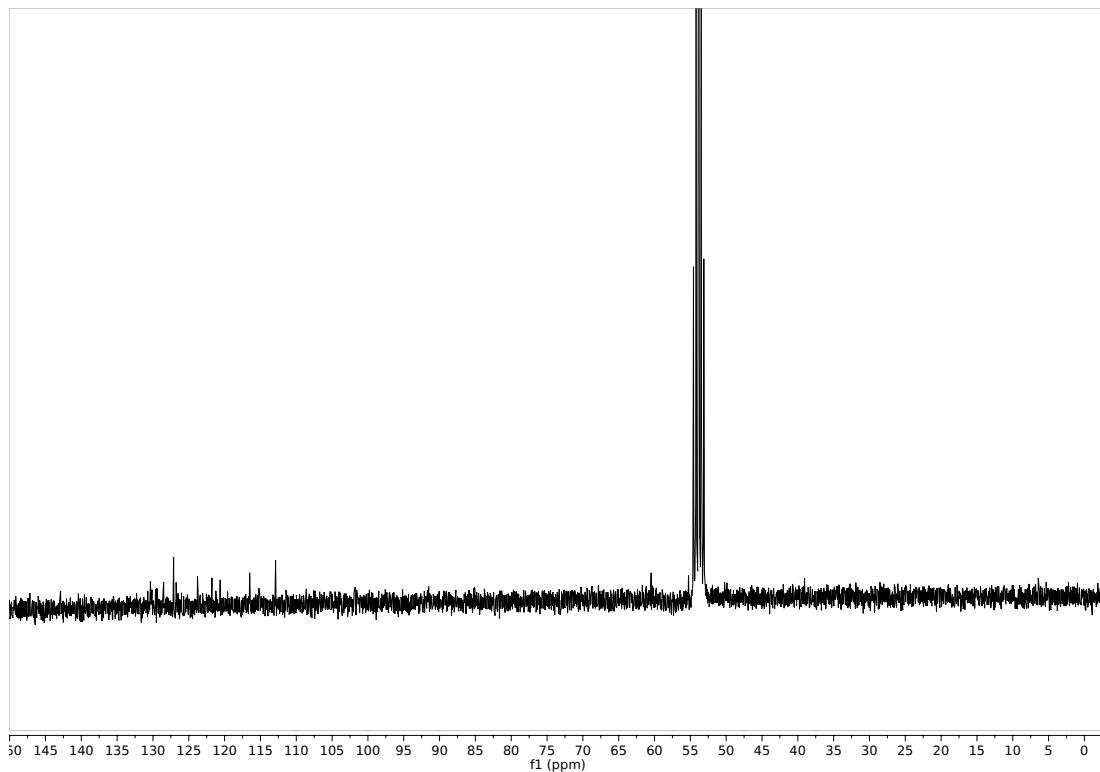


Figura A.61: Espectro ^{13}C -NMR del compuesto **HO-AT-Q** en CD_2Cl_2 .

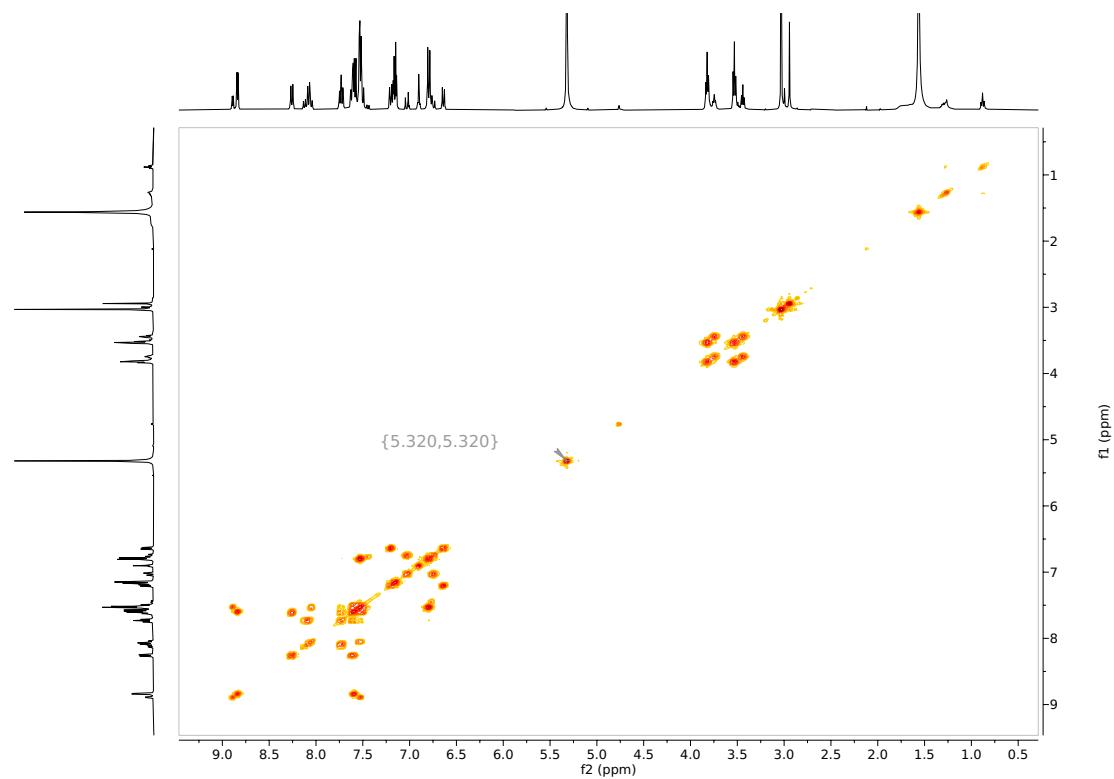


Figura A.62: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **HO-AT-Q** en CD_2Cl_2 .

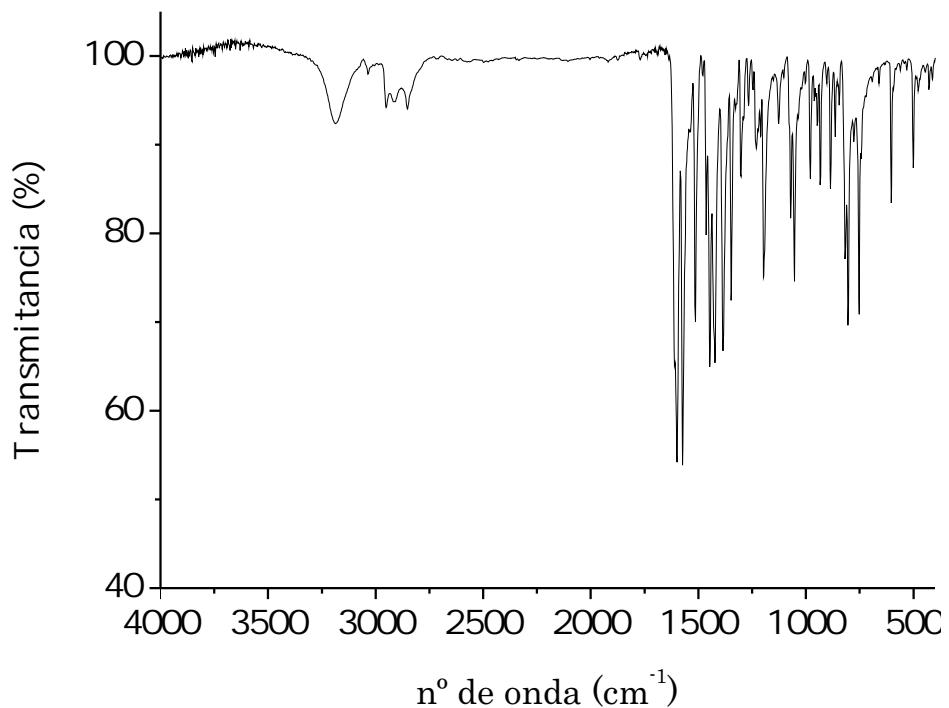


Figura A.63: Espectro IR del compuesto **HO-AT-Q**.

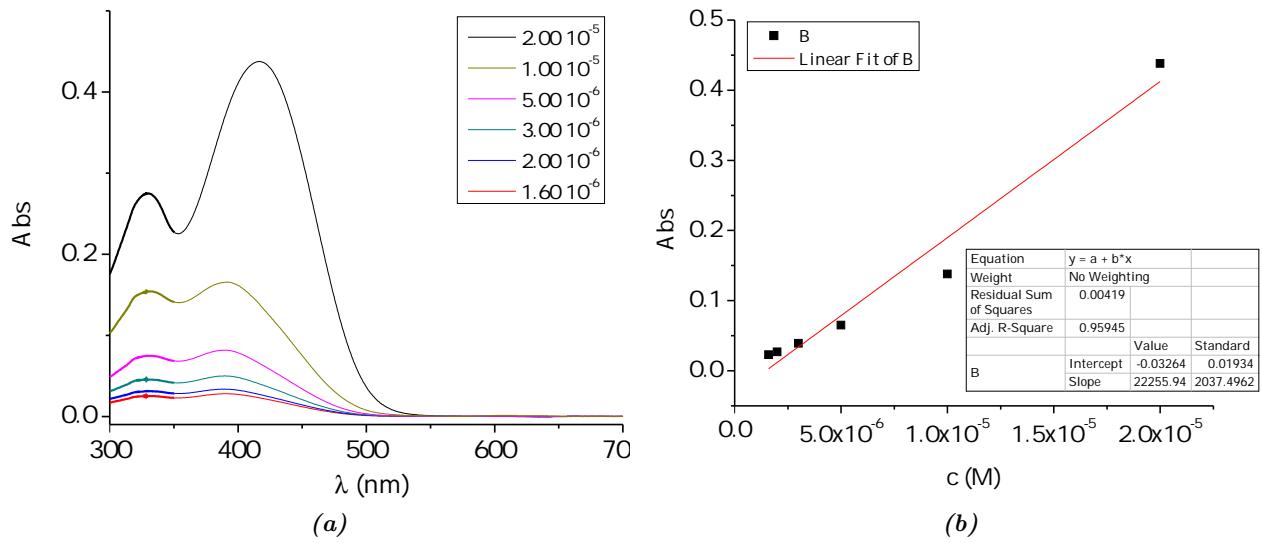


Figura A.64: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto **HO-AT-Q** en CH_2Cl_2 .

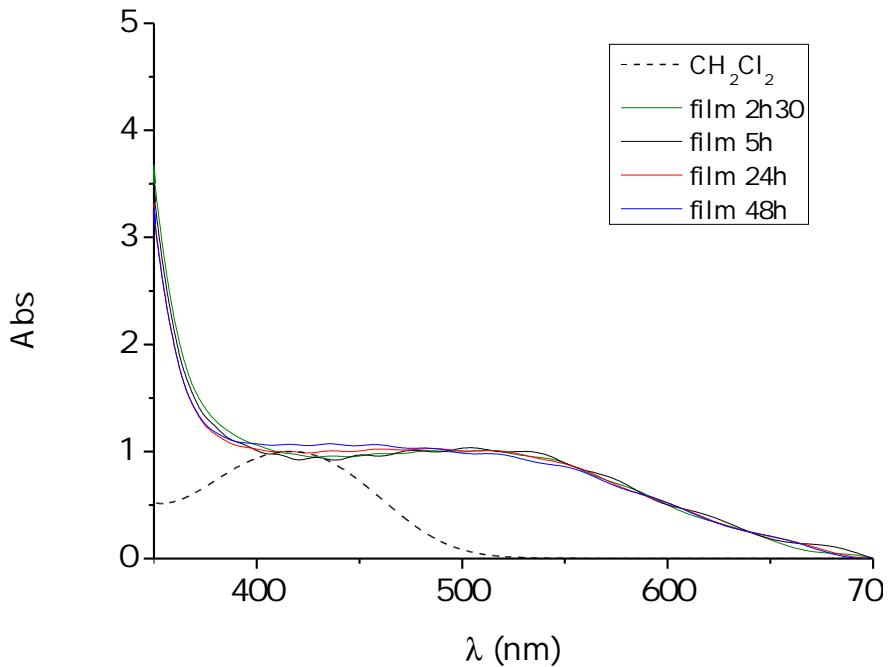


Figura A.65: Espectros UV-Vis en lámina de TiO_2 del compuesto **HO-AT-Q** a distintos tiempos y en disolución de CH_2Cl_2 normalizados.

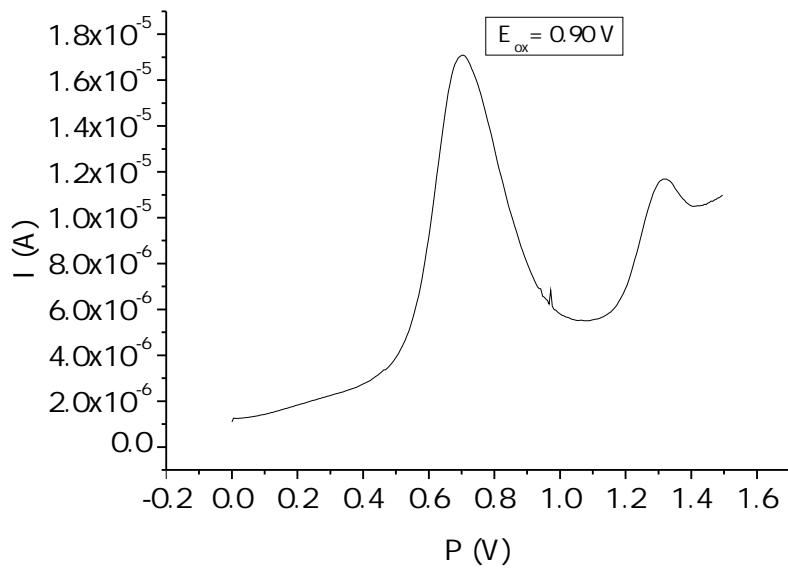


Figura A.66: Voltametría de pulso diferencial del compuesto **HO-AT-Q**.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
HO-AT-Q	2.74±0.07	0.545±0.000	70.1±0.5	1.04±0.04

Tabla A.7: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **HO-AT-Q**. Celdas en CH_2Cl_2 , 2 h 30 min de inmersión. Fotoánodo de 6.5 μm .

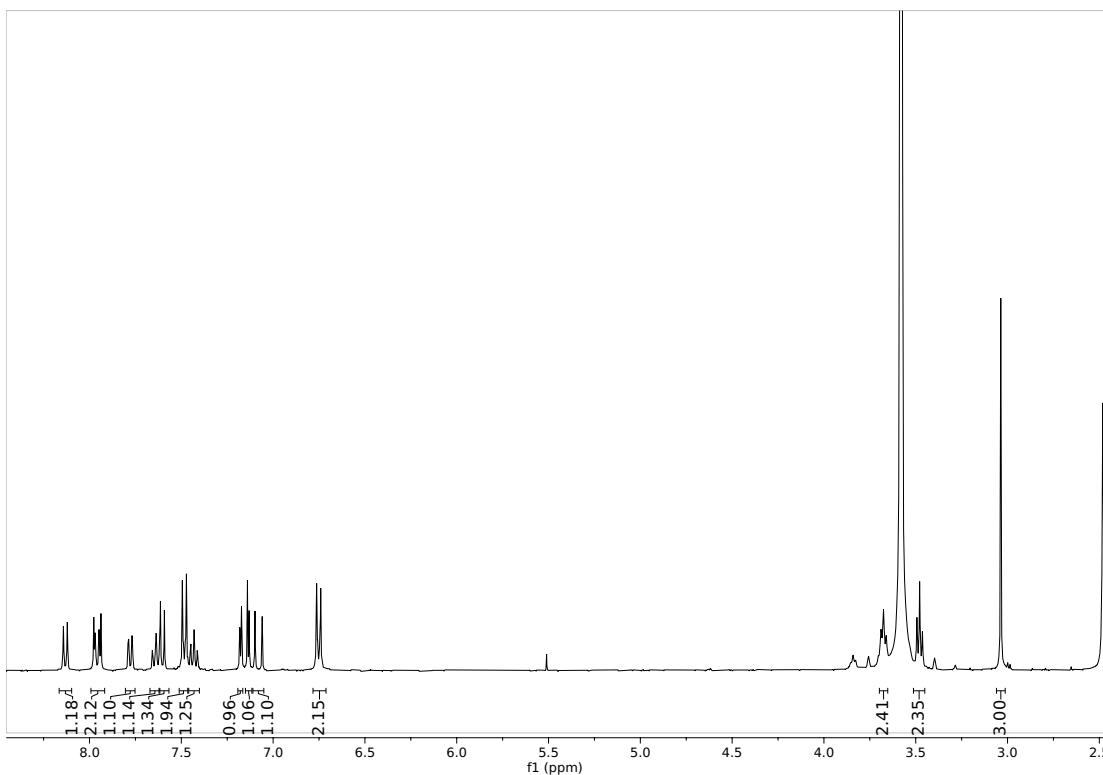
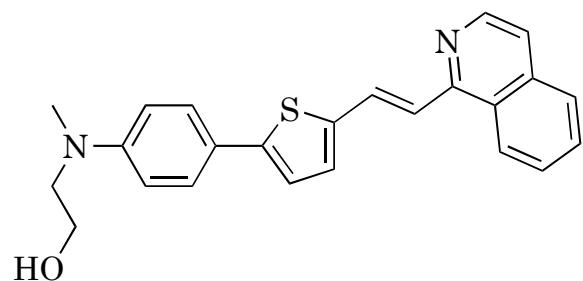


Figura A.67: Espectro ^1H -NMR del compuesto **HO-AT-IQ** en $\text{THF}-d_8$.

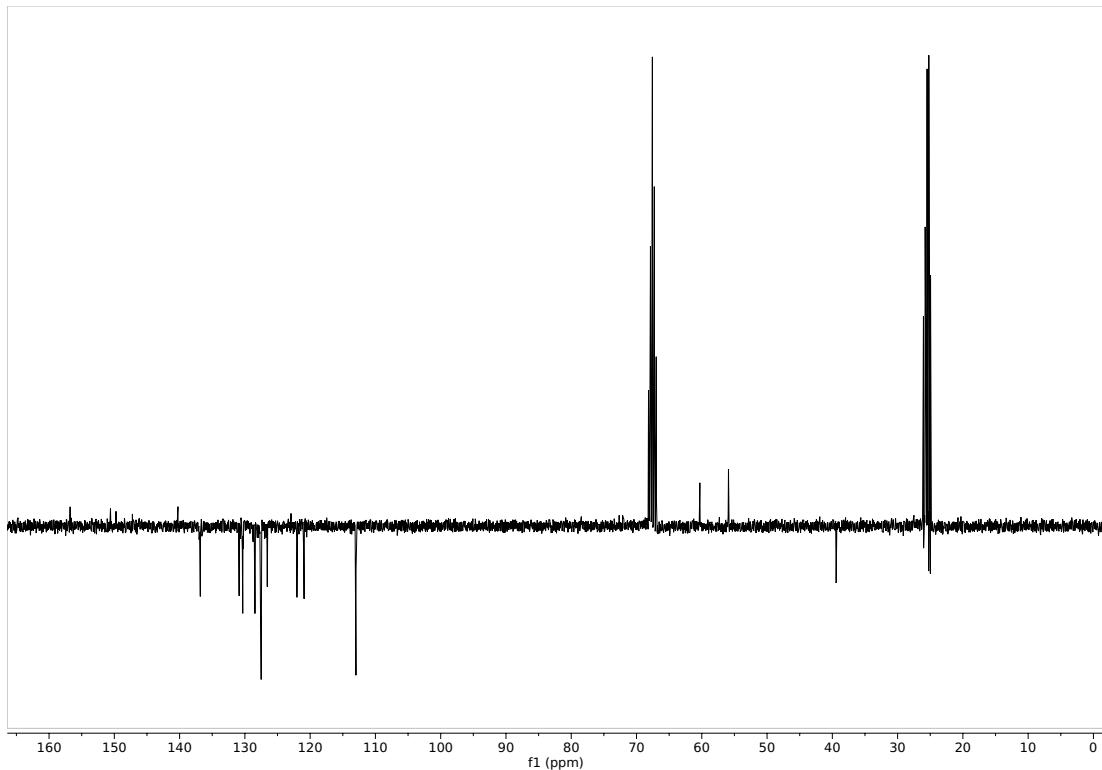


Figura A.68: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **HO-AT-IQ** en $\text{THF}-d_8$.

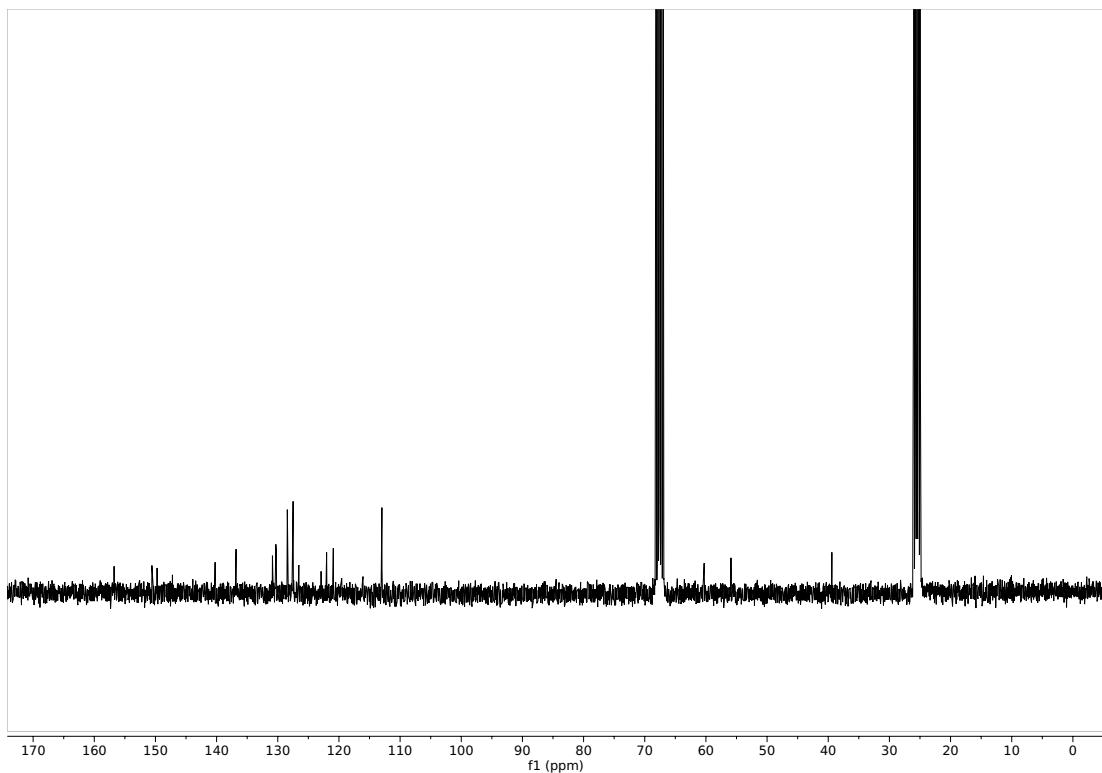


Figura A.69: Espectro ^{13}C -NMR del compuesto **HO-AT-IQ** en $\text{THF}-d_8$.

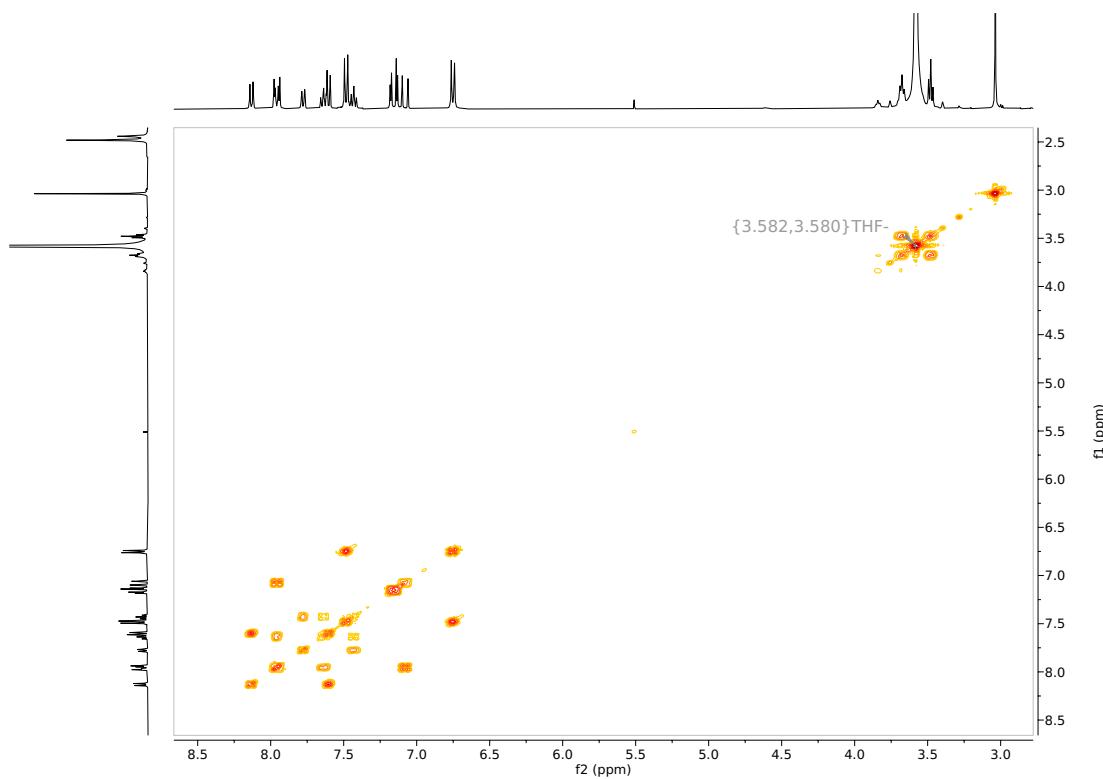


Figura A.70: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **HO-AT-IQ** en $\text{THF}-d_8$.

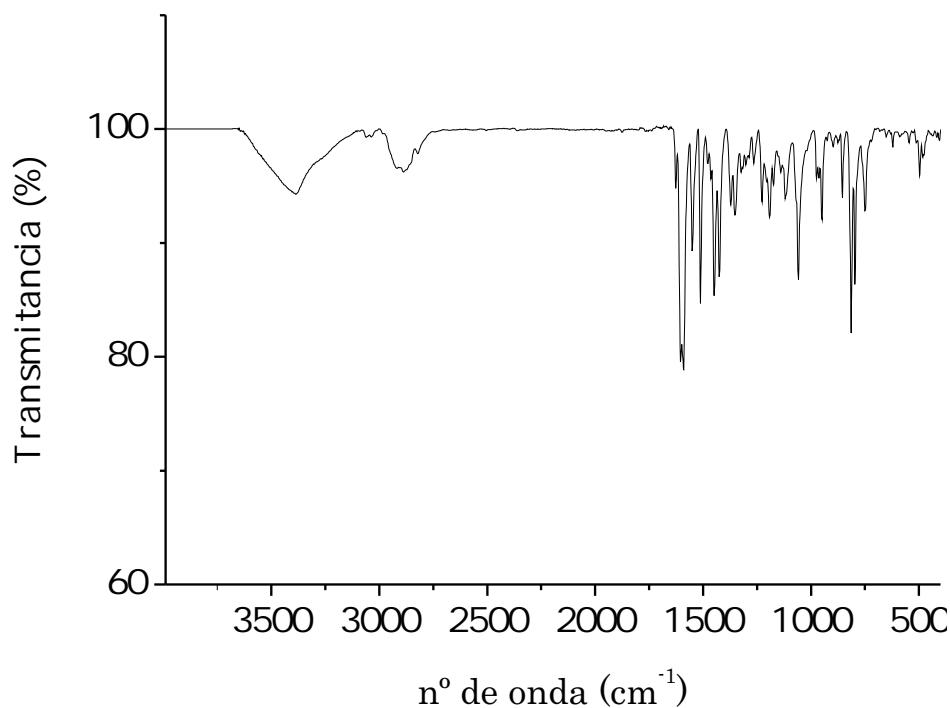


Figura A.71: Espectro IR del compuesto **HO-AT-IQ**.

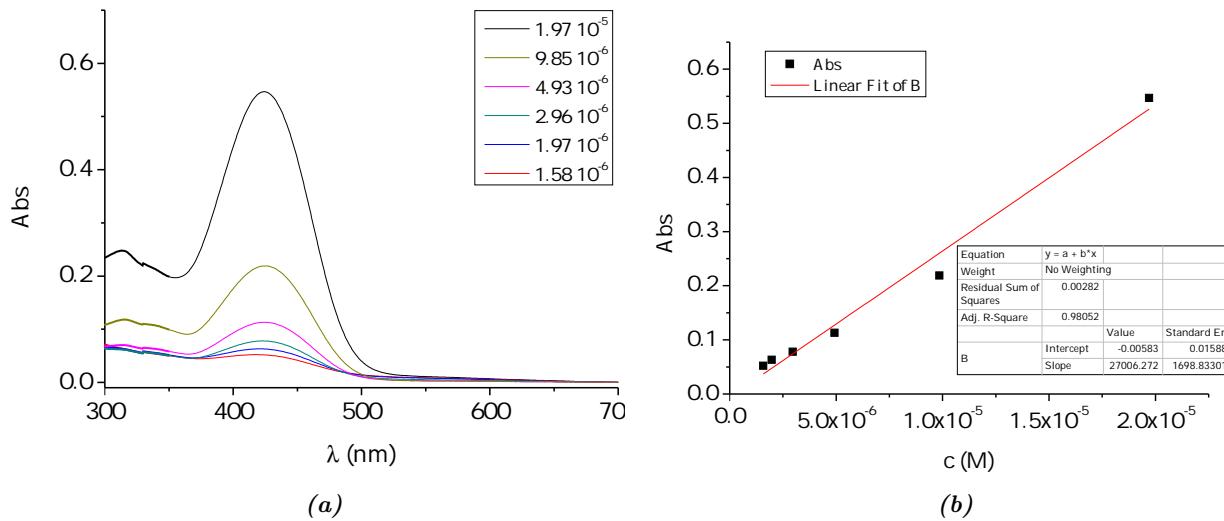


Figura A.72: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto **HO-AT-IQ** en CH_2Cl_2 .

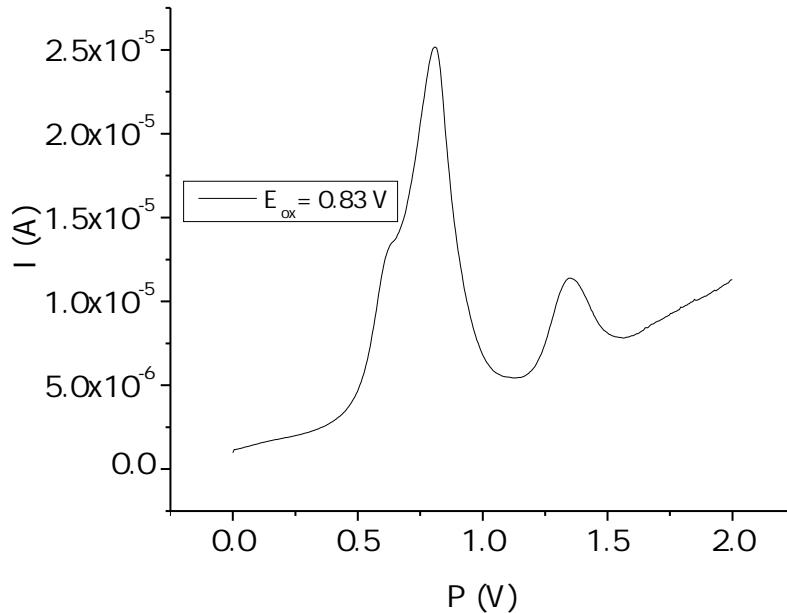


Figura A.73: Voltametría de pulso diferencial del compuesto **HO-AT-IQ**.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
HO-AT-IQ	3.49 ± 0.10	0.553 ± 0.007	70.1 ± 0.2	1.35 ± 0.06

Tabla A.8: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **HO-AT-IQ**. Celdas en CH_2Cl_2 , 2 h 30 min de inmersión. Fotoánodo de 6.5 μm .

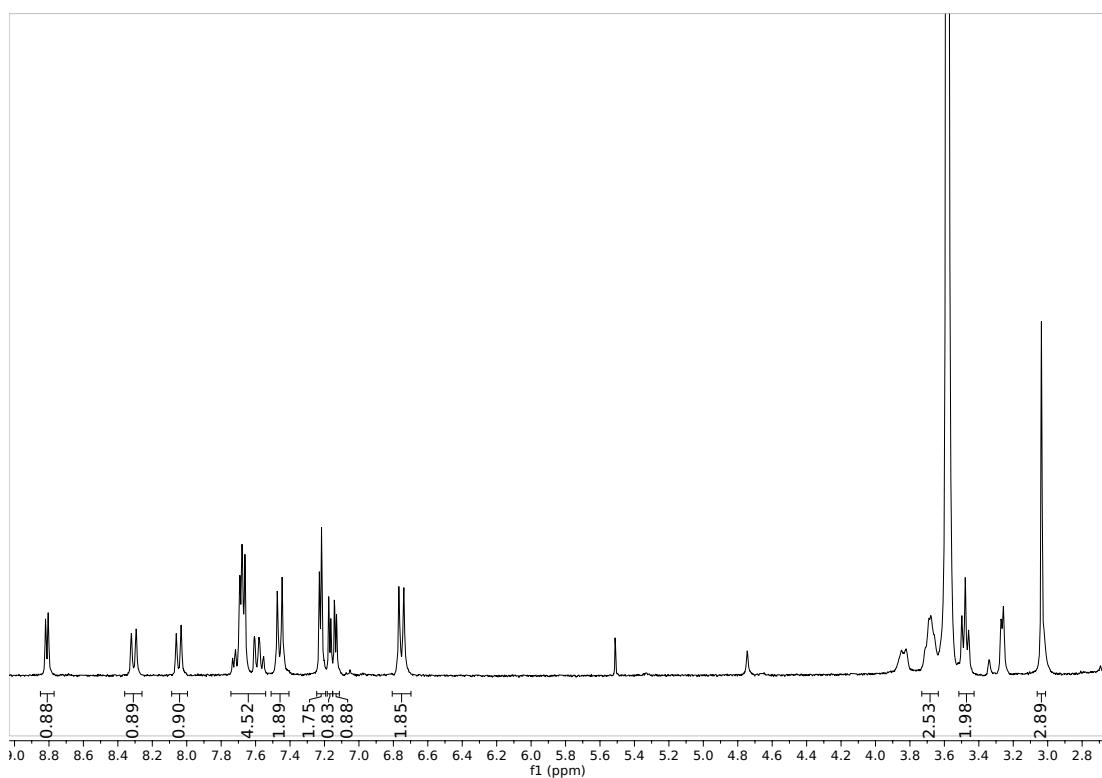
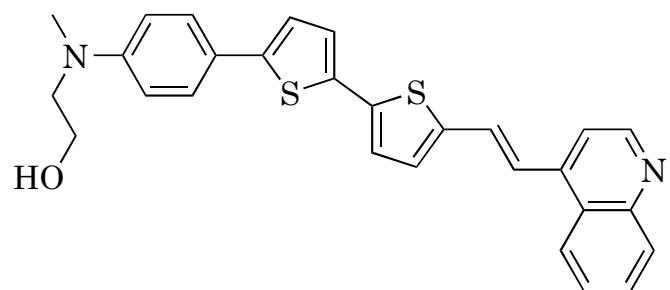


Figura A.74: Espectro ^1H -NMR del compuesto **HO-ATT-Q** en $\text{THF}-d_8$.

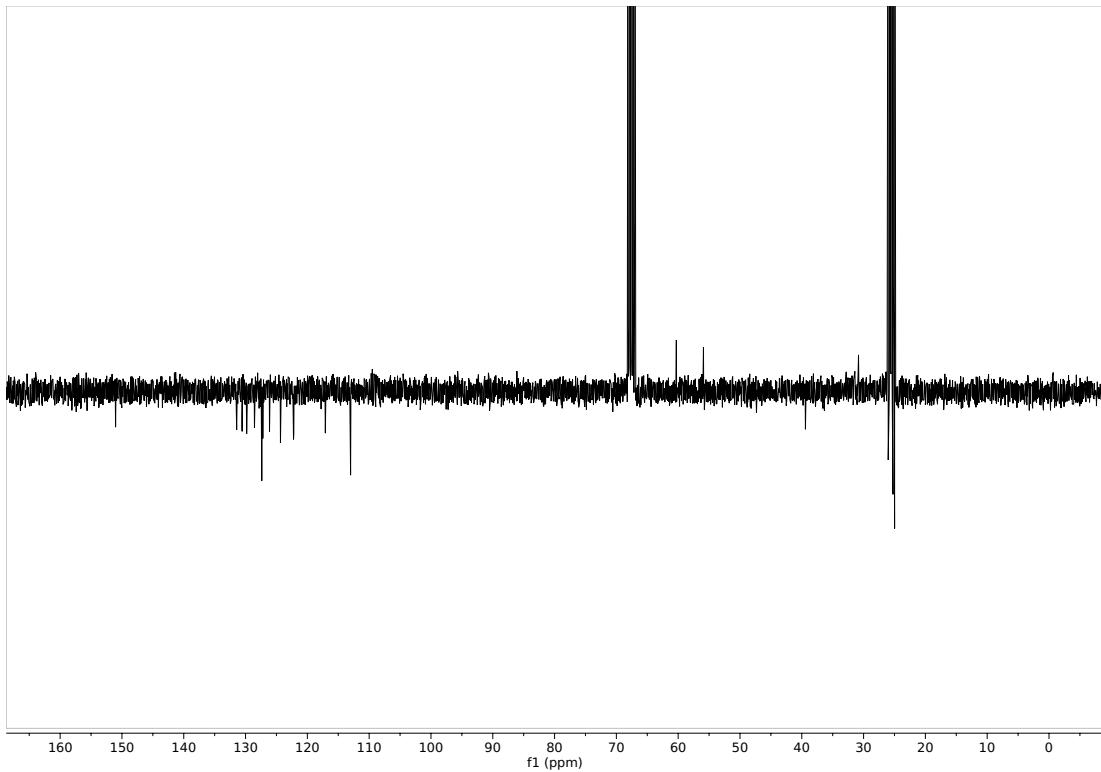


Figura A.75: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **HO-ATT-Q** en $\text{THF}-d_8$.

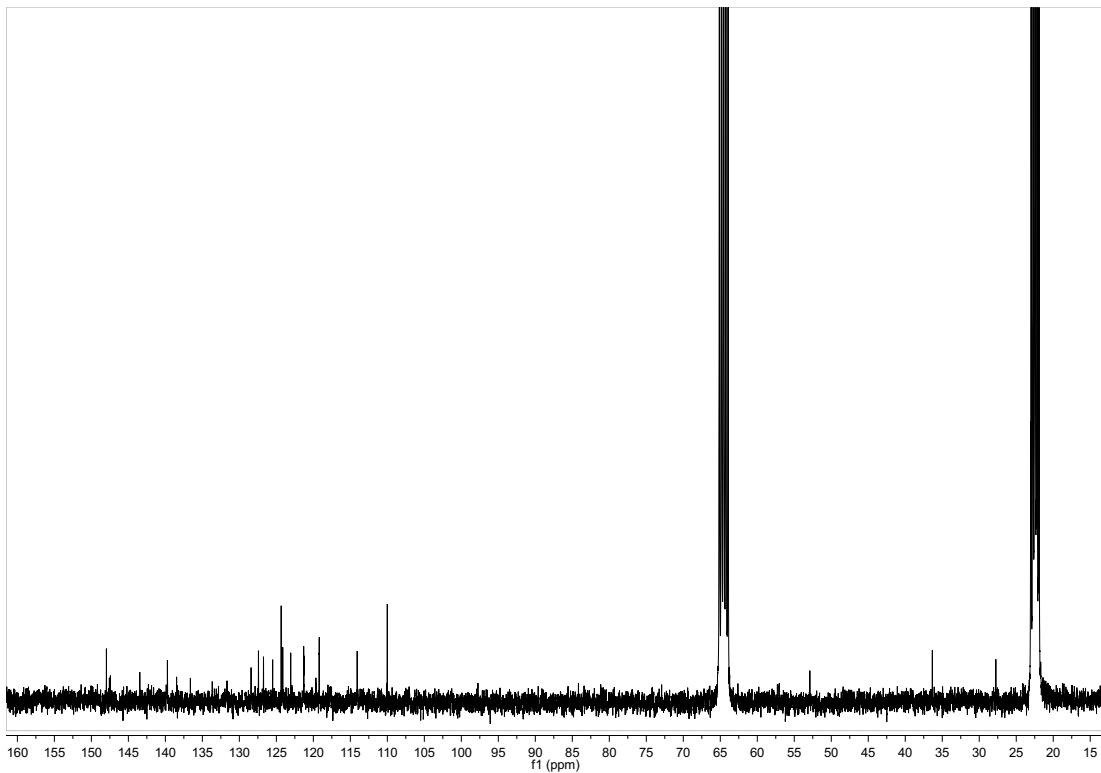


Figura A.76: Espectro ^{13}C -NMR del compuesto **HO-ATT-Q** en $\text{THF}-d_8$.

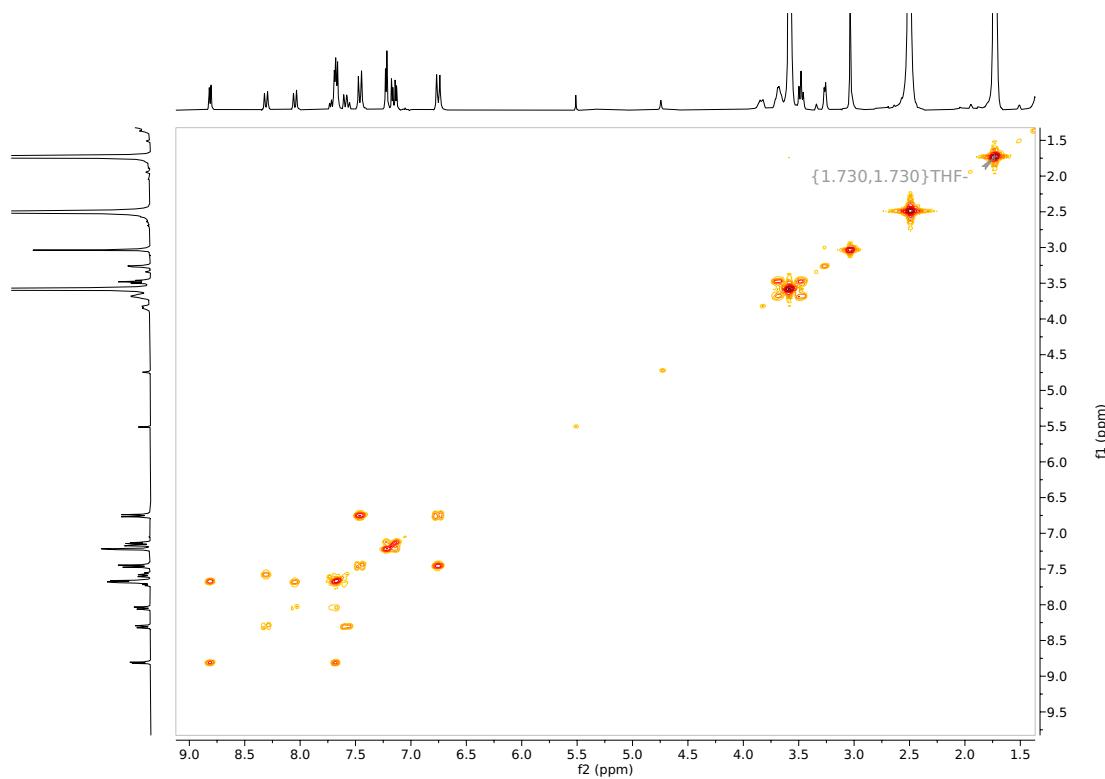


Figura A.77: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **HO-ATT-Q** en $\text{THF}-d_8$.

