

Raquel Pérez Tejada

Diseño, síntesis y estudio de
nuevos sistemas push-pull para su
aplicación en dispositivos solares

Departamento
Química Orgánica

Director/es
Franco Ontaneda, Santiago
Andreu Solano, Raquel

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



Universidad
Zaragoza

1542

Tesis Doctoral

DISEÑO, SÍNTESIS Y ESTUDIO DE NUEVOS SISTEMAS PUSH-PULL PARA SU APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS SOLARES

Autor

Raquel Pérez Tejada

Director/es

Franco Ontaneda, Santiago
Andreu Solano, Raquel

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Química Orgánica

2016



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

Diseño, síntesis y estudio de nuevos sistemas
push-pull para su aplicación en dispositivos solares

Autor

Raquel Pérez Tejada

Director/es

Santiago Franco Ontaneda
Raquel Andreu Solano

Facultad de Ciencias / Dpto. Química Orgánica
2015



Universidad
Zaragoza



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

TESIS DOCTORAL

**Diseño, síntesis y estudio de nuevos
sistemas *push-pull* para su
aplicación en dispositivos solares**

RAQUEL PÉREZ TEJADA

Zaragoza, Diciembre 2015



Departamento de
Química Orgánica
Universidad Zaragoza



MODALIDAD DE TESIS DOCTORAL

La presente Tesis Doctoral se presenta en la modalidad de compendio de publicaciones.

La Memoria consta de un total de 4 artículos publicados. A continuación se indican las referencias completas de los mismos:

- Santiago Franco, Javier Garín, Natalia Martínez de Baroja, Raquel Pérez-Tejada, Jesús Orduna, Youhai Yu, Mónica Lira-Cantú. “New D- π -A-Conjugated Organic Sensitizers Based on 4*H*-Pyran-4-ylidene Donors for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”. *Organic Letters* **2012**, *14*, 752–755.
- Raquel Pérez-Tejada, Laia Pellejà, Emilio Palomares, Santiago Franco, Jesús Orduna, Javier Garín, Raquel Andreu. “Novel 4*H*-pyranylidene organic dyes for dye-sensitized solar cells: Effect of different heteroaromatic rings on the photovoltaic properties”. *Organic Electronics* **2014**, *15*, 3237–3250.
- Antonio Abate, Raquel Pérez-Tejada, Konrad Wojciechowski, Jamie M. Foster, Aditya Sadhanala, Ullrich Steiner, Henry J. Snaith, Santiago Franco, Jesús Orduna. “Phosphonic anchoring groups in organic dyes for solid-state solar cells”. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 18780–18789.
- Raquel Pérez-Tejada, Natalia Martínez de Baroja, Santiago Franco, Laia Pellejà, Jesús Orduna, Raquel Andreu, Javier Garín. “Organic sensitizers bearing a trialkylsilyl ether group for liquid dye sensitized solar cells”. *Dyes and Pigments* **2015**, *123*, 293–303.



INFORME DIRECTORES

Autorización de presentación de la Tesis por compendio de publicaciones.

El Dr. SANTIAGO FRANCO ONTANEDA, Profesor Titular del Departamento de Química Orgánica, y la Dra. RAQUEL ANDREU SOLANO, Profesora Titular del mismo Departamento,

AUTORIZAN

La presentación en la modalidad de compendio de publicaciones de la siguiente Memoria, titulada “**Diseño, síntesis y estudio de nuevos sistemas *push-pull* para su aplicación en dispositivos solares**”, presentada por D^a RAQUEL PÉREZ TEJADA para optar al grado de Doctor por la Universidad de Zaragoza, y certifican que ha sido realizada bajo su dirección en el Departamento de Química Orgánica.

Y para que así conste, expiden la presente autorización

En Zaragoza, a 4 de Diciembre de 2015

Fdo. Santiago Franco Ontaneda

Fdo. Raquel Andreu Solano



Departamento de
Química Orgánica
Universidad Zaragoza

**INFORME DEL ÓRGANO RESPONSABLE DEL PROGRAMA DE
DOCTORADO**

El consejo de Departamento de Química Orgánica, en su sesión del 9 de Diciembre de 2015, informa que la doctoranda D^a RAQUEL PÉREZ TEJADA posee un total de 4 artículos publicados en revistas incluidas en la relación de revistas del *Journal of Citation Reports*, con fecha posterior a la de inicio de sus estudios de doctorado. Por tanto, cumple los requisitos necesarios para optar por la presentación de la tesis en esta modalidad de compendio de publicaciones según normativa vigente.

Por consiguiente, D. JOAQUÍN BARBERÁ GRACIA, director del Departamento de Química Orgánica da el visto bueno para la presentación de la tesis doctoral como compendio de publicaciones.

En Zaragoza, a 9 de Diciembre de 2015

Fdo. Joaquín Barberá Gracia

Soy de las que piensan que la ciencia tiene una gran belleza. Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico: es también un niño colocado ante fenómenos naturales que le impresionan como un cuento de hadas.