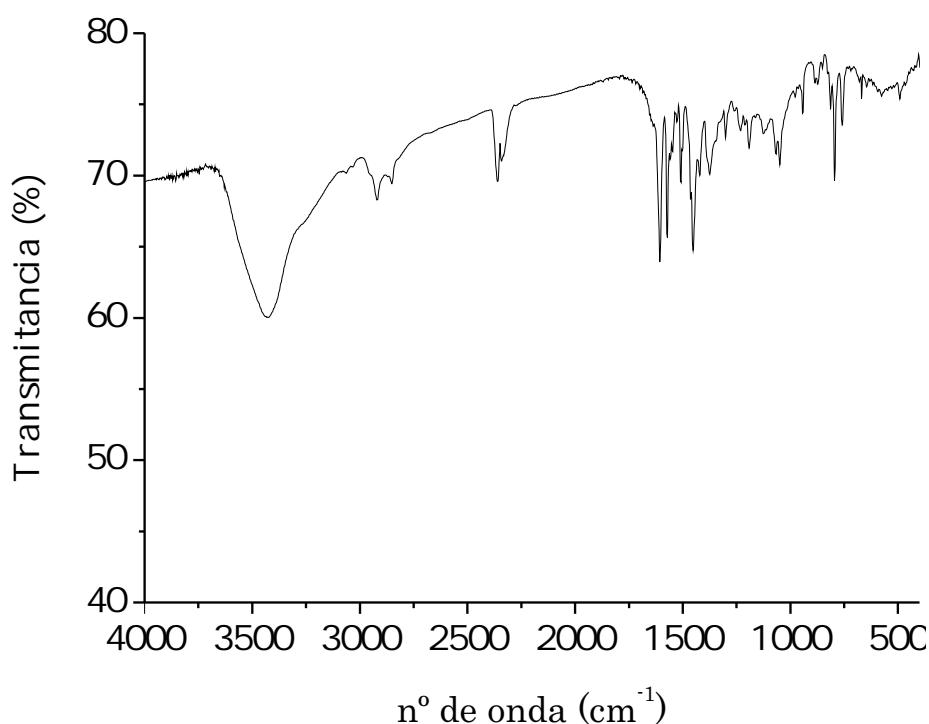


Figura A.78: Espectro IR del compuesto **HO-ATT-Q**.

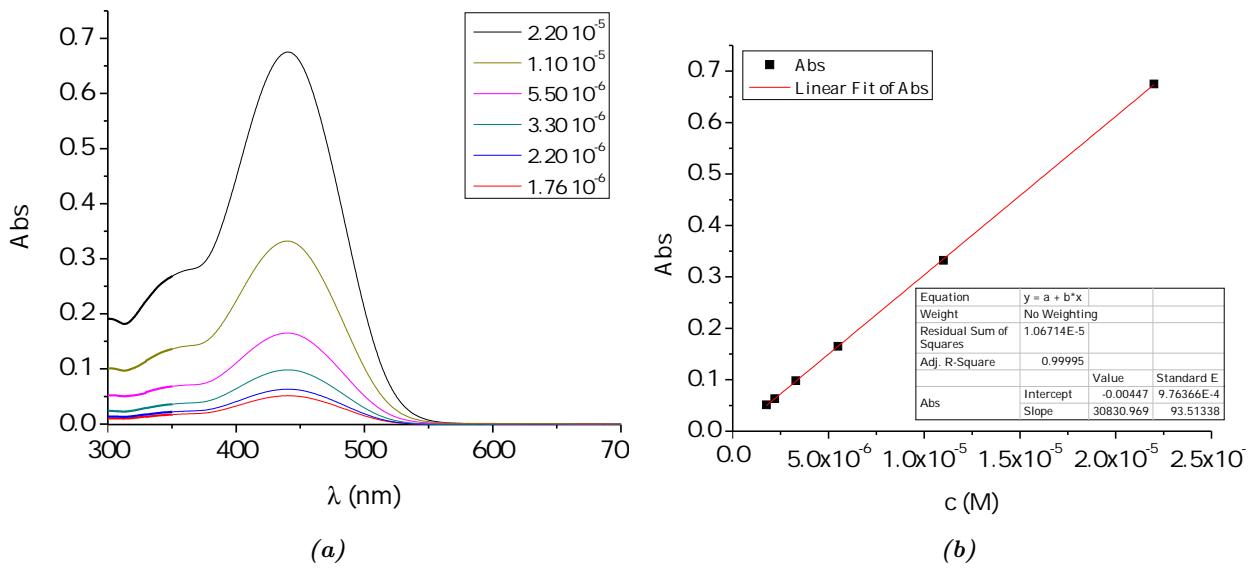


Figura A.79: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto **HO-ATT-Q** en CH_2Cl_2 .

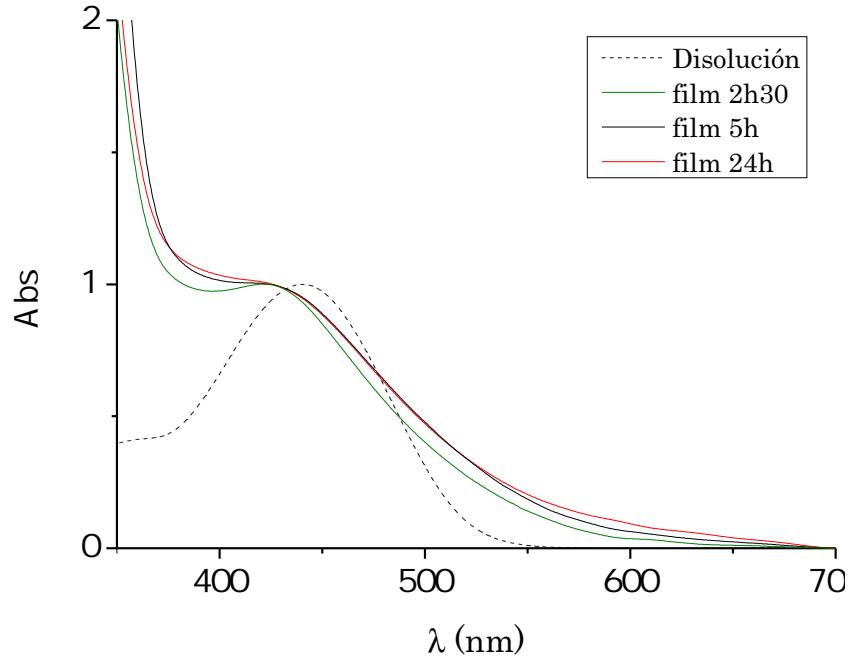


Figura A.80: Espectros UV-Vis en lámina de TiO_2 del compuesto **HO-ATT-Q** a distintos tiempos y en disolución de CH_2Cl_2 normalizados.

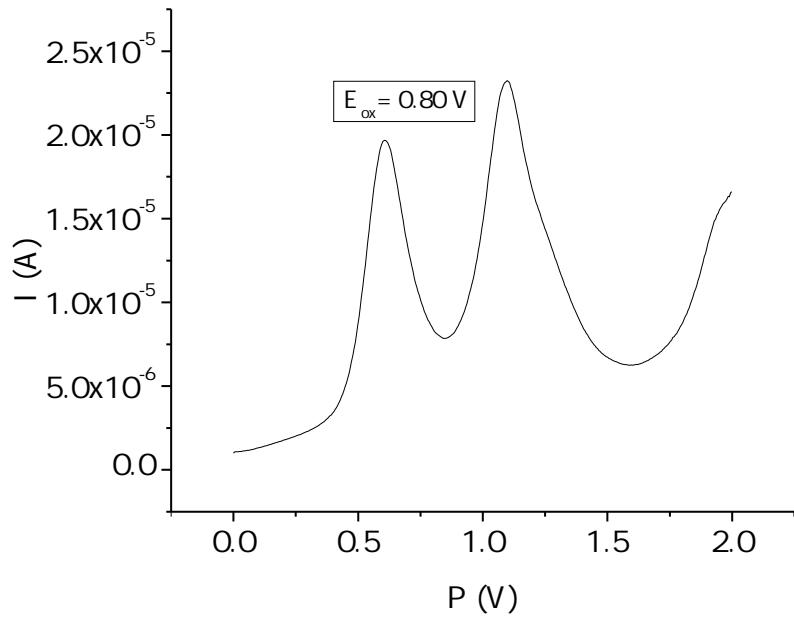


Figura A.81: Voltametría de pulso diferencial del compuesto **HO-ATT-Q**.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
HO-ATT-Q	3.08 ± 0.29	0.523 ± 0.008	70.2 ± 0.3	1.13 ± 0.13

Tabla A.9: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **HO-ATT-Q**. Celdas en CH_2Cl_2 , 2 h 30 min de inmersión. Fotoánodo de 6.5 μm .

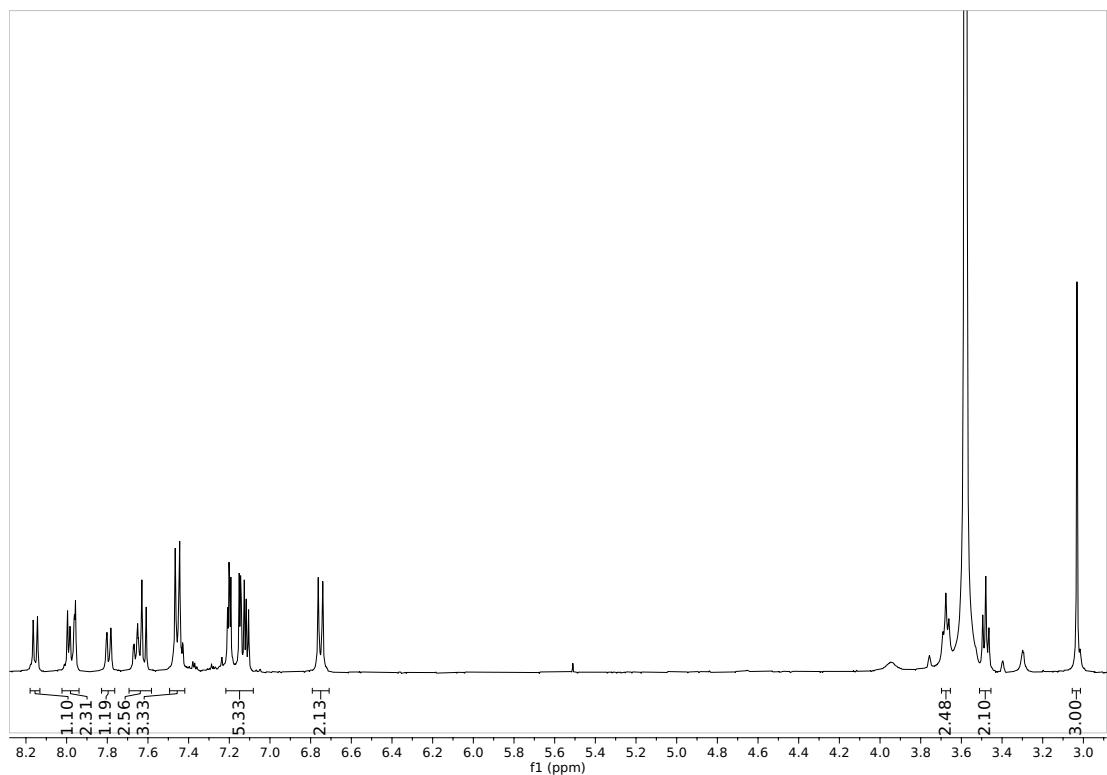
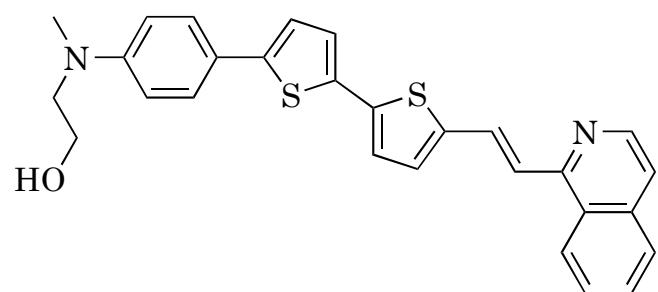


Figura A.82: Espectro ^1H -NMR del compuesto **HO-ATT-IQ** en THF- d_8 .

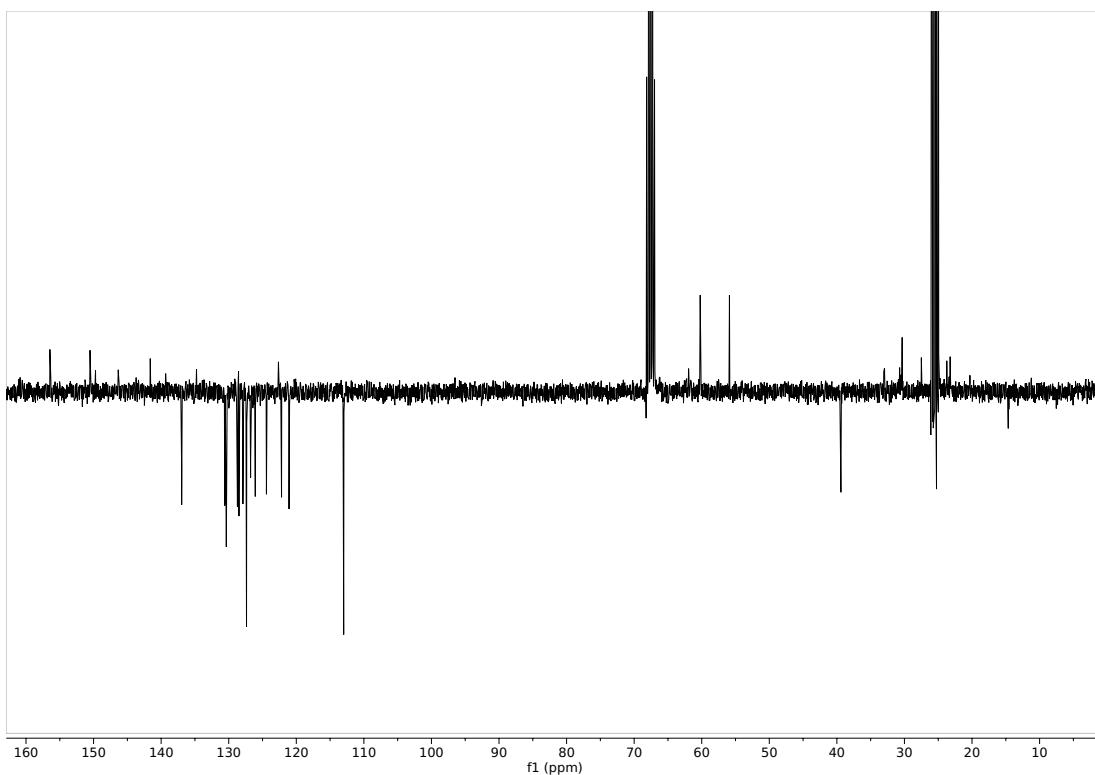


Figura A.83: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **HO-ATT-IQ** en $\text{THF}-d_8$.

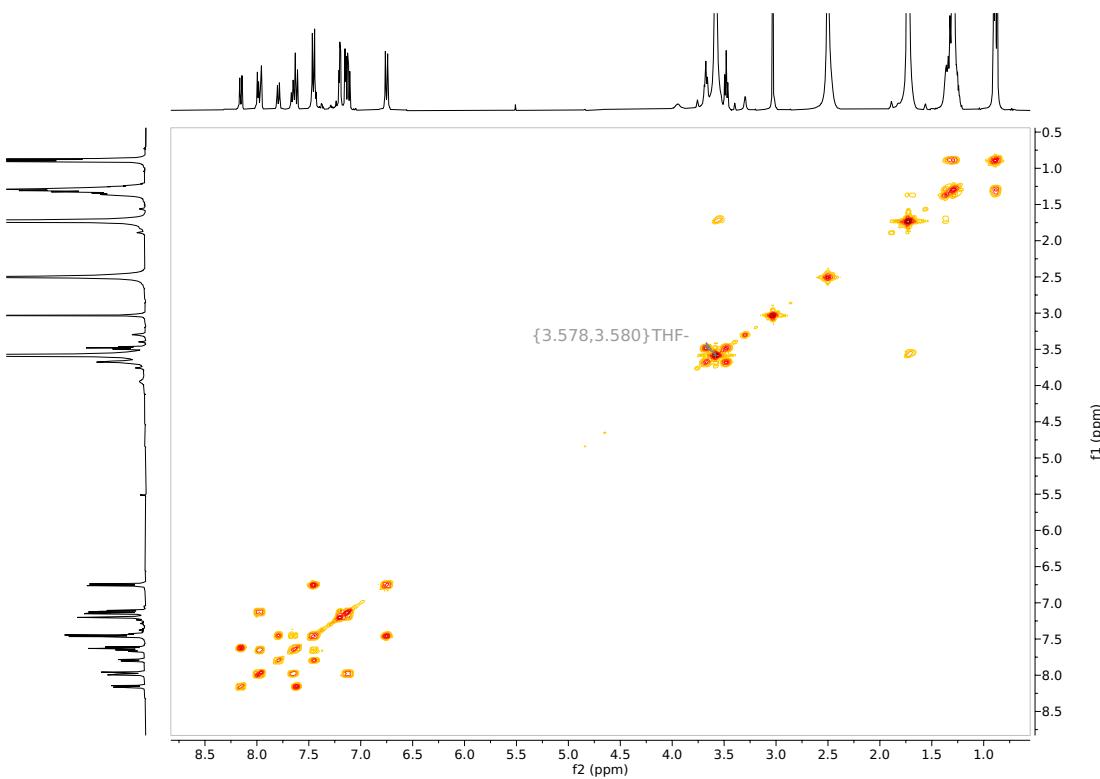


Figura A.84: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **HO-ATT-IQ** en $\text{THF}-d_8$.

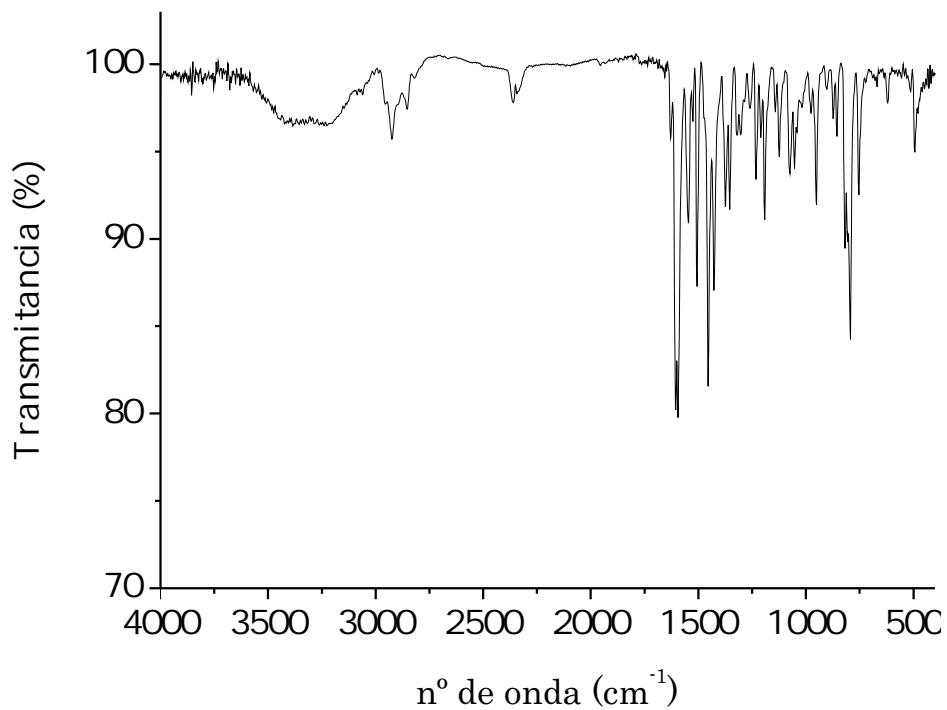


Figura A.85: Espectro IR del compuesto **HO-ATT-IQ**.

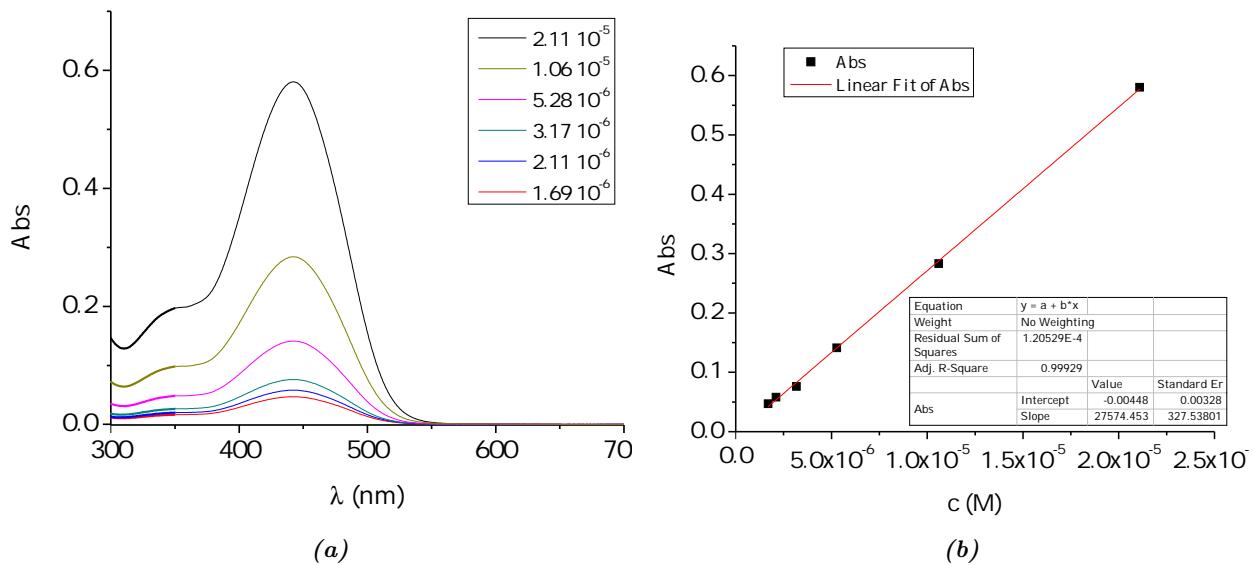


Figura A.86: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto **HO-ATT-IQ** en CH_2Cl_2 .

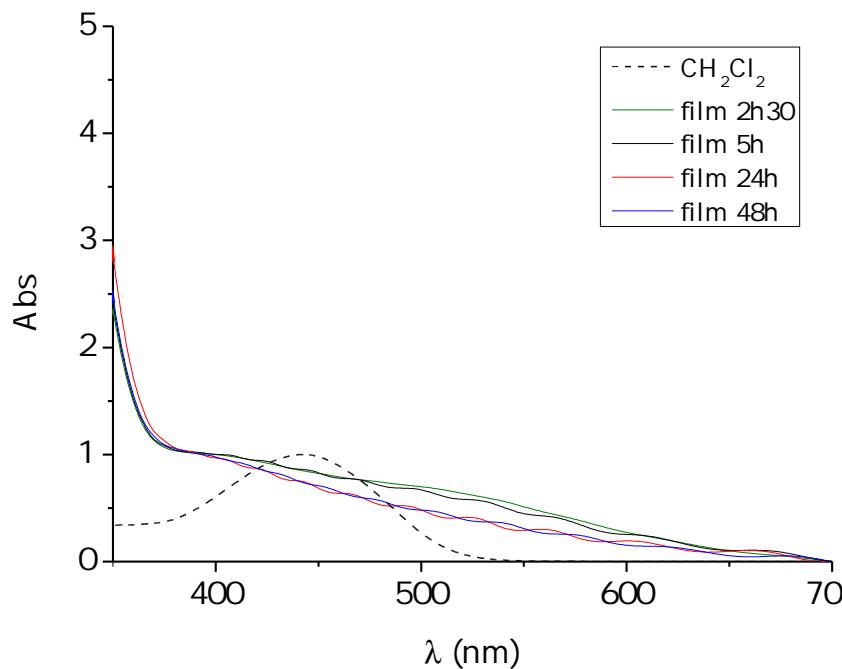


Figura A.87: Espectros UV-Vis en lámina de TiO_2 del compuesto **HO-ATT-IQ** a distintos tiempos y en disolución de CH_2Cl_2 normalizados.

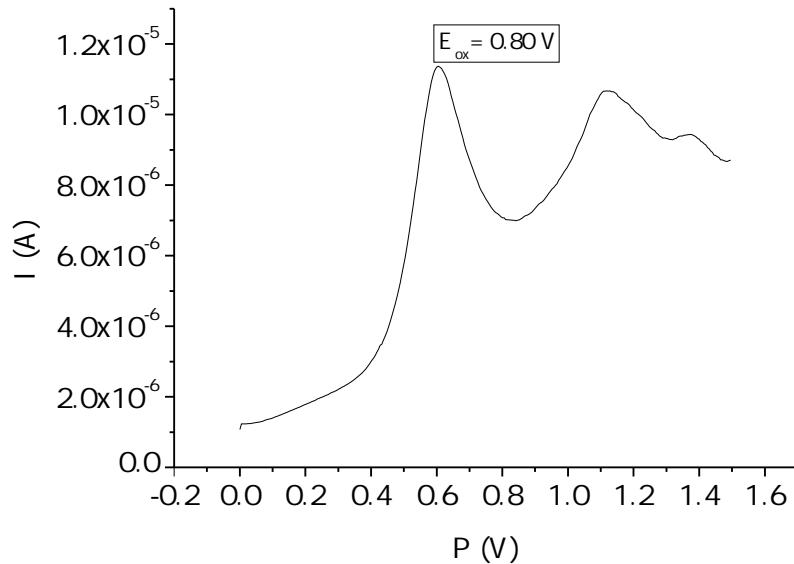


Figura A.88: Voltametría de pulso diferencial del compuesto **HO-ATT-IQ**.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
HO-ATT-IQ	3.15 ± 0.08	0.560 ± 0.000	68.3 ± 0.4	1.20 ± 0.04

Tabla A.10: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **HO-ATT-IQ**. Celdas en CH_2Cl_2 , 2 h 30 min de inmersión. Fotoánodo de 6.5 μm .

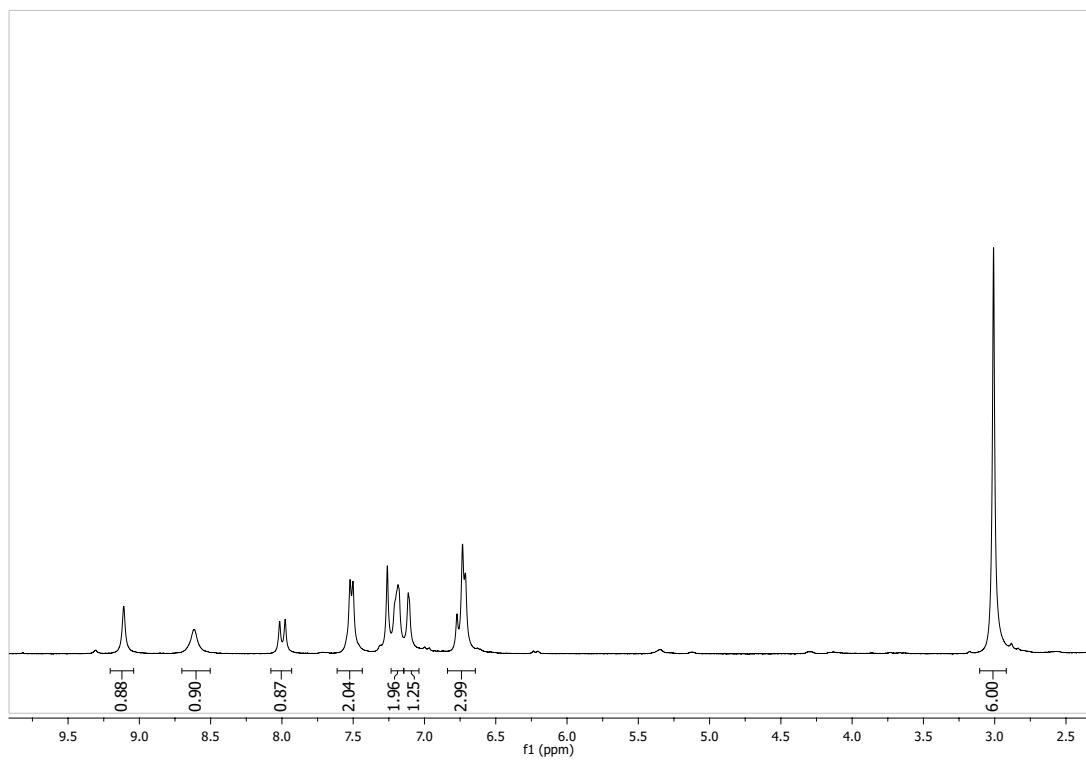
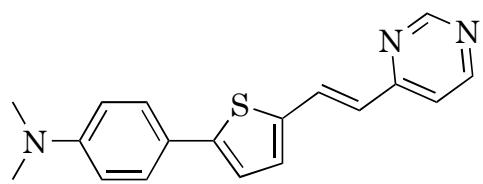


Figura A.89: Espectro $^1\text{H-NMR}$ del compuesto **AT-Piri** en CDCl_3 .

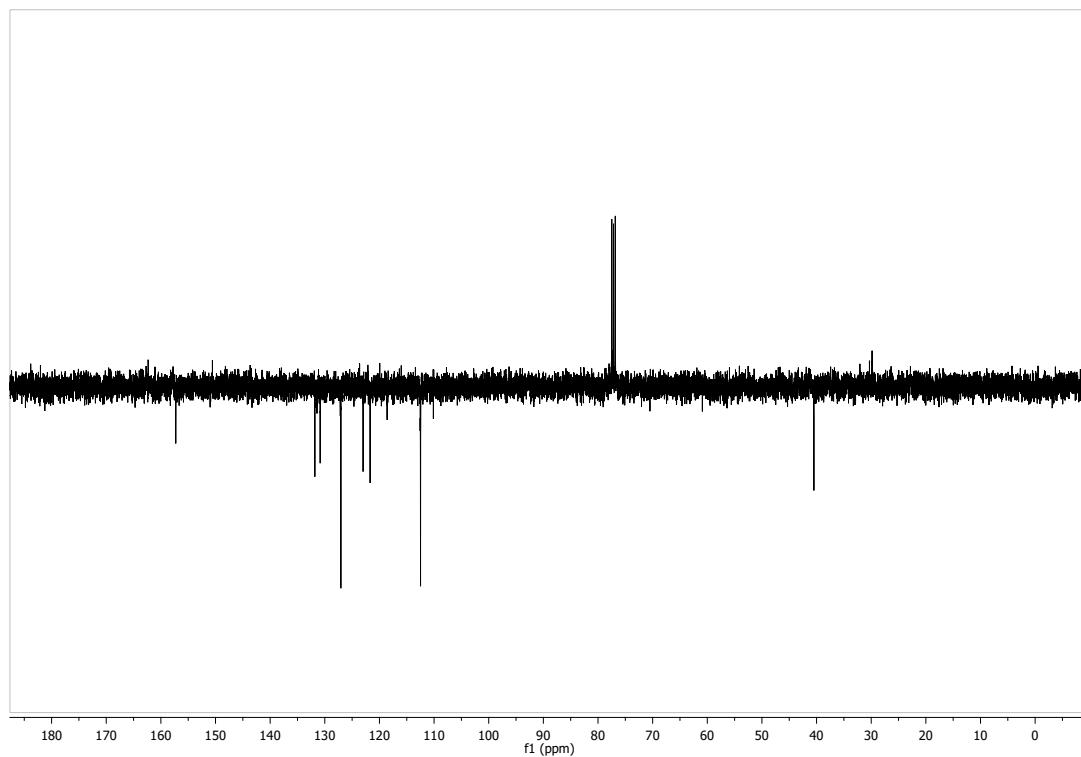


Figura A.90: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **AT-Piri** en CDCl_3 .

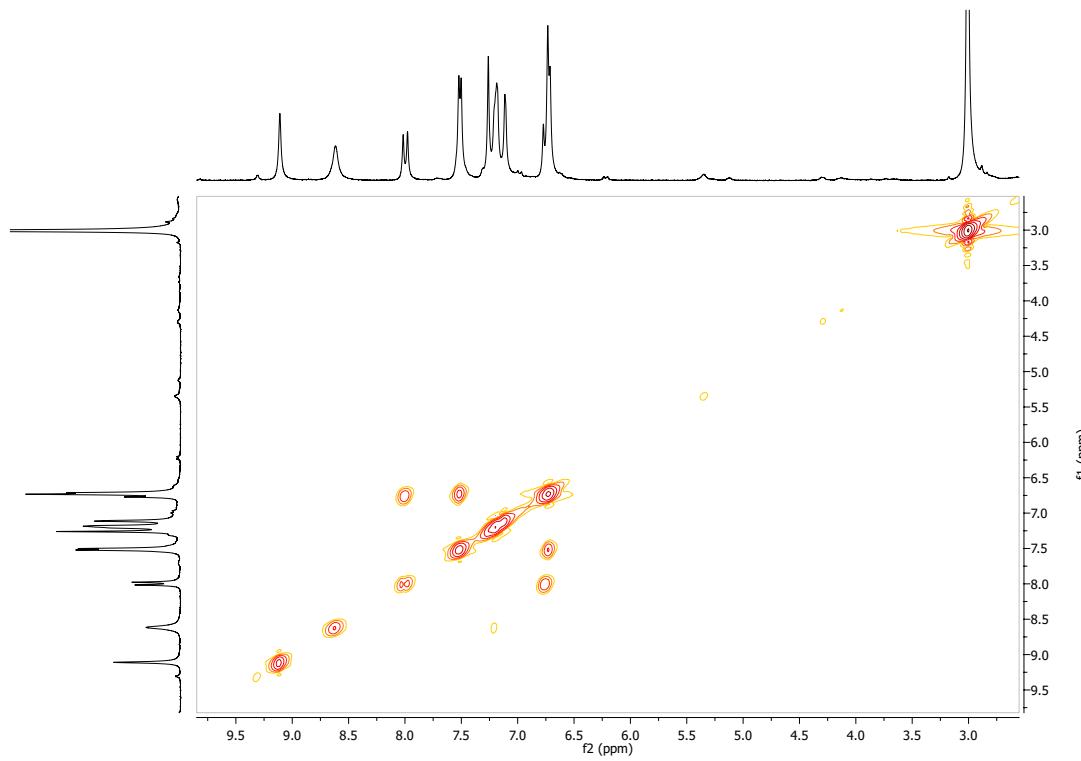


Figura A.91: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **AT-Piri** en CDCl_3 .

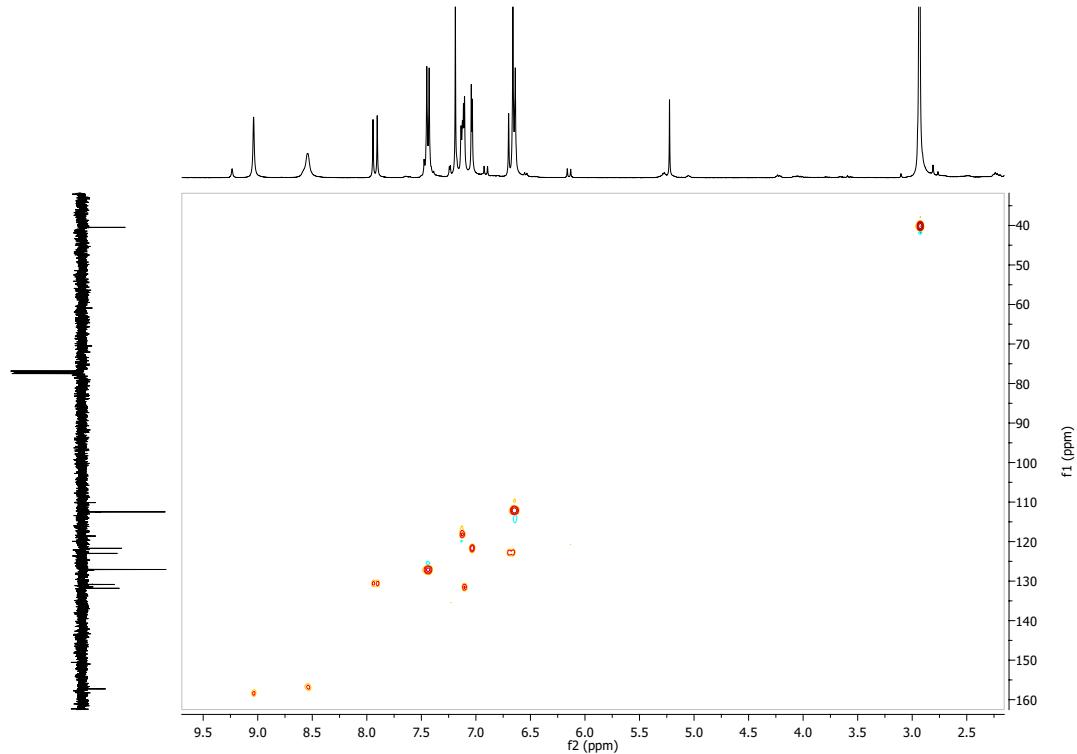


Figura A.92: Espectro ^1H - ^{13}C -HSQC del compuesto **AT-Piri** en CDCl_3 .

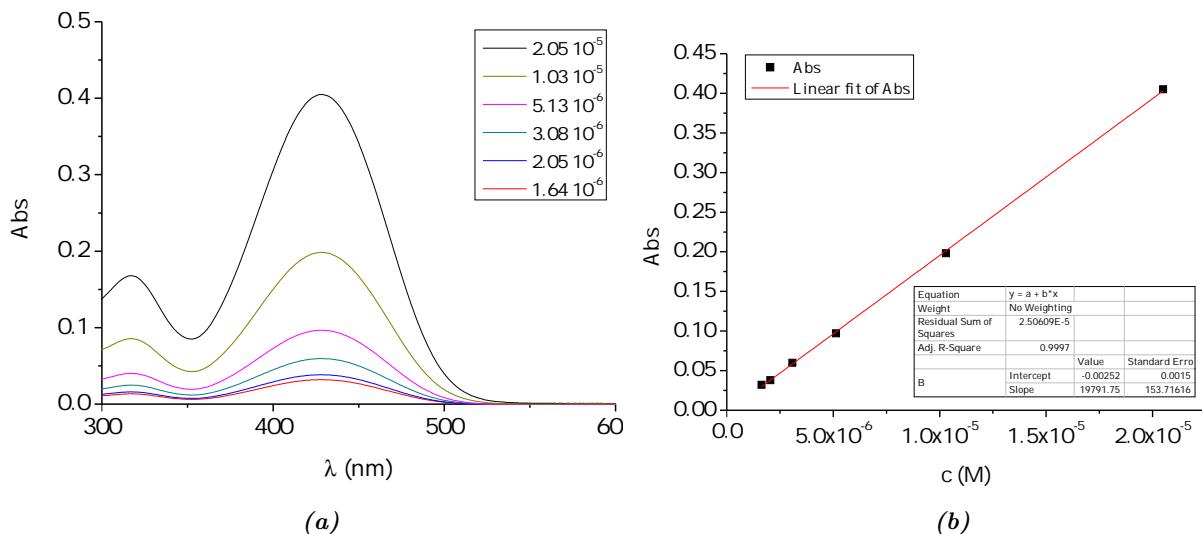


Figura A.93: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto **AT-Piri** en CH_2Cl_2 .

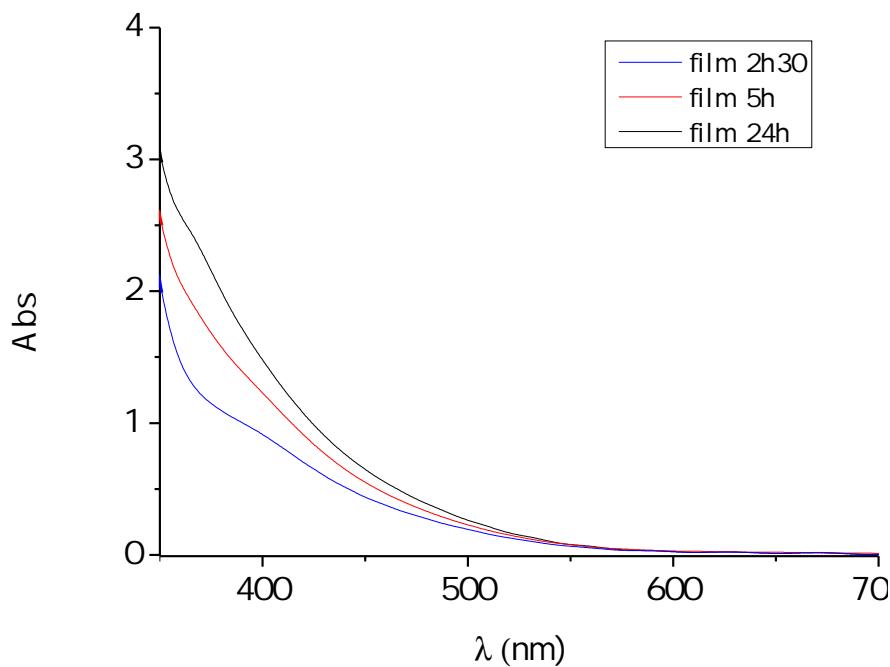


Figura A.94: Espectros UV-Vis en lámina de TiO_2 del compuesto **AT-Piri** a distintos tiempos de inmersión.

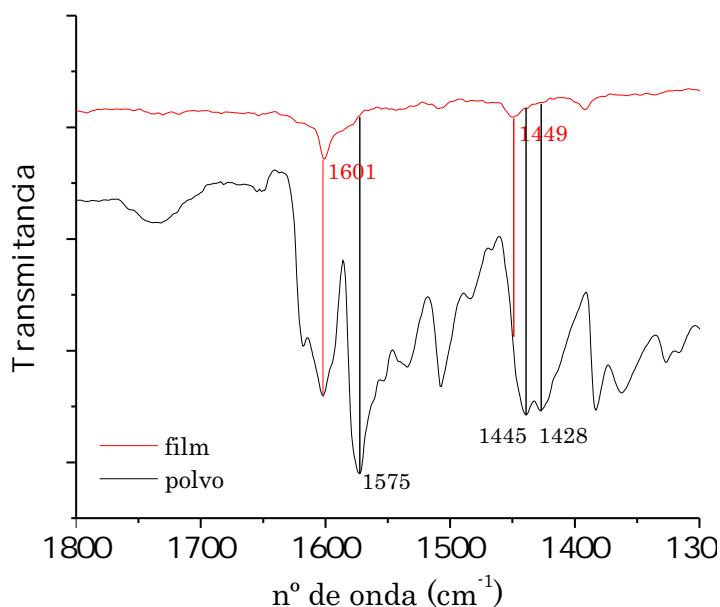


Figura A.95: Espectro FTIR-ATR para el colorante **AT-Piri** en film de TiO_2 y en polvo.

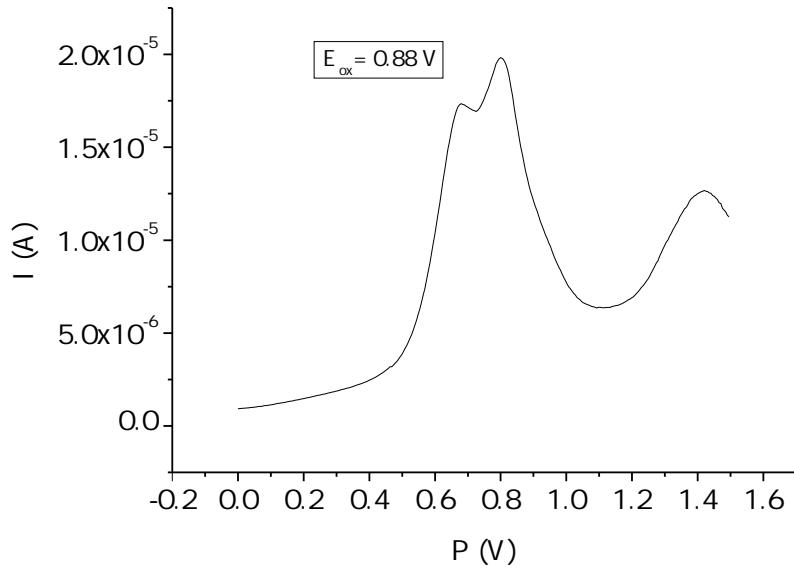


Figura A.96: Voltametría de pulso diferencial del compuesto **AT-Piri**.

Colorante	Coad-sorbente	J_{sc}	V_{oc}	ff	η
		(mA/cm ²)	(V)	(%)	(%)
AT-Piri	-	6.07±0.45	0.538±0.008	66.9±0.0	2.19±0.19
	CDCA	5.68±0.073	0.650±0.000	67.0±0.1	2.48±0.04

Tabla A.11: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **AT-Piri**. Celdas en CH_2Cl_2 , 5 h de inmersión. Fotoánodo de 6.5 μm .