Marie Curie

Estructura de la Tesis

El trabajo reflejado en esta Memoria tiene como objetivo la síntesis y el estudio de las propiedades de nuevos compuestos orgánicos con estructura de tipo Dador- π -Aceptor (D- π -A) para su aplicación en Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante. La Memoria se estructurará en los siguientes apartados siguiendo la normativa específica para la presentación de Tesis Doctorales como compendio de publicaciones (Título IV, Capítulo II, Artículo 17, del Acuerdo de 17 de diciembre de 2008, del Consejo de Gobierno de la Universidad de Zaragoza):

- **CAPÍTULO 1:** consta de una Introducción General a las Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante, donde se presentan sus bases de funcionamiento, así como las características básicas que debe poseer un colorante para ser aplicado en este tipo de dispositivos. También se recoge el estado de la investigación actual de la unidad temática que constituye la Tesis Doctoral, así como un breve resumen donde se muestra el objetivo del trabajo realizado en los Capítulos 3 y 4
- **CAPÍTULO 2:** contiene la descripción de las técnicas y dispositivos empleados a lo largo del trabajo.
- **CAPÍTULOS 3 y 4:** contienen la descripción detallada del trabajo realizado. Las publicaciones se han dividido en dos bloques diferentes, según su temática específica. Los Capítulos están desglosados en los siguientes apartados:
 - **x.1. Introducción:** descripción y revisión bibliográfica más concreta sobre el tema que se considera en el/los artículo/s que compone/n el Capítulo. Cada Capítulo contiene sub-apartados propios.
 - **x.2. Resumen:** descripción del trabajo de investigación realizado. Este apartado se divide a su vez en dos sub-apartados:
 - x.2.1. Motivación
 - x.2.2. Planteamiento y Objetivo. En función del Capítulo, este apartado contiene sub-apartados propios.

- **x.3. Metodología:** resumen de los tareas realizadas para conseguir el objetivo del Capítulo.
 - **x.4.- Artículo/s Publicado/s:** se presenta el manuscrito en el formato publicado y la “*Supporting Information*”. Esta última parte se incluye de forma parcial o completa en función de la relevancia de la información contenida.
 - **x.5.- Conclusiones**
 - **x.6.- Bibliografía:** puesto que cada uno de los manuscritos cuenta de forma independiente con sus propias citas en el formato exigido por cada revista, las citas correspondientes al apartado de Introducción, Resumen, Metodología y Conclusiones se presentan con un formato común y con numeración propia al final de cada Capítulo.
- **CAPÍTULO 5:** conclusiones generales de los Capítulos 3 y 4.
- **SUMMARY AND GENERAL CONCLUSIONS:** con el objetivo de optar al Título de Doctor con Mención Internacional, se presentan redactados en inglés tanto un resumen del trabajo como las conclusiones generales.
- **APÉNDICES:** incluye las áreas temáticas, así como el factor de impacto de las revistas donde se encuentran publicados los trabajos en el año de su publicación, así como el factor de impacto medio de las revistas en los últimos cinco años. También incorpora la justificación de la contribución del Doctorando.

Lista de Abreviaturas

A	Aceptor
acac	Acetilacetato
AIST	<i>The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology</i>
AM	<i>Air Mass</i>
B3LYP	Becke, 3-Parameter, Lee-Yang-Parr
BHJ	<i>Bulk Heterojunction Solar Cell</i> : Celdas solares de heterounión masiva
BMI	Yoduro de 1-butil-3metilimidazolio
CA	Ácido cólico
CB	<i>Conduction Band</i> : Banda de conducción de un semiconductor
CDCA	<i>Chenodeoxycholic Acid</i> : Ácido quenodesoxicólico
CE	<i>Charge Extraction</i>
CIGS	Seleniuro de indio, cobre y galio
CPCM	<i>Conductor-like Polarizable Continuum Model</i>
CPDT	Ciclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]ditioleno
D	Dador
D	Debye (Unidad de momento dipolar)
D-π-A	Dador- π -Aceptor
DCA	<i>Deoxycholic Acid</i> : ácido desoxicólico
DFT	<i>Density Functional Theory</i> : Teoría del funcional de densidad
DMF	Dimetilformamida
DMPII	Yoduro de 1,2-dimetil-3-propilimidazolio
DMSO	Dimetilsulfóxido
DPA	Ácido decilfosfónico
DPV	<i>Differential Pulse Voltammetry</i> : Voltametría de pulso diferencial
DSSC	<i>Dye Sensitized Solar Cell</i> : Celda solar sensibilizada por colorante
1,3-DT	1,3-ditiol
DTT	Ditieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]tiofeno
E_{0-0}	Energía de transición entre niveles vibracionales de mínima energía
EDA	Energía de deslocalización aromática
EDOT	3,4-etilendioxitiofeno
E_{ox}	Potencial de oxidación

E^*_{ox}	Potencial de oxidación del estado excitado
EPLF	<i>École Polytechnique Fédérale de Lausanne</i>
EQE	<i>External Quantum Efficiency</i> : Eficiencia externa cuántica
Espiro-OMeTAD	2,2'-7,7'-tetraquis(<i>N,N</i> -di- <i>p</i> -metoxifenilamino)-9,9' espirobifluoreno
f	Fuerza de oscilador
ff	<i>Fill Factor</i> : Factor de llenado
FTO	<i>Fluorine Doped Tin Oxide</i> : Óxido de estaño dopado con flúor
GuSCN	Tiocianato de guanidinio
h	Constante de Planck
HDMA	Ácido hexadecilmalónico
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HMII	Yoduro de 3-hexil-1-metilimidazolio
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> : Orbital molecular ocupado de mayor energía
4H-pyr	2,6-difenil-4H-piránilideno
Hz	Hertzios
I	Intensidad de corriente
I_0	Intensidad de la radiación incidente
IPCE	<i>Incident-Photon to Current Efficiency</i> : Eficiencia de conversión de fotones incidente a corriente
IR	Espectroscopia de infrarrojo
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> : Óxido de indio y estaño
J	Constante de acoplamiento en RMN
J_{mp}	Densidad de corriente a máxima potencia
J_{sc}	Densidad de corriente de cortocircuito
Li-TFSI	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio
LP1	Electrolito para celdas solares basado en el par redox yoduro/triyoduro
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> : Orbital molecular desocupado de menor energía
MLCT	<i>Metal to Ligand Charge Transfer</i> : Transferencia de carga metal ligando
MPc	Ftalocianina Metalada
MPII	Yoduro de 1-metil-3-propilimidazolio
MS	Espectrometría de Masas

NHE	<i>Normal Hydrogen Electrode</i> : Electrodo normal de hidrógeno
nm	Nanómetro
NREL	<i>National Renewable Energy Laboratory</i>
OⁱPro	Isopropóxido
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i> : Diodo orgánico emisor de luz
ONL	Óptica no lineal
OPV	<i>Organic Photovoltaic</i>
p.f.	Punto de Fusión
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)
Pc	Ftalocianina
PCBM	[6,6]-fenil-C ₆₁ -butanoato de metilo
PCE	<i>Power Conversion Efficiency</i> : Eficiencia de conversión
PEDOT	Poli(etilendioxitiofeno)
P_{max}	Potencia máxima
PMI	Yoduro de 1-metil-3-propilimidazolio
PPA	Ácido 3-fenilpropiónico
ppm	Partes por millón
PPV	Poli(<i>p</i> -fenileno vinileno)
PSC	<i>Polymer Solar Cell</i> : Celdas solares poliméricas
PTCDI	3,4,9,10-perilendicarboximida
RMN	Resonancia magnética nuclear
S	Estado fundamental de un colorante
S*	Estado excitado de un colorante
S⁺	Estado oxidado de un colorante
ss-DSSC	<i>Solid State Dye Sensitized Solar Cell</i> : Celda solar sensibilizada por colorante en estado sólido
SubPc	Subftalocianina
TBDMS	<i>Terc</i> -butildimetil silil
TBDPS	<i>Terc</i> -butildifenil silil
TBP	4- <i>terc</i> -butilpiridina
TCF	2-dicianometilen-3-ciano-4,5,5-trimetil-2,5-dihidrofurano
TCI	Transferencia de carga intramolecular
TD-DFT	<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>
THF	Tetrahidrofurano

TPA	Trifenilamina
TPV	<i>Transient Photovoltage</i>
TT	Tieno[3,2- <i>b</i>]tiofeno
TTF	Tetratiafulvaleno
TW	Teravatio
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta visible
V_{mp}	Voltaje a máxima potencia
V_{oc}	Voltaje de circuito abierto
ε	Coefficiente de extinción molar
η	Eficiencia
λ	Longitud de onda
λ_{corte}	Longitud de onda de la transición E_{0-0}
μ_0	Momento dipolar del estado fundamental
τ	Tiempo de vida media

Índice de Contenidos

	Pág.
Capítulo 1. Introducción General	1
1.1 Energía Solar	3
1.1.1 El Sol como Fuente de Energía	3
1.1.2 Celdas Solares Inorgánicas	5
1.1.3 Celdas Solares Orgánicas	7
1.1.4 Celdas Fotoelectroquímicas	11
1.1.4.1 Celdas Sensibilizadas por colorante	11
1.1.4.2 Celdas de Perovskita	12
1.1.5 Desarrollo de las Celdas Solares	13
1.1.6 Parámetros Fotovoltaicos	17
1.2 Celdas Sensibilizadas por Colorante	20
1.2.1 Elementos Constitutivos de una DSSC	20
1.2.1.1 Electrodo de Trabajo	22
1.2.1.2 Fotosensibilizador	23
1.2.1.3 Electrolito	25
1.2.1.4 Contraelectrodo	28
1.2.2 Funcionamiento de una DSSC de Tipo “n”	29
1.3 Colorantes Usados en DSSCs	33
1.3.1 Complejos de Rutenio	34
1.3.2 Porfirinas y Ftalocianinas	35
1.3.3 Colorantes orgánicos: Dador- π -Aceptor	40
1.3.4 Otras Estrategias	49
1.4 Objetivo y Breve Resumen del Trabajo Realizado	51
1.5 Bibliografía	53