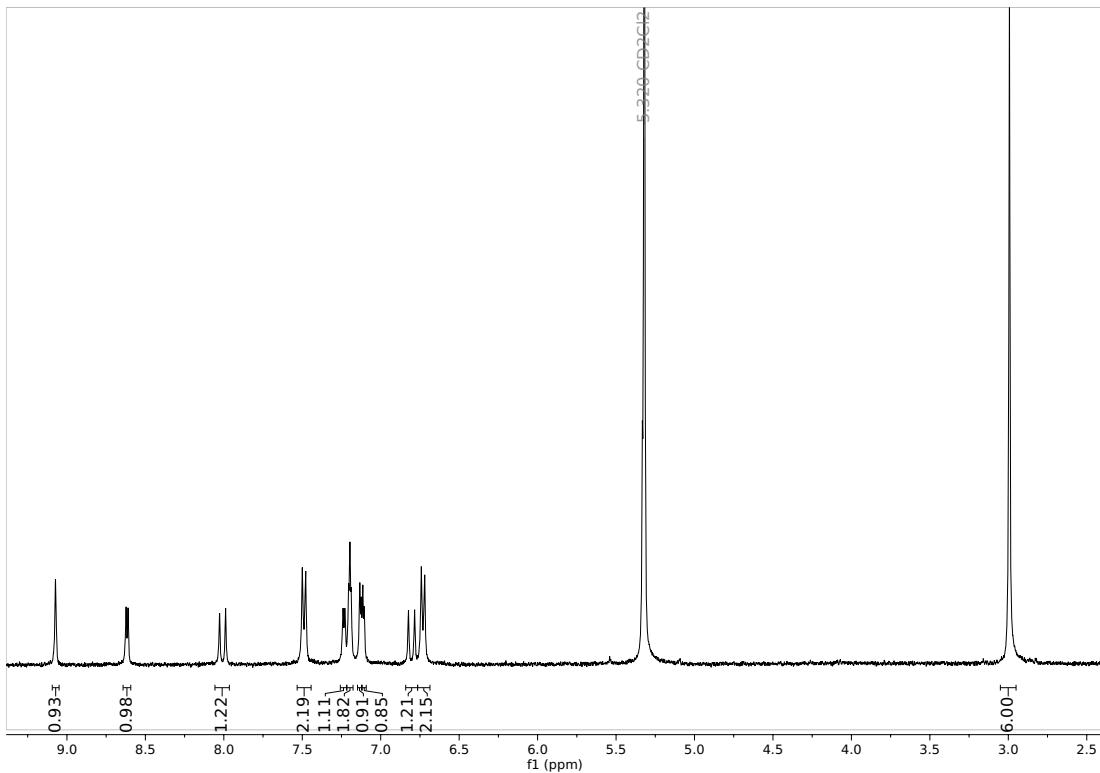
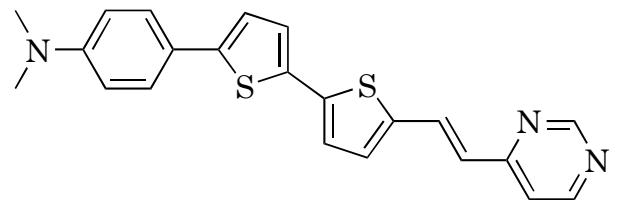


Figura A.97: Espectro ^1H -NMR del compuesto ATT-Piri en CD_2Cl_2 .

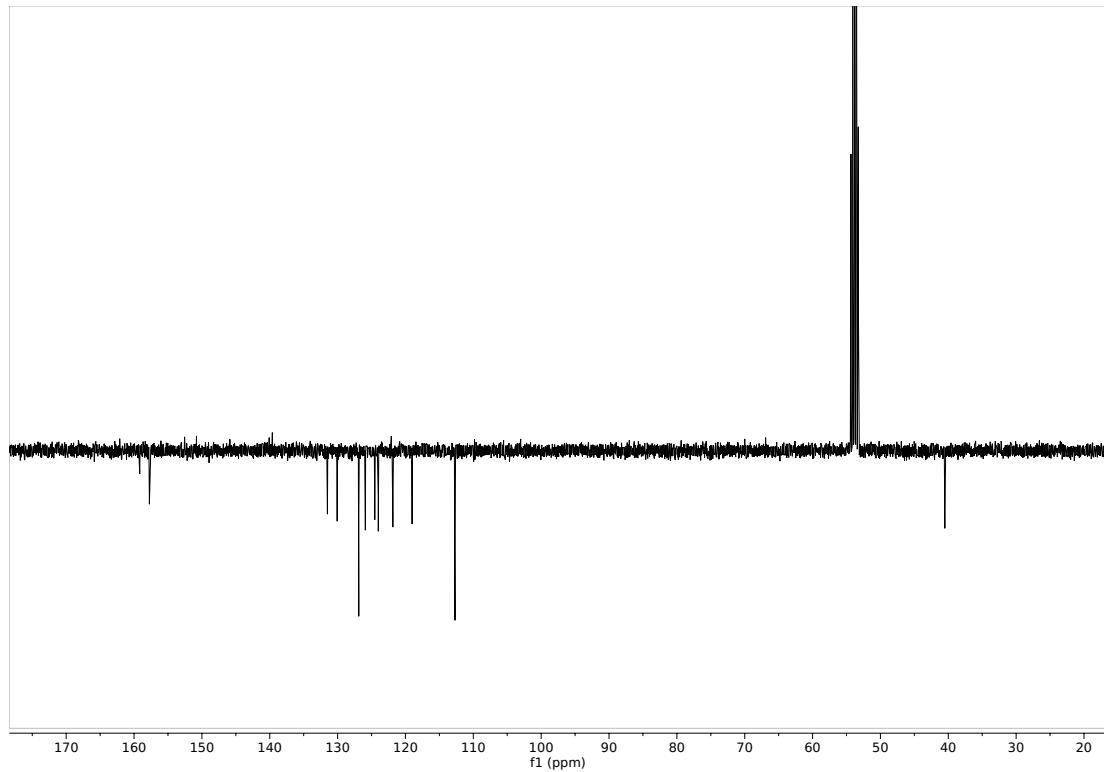


Figura A.98: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **ATT-Piri** en CD_2Cl_2 .

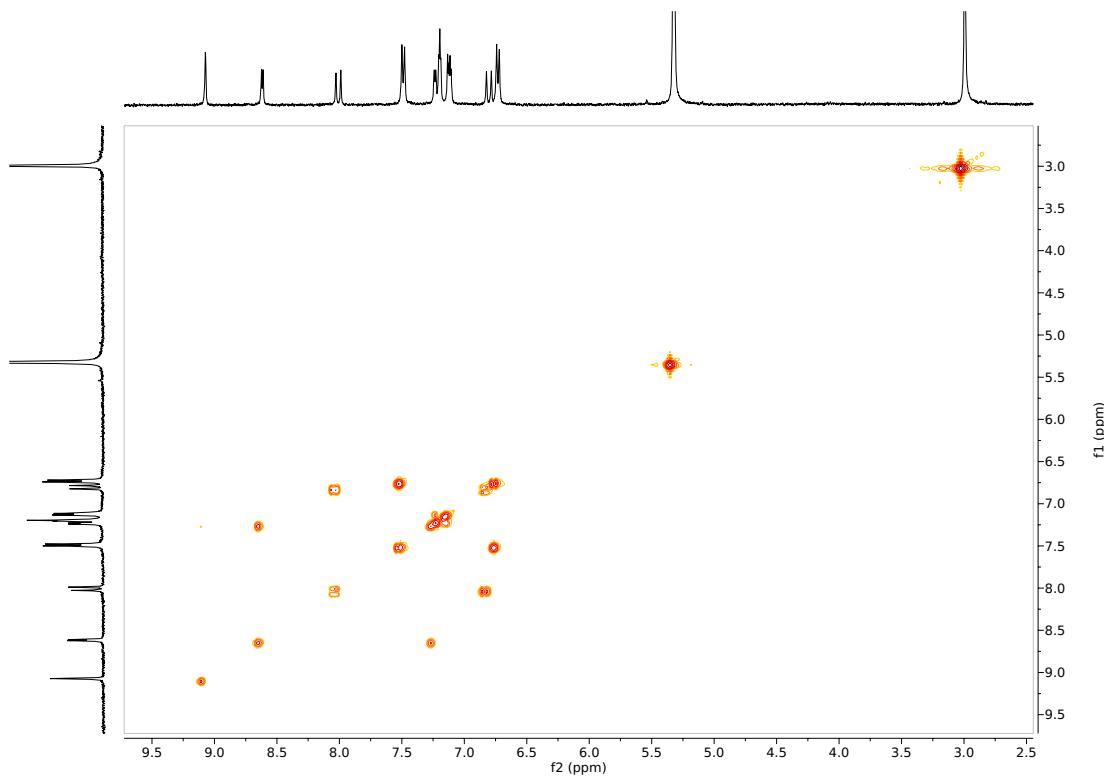


Figura A.99: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **ATT-Piri** en CD_2Cl_2 .

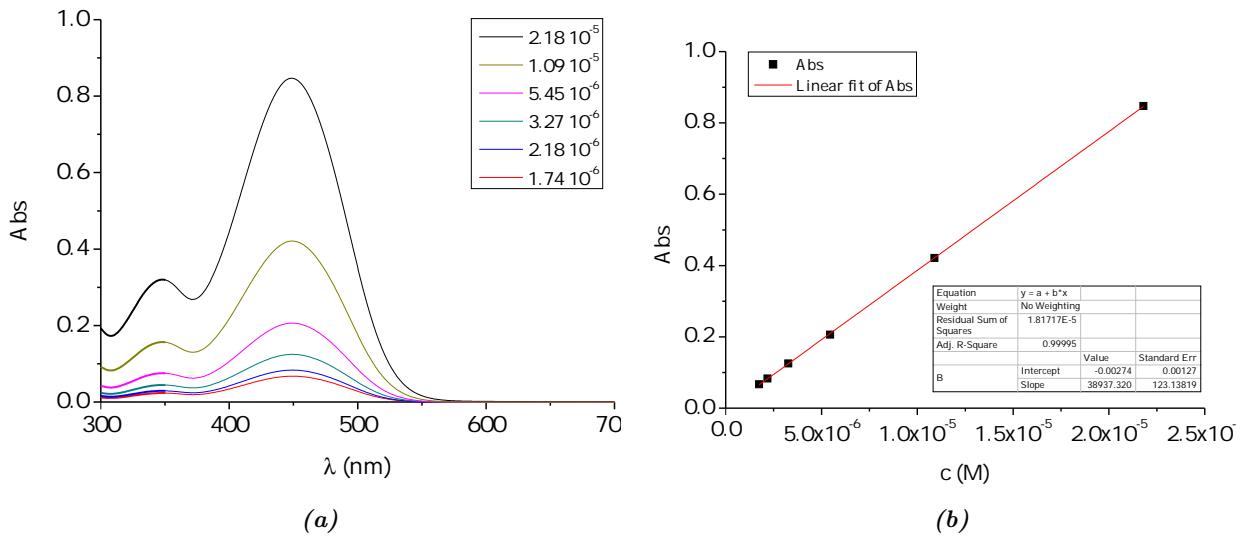


Figura A.100: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto **ATT-Piri** en CH_2Cl_2 .

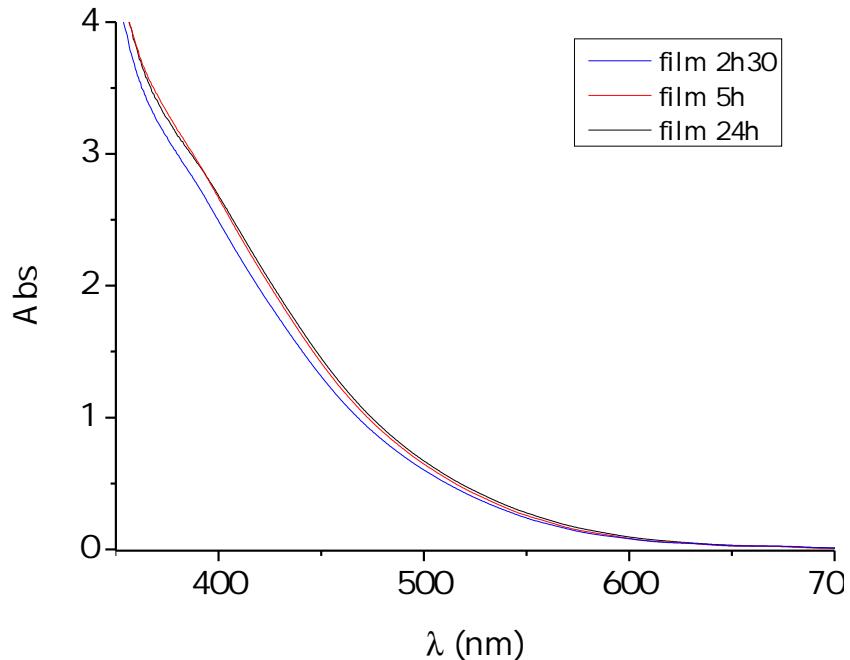


Figura A.101: Espectros UV-Vis en lámina de TiO_2 del compuesto **ATT-Piri** a distintos tiempos de inmersión.

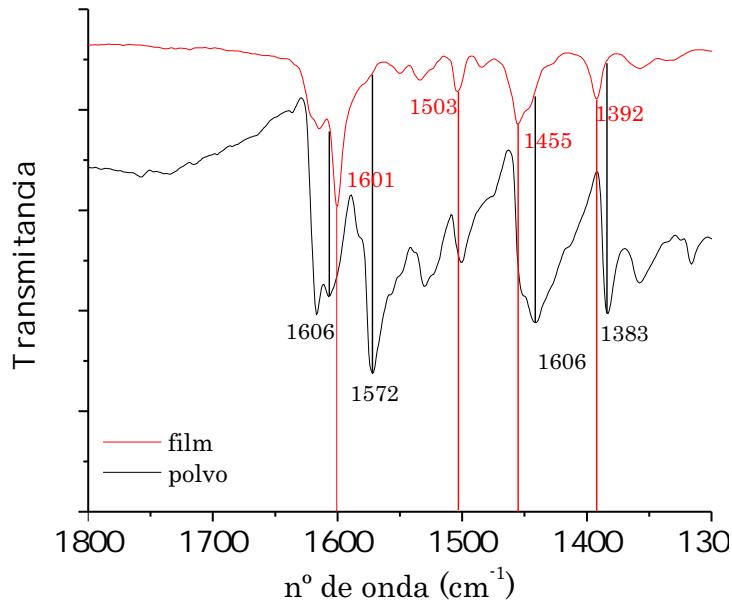


Figura A.102: Espectro FTIR-ATR para el colorante **ATT-Piri** en film de TiO_2 y en polvo.

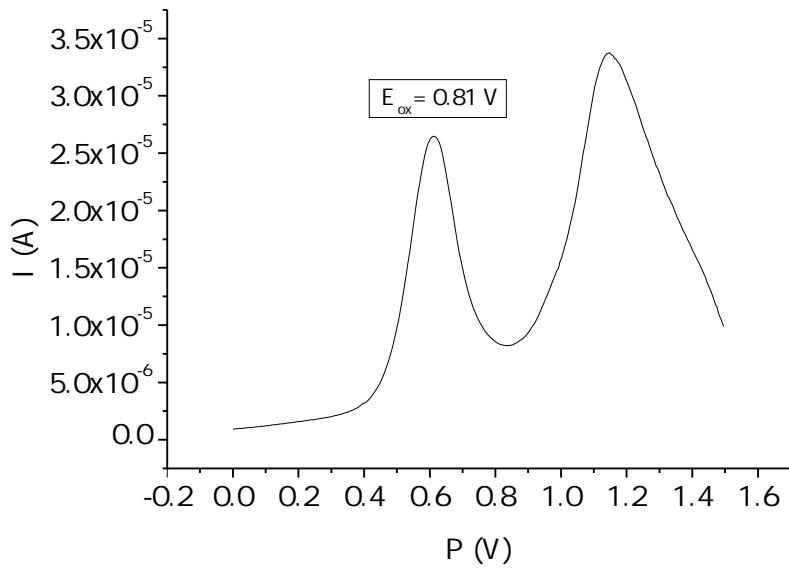


Figura A.103: Voltametría de pulso diferencial del compuesto **ATT-Piri**.

Colorante	Coad-sorbente	J_{sc}	V_{oc}	ff	η
		(mA/cm ²)	(V)	(%)	(%)
ATT-Piri	-	9.075±0.427	0.560±0.015	63.74±0.34	3.23±0.26
	CDCA	13.981±0.021	0.650±0.000	60.98±1.60	5.54±0.15

Tabla A.12: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **ATT-Piri**. Celdas en CH_2Cl_2 , 5 h de inmersión. Fotoánodo de 6.5 μm .

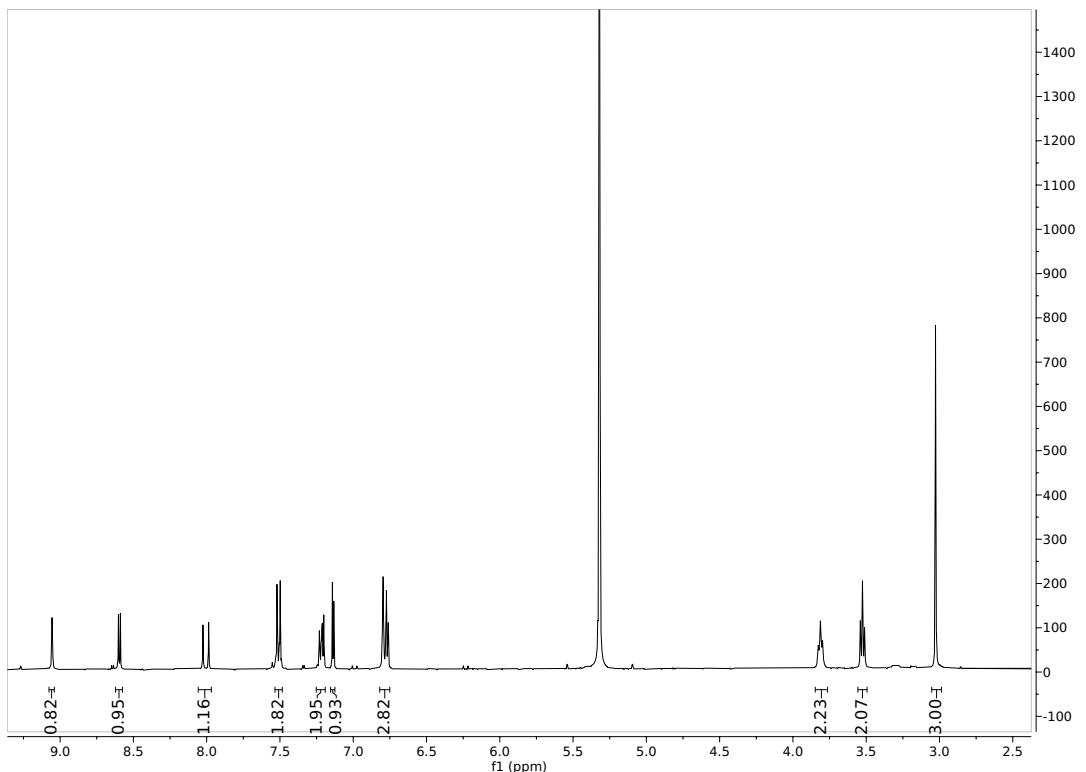
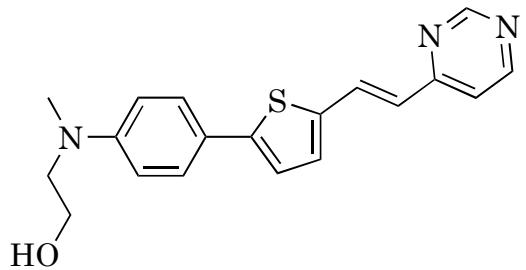


Figura A.104: Espectro 1H -NMR del compuesto HO-AT-Piri en CD_2Cl_2 .

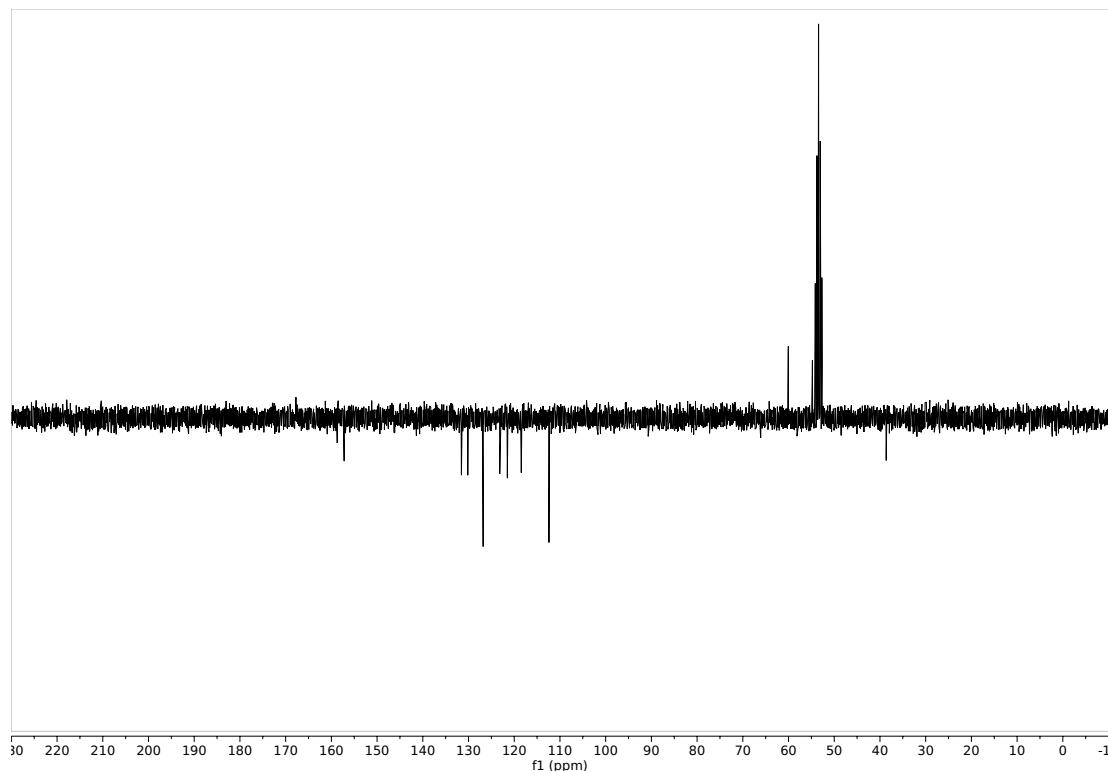


Figura A.105: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **HO-AT-Piri** en CD_2Cl_2 .

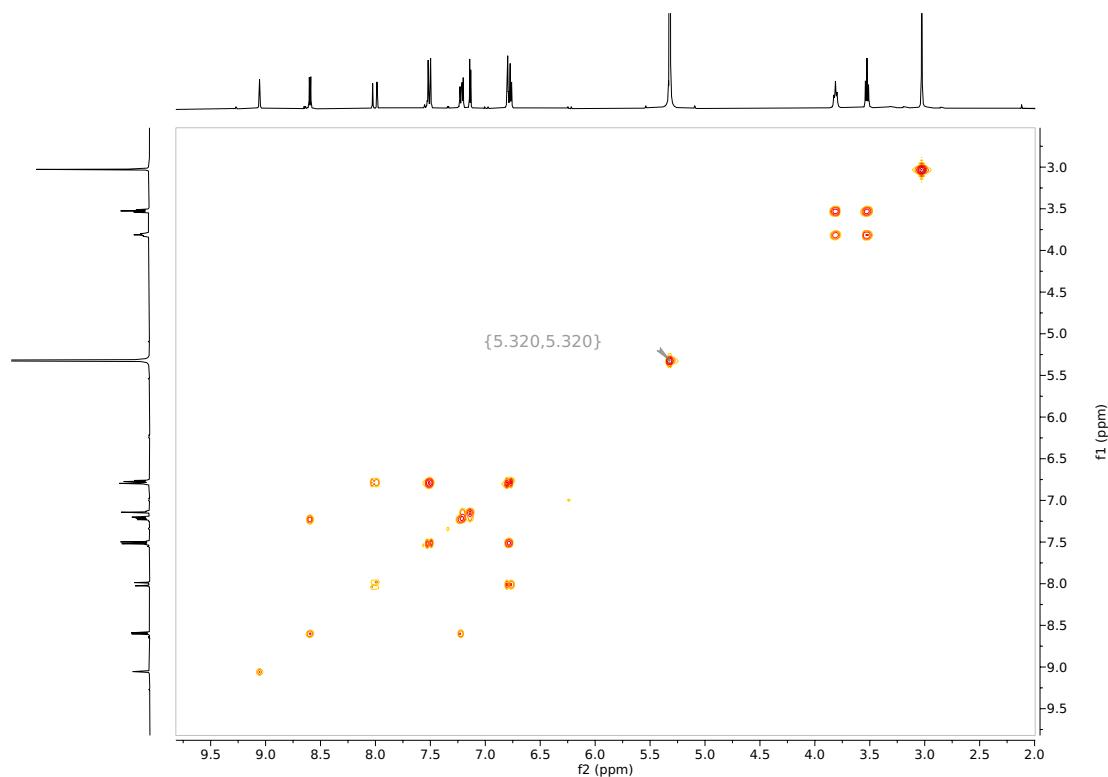


Figura A.106: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **HO-AT-Piri** en CD_2Cl_2 .

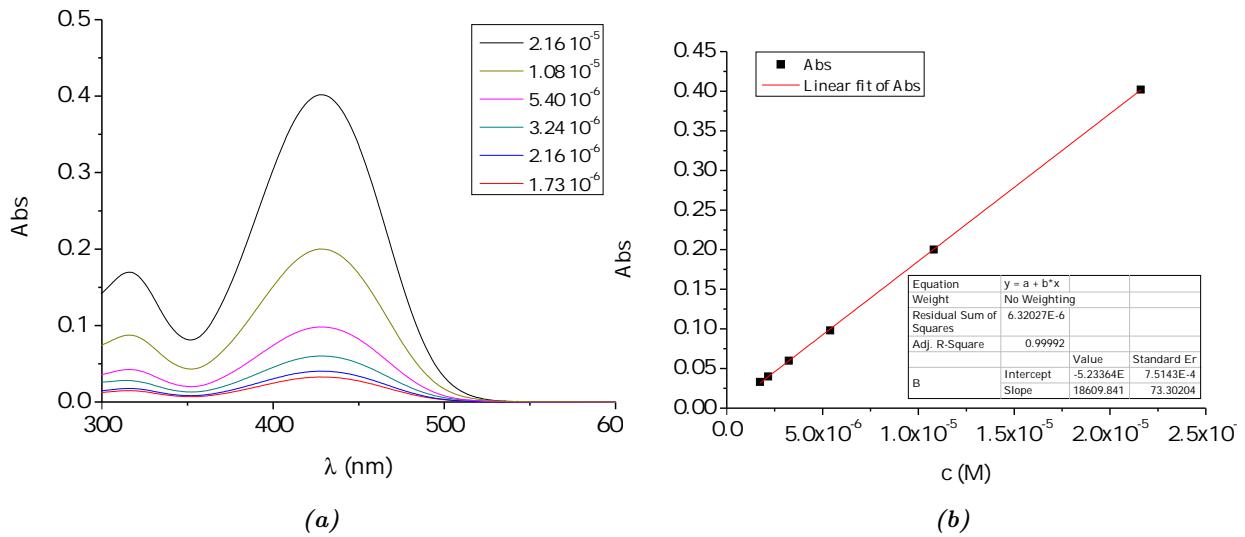


Figura A.107: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto **HO-AT-Piri** en CH_2Cl_2 .

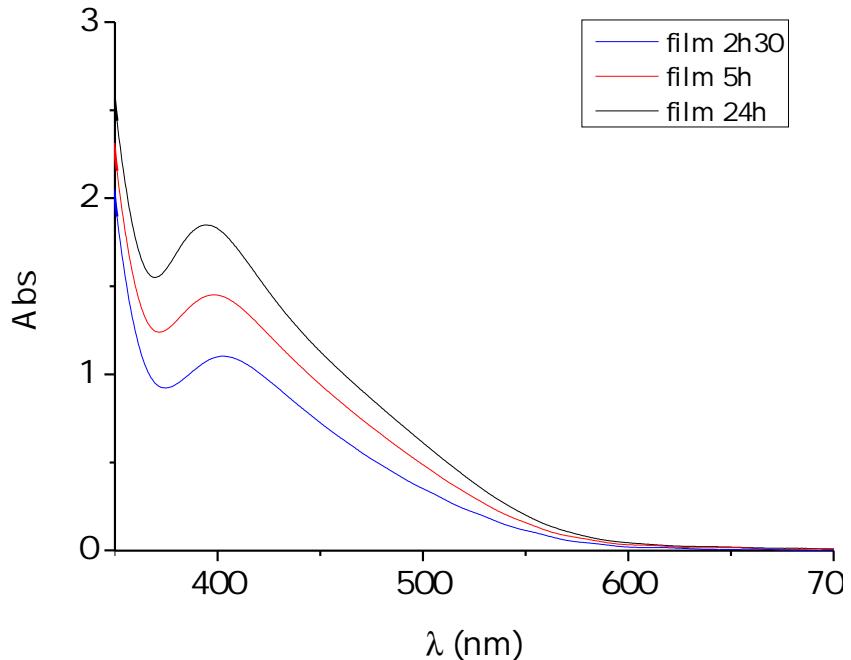


Figura A.108: Espectros UV-Vis en lámina de TiO_2 del compuesto **HO-AT-Piri** a distintos tiempos de inmersión.

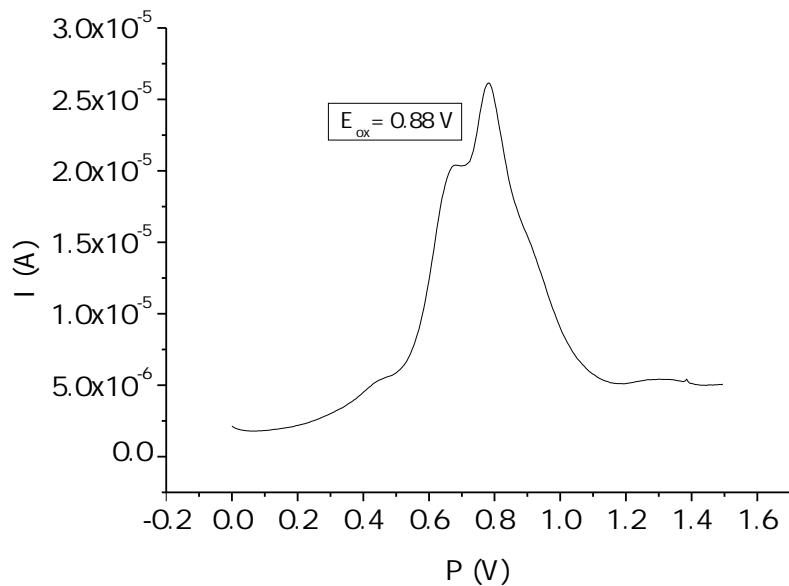


Figura A.109: Voltametría de pulso diferencial del compuesto **HO-AT-Piri**.

Colorante	Coad-sorbente	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
HO-AT-Piri	-	9.641 ± 0.379	0.565 ± 0.007	65.64 ± 0.50	3.57 ± 0.21
	CDCA	7.627 ± 0.139	0.673 ± 0.008	63.55 ± 0.60	3.26 ± 0.13

Tabla A.13: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **HO-AT-Piri**. Celdas en CH_2Cl_2 , 5 h de inmersión. Fotoánodo de 6.5 μm .

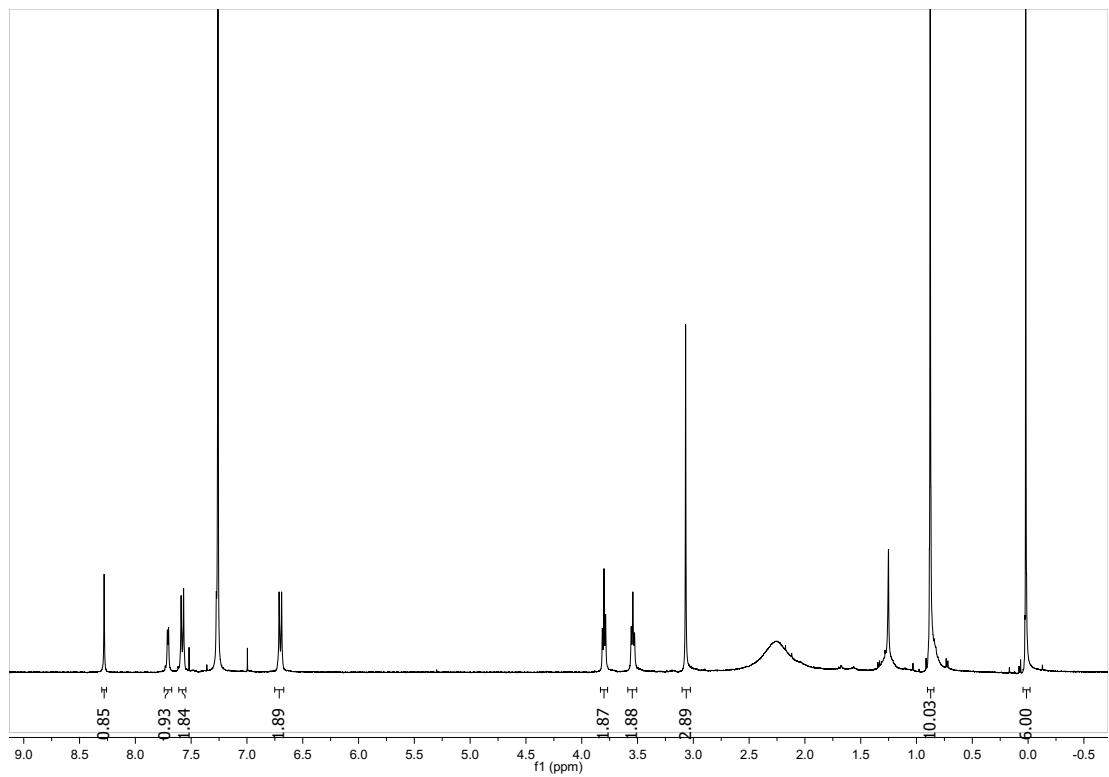
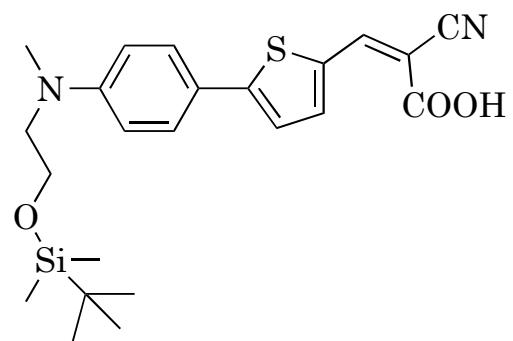


Figura A.110: Espectro ¹H-NMR del compuesto **AT-SIL** en *CDCl*₃.

A.2.17.1. Propiedades moleculares y dispositivos fotovoltaicos en CH_2Cl_2

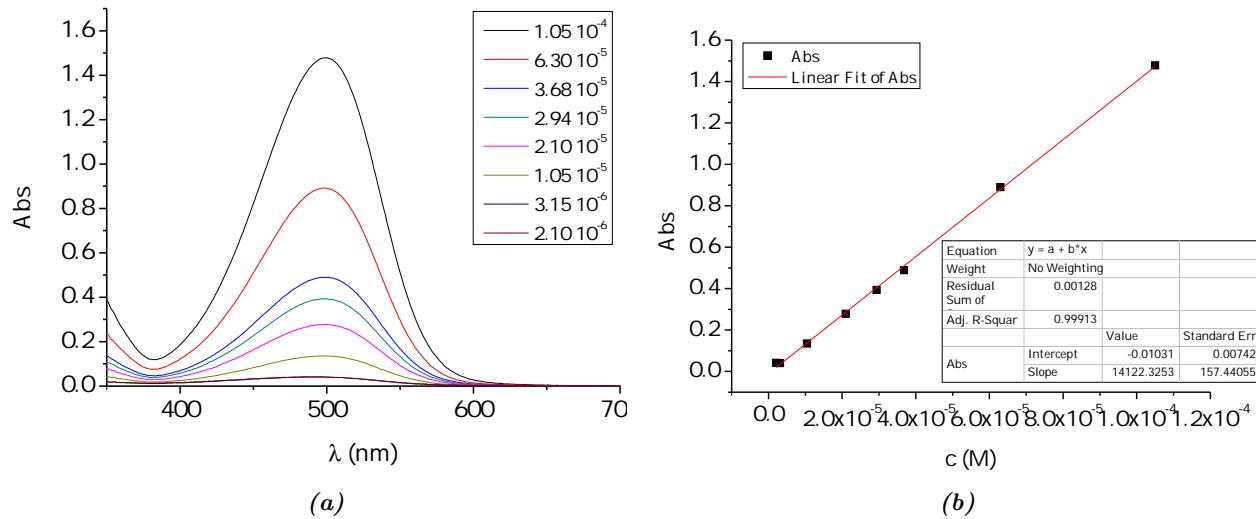


Figura A.111: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto **AT-SIL** en CH_2Cl_2 .

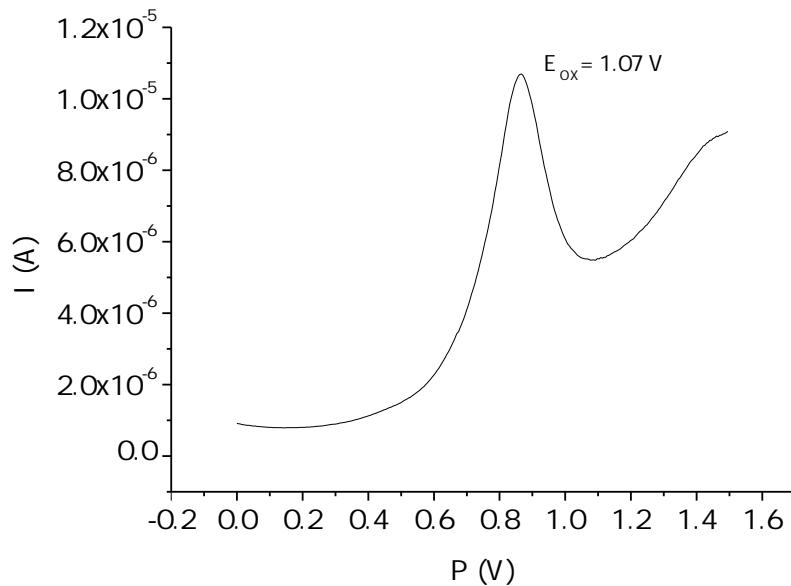


Figura A.112: Voltametría de pulso diferencial del compuesto **AT-SIL** en CH_2Cl_2 .

Colorante	Grosor TiO_2 (μm)	J_{sc} (mA/cm 2)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
AT-SIL	6.5	15.350 ± 0.184	0.648 ± 0.002	64.41 ± 0.56	6.40 ± 0.15
	13	15.055 ± 0.052	0.623 ± 0.002	66.86 ± 0.81	5.86 ± 0.11

Tabla A.14: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **AT-SIL**. Celdas en CH_2Cl_2 , 24 h de inmersión.

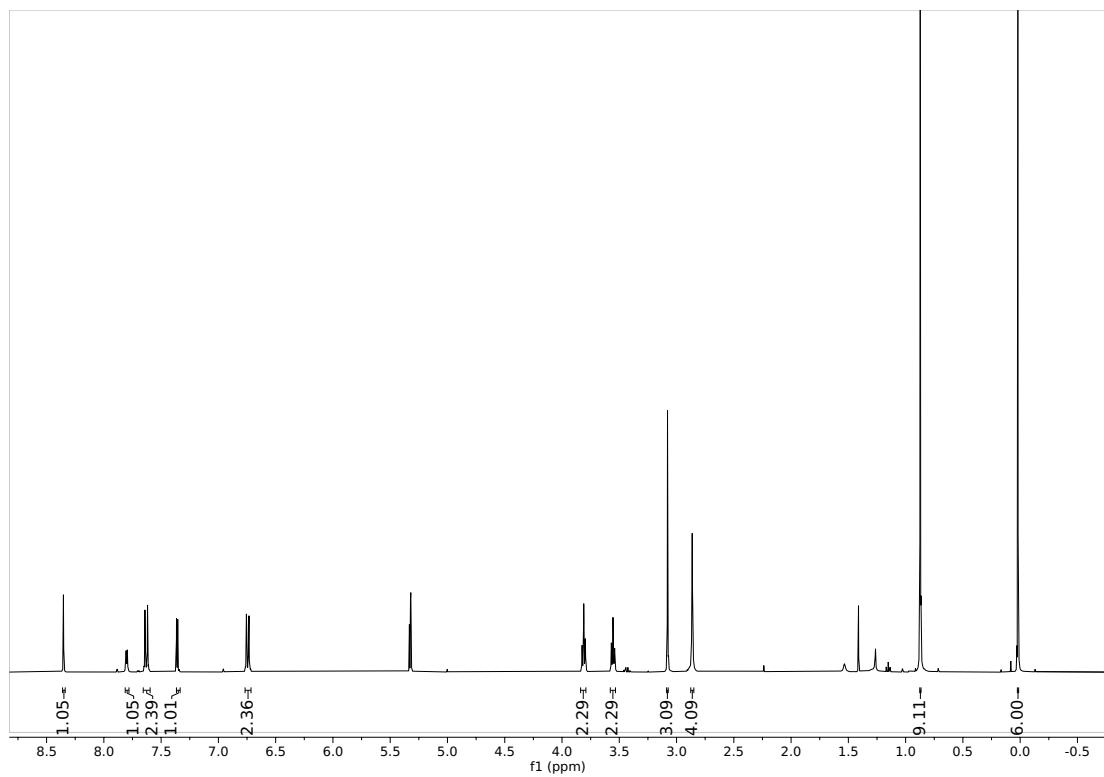
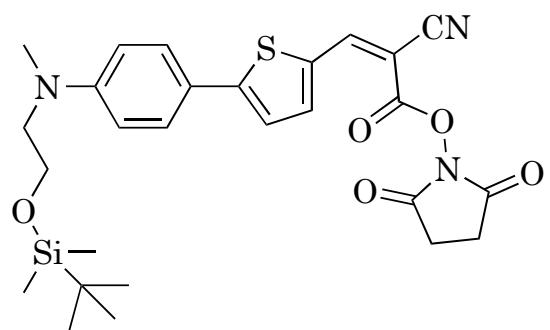


Figura A.113: Espectro 1H -NMR del compuesto **AT-SIL-SUC** en CD_2Cl_2 .

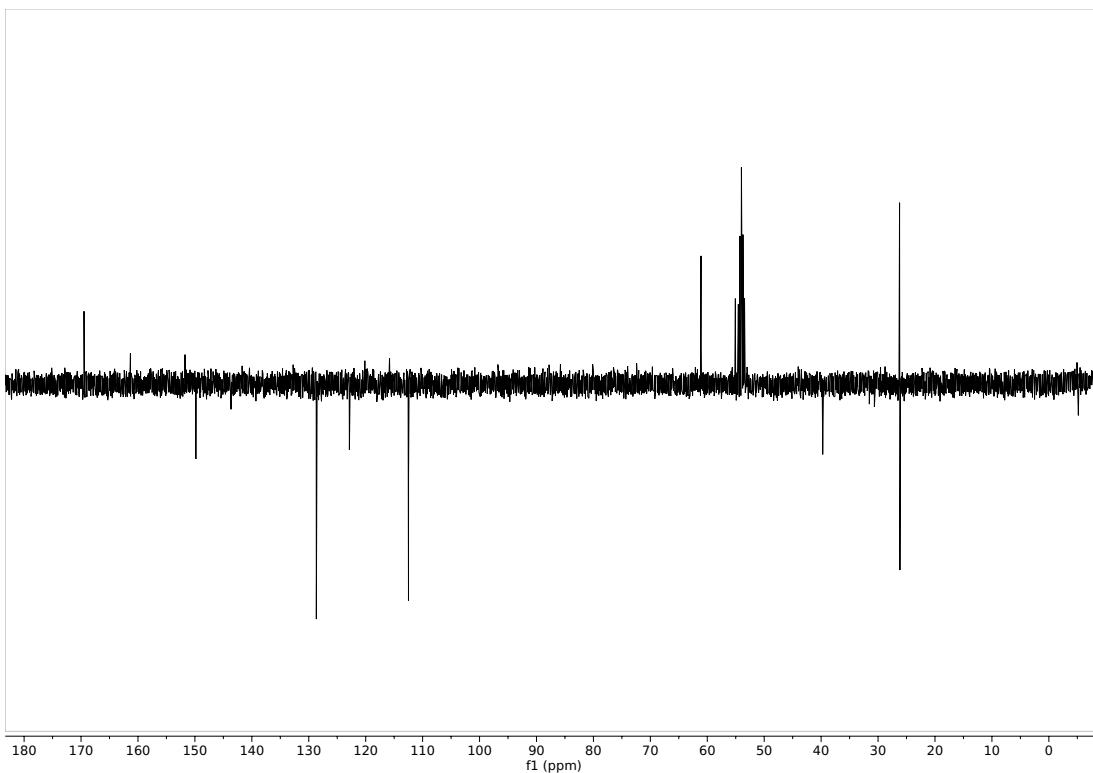


Figura A.114: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **AT-SIL-SUC** en CD_2Cl_2 .