Capítulo 2. Métodos Experimentales	67
2.1 Caracterización Molecular	69
2.1.1 Técnicas Habituales en Química Orgánica	69
2.1.2 Estado Fundamental y Excitado.....	70
2.1.2.1 Estimación Experimental.....	70
2.1.2.2 Estimación por Cálculos Teóricos.....	75
2.2 Construcción de los Dispositivos DSSC	76
2.2.1 Preparación DSSC Líquidas.....	77
2.2.1.1 Electrodo de TiO ₂	77
2.2.1.2 Sensibilización del Semiconductor.....	79
2.2.1.3 Contraelectrodo	80
2.2.1.4 Electrolito	80
2.2.1.5 Ensamblaje de la Celda.....	81
2.2.2 Preparación DSSC Sólidas.....	82
2.2.2.1 Acondicionado de los Sustratos.....	82
2.2.2.2 Capa Compacta de Ti	82
2.2.2.3 Capa Mesoporosa de TiO ₂	83
2.2.2.4 Sensibilización del Semiconductor.....	84
2.2.2.5 Deposición del Transportador de Huecos.....	84
2.2.2.6 Deposición de los Contactos	85
2.3 Caracterización del Dispositivo	85
2.3.1 Curvas <i>J-V</i>	85
2.3.2 Medidas de IPCE	87
2.3.3 Otras Técnicas.....	87
2.3.3.1 “ <i>Charge Extraction</i> ”	88
2.3.3.2 “ <i>Transient Photovoltage</i> ”	88
2.4 Bibliografía	91

Capítulo 3. Sistemas D-π-A: Sensibilizadores en DSSCs Líquidas	95
3.1 Introducción	97
3.1.1 Influencia de la Naturaleza del Dador.....	99
3.1.2 Estudio del Espaciador: Anillo Heterocíclico	119
3.1.3 Inclusión de Sustituyentes.....	125
3.2 Resumen: Nuevos Sistemas D-π-A para DSSCs Líquidas	135
3.2.1 Motivación	135
3.2.2 Planteamiento y Objetivo.....	136
3.2.2.1 Inclusión de Sustituyentes	137
3.2.2.2 Heterociclos de Cinco Miembros	143
3.2.2.3 Sustituyentes Derivados de Silicio	149
3.3 Metodología	159
3.4 Artículos Publicados	161
3.5 Conclusiones	163
3.6 Bibliografía	165
Capítulo 4. Derivados de Fósforo: Alternativa a los Ácidos Carboxílicos	175
4.1 Introducción	177
4.1.1 Fósforo como Grupo de Anclaje.....	178
4.1.2 DSSCs Sólidas	185
4.2 Resumen: Derivados de Fósforo en DSSCs Sólidas	189
4.2.1 Motivación	189
4.2.2 Planteamiento y Objetivo.....	189
4.3 Metodología	201
4.4 Artículo Publicado	203
4.5 Conclusiones	205

4.6 Bibliografía	207
Capítulo 5. Conclusiones Generales	213
Summary and General Conclusions	219
Summary	221
General Conclusions	231
Apéndices	235
1. Áreas temáticas y factor de impacto de las revistas donde se ha publicado el trabajo realizado	239
2. Justificación de la contribución del Doctorando	241



Capítulo 1

Introducción General

Capítulo 1

Introducción General

1.1 Energía Solar

1.1.1 El Sol como Fuente de Energía

El crecimiento económico, así como la calidad de vida humana, están intrínsecamente relacionados con la disponibilidad de fuentes de energía. La tasa de consumo energético a nivel Mundial ha alcanzado una cifra cercana a 15 TW, un valor que se ha doblado desde finales de los años 70, y está previsto que aumente otro 50% para finales del año 2035, debido al incremento de población y al desarrollo económico de los países emergentes. Actualmente, entre el 80-90% de la energía es producida por la combustión de carbón, gas natural o petróleo, un patrón que permanecerá prácticamente inalterado hasta el año 2035.^[1] Esta tendencia agravaría los efectos medioambientales

causados por el cambio climático, atribuido por los científicos de manera consensuada e inequívoca a las emisiones de CO₂ derivadas de la combustión de combustibles fósiles.^[2]

Para evitar generar un cambio irreparable en el clima, las emisiones de dióxido de carbono deberían reducirse en los próximos 20-30 años.^[3] En un intento por afrontar este reto, las fuentes de energía renovables obtenidas a partir de la luz solar, el viento, la fuerza de las mareas, o el calor geotérmico han sido aprovechadas hasta alcanzar alrededor de un 6% de la demanda energética actual. Entre estas fuentes de energía naturales, la más abundante es la energía solar.^[4] El Sol suministra a nuestro planeta 10000 veces el cupo de energía consumida a nivel global y solamente aprovechando la luz incidente sobre la superficie de la Tierra durante una hora, sería posible cubrir todos los requerimientos energéticos del planeta durante un año. Obviamente, la cobertura total de la superficie terrestre no es viable, sin embargo cubriendo menos de un 0,7% de la masa de tierra disponible con dispositivos con un poder de conversión de energía lumínica a energía eléctrica del 8%, se podría satisfacer la demanda de energía mundial.^[5]

Todos los materiales absorben luz solar de una forma u otra y en la mayoría de los casos esta energía absorbida se convierte en calor. Esto ha llevado al desarrollo de sistemas que hacen uso de esta propiedad para calentar agua para uso doméstico o para mover una turbina y generar energía eléctrica.^[4] Sin embargo, es también posible generar corriente eléctrica directamente de la energía luminosa incidente con los materiales adecuados: estos dispositivos son conocidos como celdas solares fotovoltaicas.^[6]

Hasta el año 2008, la energía solar había contribuido muy poco a los requerimientos de energía globales, mayormente debido al alto coste de producción de los paneles fotovoltaicos, 76,67 dólares por vatio generado en 1977. Por lo tanto la energía solar debía ser capturada, convertida y almacenada de manera eficiente y a bajo coste para poder ser verdaderamente competitiva con las fuentes fósiles.^[7] En el año 2014 el precio de los paneles solares de silicio había descendido un 80% con respecto al valor que presentaban en 2008, llegando a 0,36 dólares por vatio generado, consiguiendo que el coste medio de generación eléctrica por parte de la energía solar fotovoltaica, fuera competitivo con el de otras fuentes convencionales de energía.^[8]

Desde que el científico francés Edmond Becquerel descubriera el efecto fotoeléctrico en 1839,^[9] investigadores e ingenieros se han obsesionado con la idea de convertir la luz solar en otras formas de energía. El objetivo es poder capturar la

radiación solar disponible y transformarla en productos de alto valor añadido como la electricidad o en combustibles químicos como el hidrógeno.

1.1.2 Celdas Solares Inorgánicas

Hasta ahora, el campo de las celdas solares ha estado dominado por dispositivos basados en materiales inorgánicos, generalmente silicio, tanto cristalino como amorfo.

En función de la estructura del dispositivo se pueden distinguir dos tipos de arquitecturas: celdas simples o “*single junction*” y celdas multiunión o “*multijunction*”. En ambos casos la capa activa se basa en la unión de un material de tipo “p” con otro de tipo “n”. Un material de tipo “p” se define como un semiconductor dopado con átomos de elementos que se sitúan en un grupo inferior al del semiconductor original, de tal forma que se aumenta el número de portadores de carga positivos (huecos). Por el contrario, un material de tipo “n” se consigue al dopar el semiconductor con elementos de un grupo superior, aumentando el número de portadores de carga negativos (electrones). Se pueden obtener materiales de tipo “n” dopando silicio con elementos del grupo 15 tales como fósforo, arsénico o antimonio y de tipo “p” con elementos del grupo 13 como boro, aluminio o galio. Cada par p-n produce corriente eléctrica como respuesta a la absorción de una determinada longitud de onda del espectro solar.

Para dispositivos de unión simple (“*single junction*”) de silicio cristalino, las eficiencias máximas alcanzadas son del orden de un 20-25% (dispositivos comerciales producidos por SunPower alcanzan 22%),^[10] debido a que sólo disponen de una unión p-n capaz de absorber únicamente a una determinada longitud de onda. Por el contrario, las eficiencias para los sistemas “*multijunction*” están por encima de 40%,^[11] ya que pueden producir corriente eléctrica a partir de múltiples longitudes de onda, lo que aumenta la eficiencia de conversión de la energía luminosa en energía eléctrica. Estos dispositivos, a pesar de presentar unas eficiencias de conversión de energía muy altas, suelen tener unos protocolos de fabricación que requieren el uso de altas temperaturas y necesitan grandes cantidades de material, lo que los hace económicamente inviables para su comercialización.

Con el propósito de reducir el coste del material, se ha explorado la alternativa de las películas delgadas “*thin film*”, con dimensiones que oscilan entre el nanómetro y el

micrómetro de material activo. Se fabrican mediante la deposición de una o más capas de material fotovoltaico en un sustrato. Dispositivos de este tipo son los basados en silicio amorfo, silicio nanocristalino u otros materiales como el arseniuro de galio (GaAs),^[12] telururo de cadmio (CdTe),^[13] seleniuro de indio y cobre (CuInSe_2)^[14] o seleniuro de indio, cobre y galio (CuInGaSe_2), más conocido como (CIGS).^[15]

El uso de elementos de los grupos 13 y 15 de la tabla periódica genera dispositivos que muestran mejores estabilidades frente a la luz y el calor que el silicio, así como menores “*bandgaps*” que se ajustan mejor al espectro solar. Además, las celdas de GaAs pueden ser mejoradas por la aproximación multiunión. Como se ha mencionado anteriormente, este diseño implica la adición de varias uniones p-n de diferentes materiales con distintos “*bandgaps*” para poder cubrir por completo todo el espectro solar (Figura 1.1 (b)). El “*bandgap*” consiste en un tramo de energía en el cual no existen estados electrónicos y se refiere a la diferencia energética entre la parte superior de la banda de valencia y la inferior de la banda de conducción, (Figura 1.1 (a)).