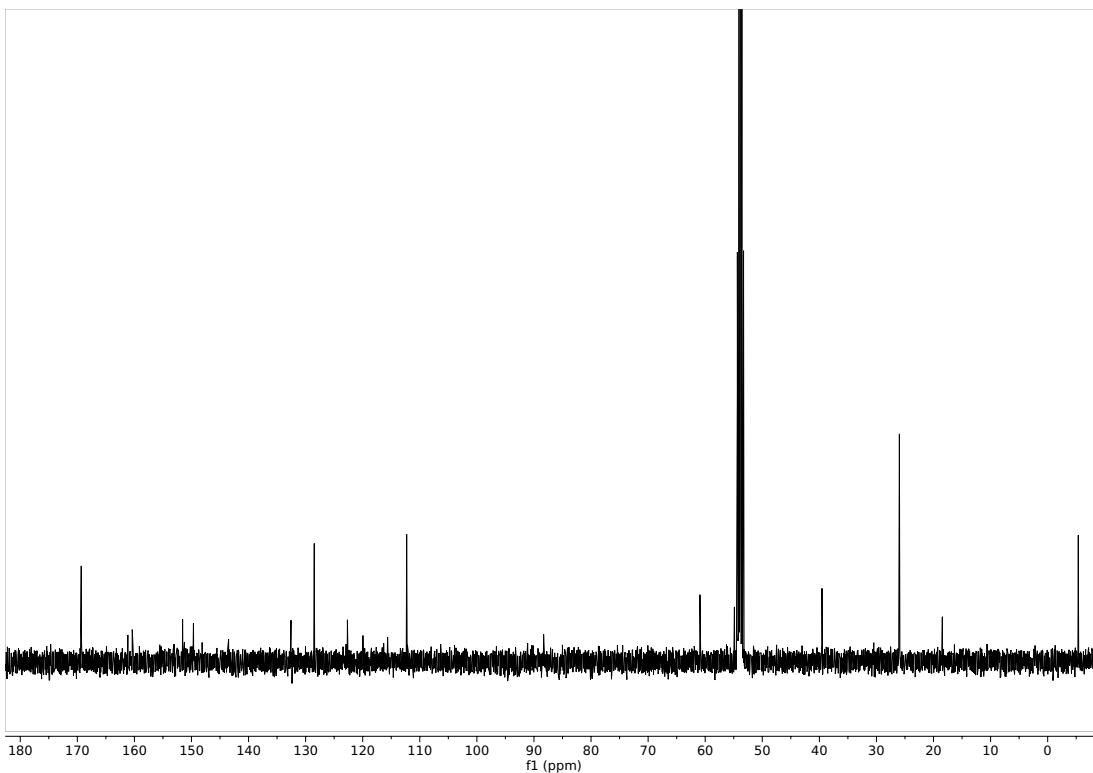


Figura A.115: Espectro ^{13}C -NMR del compuesto **AT-SIL-SUC** en CD_2Cl_2 .

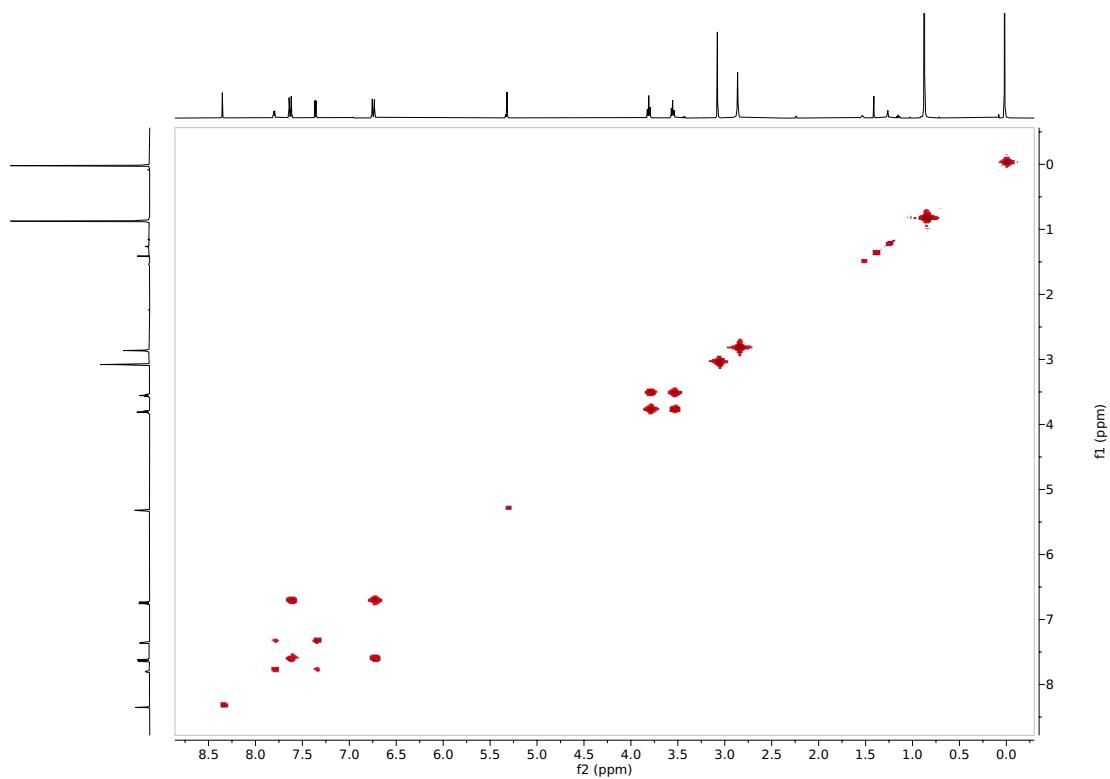


Figura A.116: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **AT-SIL-SUC** en CD_2Cl_2 .

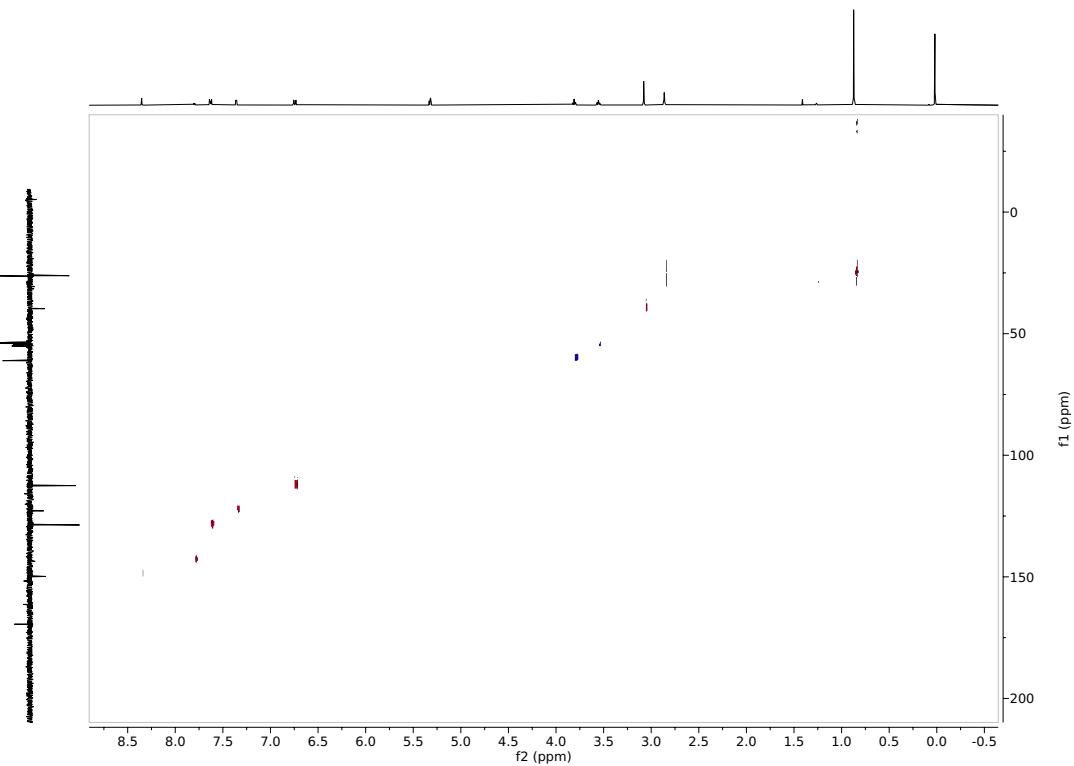


Figura A.117: Espectro ^1H - ^{13}C -HSQC del compuesto **AT-SIL-SUC** en CD_2Cl_2 .

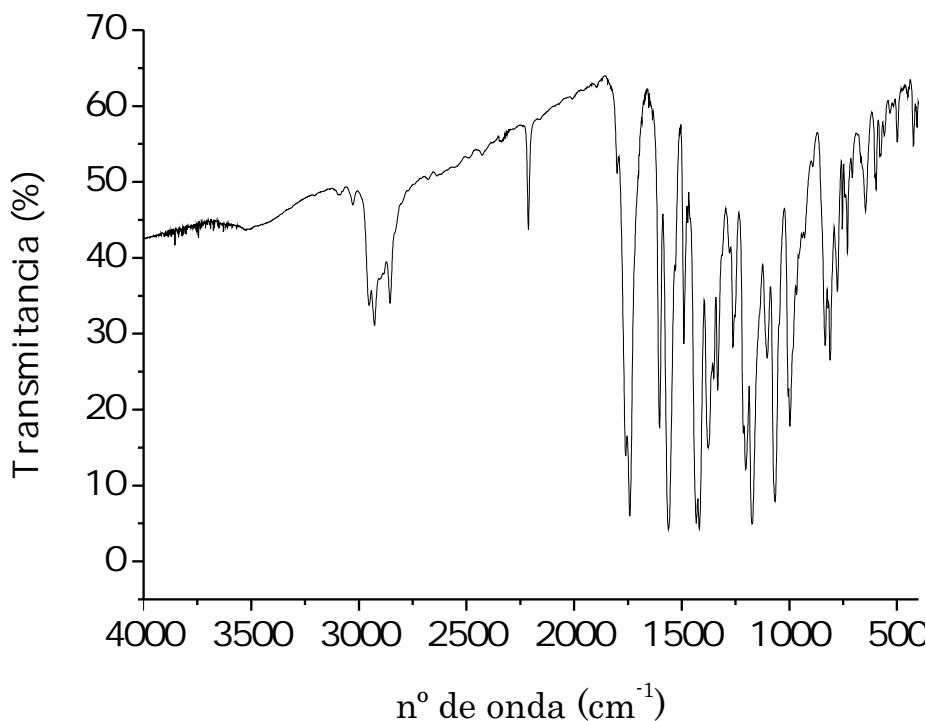


Figura A.118: Espectro IR del compuesto **AT-SIL-SUC**.

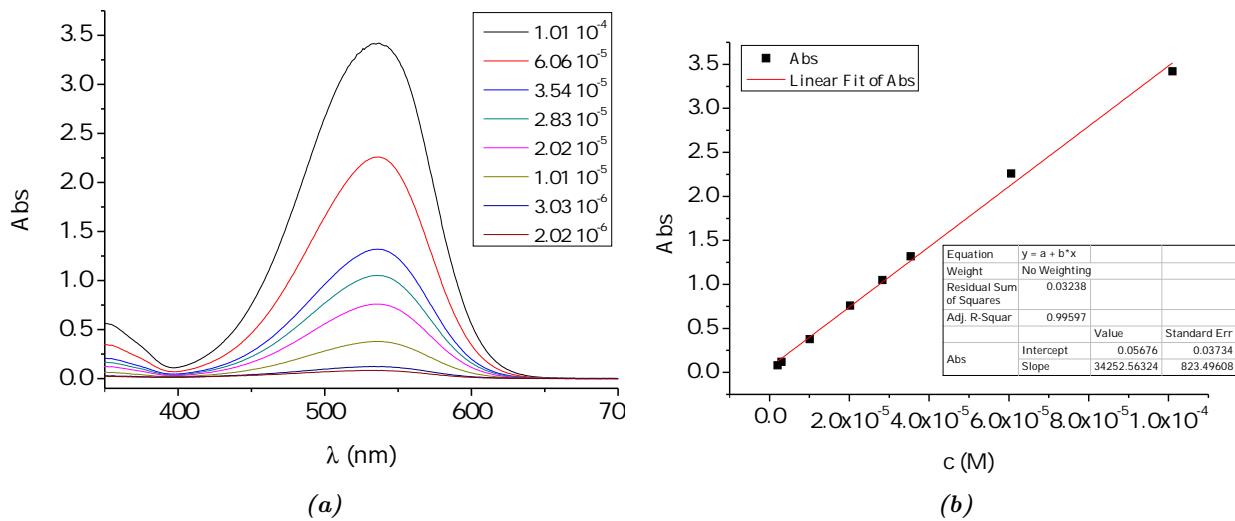


Figura A.119: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto **AT-SIL-SUC** en CH_2Cl_2 .

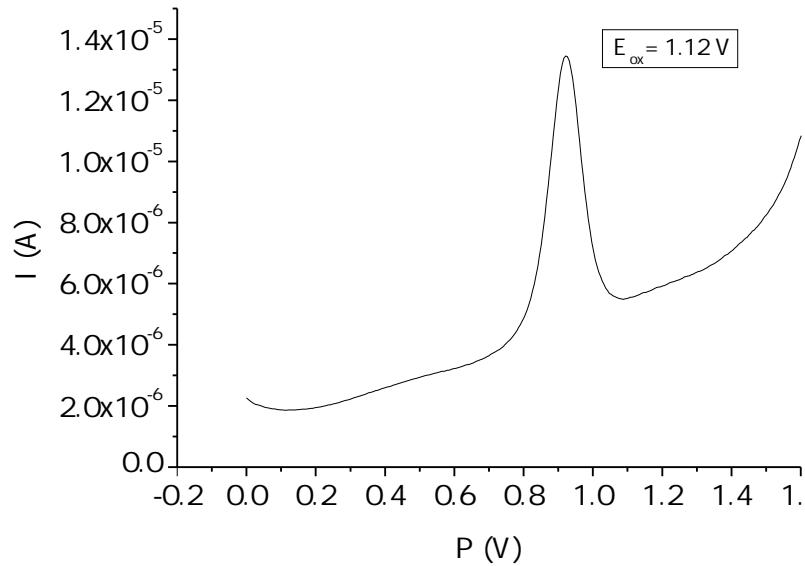


Figura A.120: Voltametría de pulso diferencial del compuesto **AT-SIL-SUC** en CH_2Cl_2 .

Colorante	Grosor TiO_2 (μm)	J_{sc} (mA/cm 2)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
AT-SIL-SUC	6.5	15.35 ± 0.18	0.647 ± 0.003	64.4 ± 0.6	6.40 ± 0.15
	13	15.28 ± 0.40	0.623 ± 0.004	64.0 ± 0.9	6.10 ± 0.28

Tabla A.15: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **AT-SIL-SUC**. Celdas en CH_2Cl_2 , 24 h de inmersión.

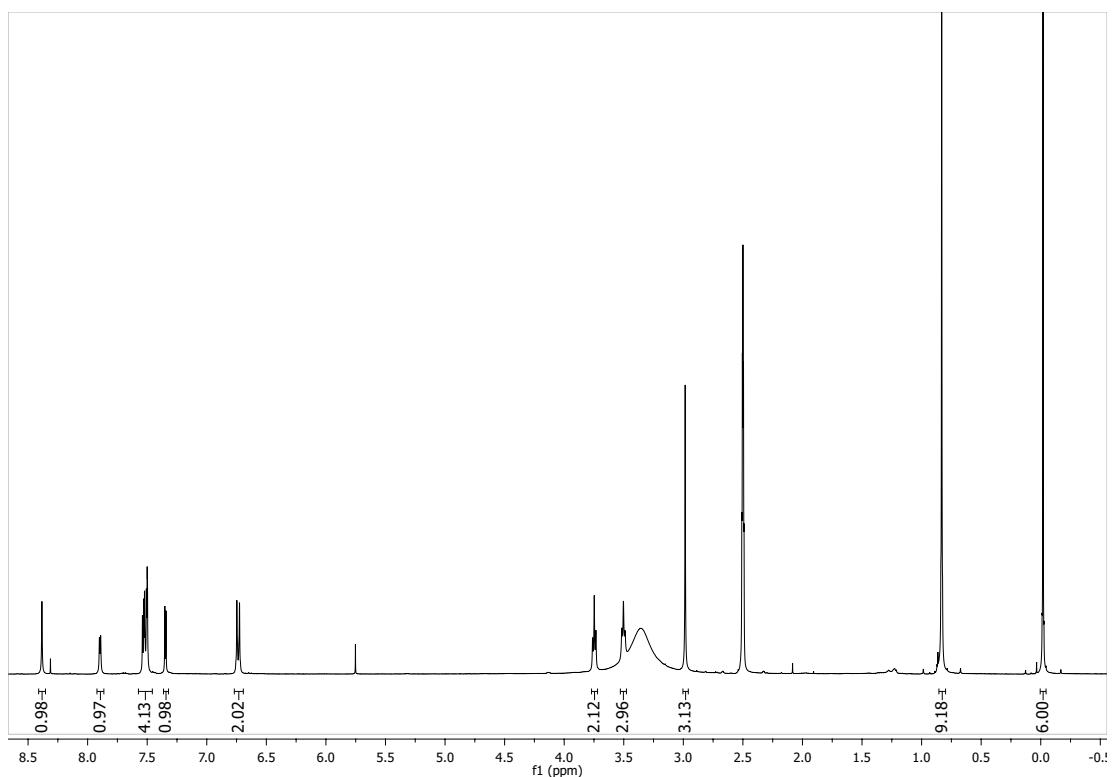
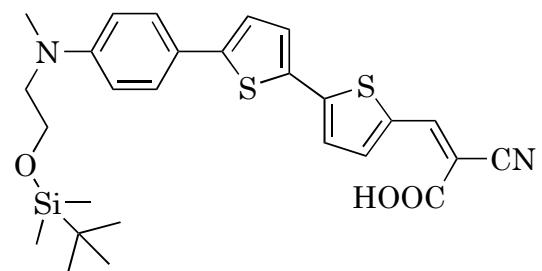


Figura A.121: Espectro ^1H -NMR del compuesto **ATT-SIL** en $\text{DMSO}-d_6$.

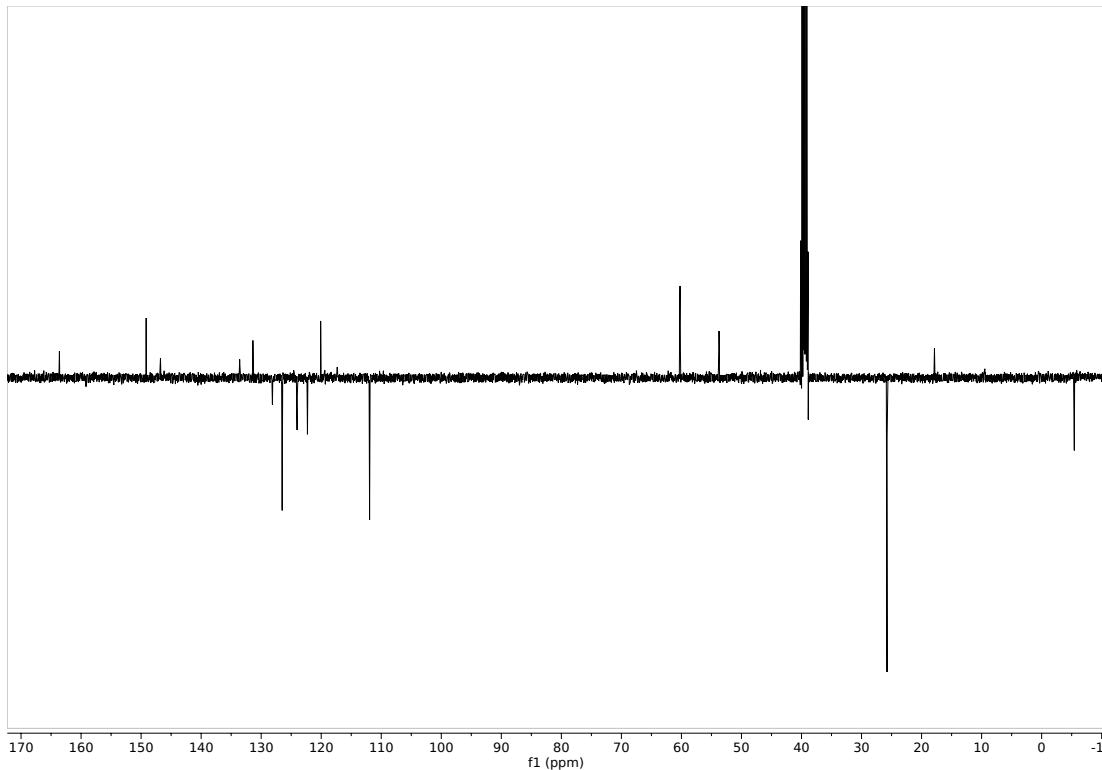


Figura A.122: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **ATT-SIL** en $\text{DMSO}-d_6$.

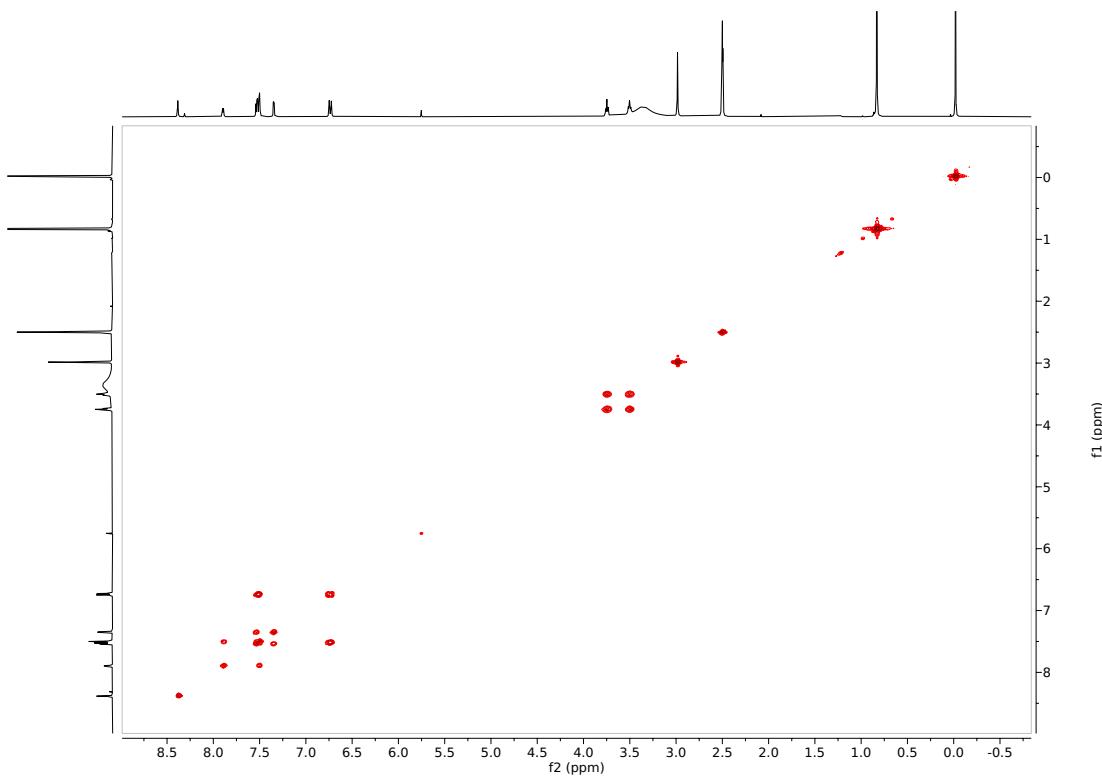


Figura A.123: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **ATT-SIL** en $\text{DMSO}-d_6$.

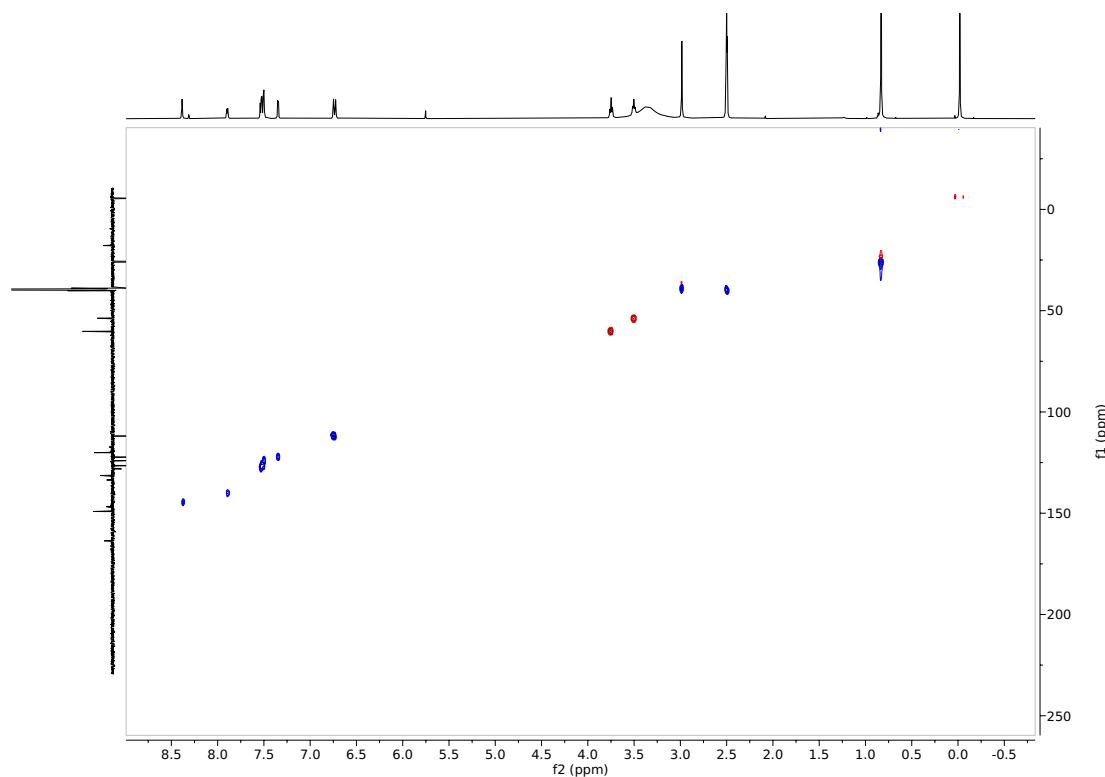


Figura A.124: Espectro ^1H - ^{13}C -HSQC del compuesto ATT-SIL en $\text{DMSO}-d_6$.

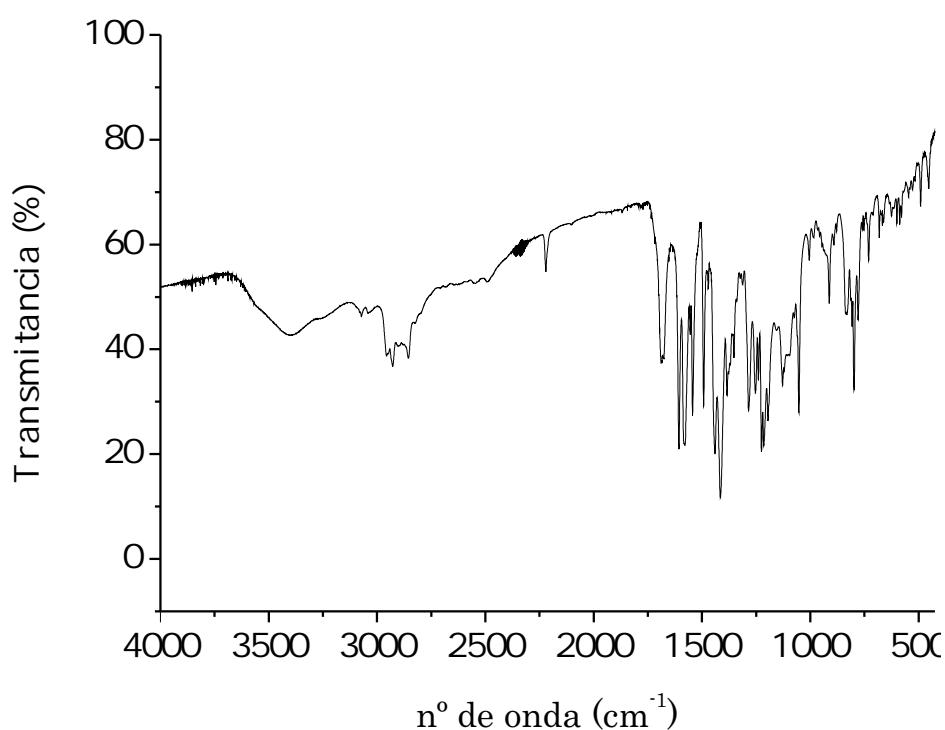


Figura A.125: Espectro IR del compuesto ATT-SIL.

A.2.19.1. Propiedades moleculares y dispositivos fotovoltaicos en CH_2Cl_2

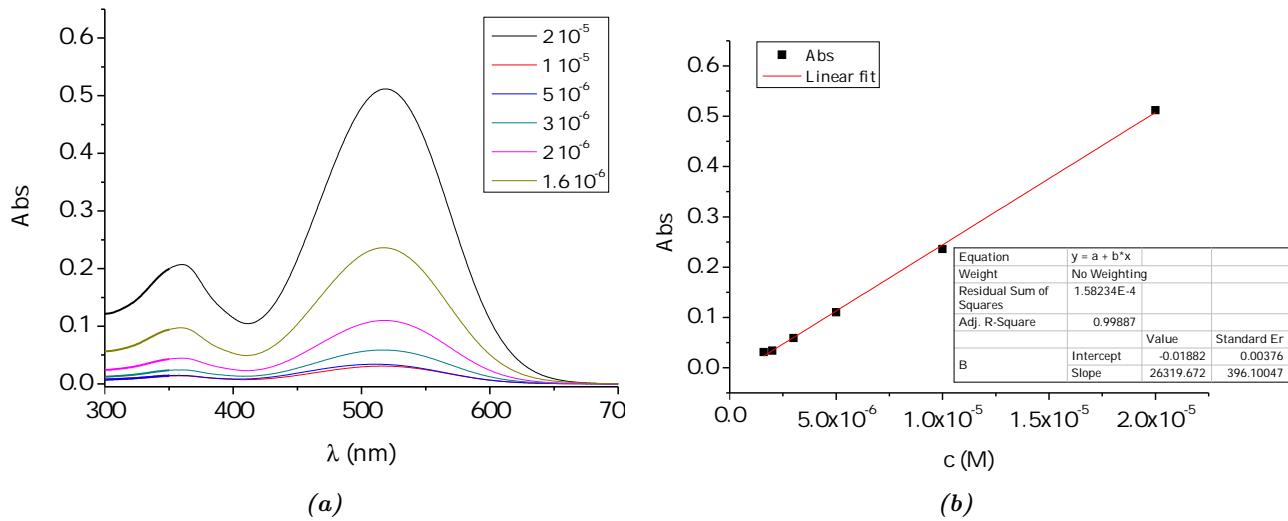


Figura A.126: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto ATT-SIL en CH_2Cl_2 .

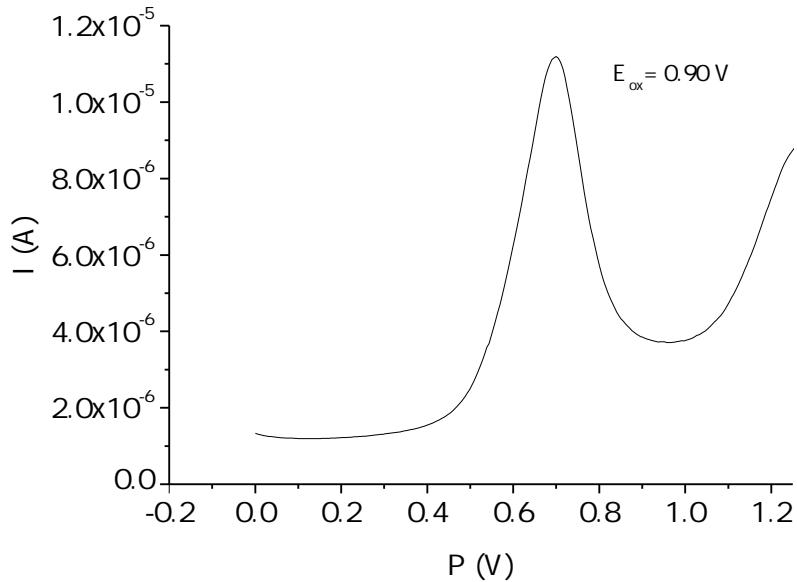


Figura A.127: Voltametría de pulso diferencial del compuesto ATT-SIL en CH_2Cl_2 .

Colorante	Grosor TiO_2 (μm)	J_{sc} (mA/cm 2)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
ATT-SIL	6.5	15.27 ± 0.14	0.673 ± 0.007	59.6 ± 0.7	6.11 ± 0.19
	13	15.26 ± 0.17	0.620 ± 0.000	63.1 ± 0.2	5.97 ± 0.09

Tabla A.16: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante ATT-SIL. Celdas en CH_2Cl_2 , 24 h de inmersión.

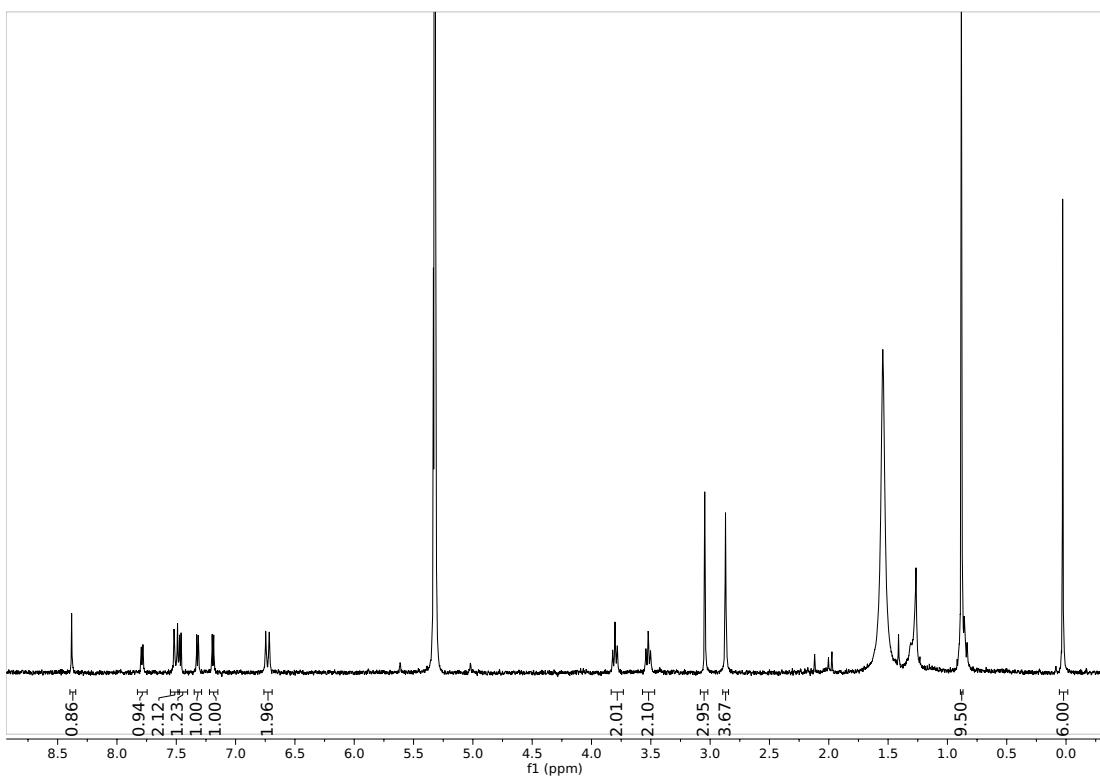
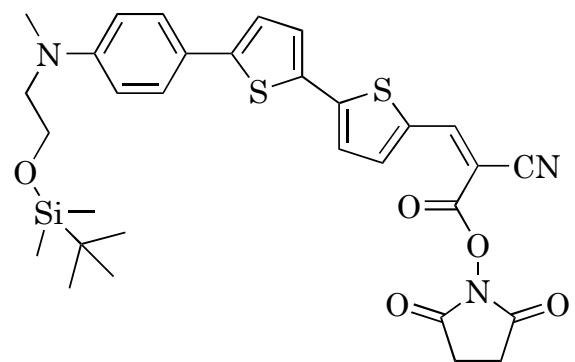


Figura A.128: Espectro ¹H-NMR del compuesto **ATT-SIL-SUC** en CD_2Cl_2 .

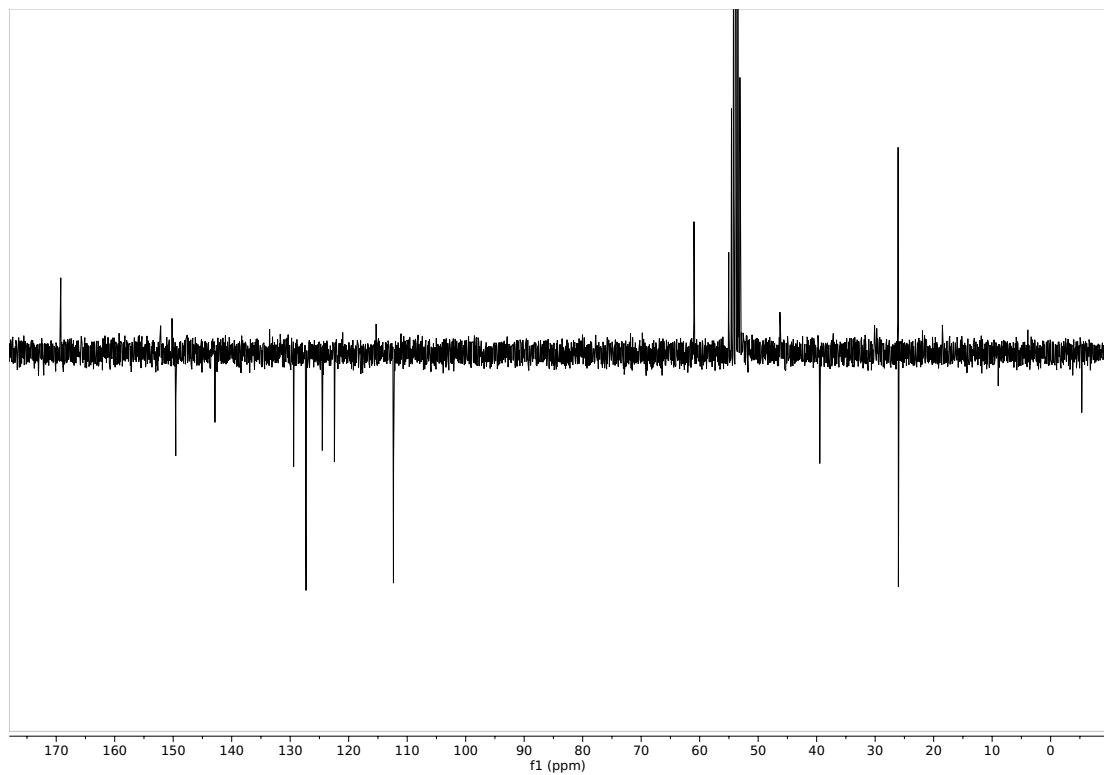


Figura A.129: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **ATT-SIL-SUC** en CD_2Cl_2 .

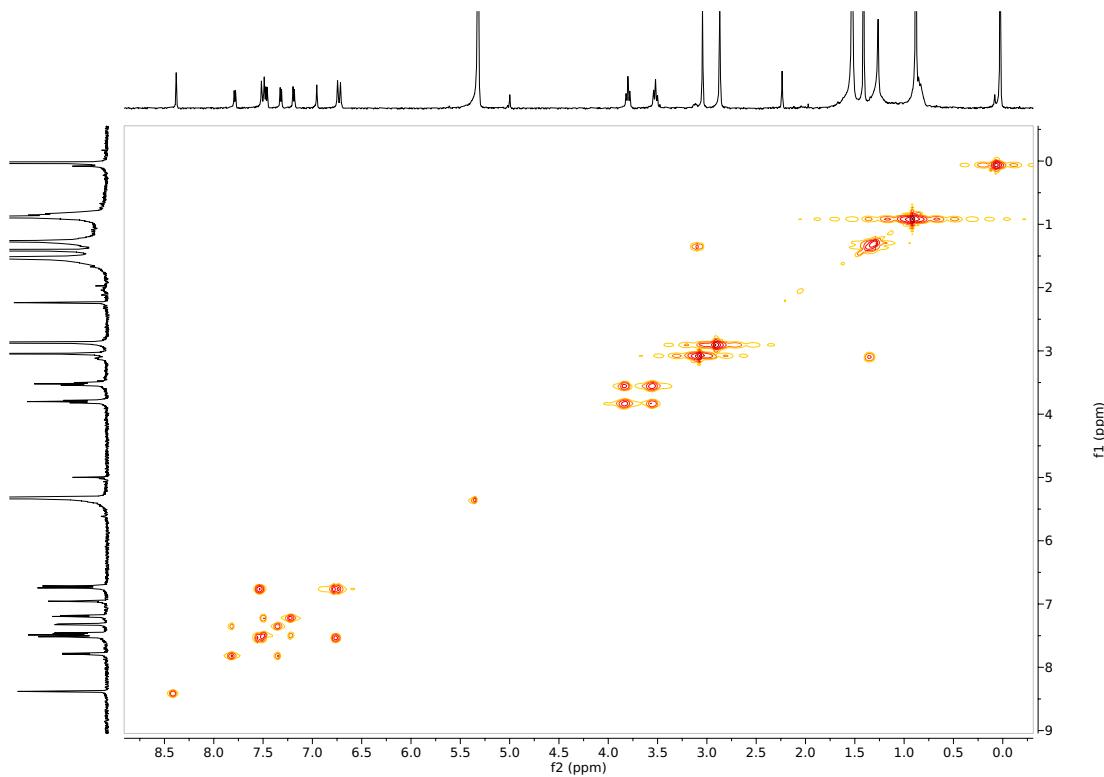


Figura A.130: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **ATT-SIL-SUC** en CD_2Cl_2 .

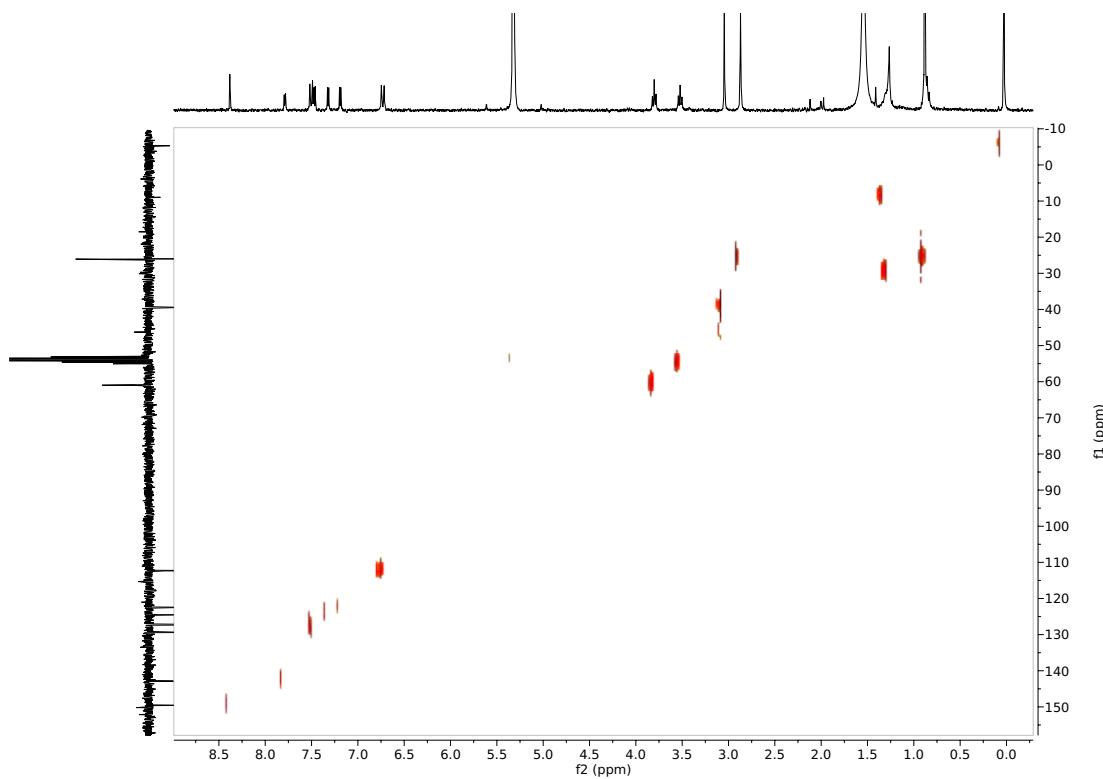


Figura A.131: Espectro ^1H - ^{13}C -HSQC del compuesto **ATT-SIL-SUC** en CD_2Cl_2 .

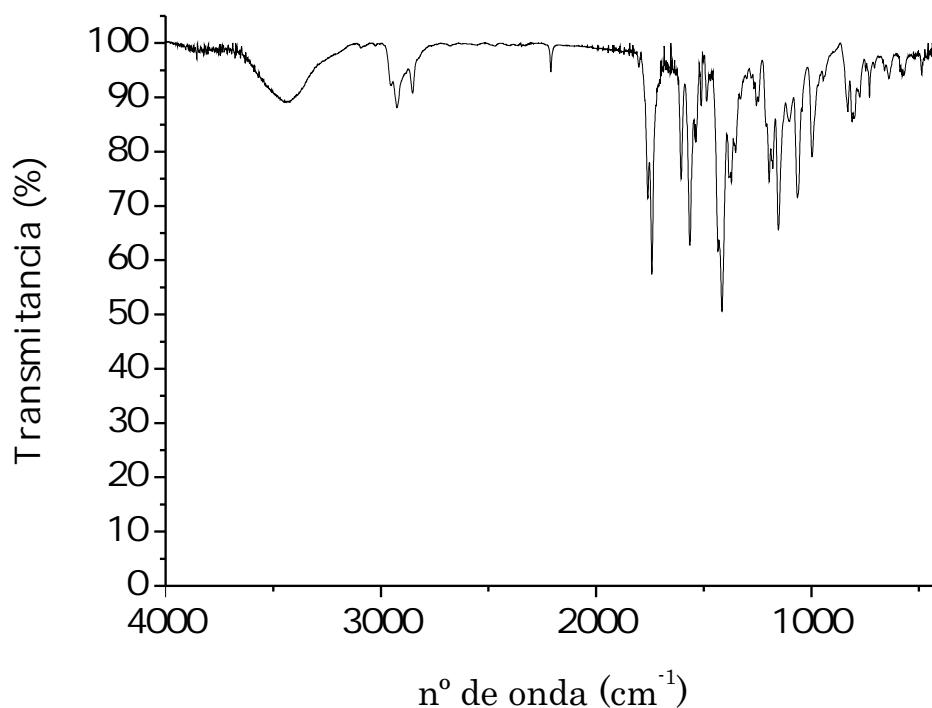


Figura A.132: Espectro IR del compuesto **ATT-SIL-SUC**.

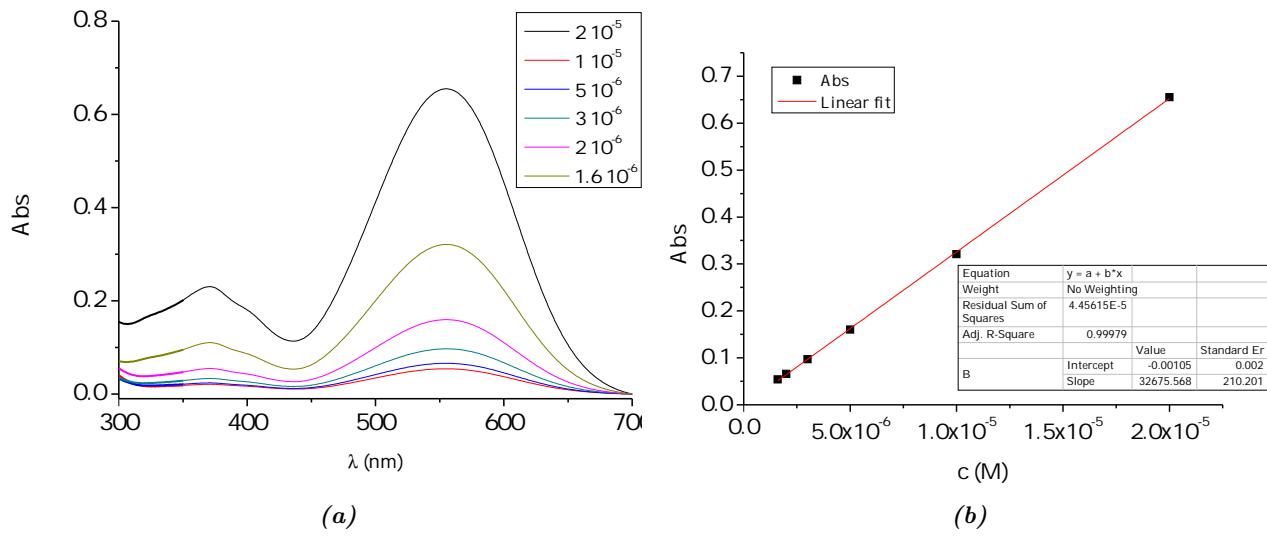


Figura A.133: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto ATT-SIL-SUC en CH_2Cl_2 .

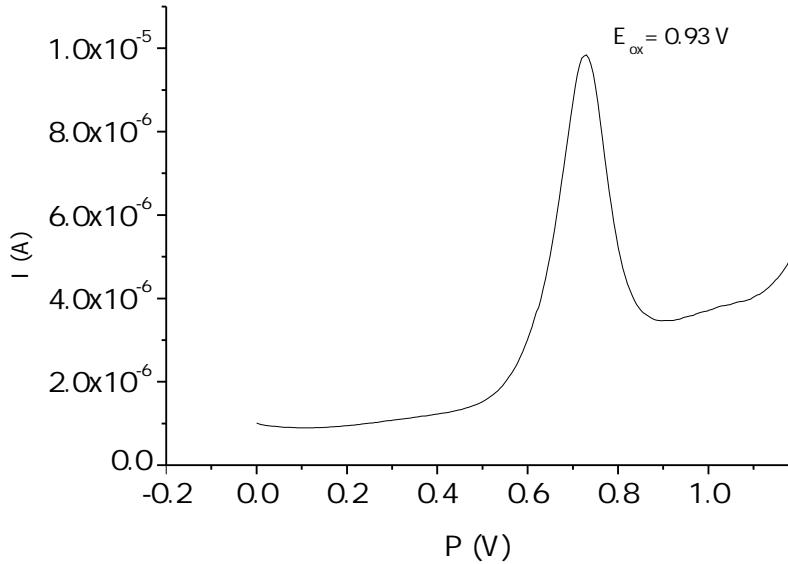


Figura A.134: Voltametría de pulso diferencial del compuesto ATT-SIL-SUC en CH_2Cl_2 .

Colorante	Grosor TiO ₂ (μm)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
ATT-SIL-SUC	6.5	13.02±1.06	0.590±0.015	62.1±0.5	4.77±0.55
	13	17.50±0.08	0.620±0.000	62.4±0.0	6.76±0.03

Tabla A.17: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **ATT-SIL-SUC**. Celdas en CH_2Cl_2 , 24 h de inmersión.

A.3. Capítulo 5: Colorantes con dos puntos de anclaje

A.3.1. Compuesto 20 bis (AT-SIL)

A.3.1.1. Propiedades moleculares y dispositivos fotovoltaicos en THF

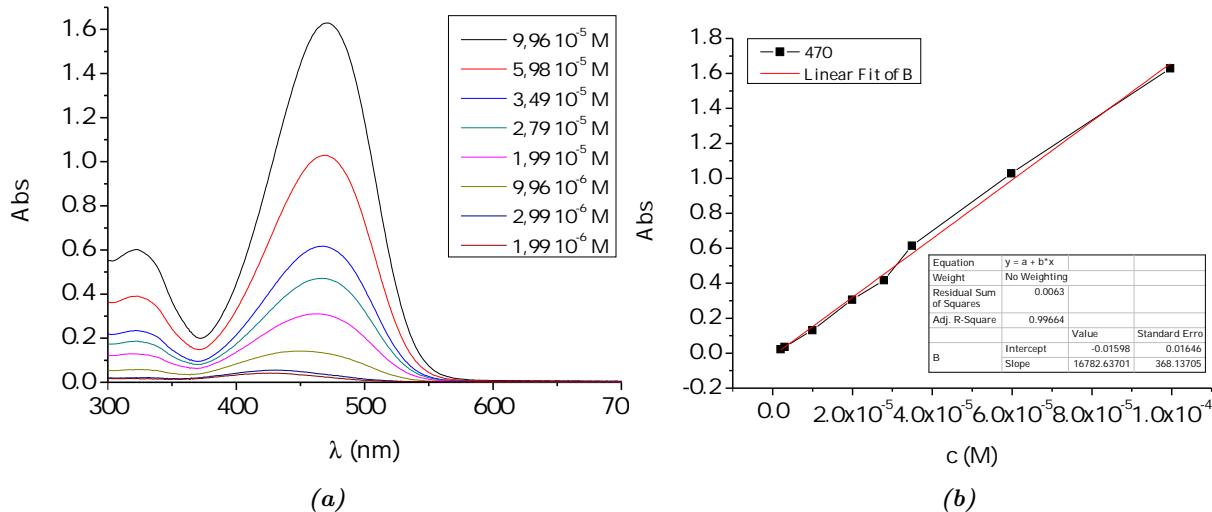


Figura A.135: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto AT-SIL en THF.

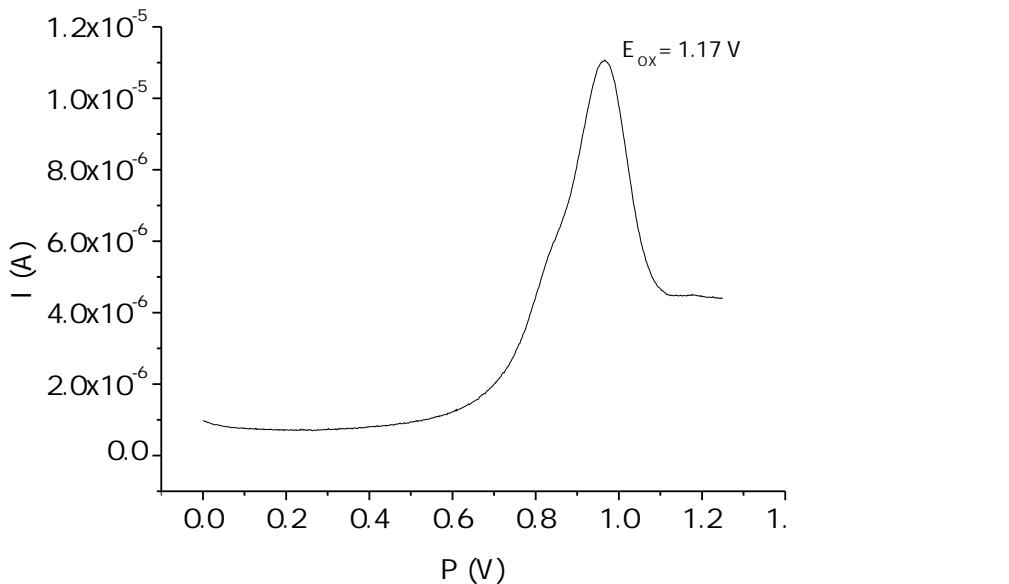


Figura A.136: Voltametría de pulso diferencial del compuesto AT-SIL en THF.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
AT-SIL	11.35 ± 0.33	0.589 ± 0.005	67.5 ± 0.1	4.48 ± 0.17

Tabla A.18: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante AT-SIL. Celdas en THF, 5 h de inmersión. Fotoánodo de 6 μ m.

A.3.2. Compuesto 22 bis (ATT-SIL)

A.3.2.1. Propiedades moleculares y dispositivos fotovoltaicos en THF

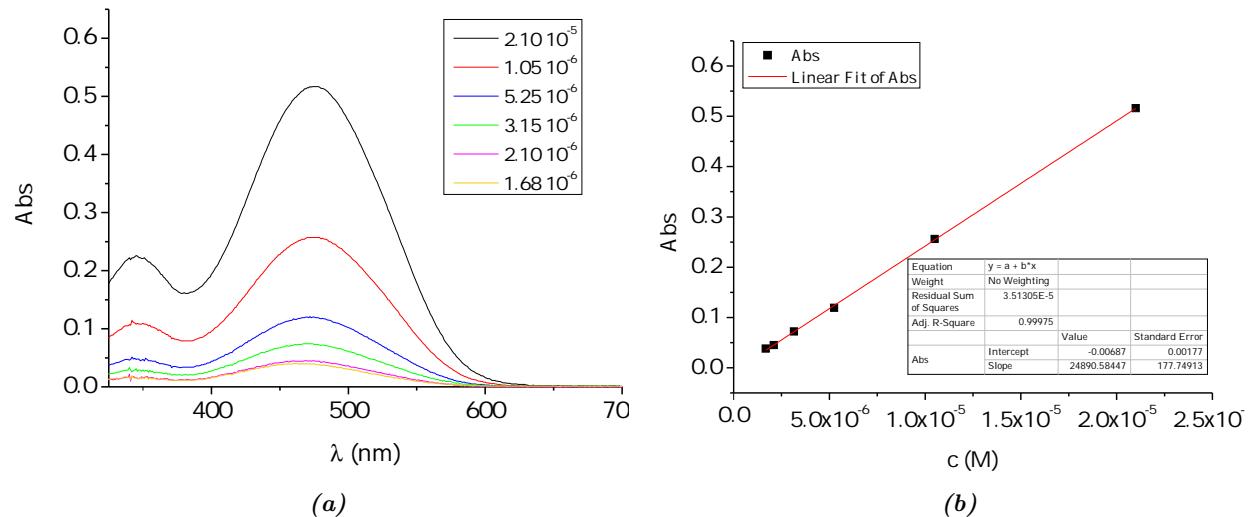
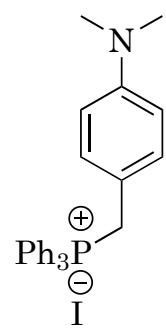
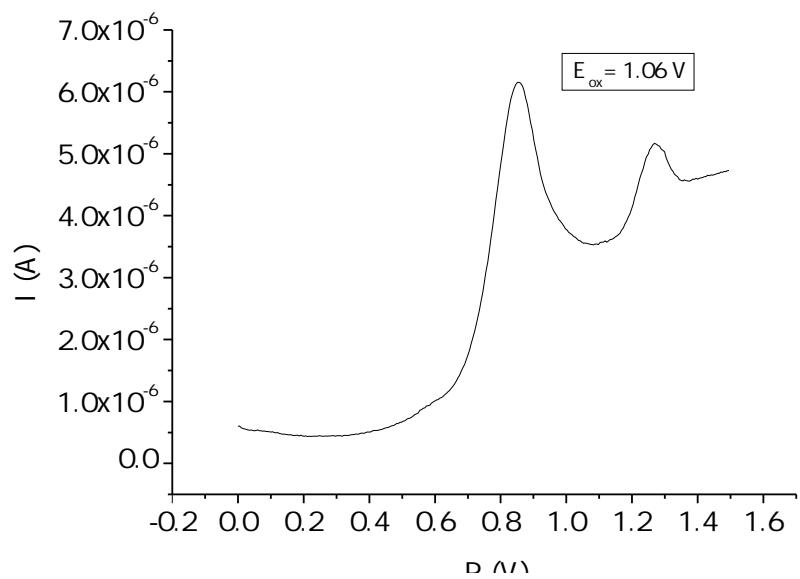


Figura A.137: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto **ATT-SIL** en THF.



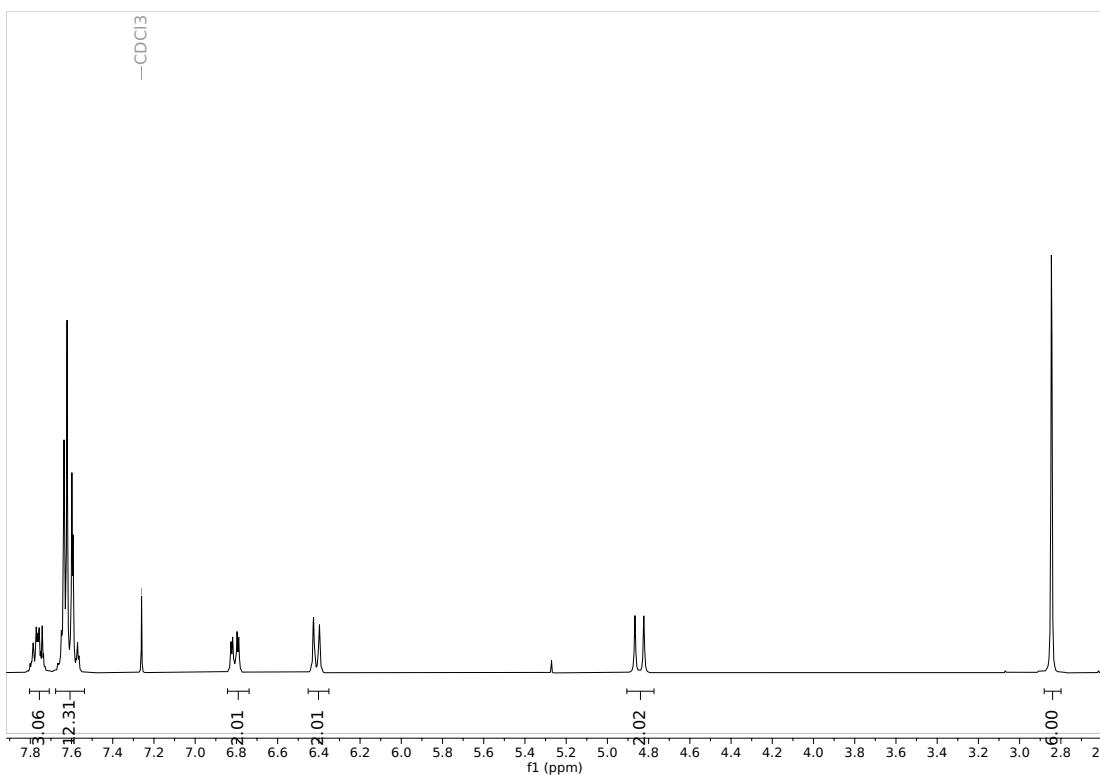


Figura A.139: Espectro ^1H -NMR del compuesto **24** en CDCl_3 .

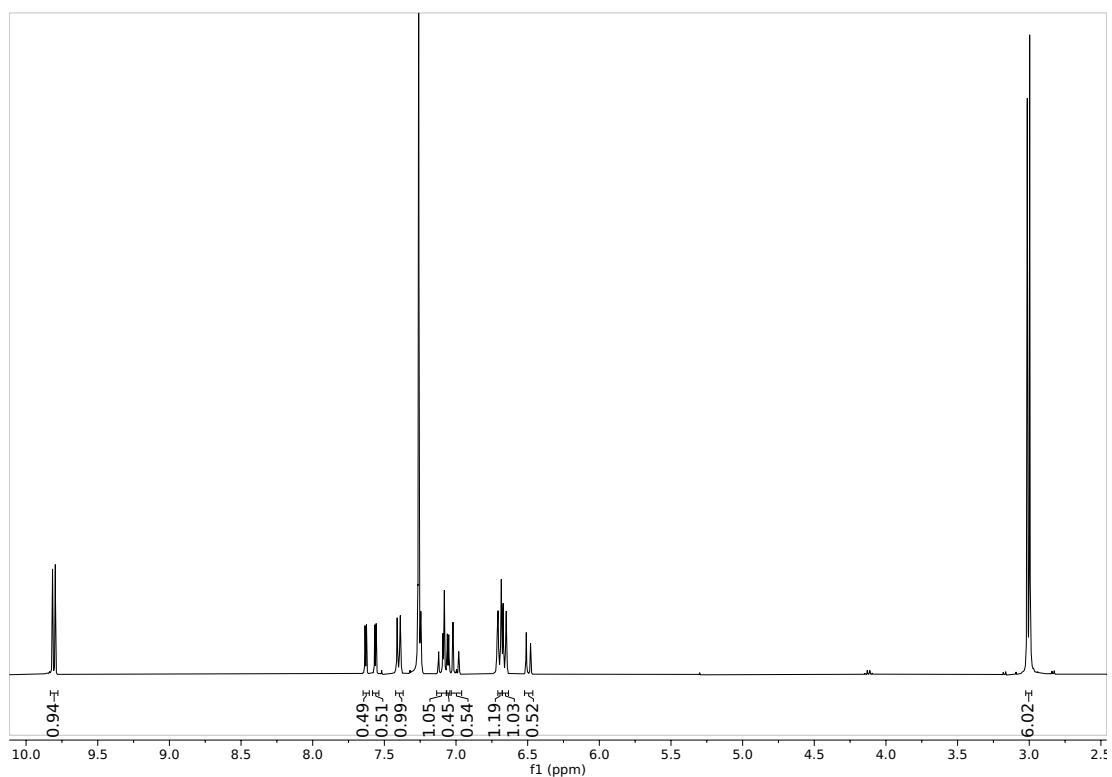
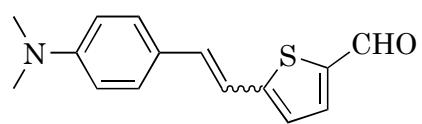


Figura A.140: Espectro $^1\text{H-NMR}$ del compuesto **26** en CDCl_3 .

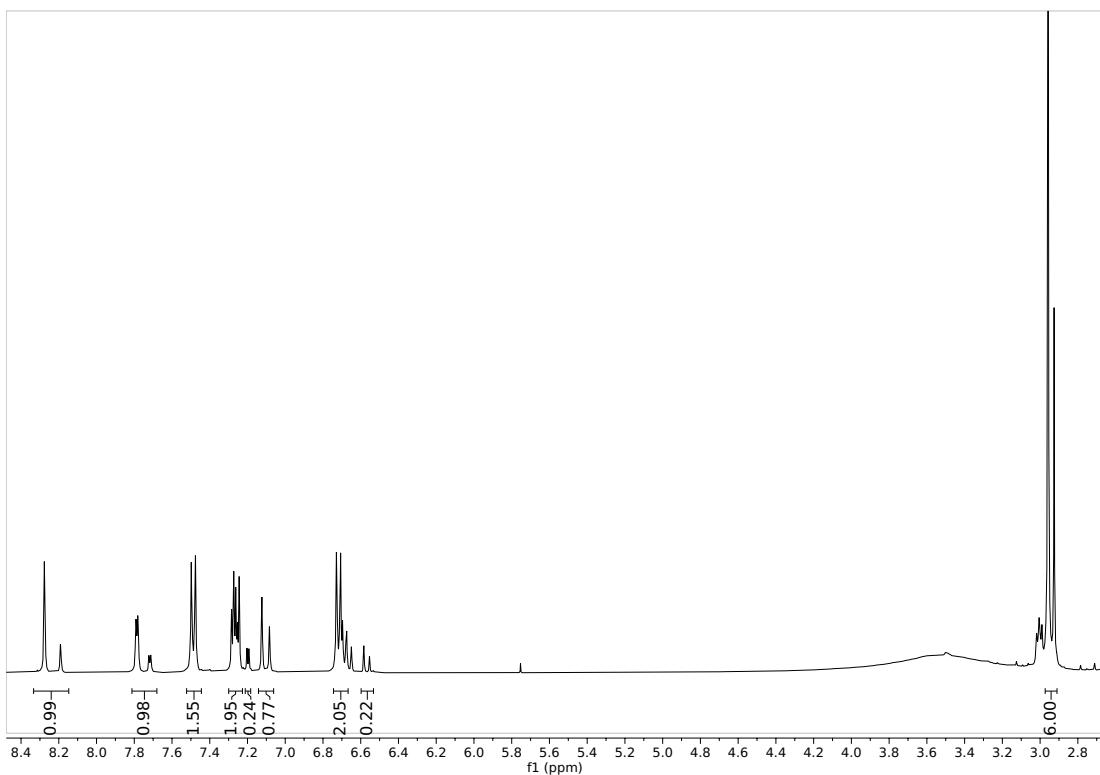
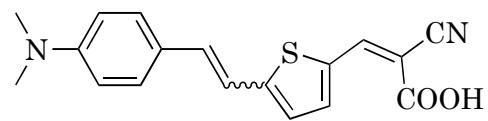


Figura A.141: Espectro ^1H -NMR del compuesto **AT-L** en $\text{DMSO}-d_6$.

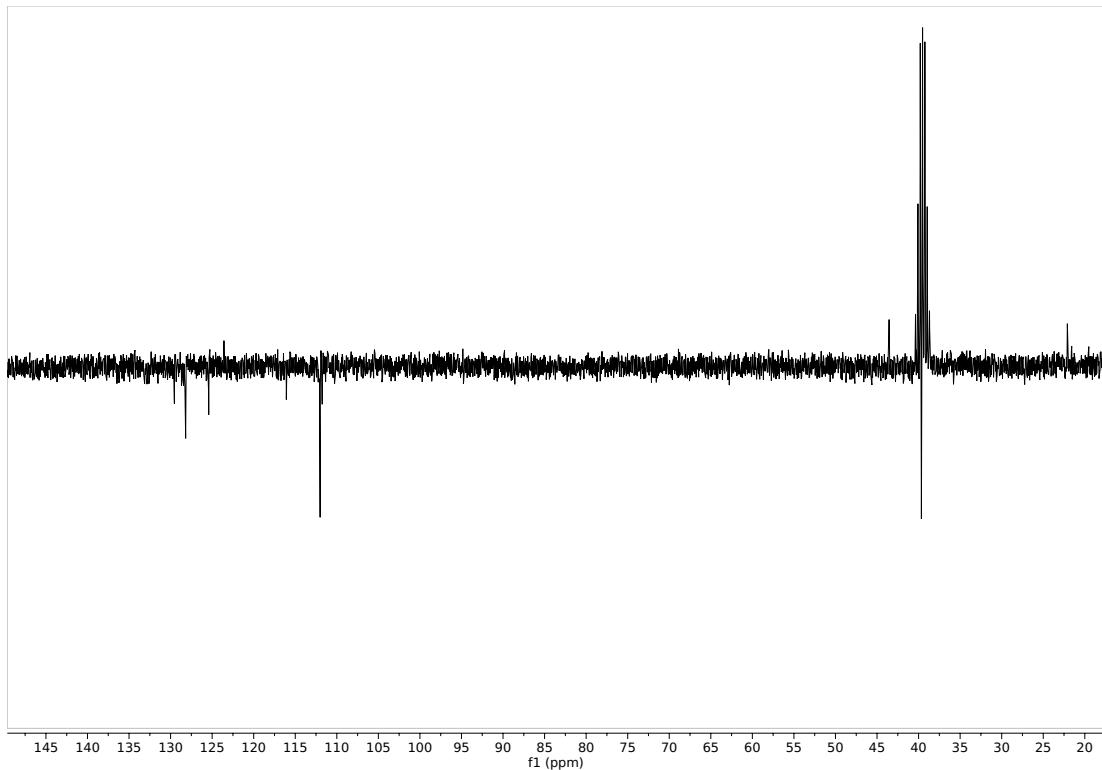


Figura A.142: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **AT-L** en $\text{DMSO}-d_6$.

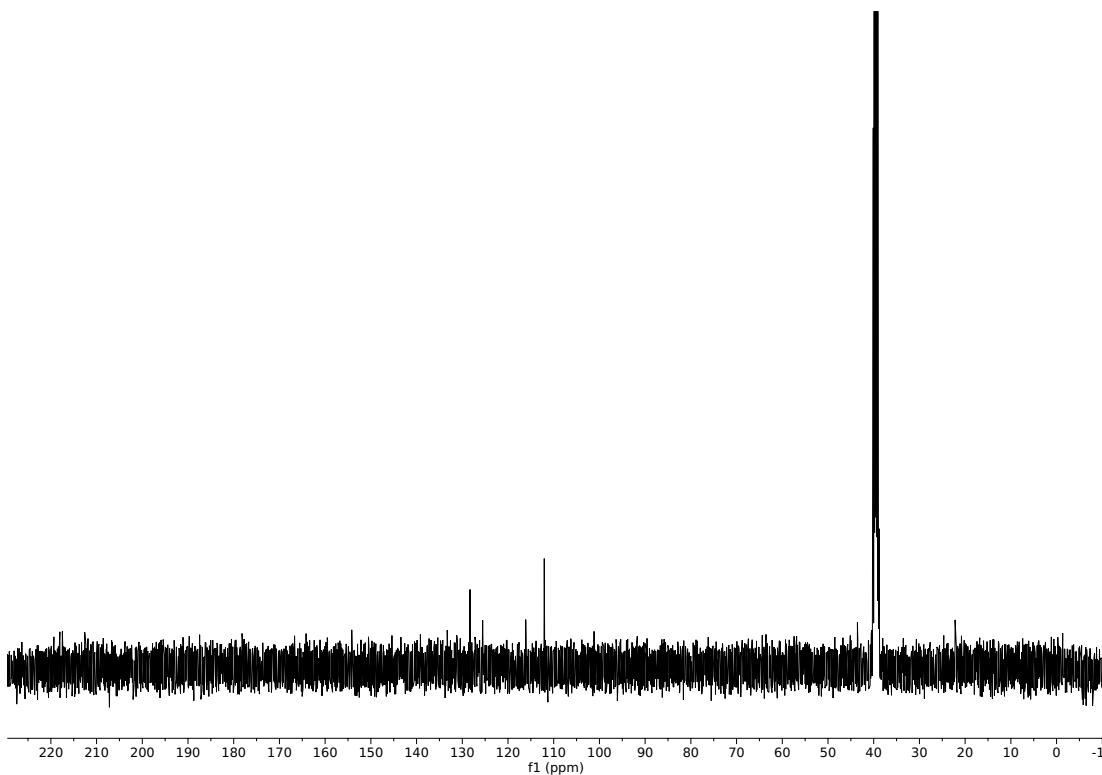


Figura A.143: Espectro ^{13}C -NMR del compuesto **AT-L** en $\text{DMSO}-d_6$.

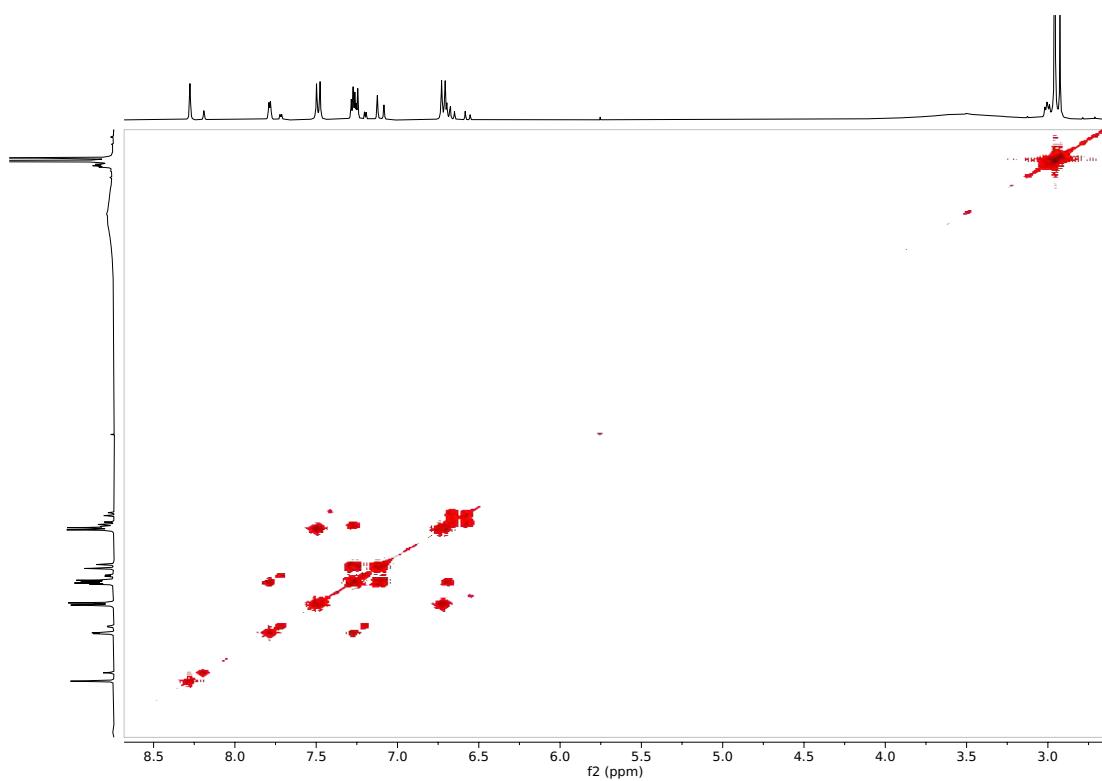


Figura A.144: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **AT-L** en $\text{DMSO}-d_6$.

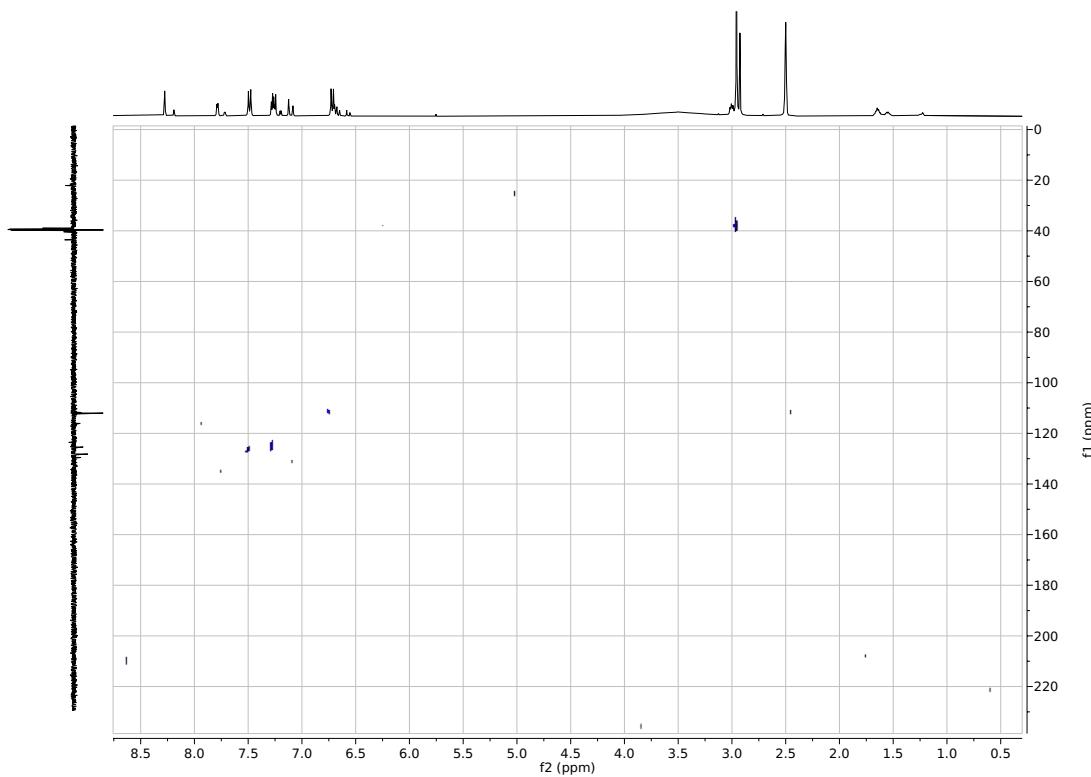


Figura A.145: Espectro ^1H - ^{13}C -HSQC del compuesto **AT-L** en $\text{DMSO}-d_6$.

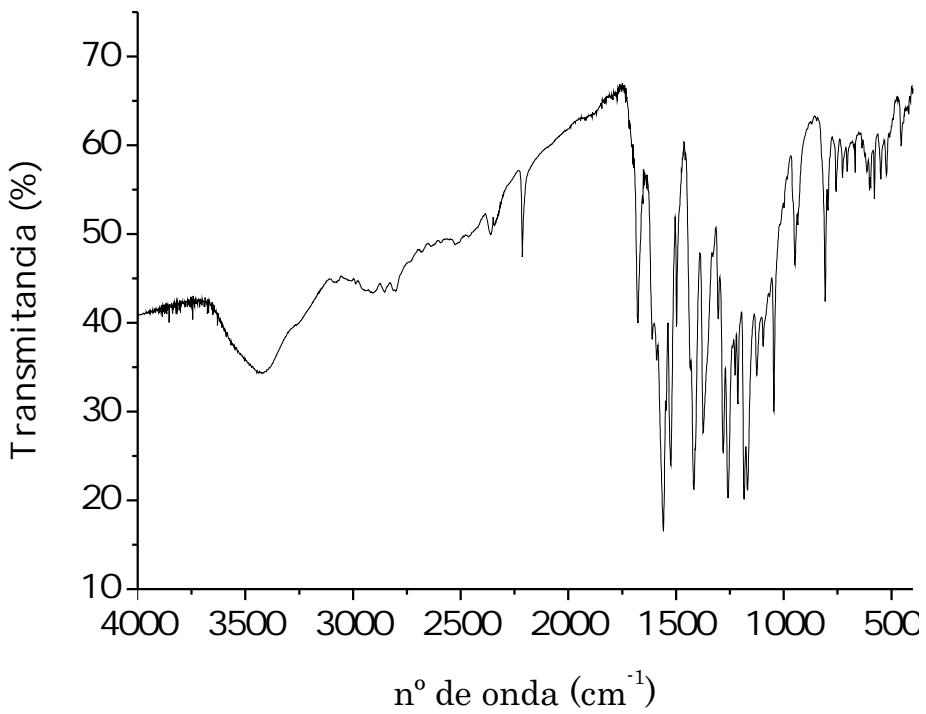


Figura A.146: Espectro IR del compuesto **AT-L**.

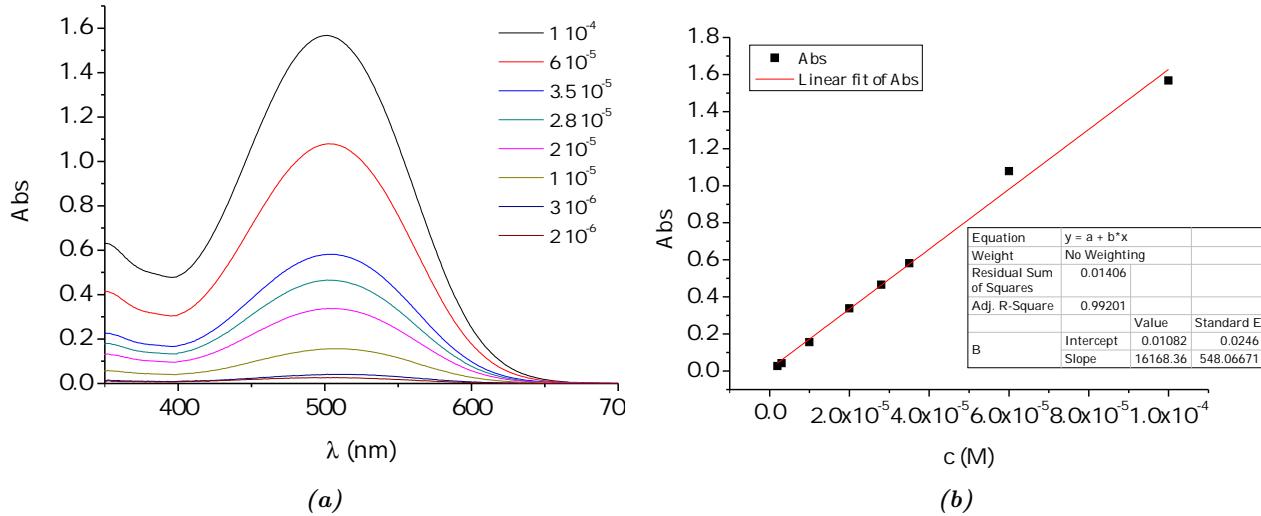


Figura A.147: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto **AT-L** en CH_2Cl_2 .

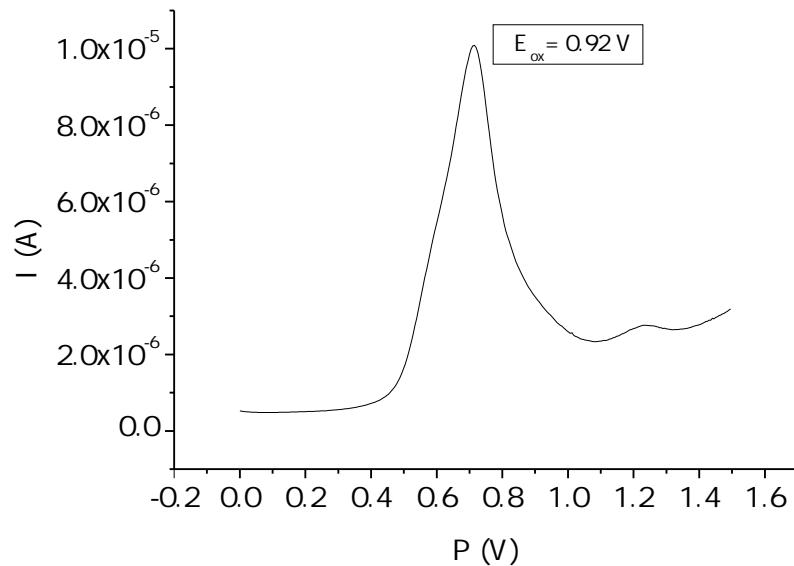


Figura A.148: Voltametría de pulso diferencial del compuesto **AT-L** en CH_2Cl_2 .

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
AT-L	13.16 ± 0.50	0.568 ± 0.008	63.7 ± 0.2	4.75 ± 0.26

Tabla A.20: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **AT-L**. Celdas en CH_2Cl_2 , 24 h de inmersión. Fotoánodo de 7 μm .

Colorante	Coad-sorbente	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
AT-L	-	14.07 ± 0.17	0.560 ± 0.001	63.9 ± 0.6	5.04 ± 0.11
	CDCA	15.42 ± 0.49	0.583 ± 0.008	64.1 ± 0.8	5.76 ± 0.34

Tabla A.21: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **AT-L**. Celdas en CH_2Cl_2 , 24 h de inmersión. Fotoánodo de 13 μm .