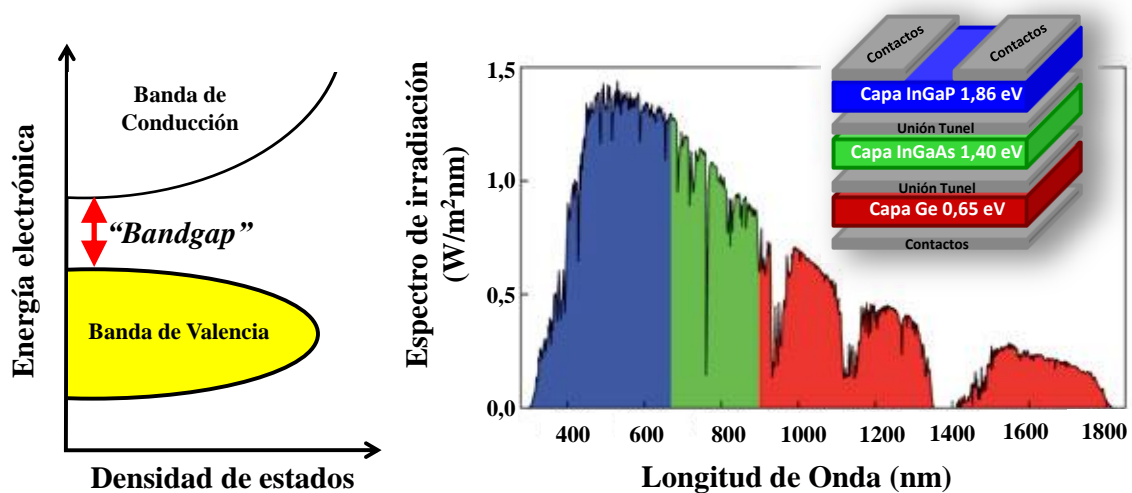


Figura 1.1 (a) Representación esquemática del “*bandgap*”. (b) Espectro de irradiación solar y esquema de una celda multiunión.

Sin embargo, las eficiencias obtenidas con la arquitectura de película delgada suelen ser considerablemente más bajas, situándose alrededor de 12%. Además la escasez de telurio y de indio, que se extraen como subproductos de la minería del cobre y el zinc respectivamente, encarece su coste y dificulta su producción a gran escala. A esto hay que sumarle la alta toxicidad de algunos materiales como es el caso del cadmio.

1.1.3 Celdas Solares Orgánicas

Debido a los inconvenientes de los paneles solares basados en materiales inorgánicos, durante los últimos años, tanto la atención de los científicos como de la industria del sector, se ha volcado en conseguir nuevos dispositivos basados en materiales accesibles, y con un coste competitivo para su posterior comercialización. Dichos sistemas son los paneles solares basados en materiales orgánicos “*Organic Photovoltaics*” (OPVs). Estos destacan por su bajo coste y facilidad de producción,^[16] su ligereza y su flexibilidad. Sin embargo, su comercialización en la actualidad está frenada por la moderada estabilidad y bajas eficiencias obtenidas, así como por la baja absorción de luz que presentan en la zona del infrarrojo, dejando sin aprovechar una parte importante del espectro solar.

La conversión de energía solar en electricidad en una celda fotovoltaica comienza con la fotoexcitación del semiconductor. Este fenómeno crea tanto cargas libres que se mueven hacia sus respectivos electrodos como especies eléctricamente neutras, cuasipartículas formadas por un electrón y un hueco ligados a través de interacciones electrostáticas, conocidas como **excitones**.^[17]

La formación de excitones se da únicamente en semiconductores y aislantes. Una forma de entender su generación es la siguiente: un fotón alcanza un semiconductor, excitando un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción. El hueco que se genera en la banda de valencia, al tener carga opuesta, interacciona con el electrón, atrayéndolo a través de fuerzas coulombianas, de forma que quedan ligados el uno al otro. El sistema que resulta de dicho vínculo es justamente el excitón, y posee una energía ligeramente menor que la de un electrón y un hueco libres.

Si el campo eléctrico intrínseco dentro de la celda es suficientemente alto, o la energía de enlace del excitón es pequeña, el excitón se puede disociar en electrones y huecos libres y migrar hacia el cátodo y el ánodo respectivamente.^[18] Desafortunadamente, los semiconductores orgánicos típicos tienen constantes dieléctricas relativamente bajas, altas energías de enlace del excitón, así como limitadas longitudes de difusión del mismo (<20 nm), lo que limita su uso para su aplicación en dispositivos solares.^[19]

La eficiencia de conversión “*Power Conversion Efficiency*” (PCE) (Sección 1.1.6) de una celda orgánica con una única capa de material activo es típicamente menor del 0,1%.^[20] Por esta razón, las celdas orgánicas se construyen en forma de bicapa, con dos tipos de materiales: un dador de electrones y un aceptor de electrones, situados entre dos electrodos con distintas funciones de trabajo.