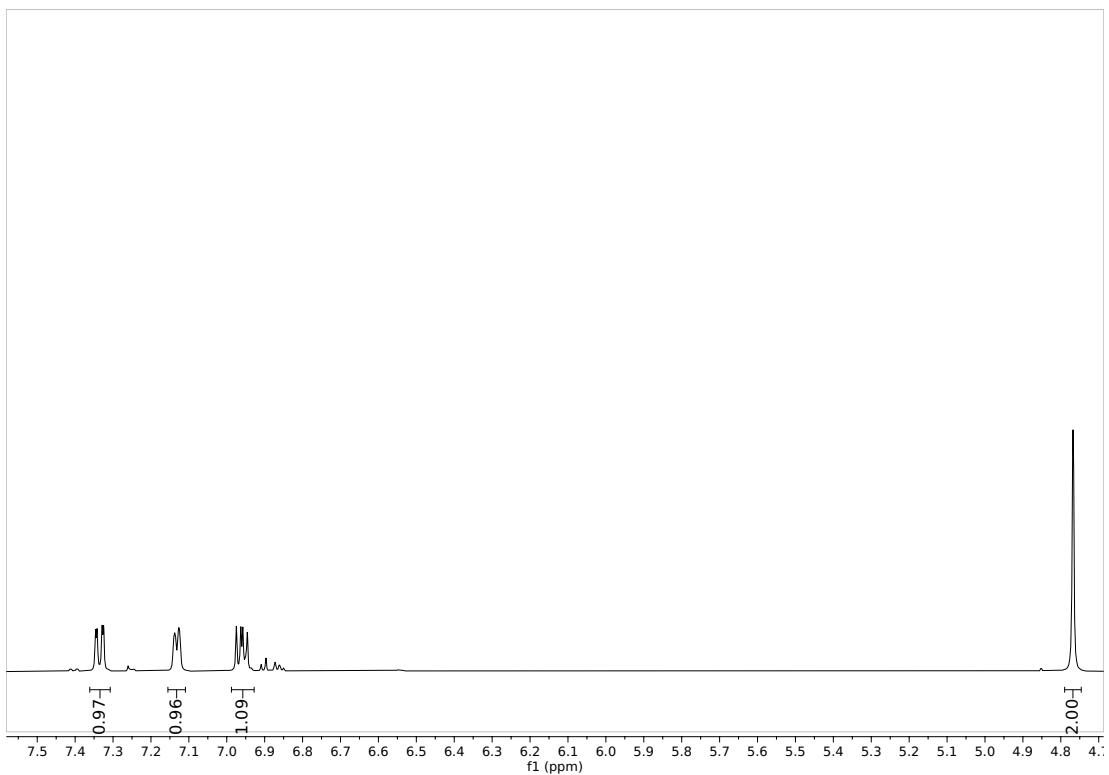
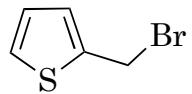


Figura A.149: Espectro ^1H -NMR del compuesto **28** en CDCl_3 .

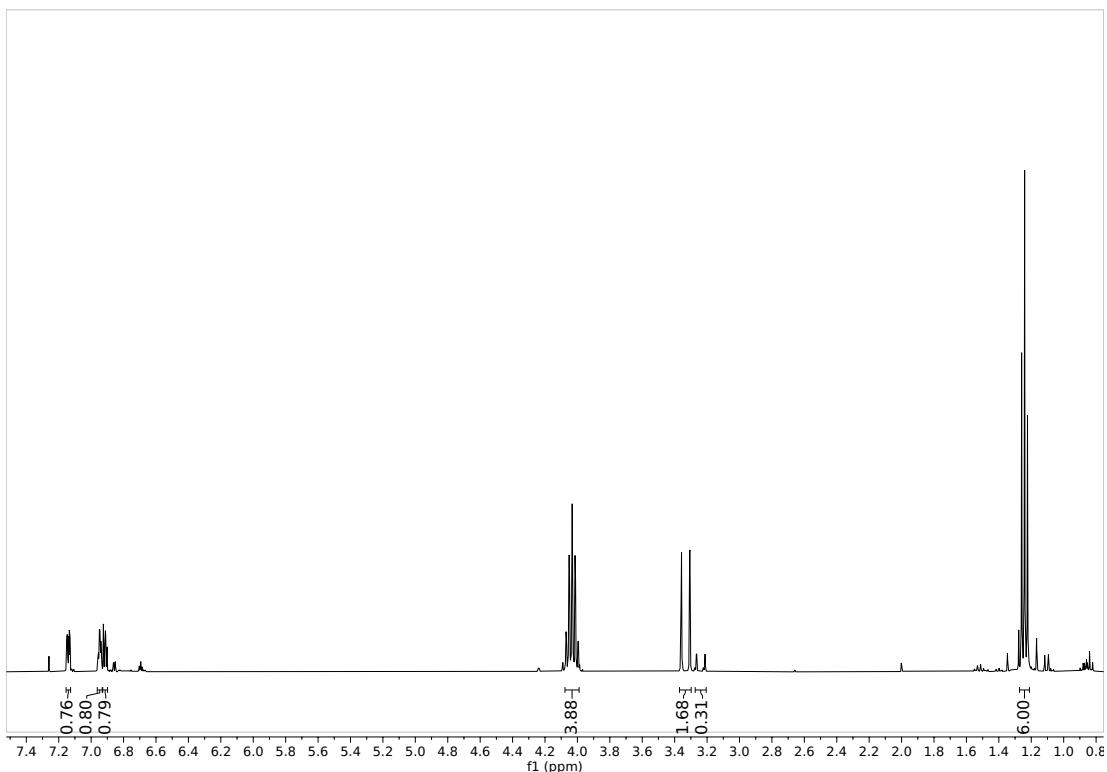
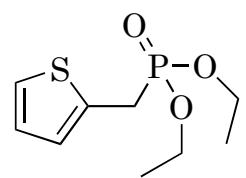


Figura A.150: Espectro ^1H -NMR del compuesto **29** en CDCl_3 .

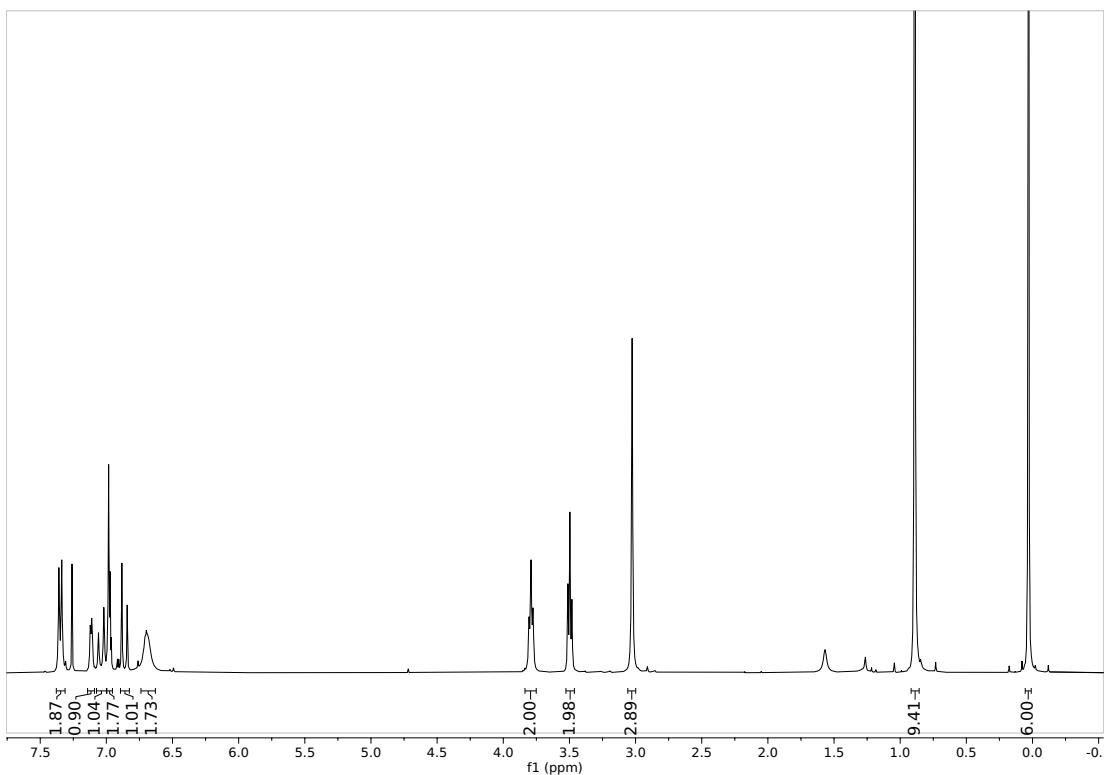
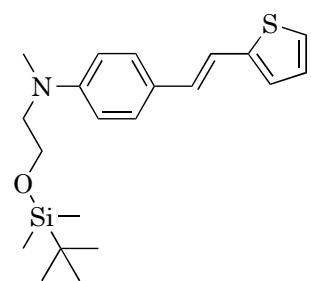
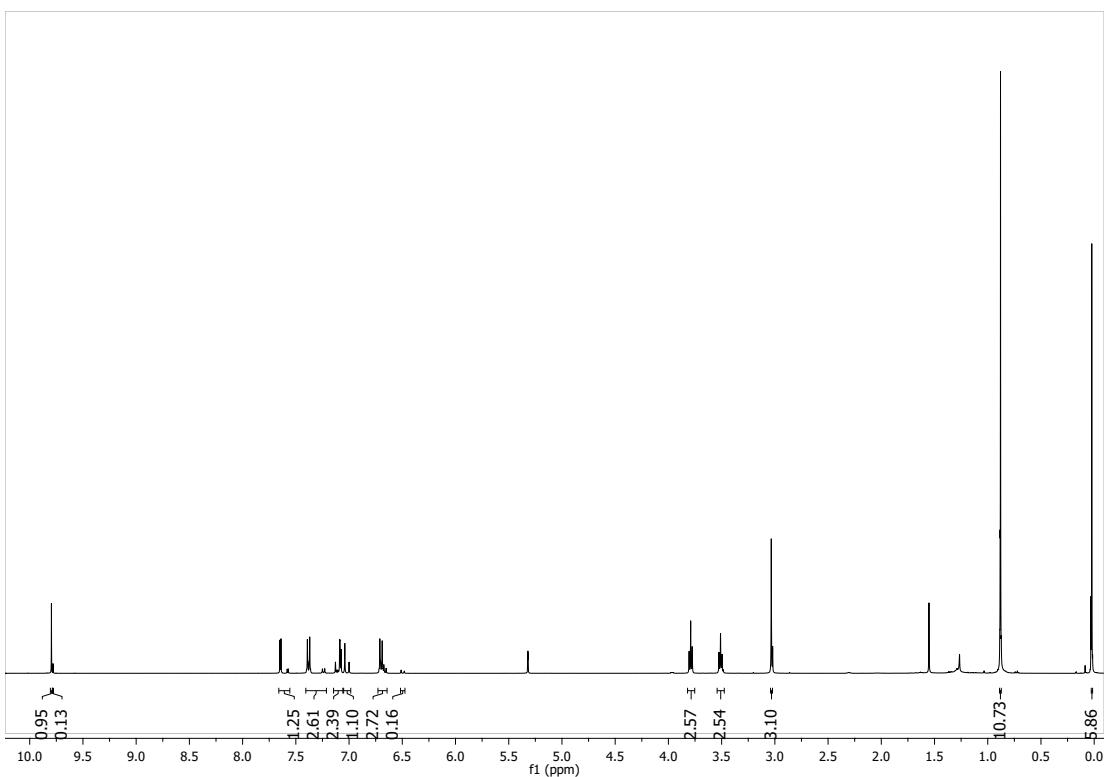
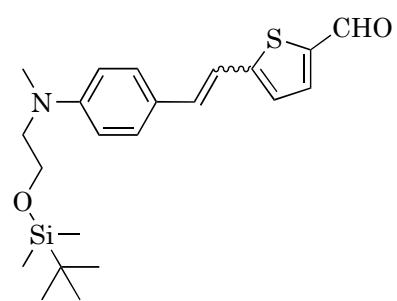


Figura A.151: Espectro ¹H-NMR del compuesto 30 en *CDCl*₃.



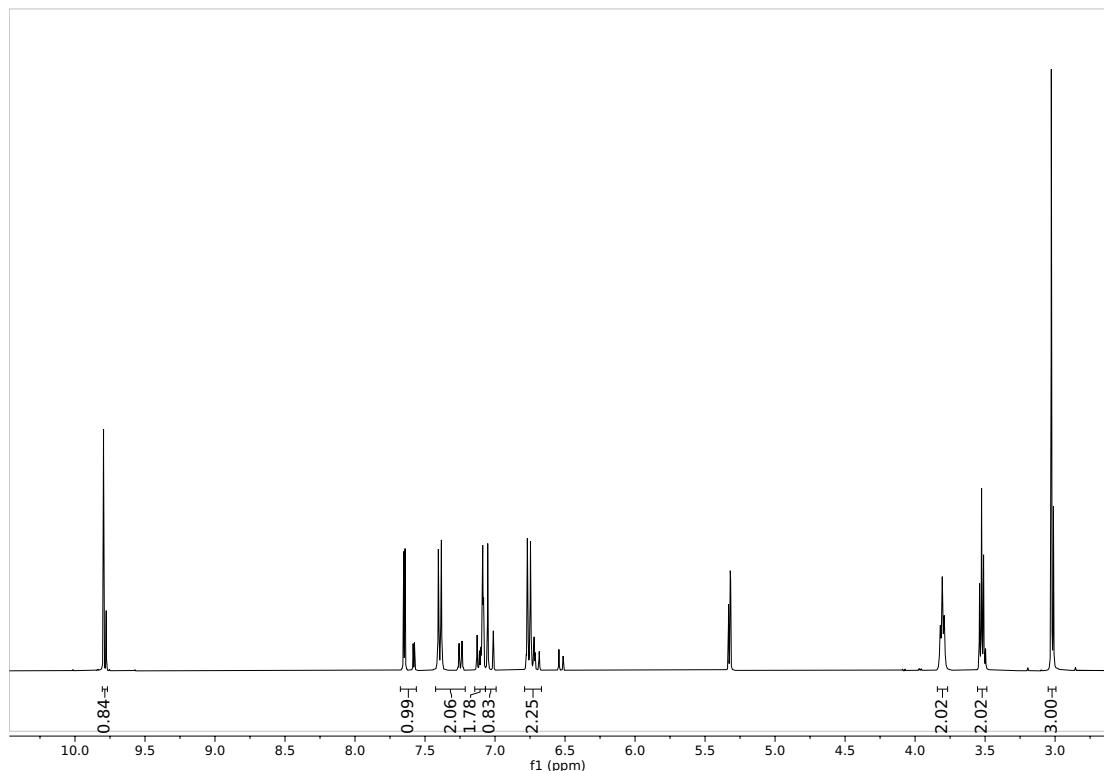
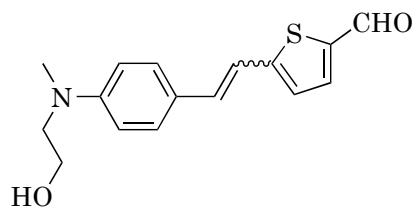


Figura A.153: Espectro ¹H-NMR del compuesto 32 en *CD*₂*Cl*₂.

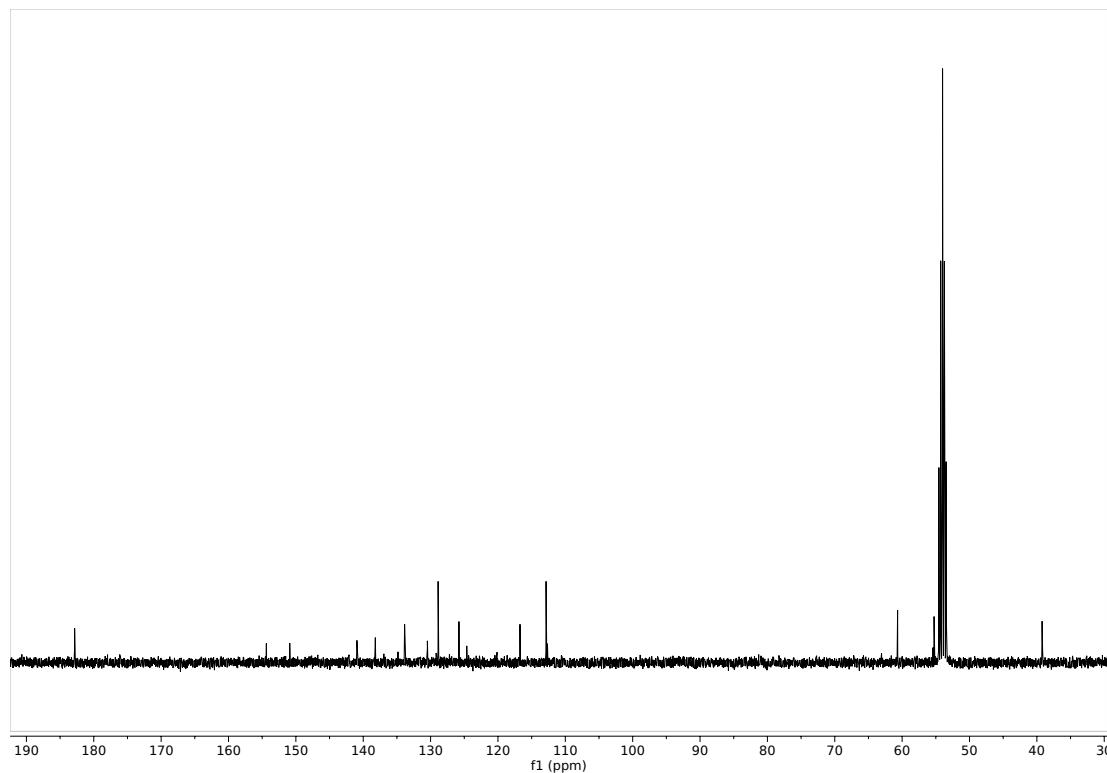


Figura A.154: Espectro ^{13}C -NMR del compuesto 32 en CD_2Cl_2 .

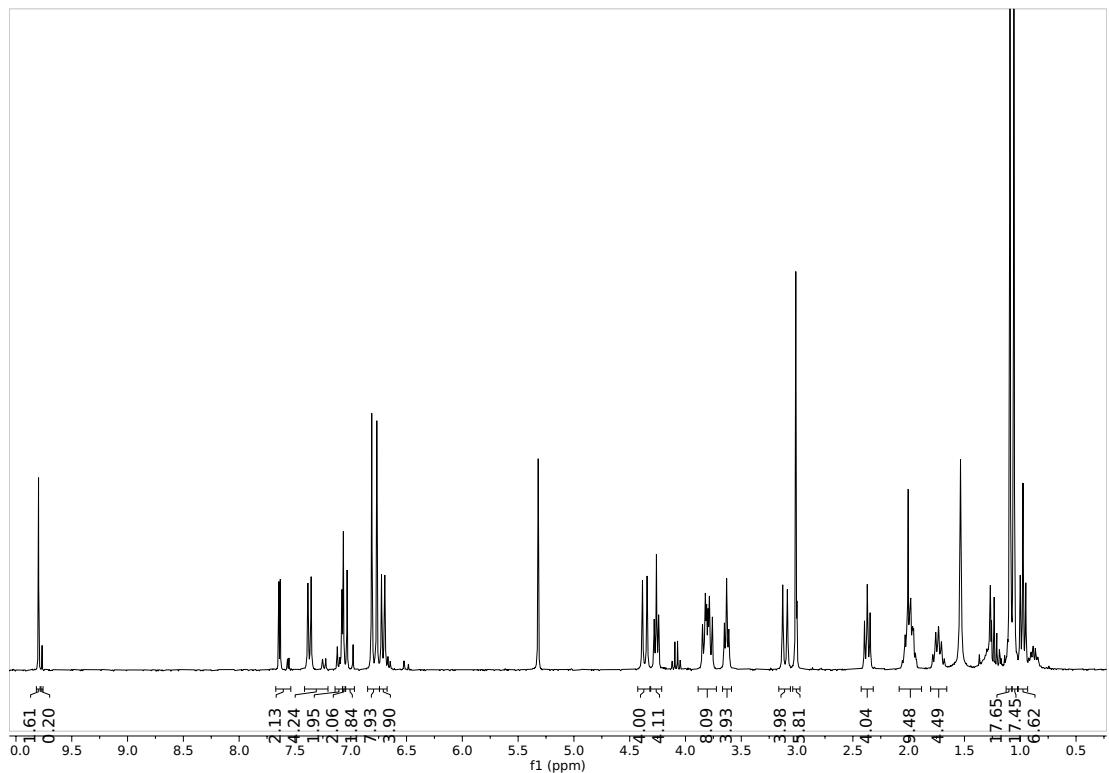
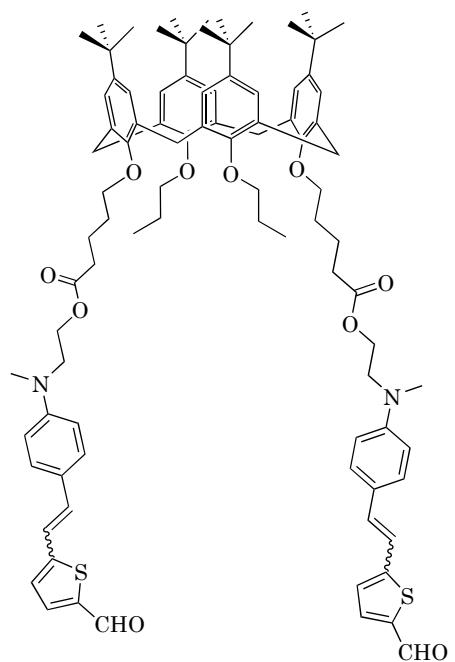


Figura A.155: Espectro $^1\text{H-NMR}$ del compuesto 33 en CD_2Cl_2 .

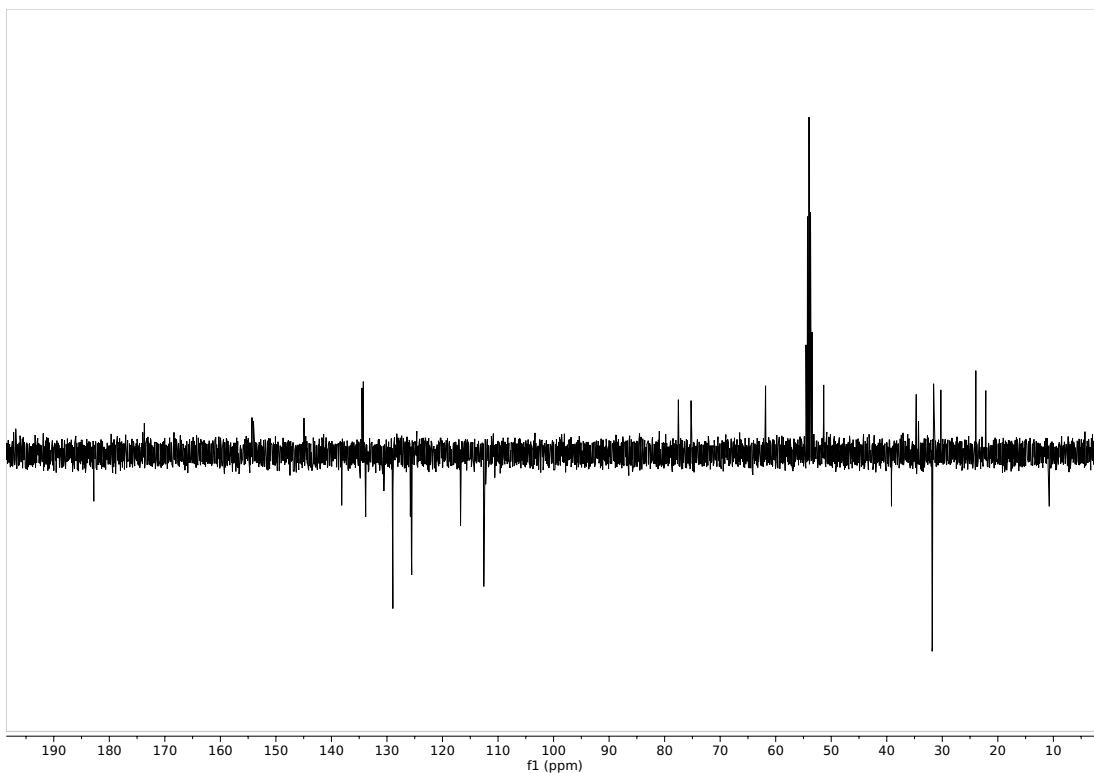


Figura A.156: Espectro ^{13}C -NMR del compuesto 33 en CD_2Cl_2 .

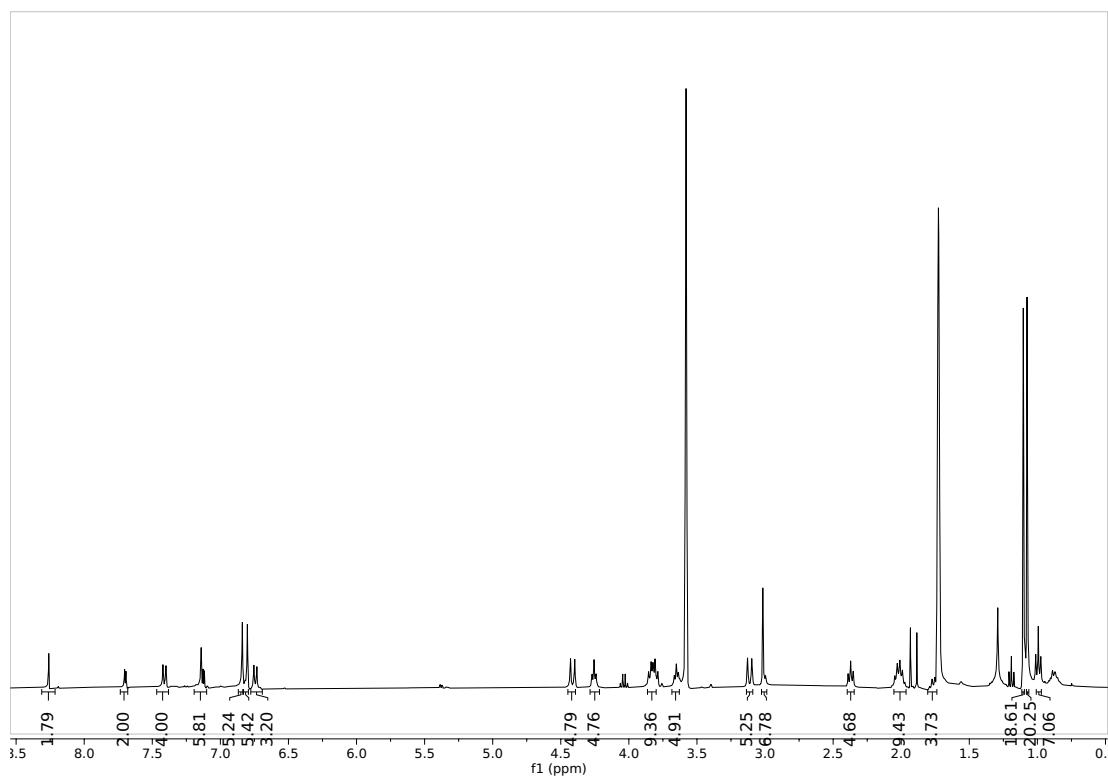
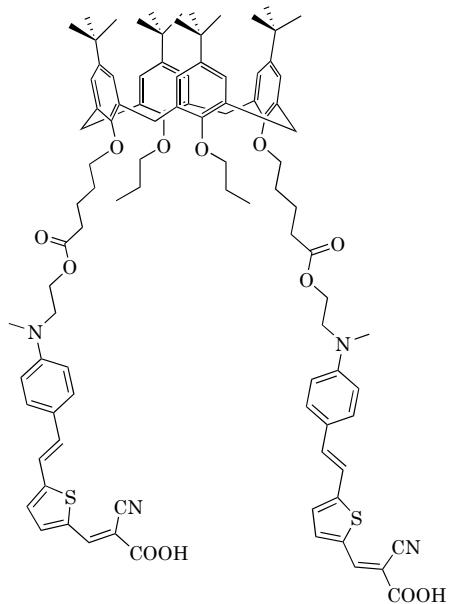


Figura A.157: Espectro 1H -NMR del compuesto **Cx-2-AT-L** en THF- d_8 .

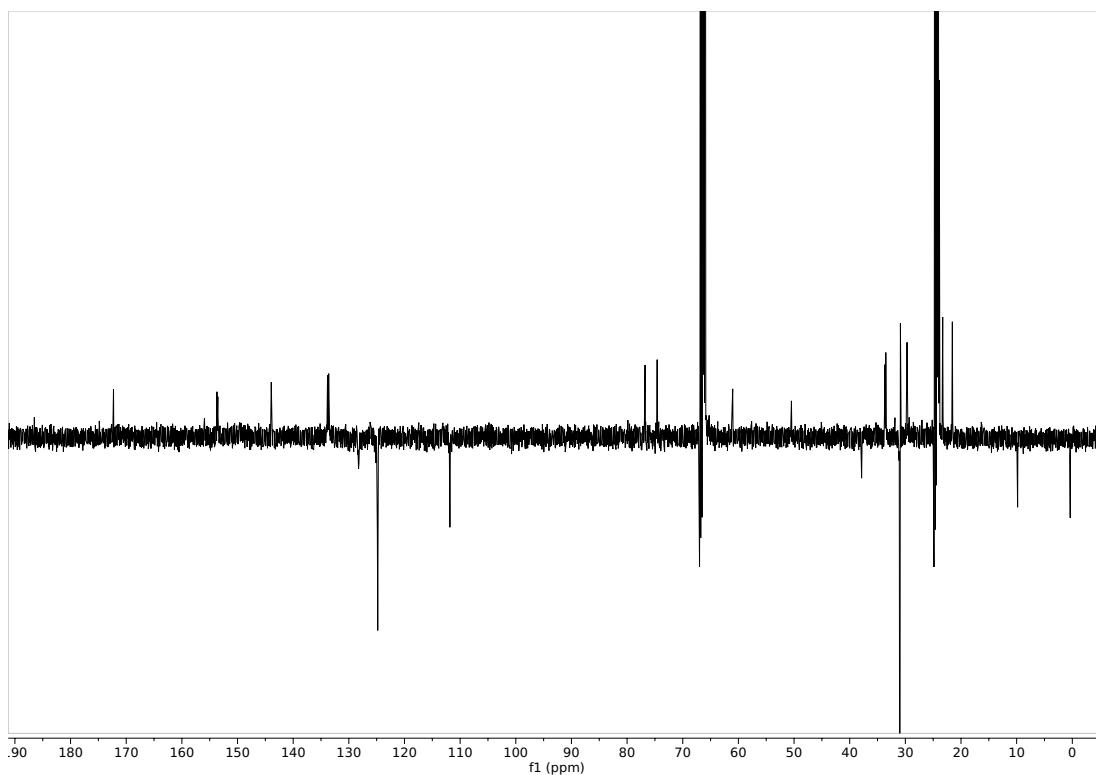


Figura A.158: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **Cx-2-AT-L** en $\text{THF}-d_8$.

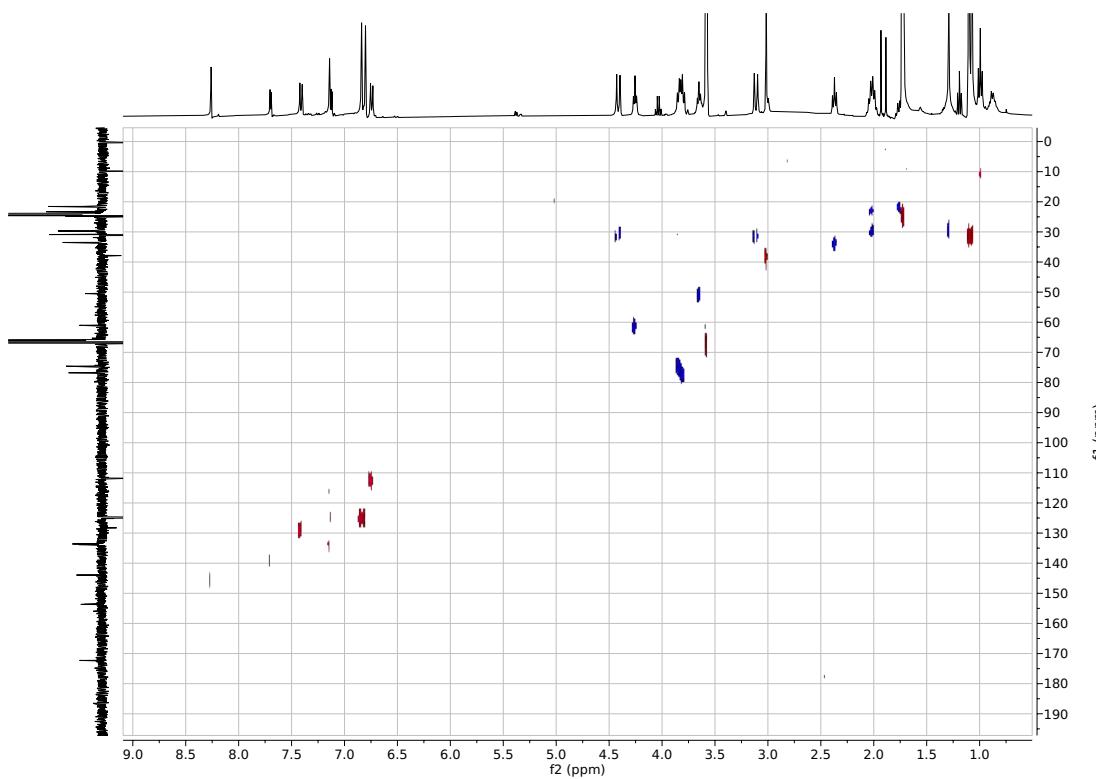


Figura A.159: Espectro ^1H - ^{13}C -HSQC del compuesto **Cx-2-AT-L** en $\text{THF}-d_8$.

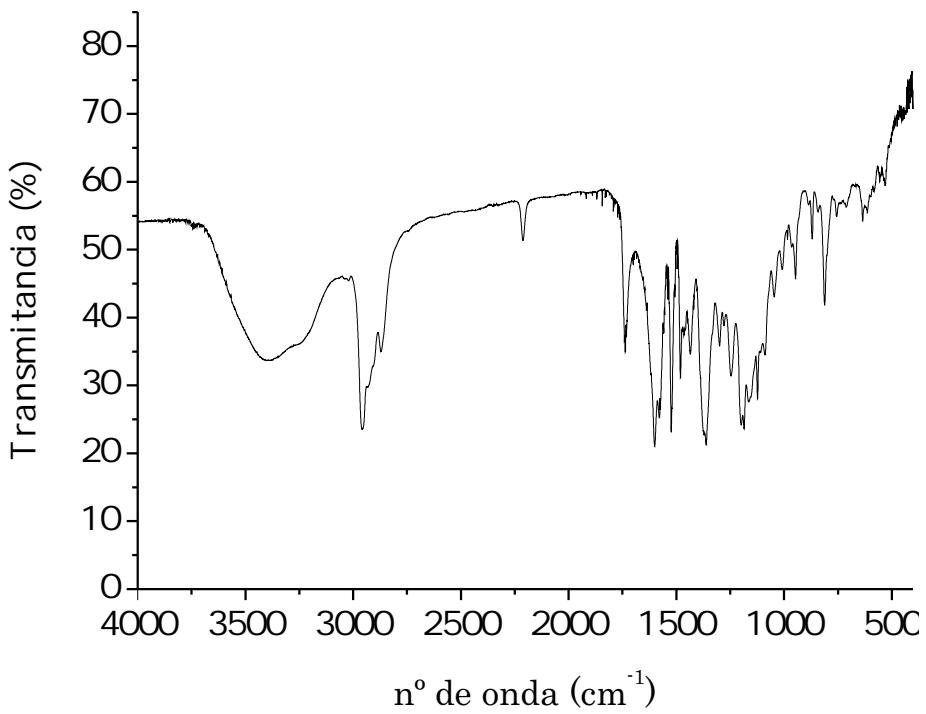


Figura A.160: Espectro IR del compuesto **Cx-2-AT-L**.

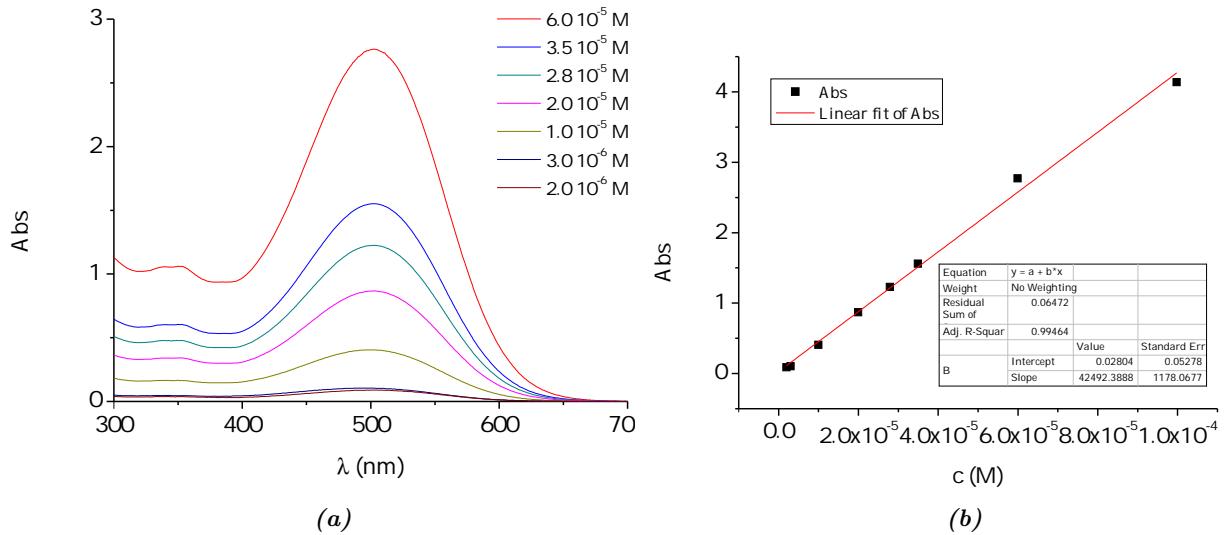


Figura A.161: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto **Cx-2-AT-L** en CH_2Cl_2 .

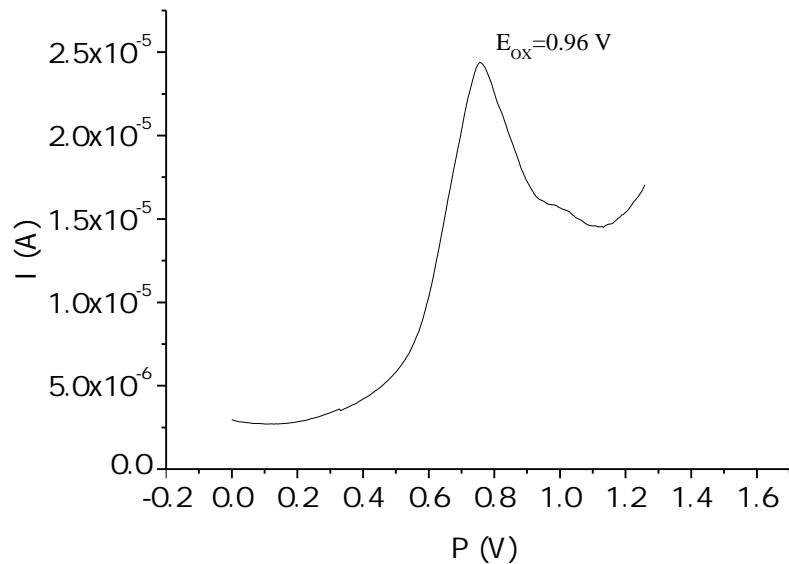


Figura A.162: Voltametría de pulso diferencial del compuesto **Cx-2-AT-L** en CH_2Cl_2 .

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
Cx-2-AT-L	13.39 ± 0.27	0.645 ± 0.005	60.3 ± 1.0	5.20 ± 0.23

Tabla A.22: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **Cx-2-AT-L**. Celdas en CH_2Cl_2 , 24 h de inmersión. Fotoánodo de 7 μm .

Colorante	Coad-sorbente	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
Cx-2-AT-L	-	15.79 ± 0.03	0.616 ± 0.001	55.4 ± 0.1	5.39 ± 0.03
	CDCA	17.07 ± 0.00	0.642 ± 0.001	58.0 ± 0.1	6.35 ± 0.02

Tabla A.23: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **Cx-2-AT-L**. Celdas en CH_2Cl_2 , 24 h de inmersión. Fotoánodo de 13 μm .

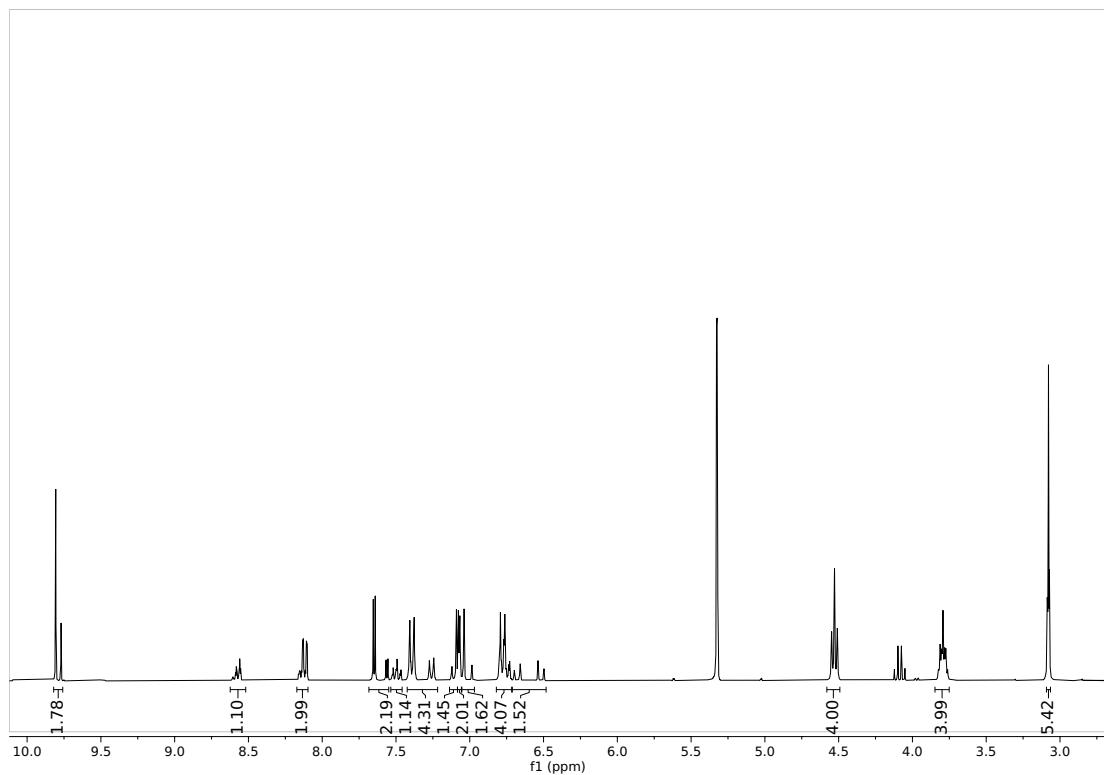
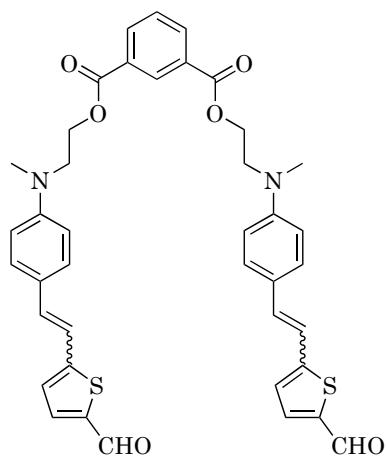


Figura A.163: Espectro $^1\text{H-NMR}$ del compuesto 35 en CD_2Cl_2 .