Las primeras celdas solares orgánicas de este tipo que se desarrollaron fueron las basadas en polímeros, conocidas como “*Polymer Solar Cells*” (PSC),^[21] y están formadas por una bicapa de material dador/aceptor (D-A). Generalmente como dador se utiliza un polímero (PPV, P3HT) (Figura 1.2) y como aceptores fullerenos, como el PCBM o perilenos, como el PTCDI (Figura 1.3). Los fullerenos favorecen la separación de cargas de manera ultra-rápida y poseen largas longitudes de difusión del excitón, lo que les hace aceptores ideales de electrones para esta aplicación.^[22]

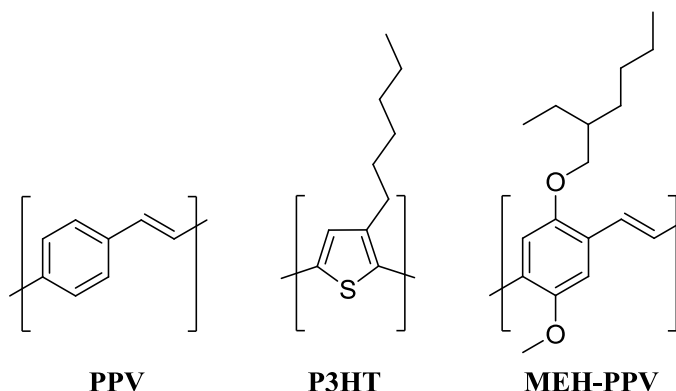


Figura 1.2 Estructura química de distintos polímeros dadores para OPV.

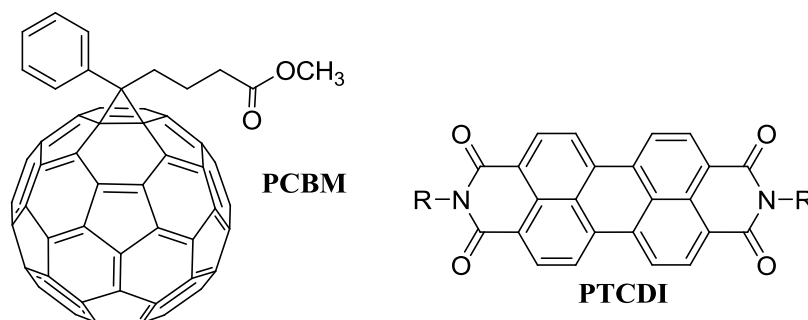


Figura 1.3 Estructura química de distintos aceptores para OPV.

La eficiente transferencia y disociación del excitón es crucial para un buen funcionamiento de las celdas. Debido a ello, la elección de los materiales dador y aceptor

así como el grosor de la capa activa es determinante para la efectiva disociación del excitón. En la Figura 1.4, se representa el proceso de generación de fotocorriente dentro de una celda composite dador/aceptor. Este proceso empieza con la absorción de luz y la generación del excitón (a), a continuación se produce la difusión del excitón hasta la interfase dador/aceptor (b), disociación del excitón (c), transporte de las cargas a la interfase capa/electrodo (d), y finalmente recolección de las cargas en los electrodos (e) que transfieren las cargas fotogeneradas al circuito externo.^[23]

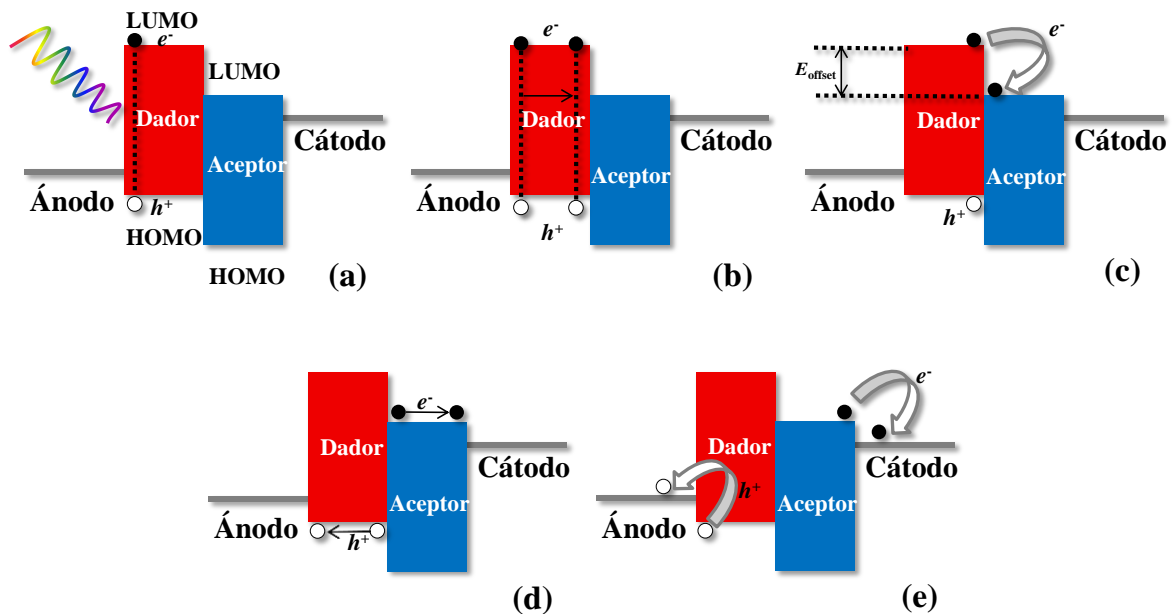


Figura 1.4 Esquema representativo del funcionamiento de una OPV.