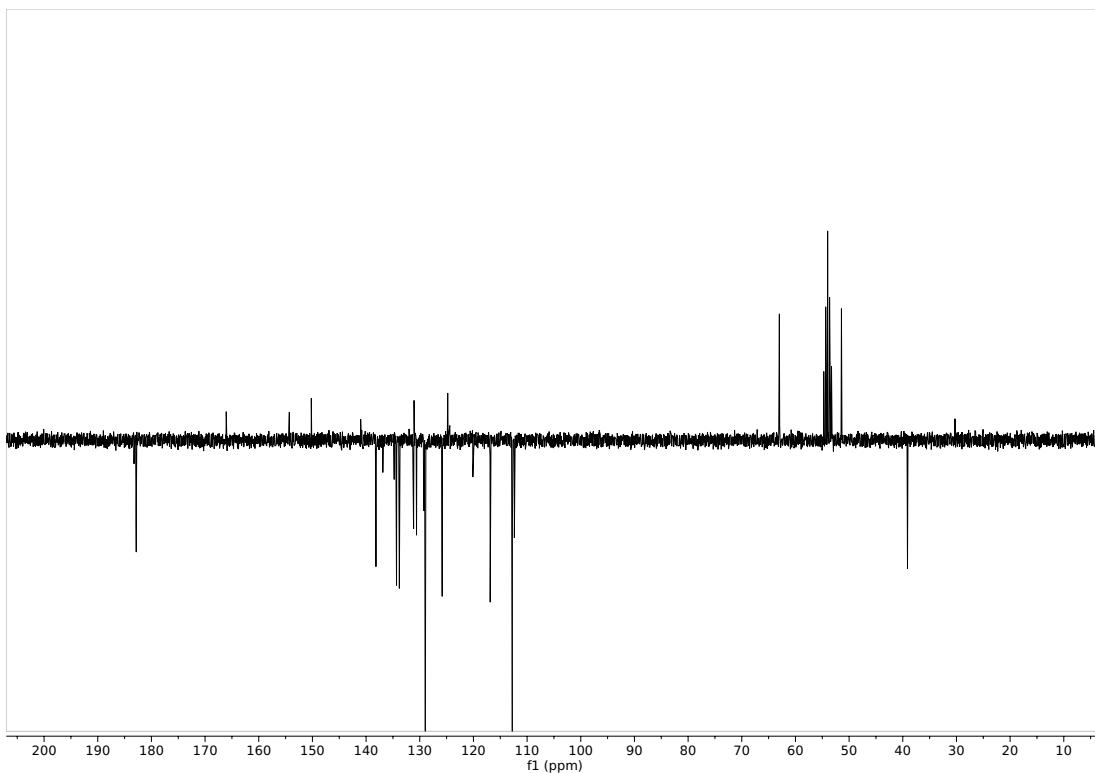


Figura A.164: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **35** en CD_2Cl_2 .

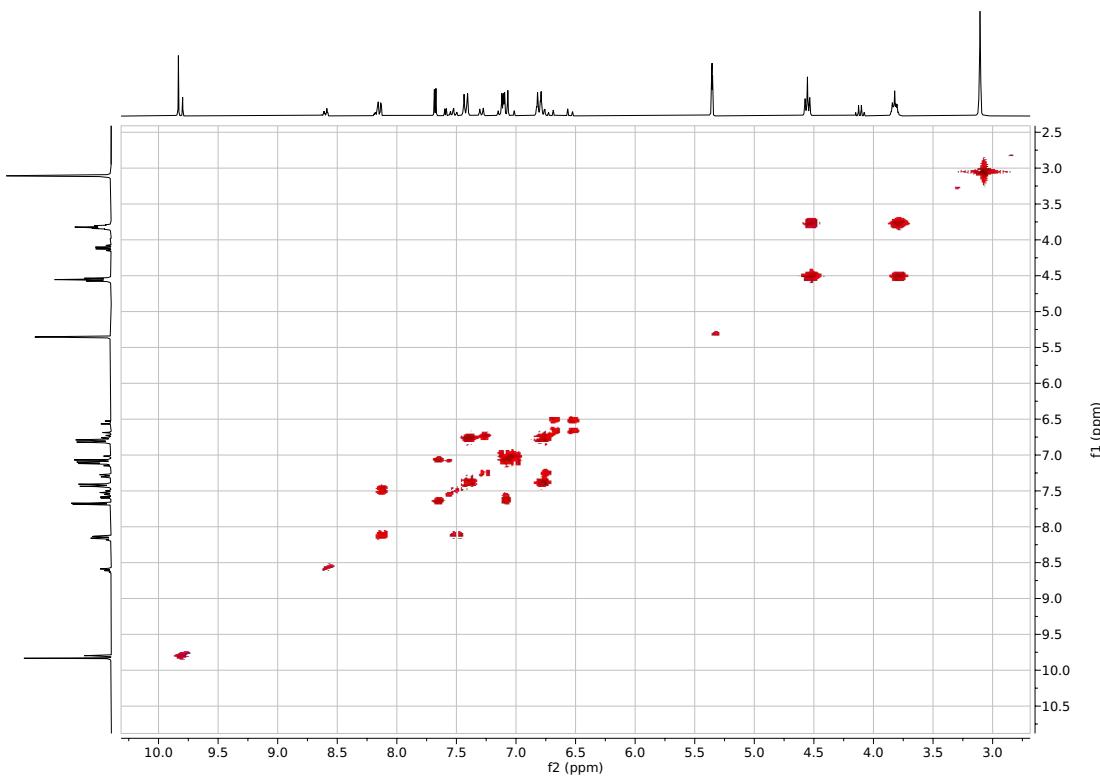


Figura A.165: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **35** en CD_2Cl_2 .

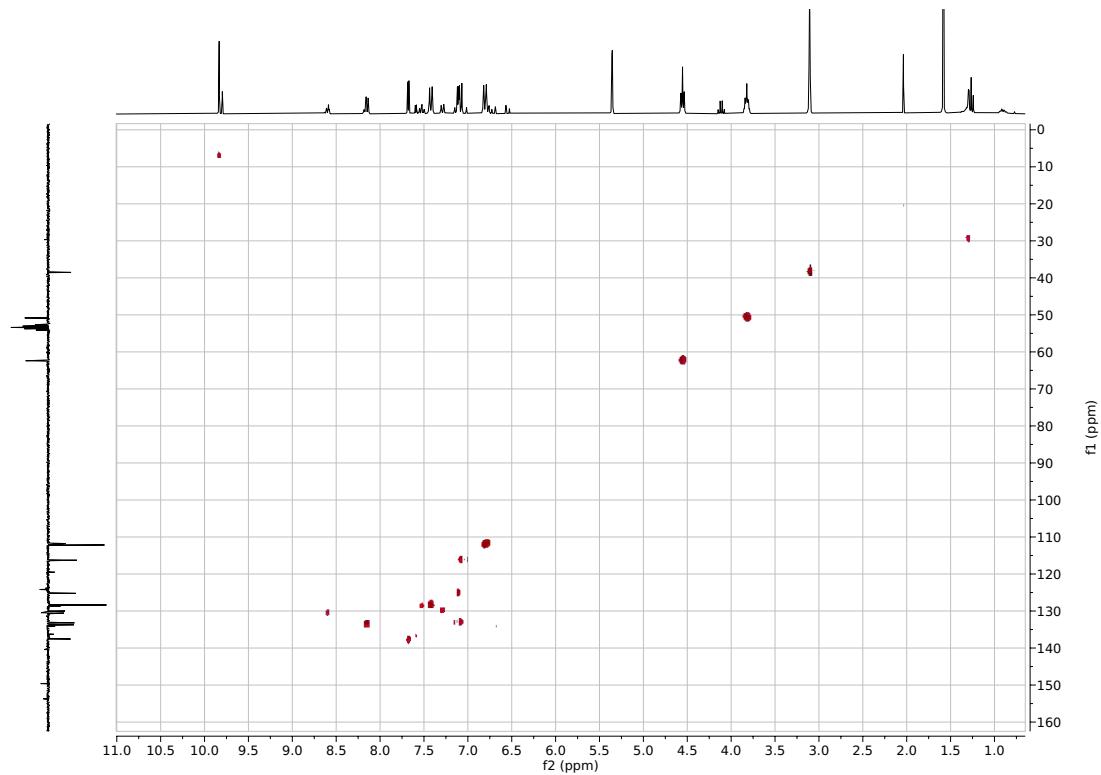
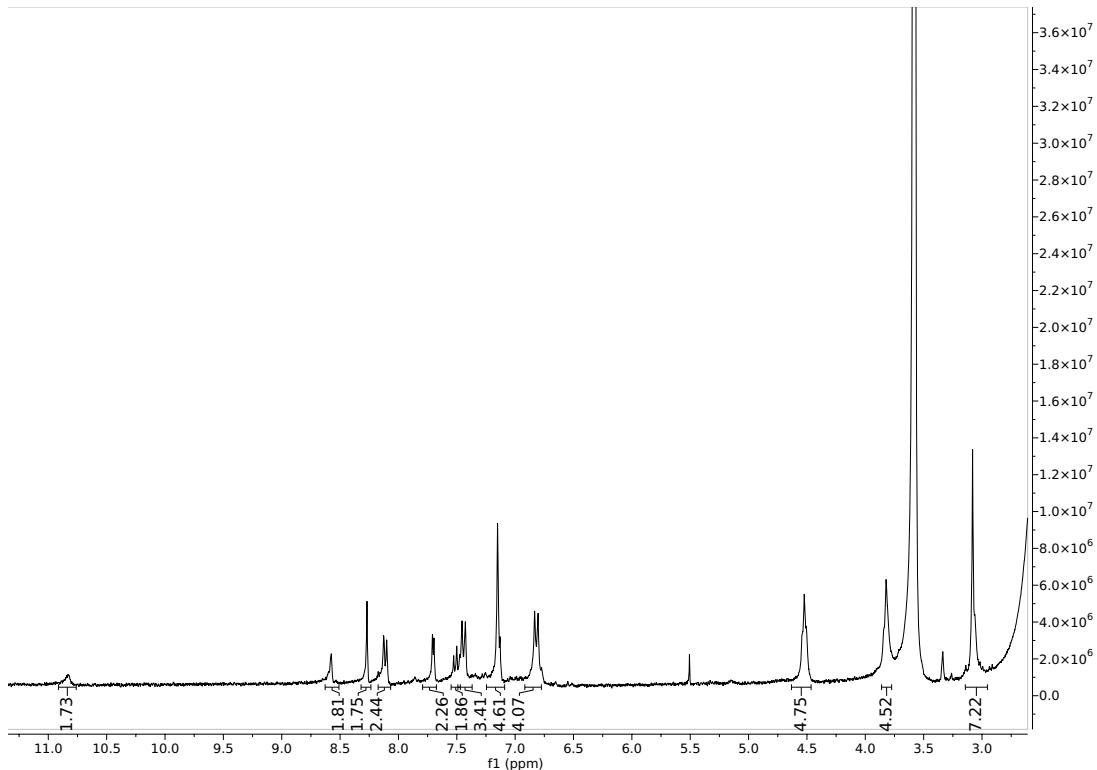
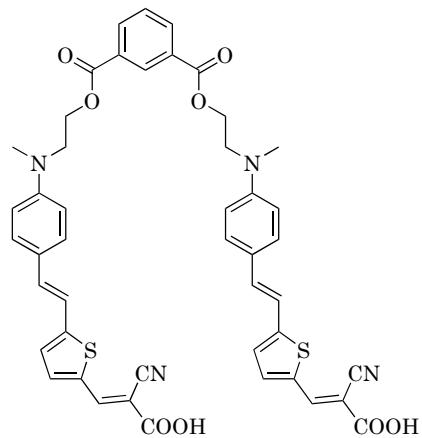


Figura A.166: Espectro ^1H - ^{13}C -HSQC del compuesto 35 en CD_2Cl_2 .



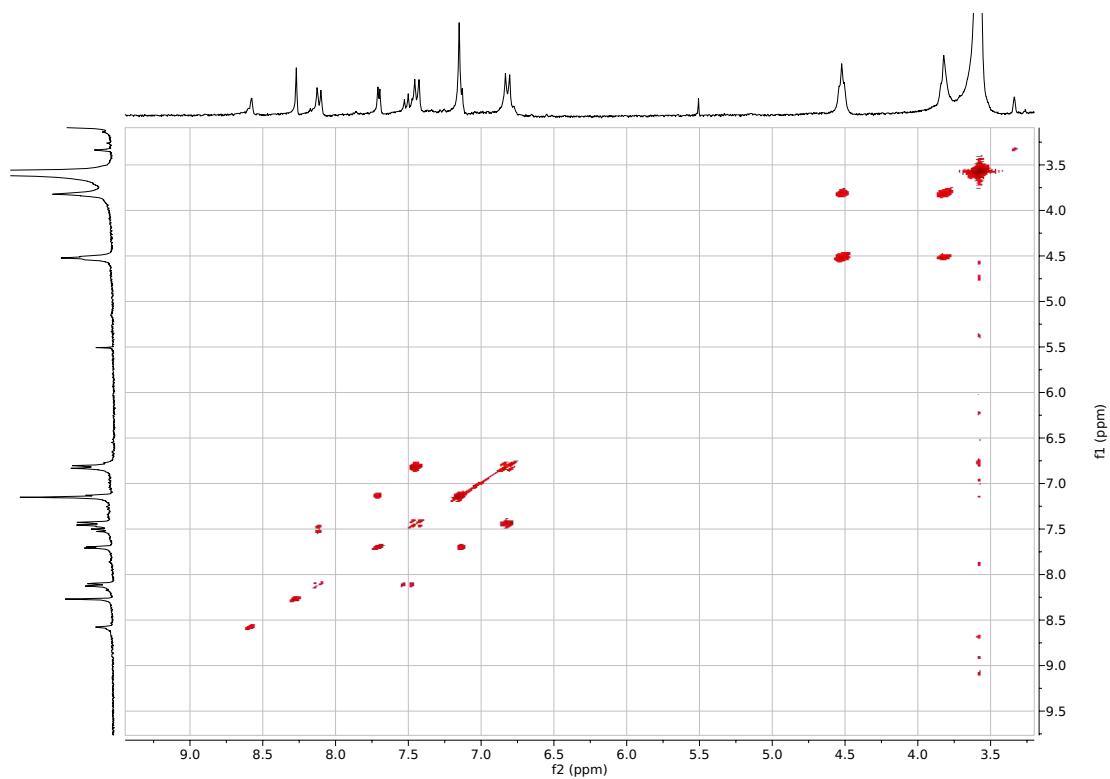


Figura A.168: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **Ft-2-AT-L** en CD_2Cl_2 .

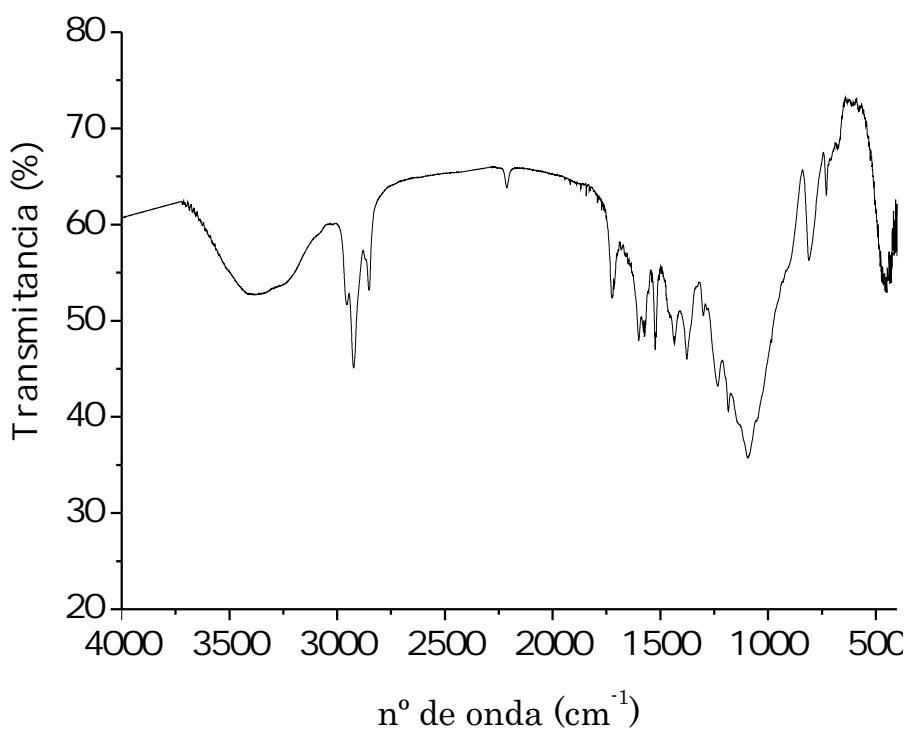


Figura A.169: Espectro IR del compuesto **Ft-2-AT-L**.

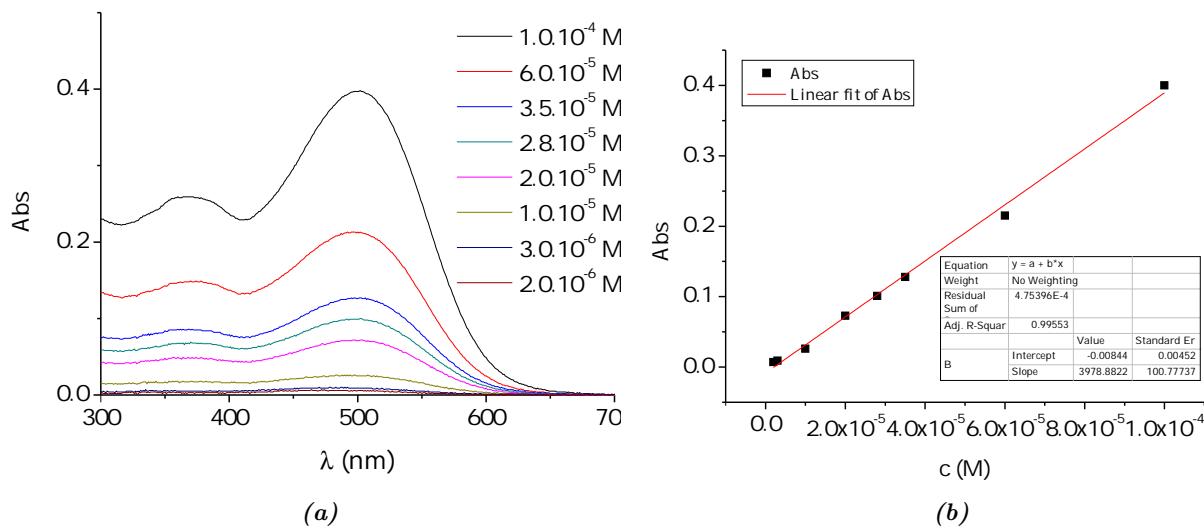


Figura A.170: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto **Ft-2-AT-L** en CH_2Cl_2 .

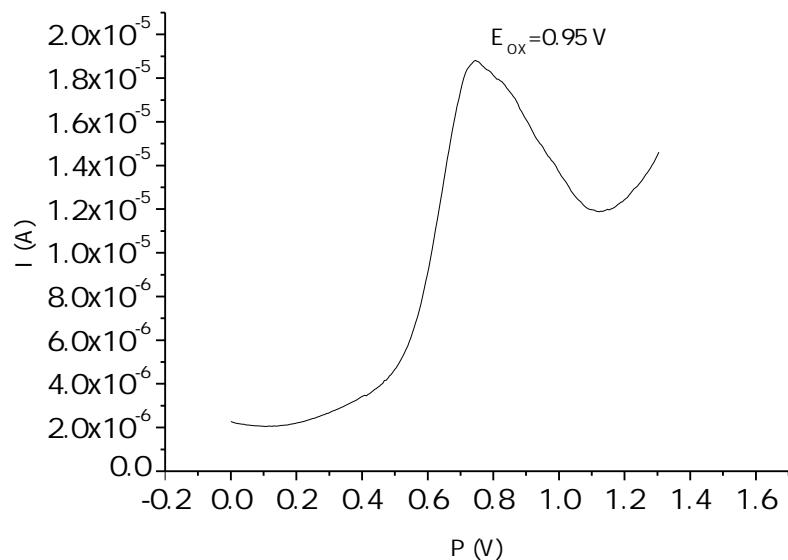


Figura A.171: Voltametría de pulso diferencial del compuesto **Ft-2-AT-L** en CH_2Cl_2 .

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
Ft-2-AT-L	8.69 ± 0.06	0.566 ± 0.003	70.7 ± 0.2	3.50 ± 0.05

Tabla A.24: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **Ft-2-AT-L**. Celdas en CH_2Cl_2 , 24 h de inmersión. Fotoánodo de 7 μm .

Colorante	Coad-sorbente	J_{sc}	V_{oc}	ff	η
		(mA/cm ²)	(V)	(%)	(%)
Ft-2-AT-L	-	12.01±0.24	0.568±0.007	65.8±0.4	4.49±0.17
	CDCA	15.37±0.45	0.606±0.005	63.9±0.7	5.95±0.30

Tabla A.25: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **Ft-2-AT-L**. Celdas en CH_2Cl_2 , 24 h de inmersión. Fotoánodo de 13 μm .

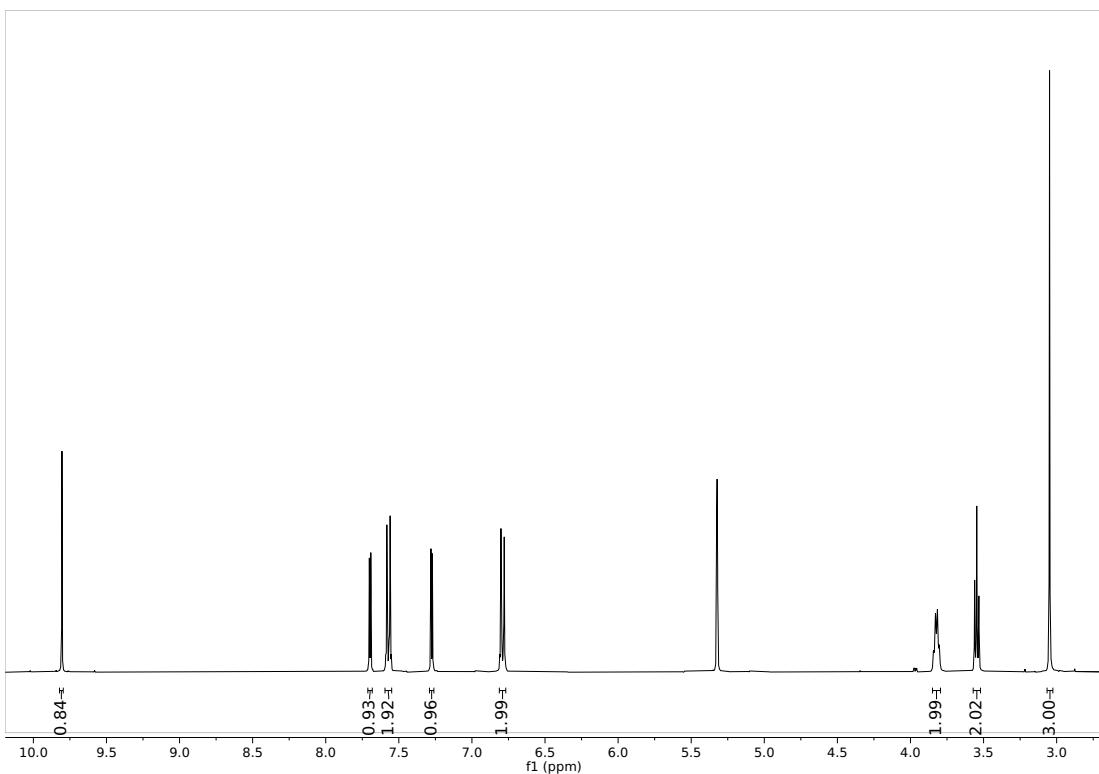
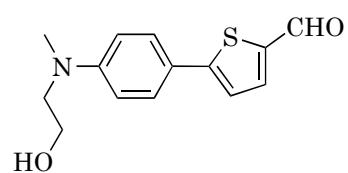


Figura A.172: Espectro ¹H-NMR del compuesto 37 en CD₂Cl₂.

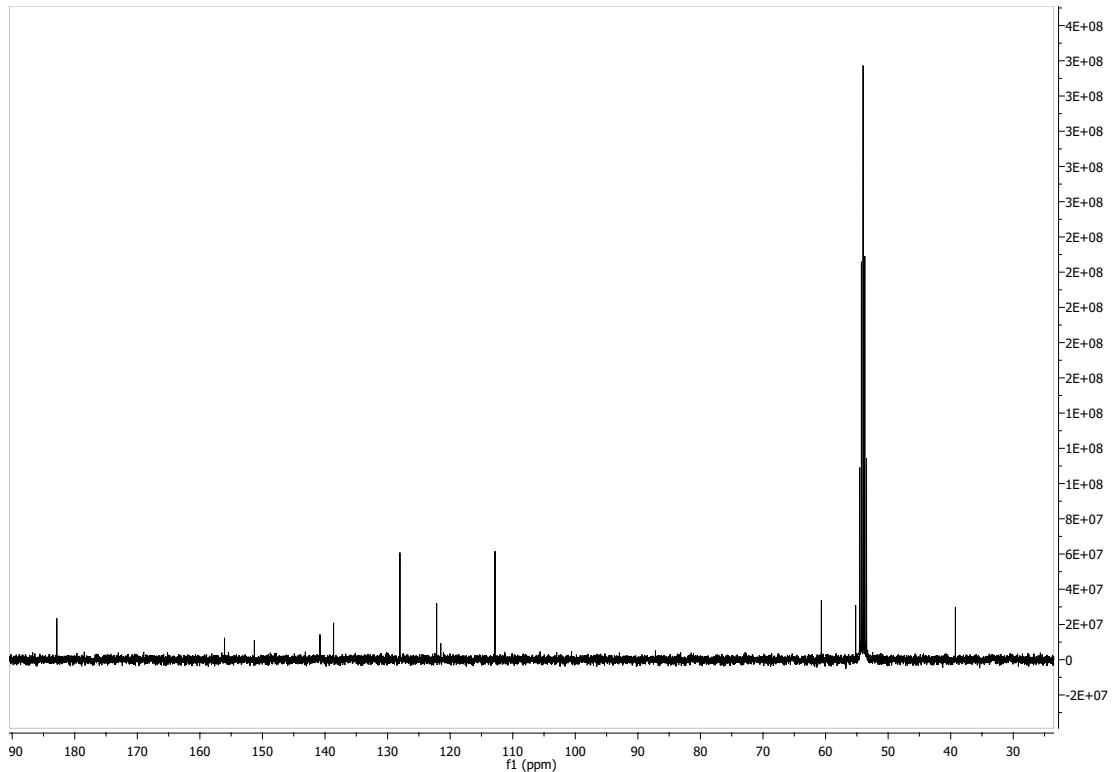


Figura A.173: Espectro ^{13}C -NMR del compuesto 37 en CD_2Cl_2 .

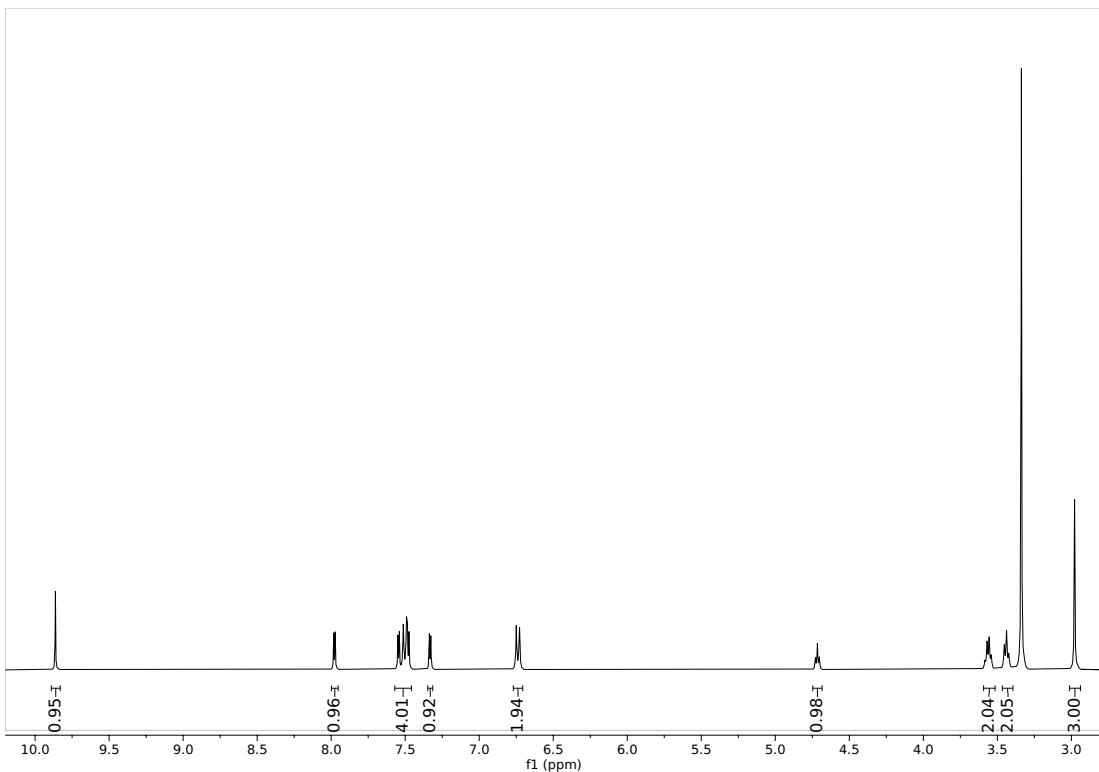
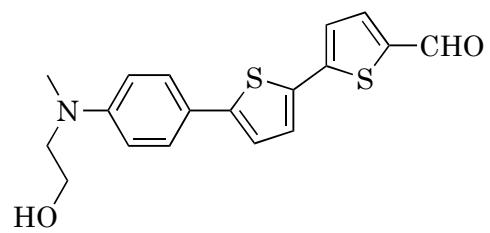


Figura A.174: Espectro ^1H -NMR del compuesto **38** en $\text{DMSO}-d_6$.

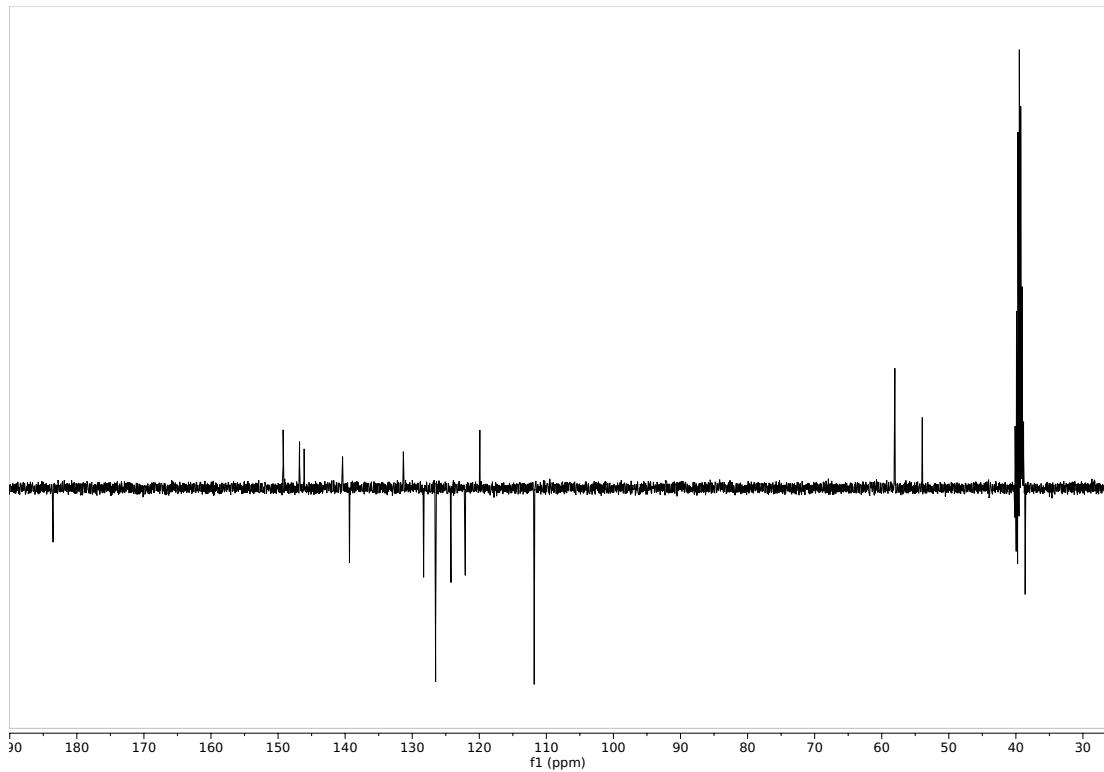


Figura A.175: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **38** en $\text{DMSO}-d_6$.

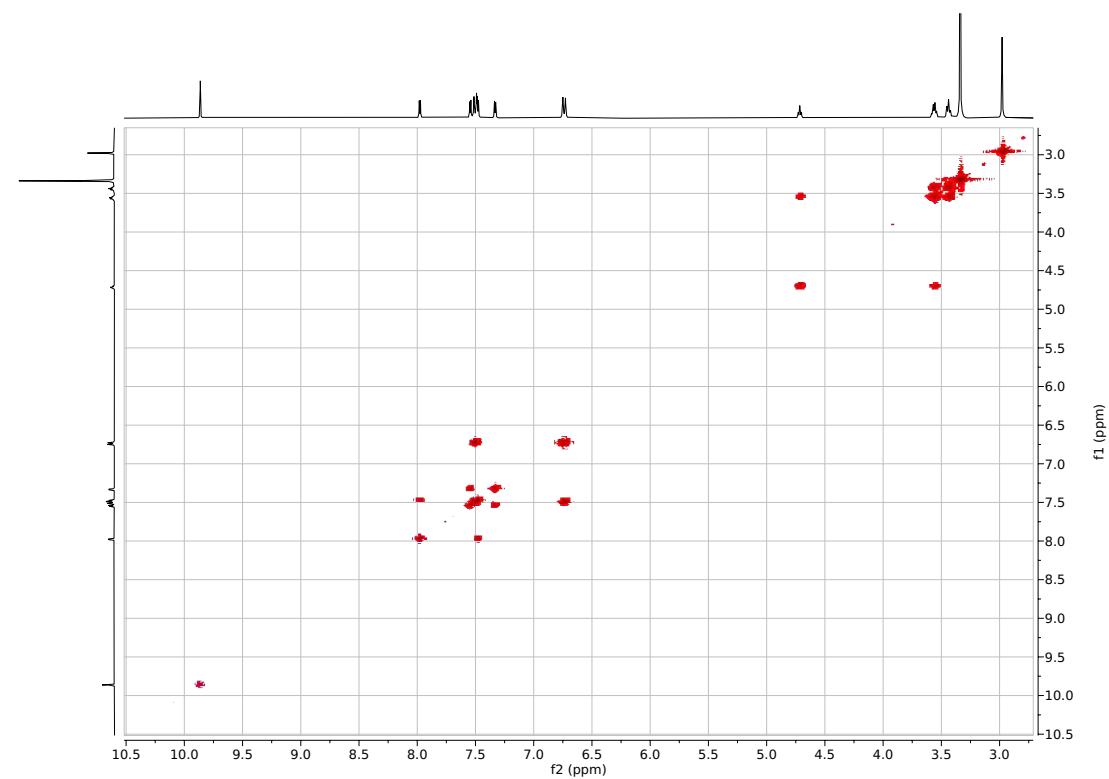


Figura A.176: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **38** en $\text{DMSO}-d_6$.

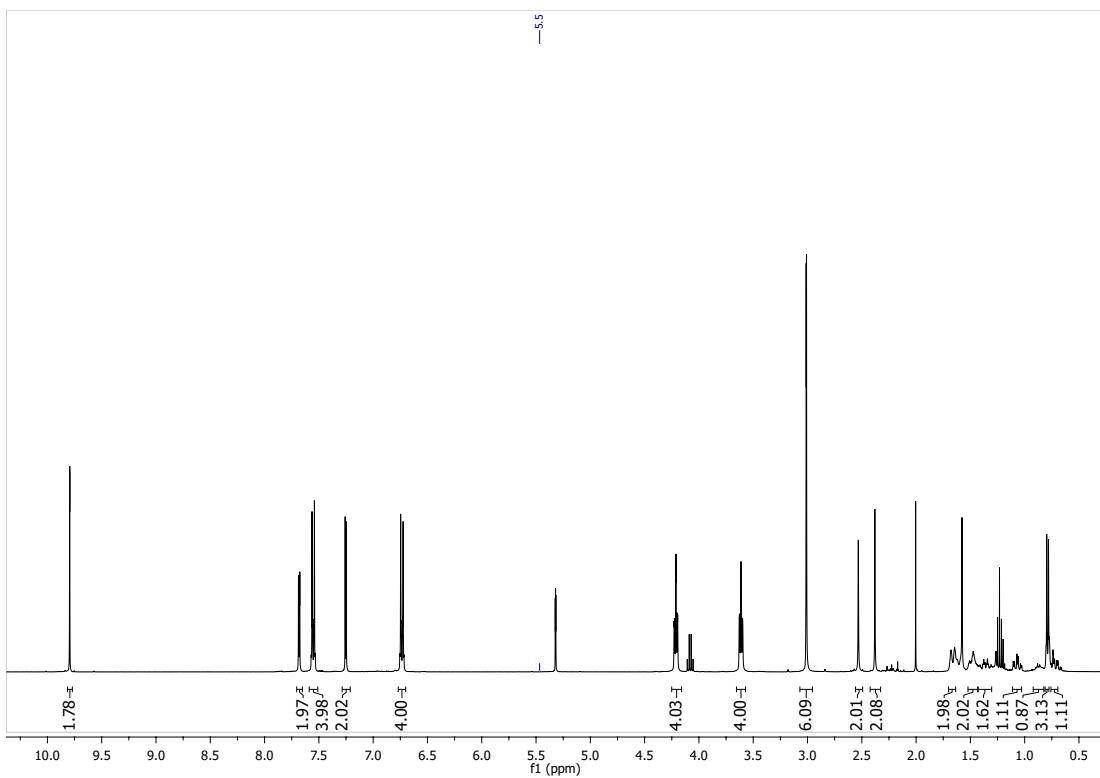
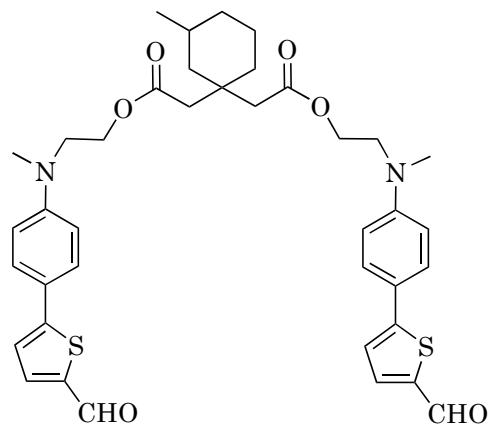


Figura A.177: Espectro ^1H -NMR del compuesto 39 en CD_2Cl_2 .

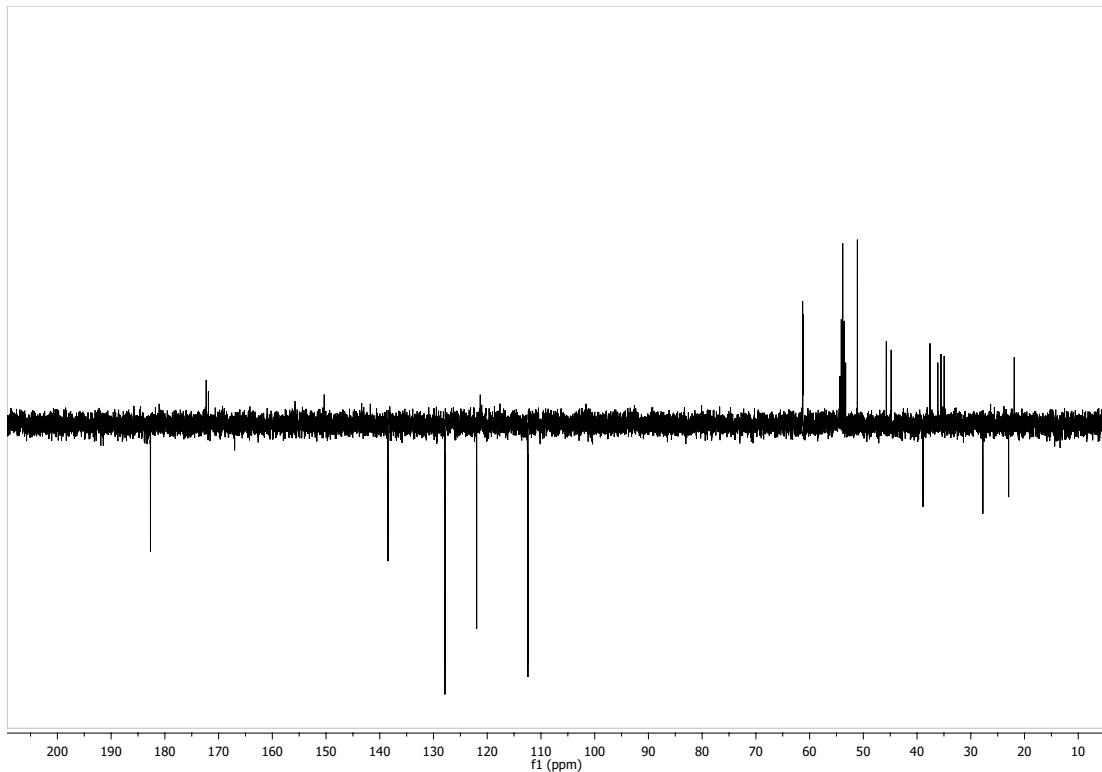


Figura A.178: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **39** en CD_2Cl_2 .

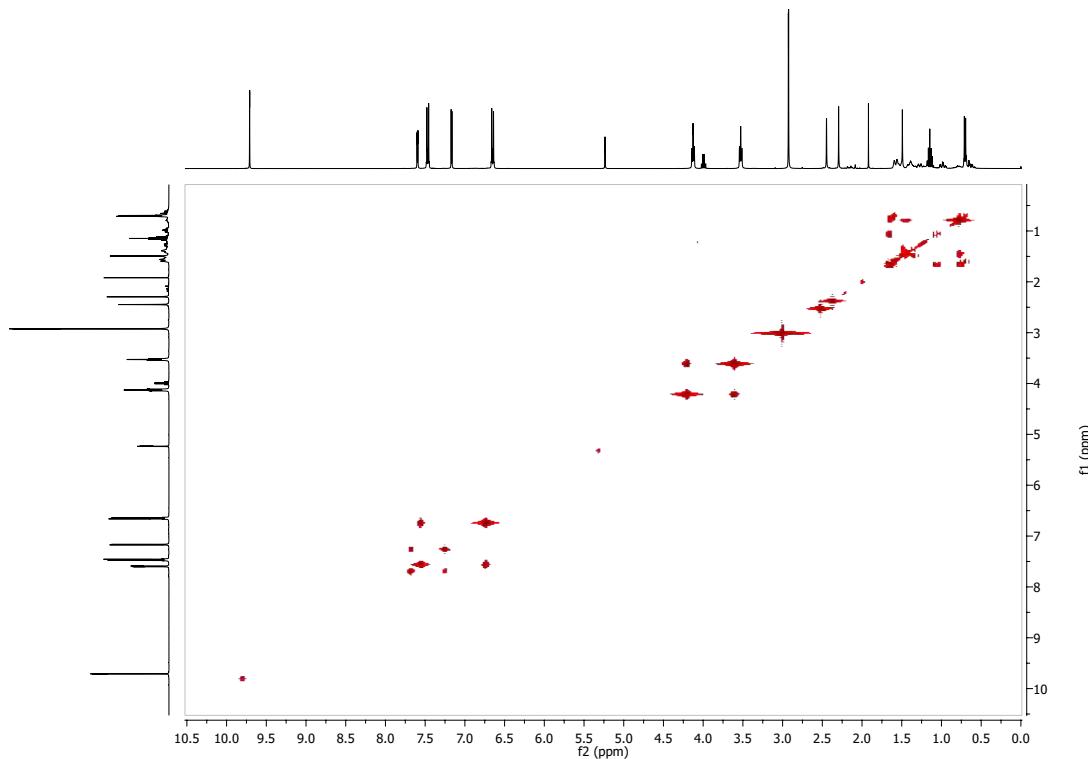


Figura A.179: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **39** en CD_2Cl_2 .

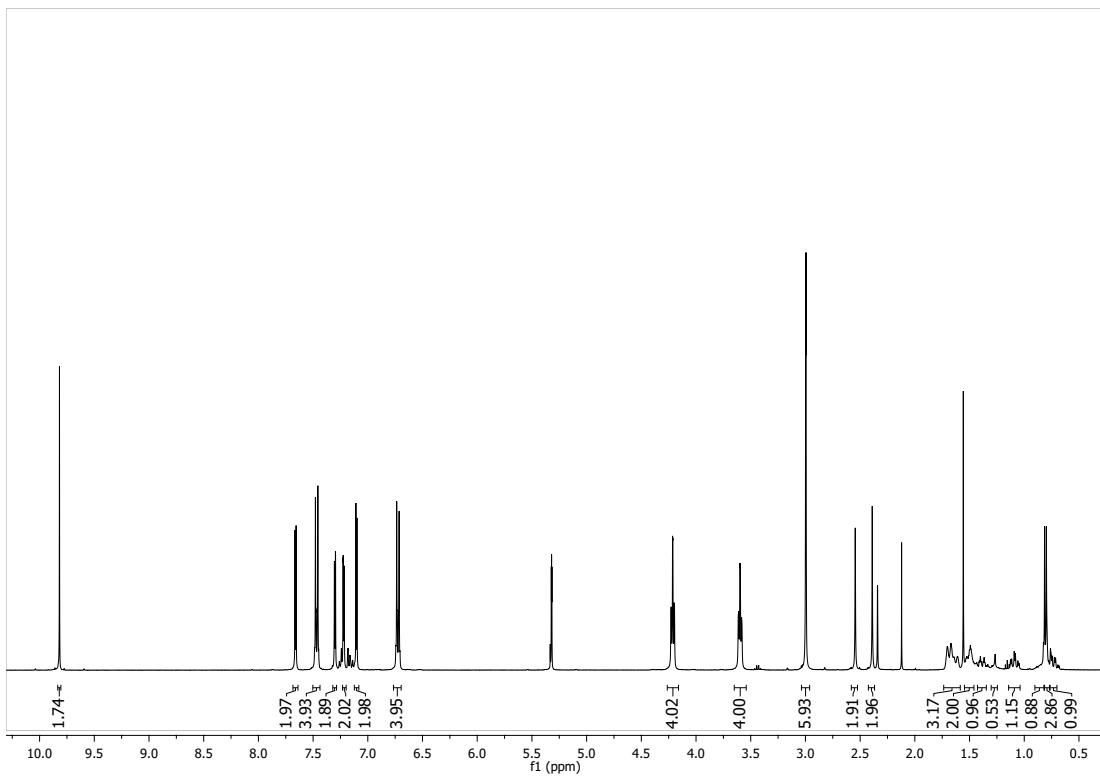
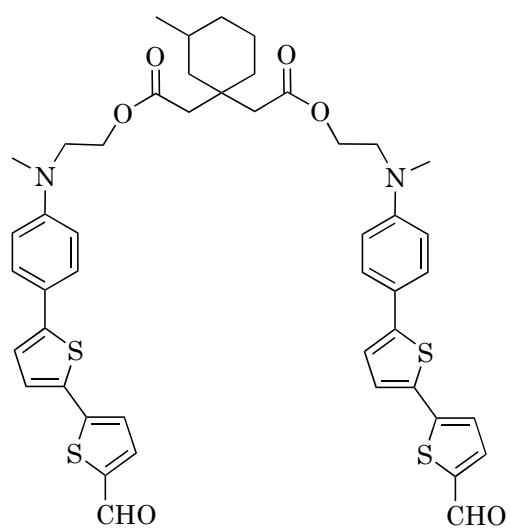


Figura A.180: Espectro ^1H -NMR del compuesto **4O** en CD_2Cl_2 .

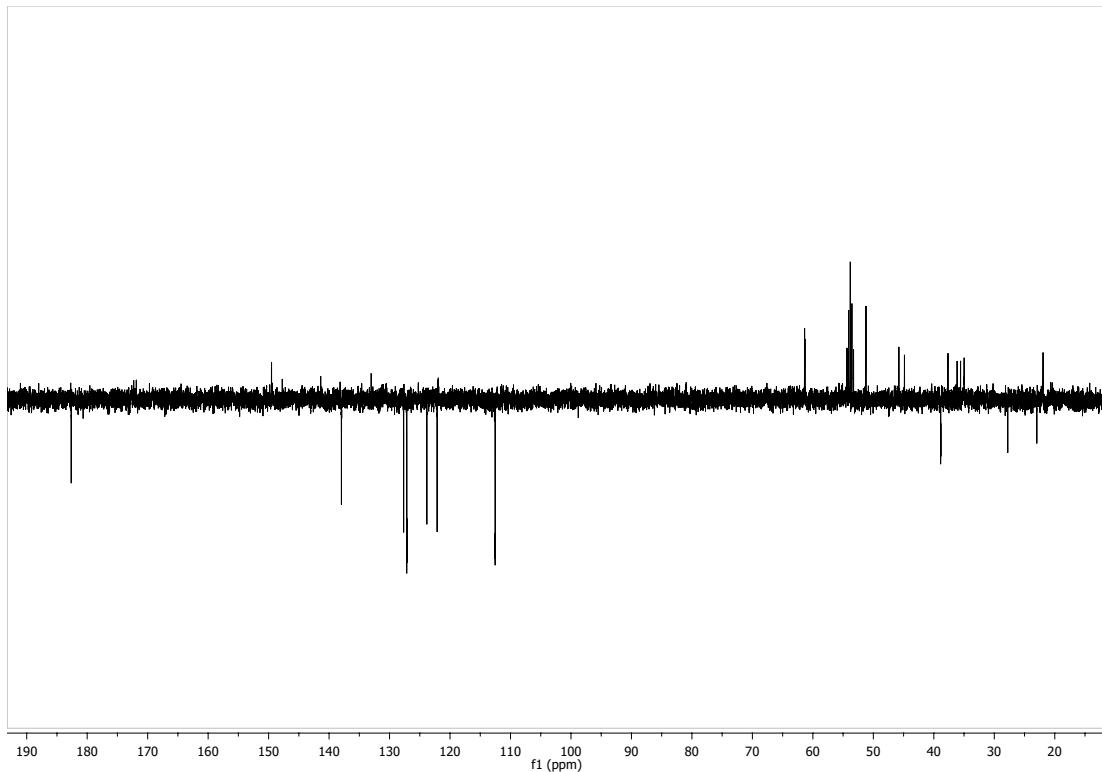


Figura A.181: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **40** en CD_2Cl_2 .

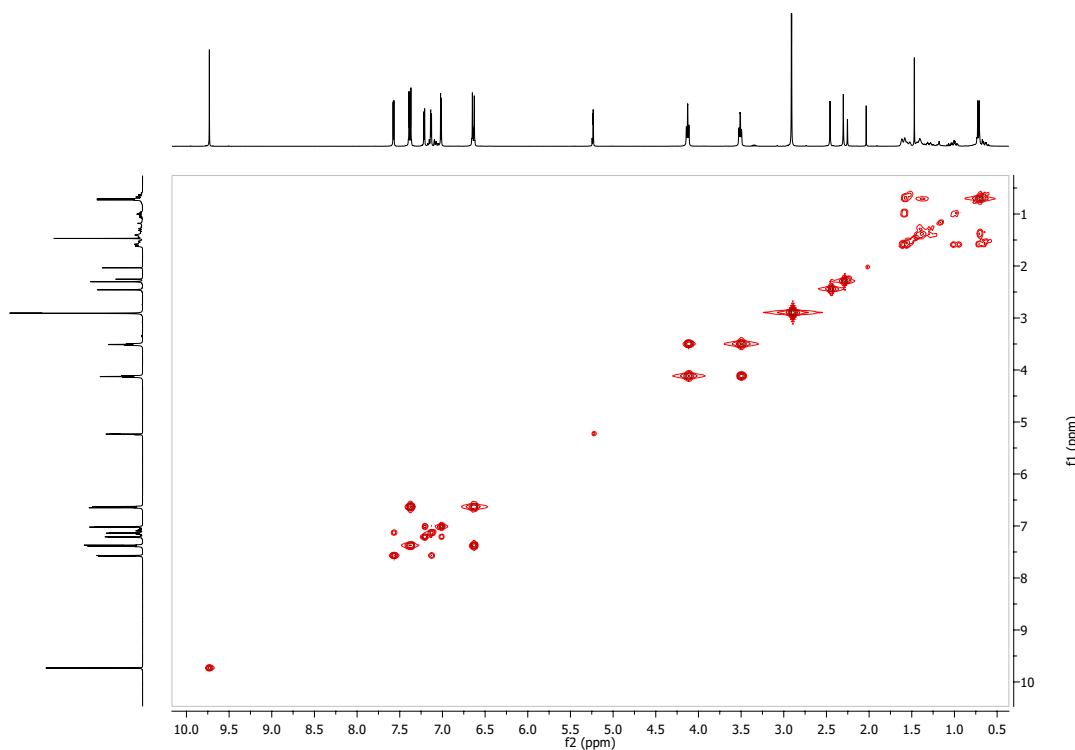


Figura A.182: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **40** en CD_2Cl_2 .

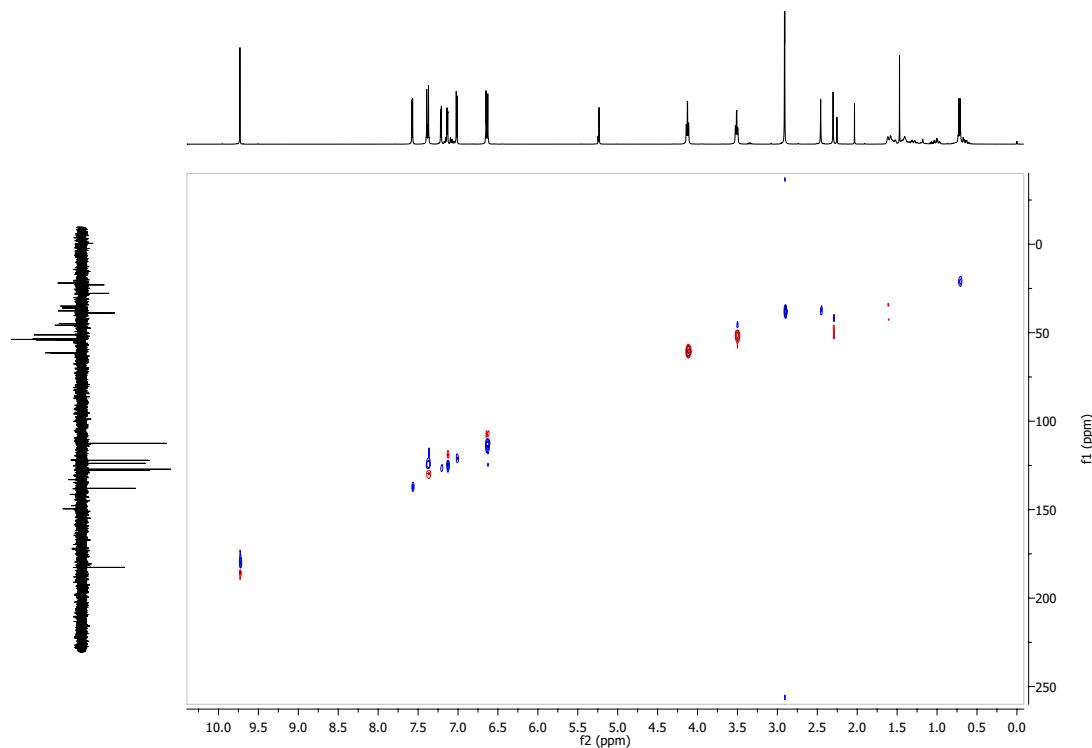


Figura A.183: Espectro 1H - ^{13}C -HSQC del compuesto **40** en CD_2Cl_2 .

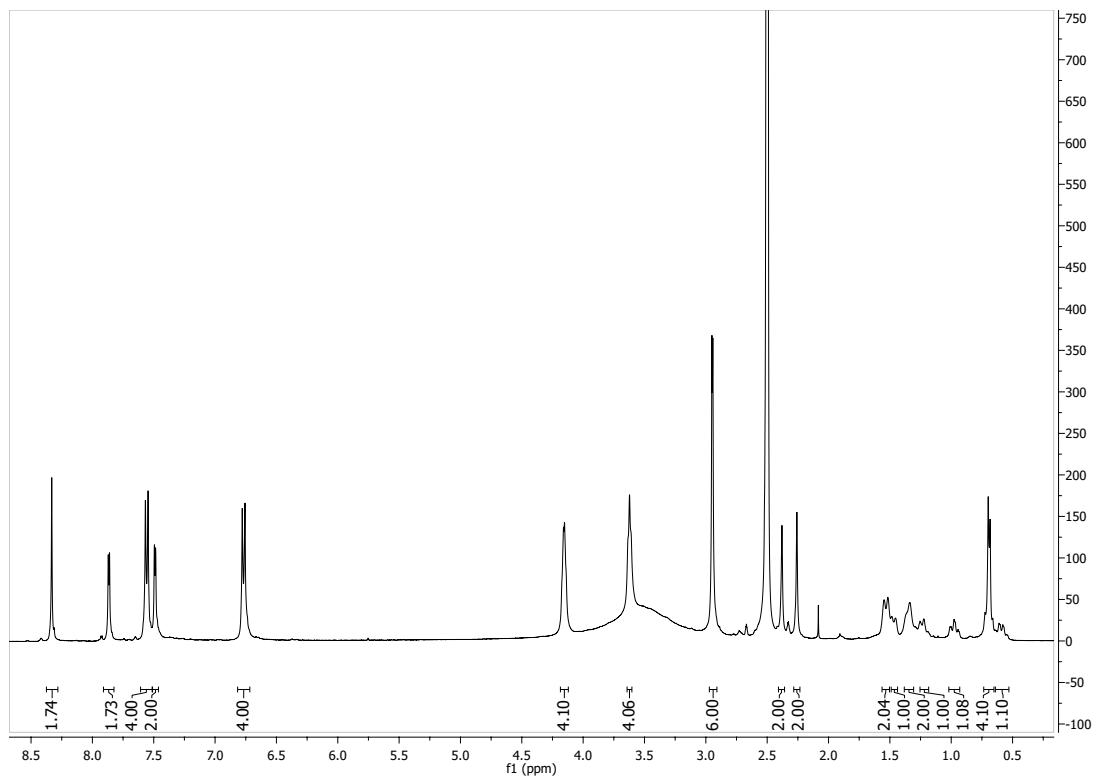
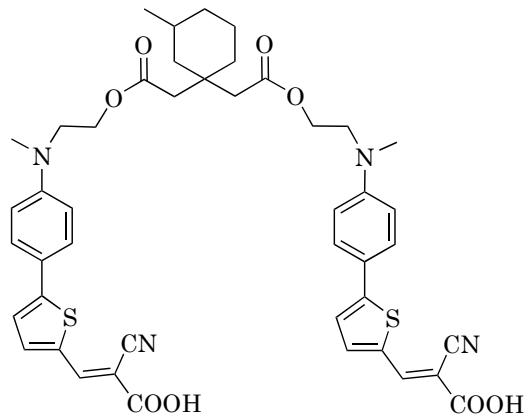


Figura A.184: Espectro 1H -NMR del compuesto 41 en DMSO- d_6 .

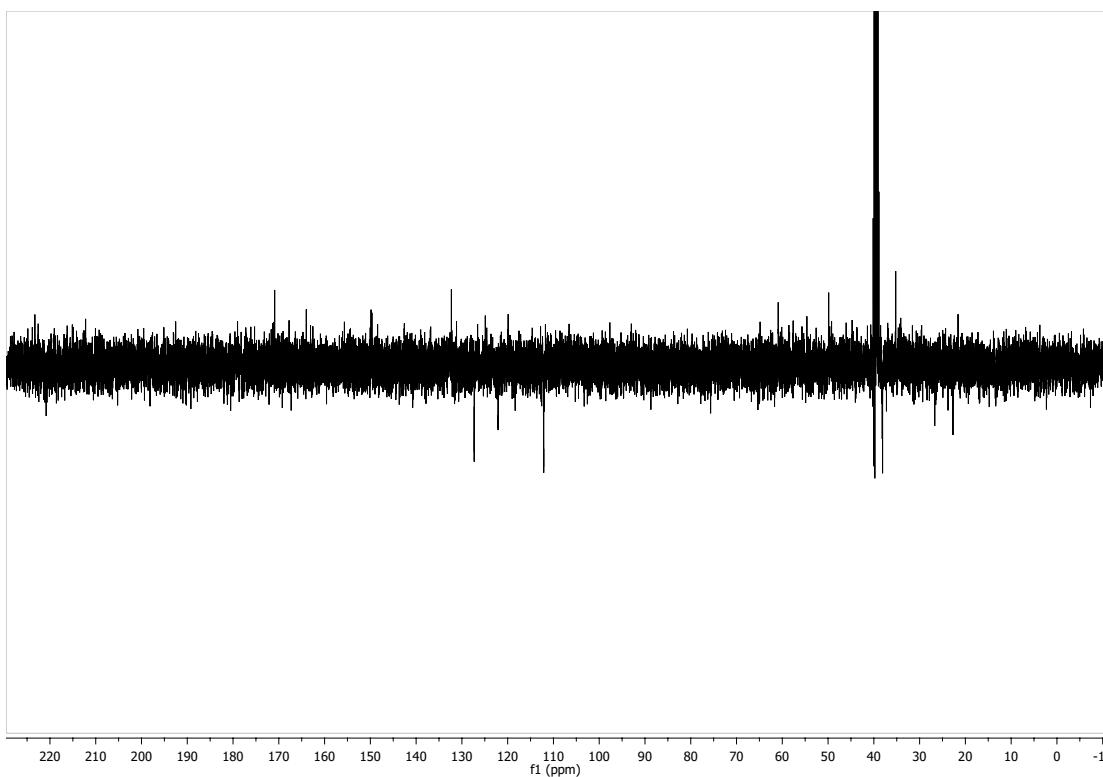


Figura A.185: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **41** en $\text{DMSO}-d_6$.

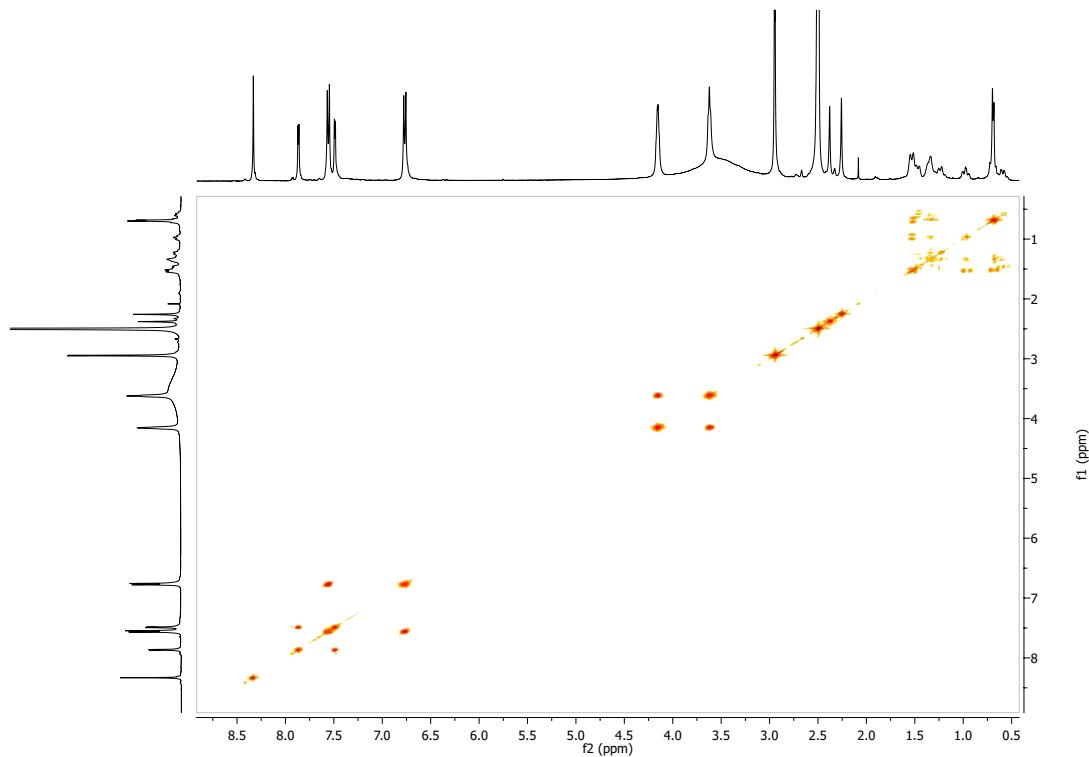


Figura A.186: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **41** en $\text{DMSO}-d_6$.

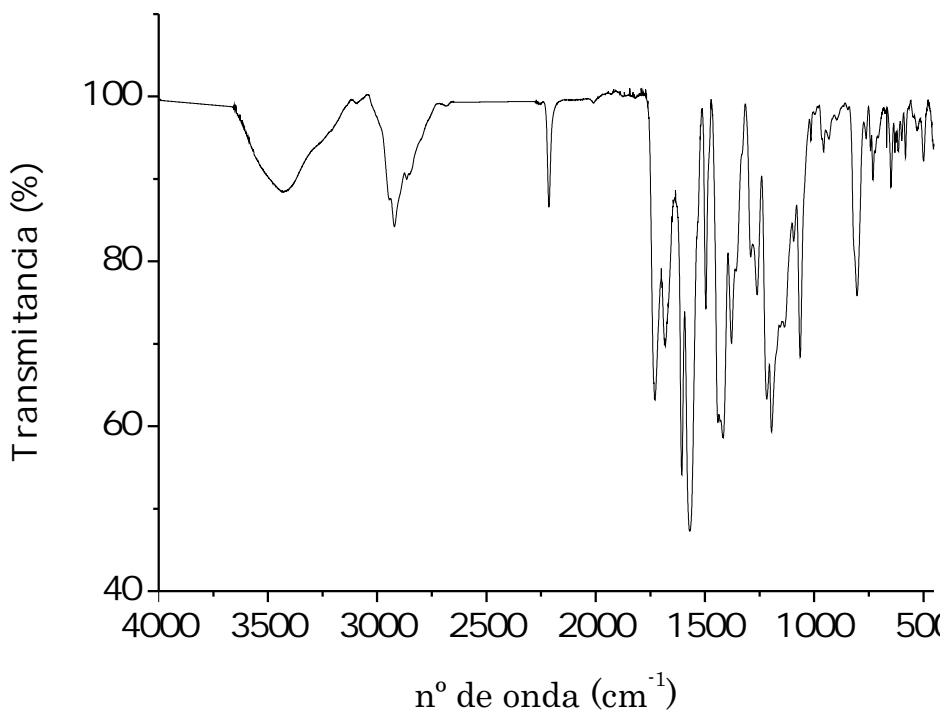


Figura A.187: Espectro IR del compuesto **Chx-2-AT**.

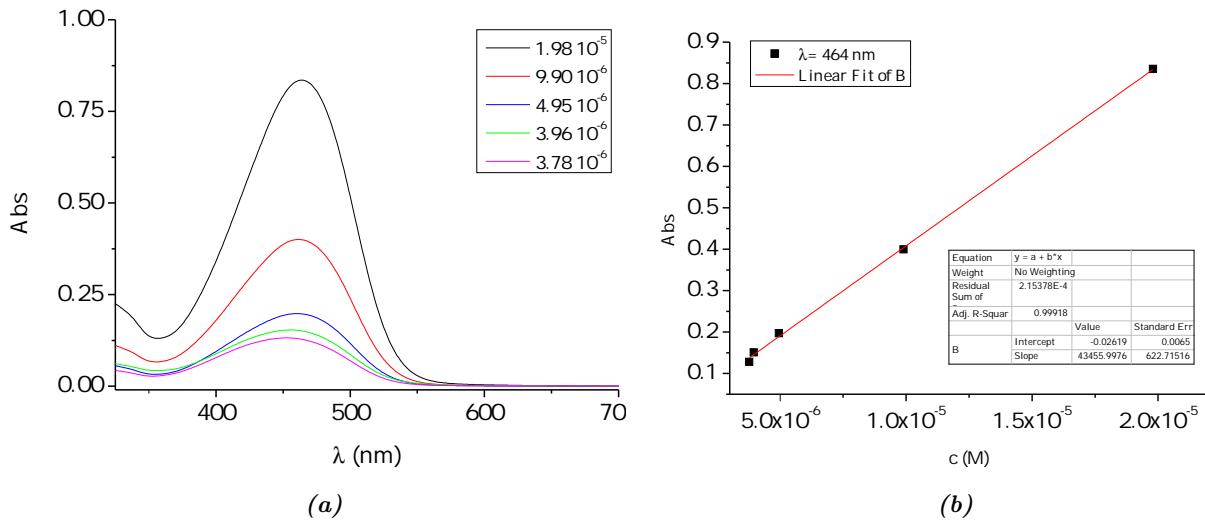


Figura A.188: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto **Chx-2-AT** en THF.

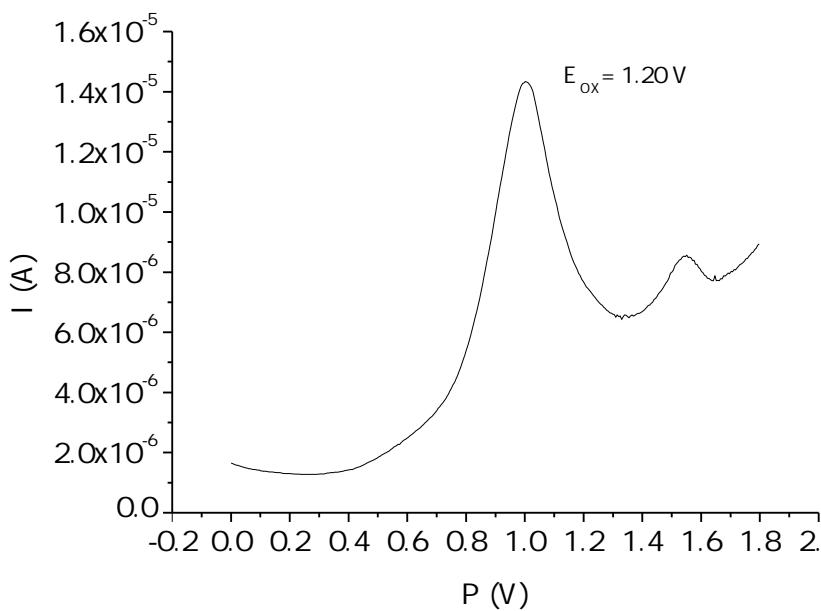


Figura A.189: Voltametría de pulso diferencial del compuesto **Chx-2-AT** en THF.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
Chx-2-AT	12.50 ± 0.44	0.598 ± 0.001	67.2 ± 0.1	5.03 ± 0.19

Tabla A.26: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **Chx-2-AT**. Celdas en THF, 5 h de inmersión. Fotoánodo de 6 μm .

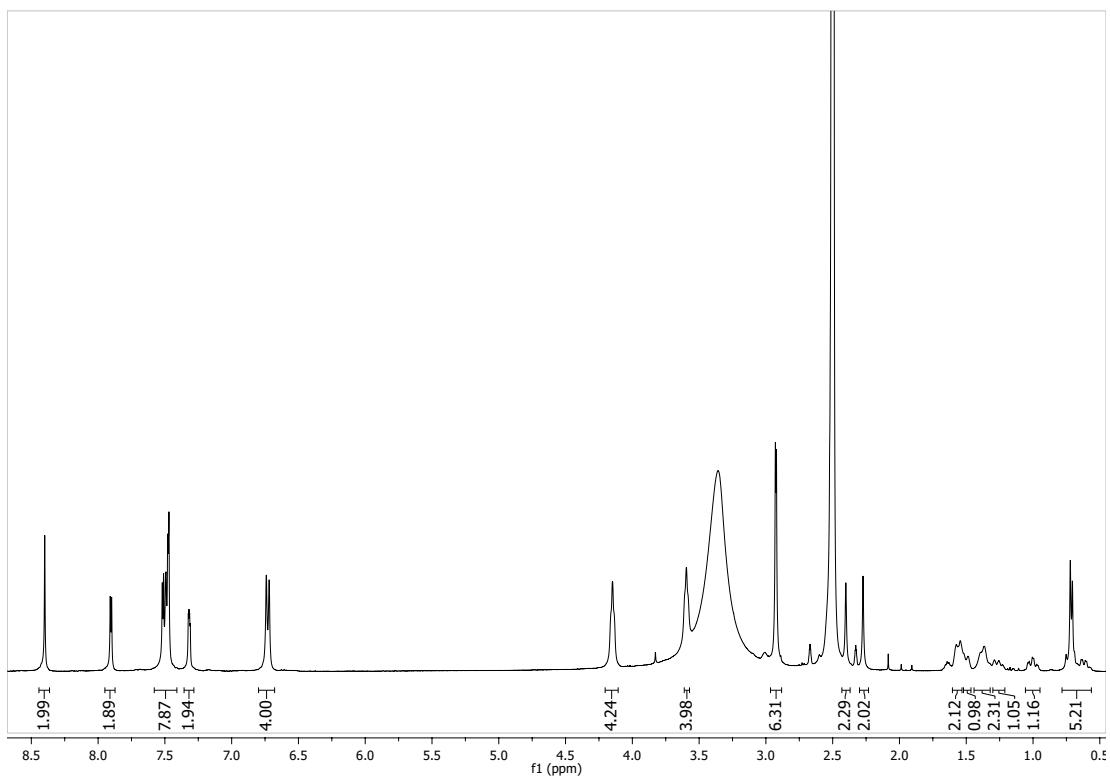
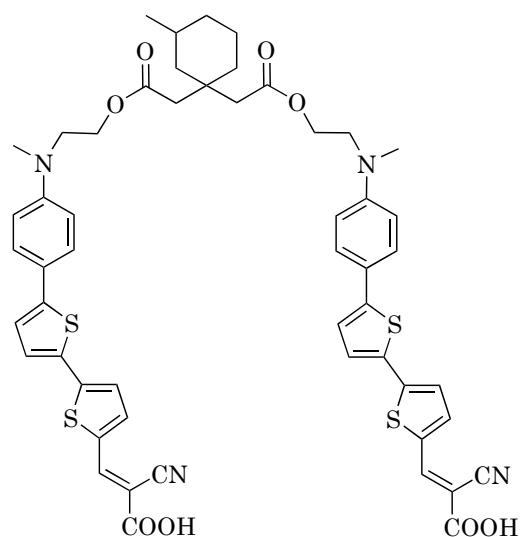


Figura A.190: Espectro ¹H-NMR del compuesto 42 en DMSO-*d*₆.

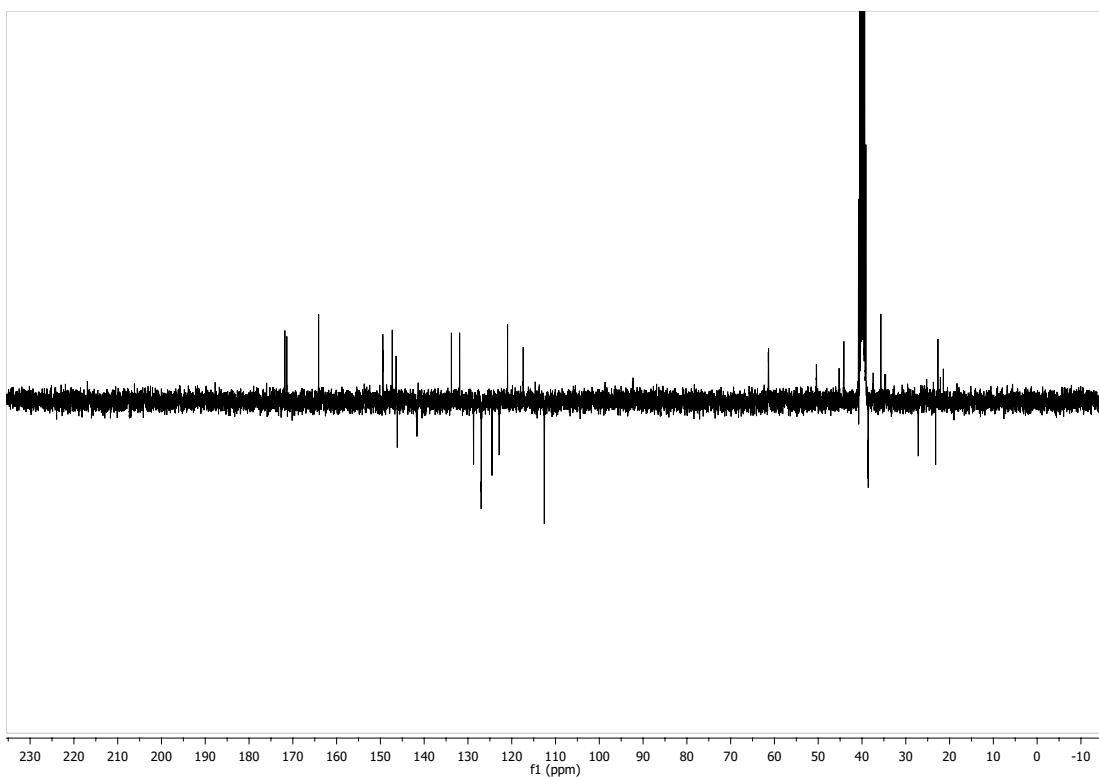


Figura A.191: Espectro ^{13}C -NMR (APT) del compuesto **42** en $\text{DMSO}-d_6$.

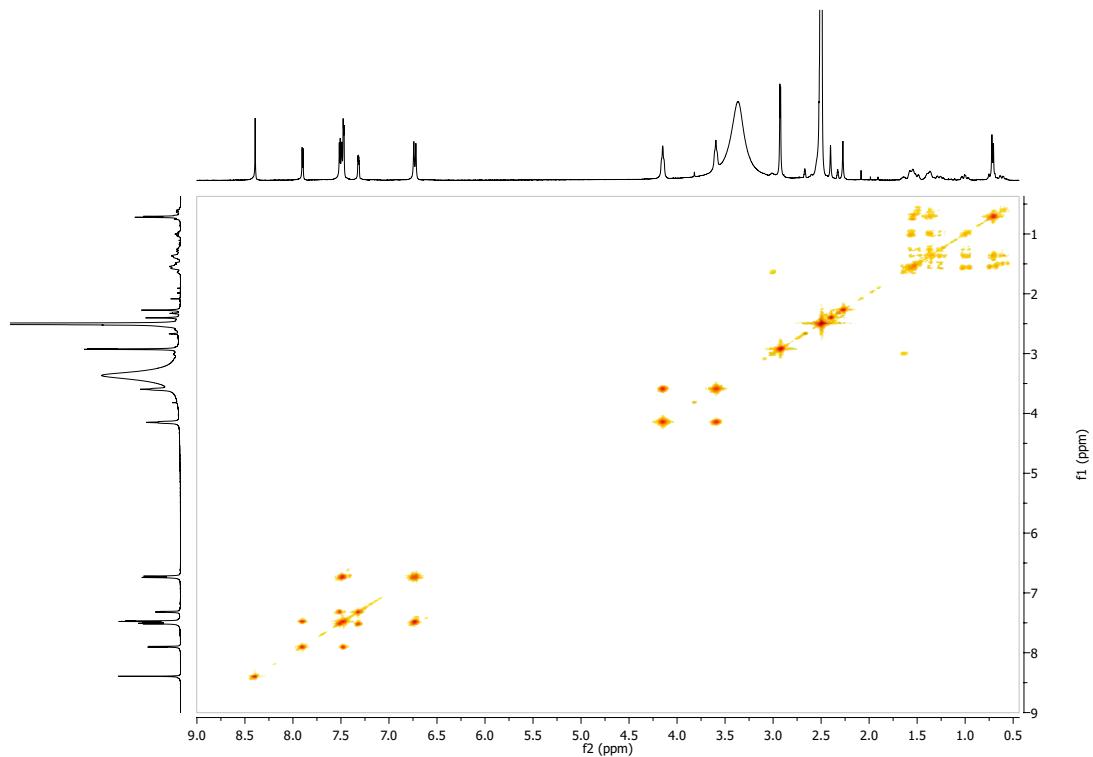


Figura A.192: Espectro ^1H - ^1H -COSY del compuesto **42** en $\text{DMSO}-d_6$.

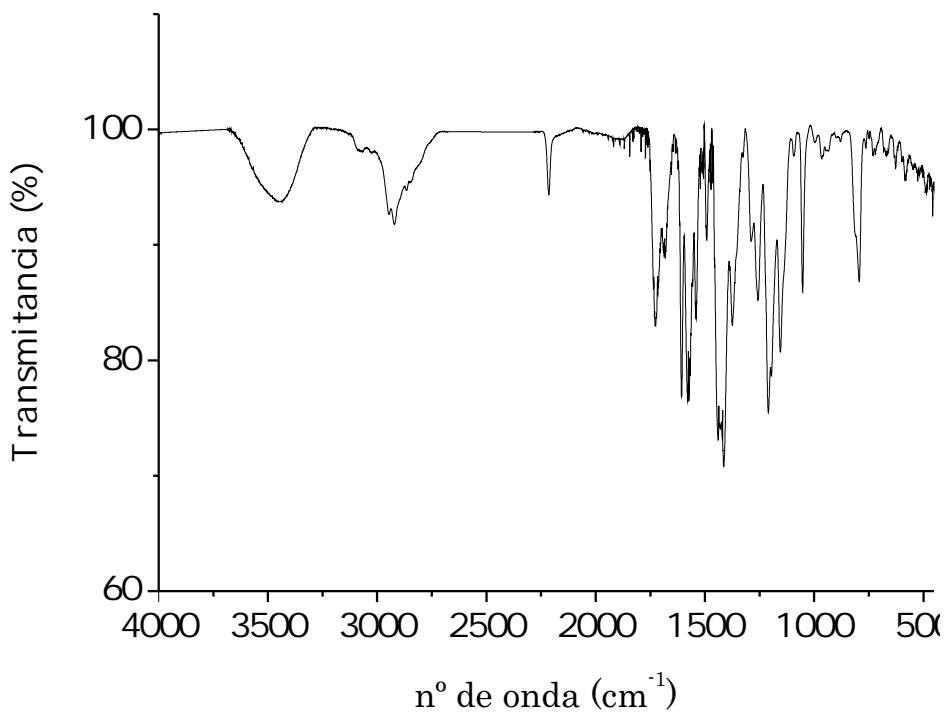


Figura A.193: Espectro IR del compuesto **Chx-2-ATT**.

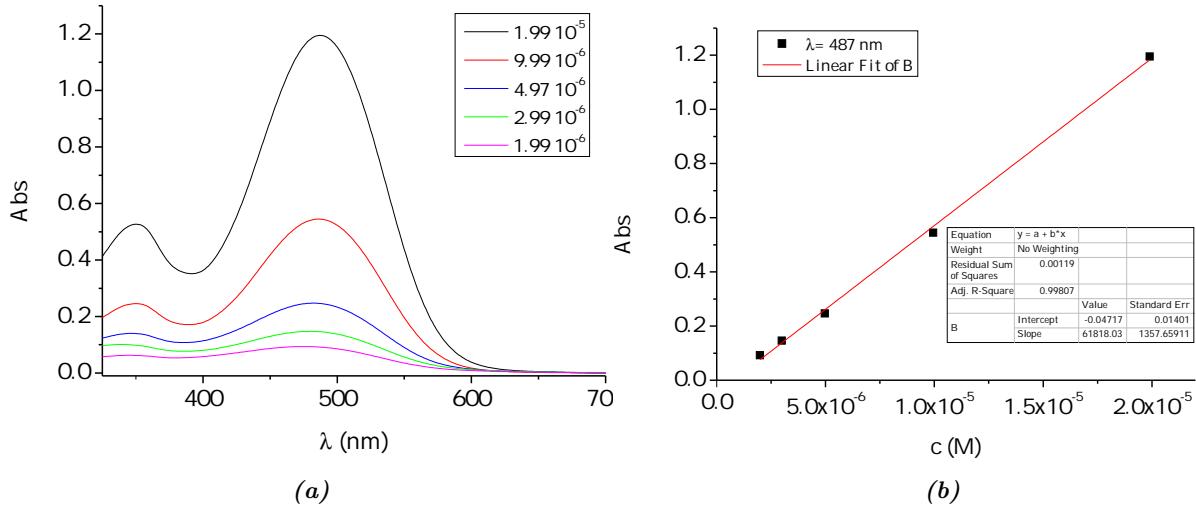


Figura A.194: (a) Espectro UV-Vis y (b) recta de calibrado del compuesto **Chx-2-ATT** en THF.

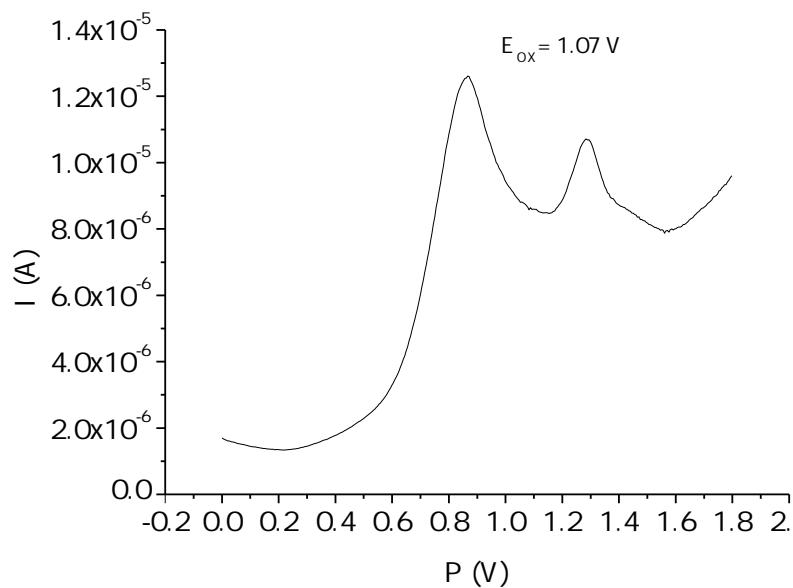


Figura A.195: Voltametría de pulso diferencial del compuesto **Chx-2-ATT** en THF.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
Chx-2-ATT	16.52 ± 0.42	0.621 ± 0.002	65.6 ± 0.5	6.80 ± 0.12

Tabla A.27: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos para el colorante **Chx-2-ATT**. Celdas en THF, 5 h de inmersión. Fotoánodo de 6 µm.

A.4. Capítulo 6: Cosenibilización de colorantes orgánicos

A.4.1. Ensayo de cosensibilización de Chx-2-ATT y ATT-SIL-SUC

Colorante	Grosor TiO ₂ (μm)	<i>J_{sc}</i> (mA/cm ²)	<i>V_{oc}</i> (V)	<i>ff</i> (%)	<i>η</i> (%)
Chx-2-ATT +	6	13.87±0.00	0.620±0.000	61.9±0.15	5.33±0.01
ATT-SIL-SUC	15	17.04±0.04	0.583±0.008	62.5±0.4	6.20±0.13

Tabla A.28: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos de la cosensibilización de Chx-2-ATT y ATT-SIL-SUC.

A.4.2. Ensayo de cosensibilización de Cx-TPA y AT-SIL

Colorante	<i>J_{sc}</i> (mA/cm ²)	<i>V_{oc}</i> (V)	<i>ff</i> (%)	<i>η</i> (%)
Cx-2-TPA + AT-L-SIL	14.65±0.13	0.665±0.000	66.6±0.8	6.49±0.14

Tabla A.29: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos de la cosensibilización de Cx-TPA y AT-L-SIL. Fotoánodo de 13 μm.

A.4.3. Ensayo de cosensibilización de Cx-2-TPA y AT-L-SIL

Colorante	<i>J_{sc}</i> (mA/cm ²)	<i>V_{oc}</i> (V)	<i>ff</i> (%)	<i>η</i> (%)
Cx-2-TPA + AT-L-SIL	12.31±0.06	0.710±0.000	62.0±0.9	5.42±0.11

Tabla A.30: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos de la cosensibilización de Cx-2-TPA y AT-L-SIL. Fotoánodo de 6 μm.

A.4.4. Ensayo de cosensibilización de Cx-2-TPA y AT-L

Colorante	<i>J_{sc}</i> (mA/cm ²)	<i>V_{oc}</i> (V)	<i>ff</i> (%)	<i>η</i> (%)
Cx-2-TPA + AT-L-SIL	15.42±0.15	0.599±0.006	58.5±0.0	5.38±0.11

Tabla A.31: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos de la cosensibilización de Cx-2-TPA y AT-L-SIL. Fotoánodo de 15 μm.

A.4.5. Ensayo de cosensibilización de AT-L-SIL y HO-AT-Piri

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
AT-L-SIL + HO-AT-Piri	14.18±0.01	0.658±0.008	56.7±0.6	5.56±0.12

Tabla A.32: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos de la cosensibilización de **AT-L-SIL** y **HO-AT-Piri**. Fotoánodo de 6 µm.

A.4.6. Ensayo de cosensibilización de ATT-SIL-SUC y HO-AT-Piri

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
ATT-SIL-SUC + HO-AT-Piri	14.72±0.14	0.620±0.000	58.3±0.8	5.32±0.12

Tabla A.33: Valores promedio de los parámetros fotovoltaicos de la cosensibilización de **ATT-SIL-SUC** y **HO-AT-Piri**. Fotoánodo de 6 µm.