En las PSC la eficiencia está limitada por la longitud de difusión del excitón, dicha bicapa no debería ser más gruesa que la longitud de difusión. Debido a esta limitación se desarrollaron las celdas solares de heterounión masiva “*Bulk Heterojunction*” (BHJ).^[24] Este tipo de dispositivos están basados en una única capa de material activo formado por una mezcla de aceptor y dador (Figura 1.5). De esta manera se favorece el área interfacial entre el dador y el aceptor disminuyendo la distancia entre ambos componentes debido a la presencia de dominios. Si se consigue que la longitud del dominio sea similar a la longitud de difusión del excitón, se solventa el problema de las celdas PSC, y así se pueden conseguir sistemas con mayor grosor de capa activa.^[25]

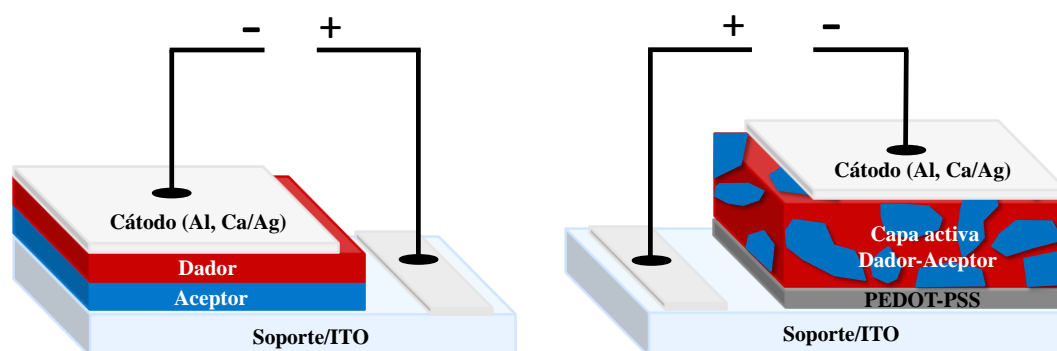


Figura 1.5 (a) Esquema de una PSC (estructura bicapa D-A). (b) Esquema de una celda BHJ (una única capa de material activo mezcla D-A).

Las celdas OPV, en función de la naturaleza del material utilizado, se pueden clasificar en dos grandes grupos: dispositivos basados en moléculas de bajo peso molecular (“*small molecules*”) o de polímeros.

Ambos materiales presentan como centro fotovoltaico activo sistemas π conjugados. Los dispositivos de molécula pequeña se fabrican por sublimación a vacío de sucesivas capas de materiales transportadores de electrones y de huecos. Por el contrario, las PSC se preparan a partir de procesos en disolución, un método fácil y barato de cara a su manufacturación a nivel industrial.^[26] Los materiales aceptores utilizados en las celdas de moléculas pequeñas son los mismos que para las poliméricas, sin embargo el polímero dador es sustituido por moléculas como por ejemplo: ftalocianinas (MPc) y porfirinas,^[27] cloruros de subftalocianina de boro (SubPc)^[28] o escuarinas^[29] (Figura 1.6).

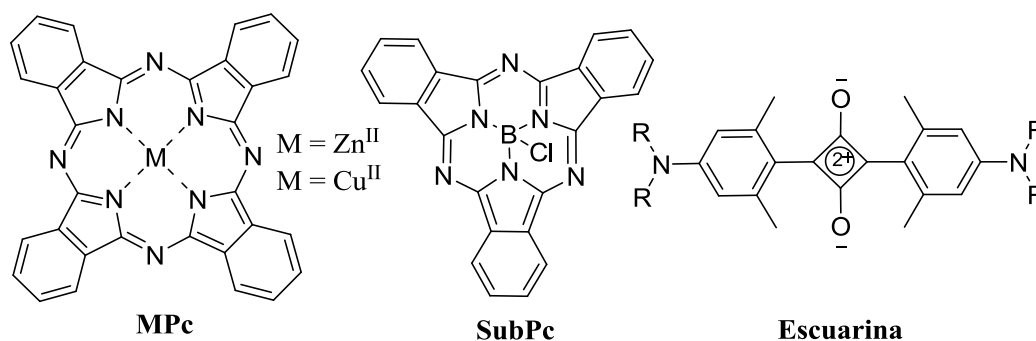


Figura 1.6 Estructura química de dadores para celdas basadas en “*small molecules*”.

1.1.4 Celdas Fotoelectroquímicas

Las celdas solares fotoelectroquímicas^[30] están basadas en un fotoánodo semiconductor y un cátodo metálico inmersos en una disolución de electrolito. Este tipo de sistemas permiten generar energía eléctrica, además de algún producto químico de interés a partir de la luz, mediante una reacción electroquímica inducida por el efecto fotoeléctrico. Con el empleo de este tipo de dispositivos, se puede conseguir la generación de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua o la reducción de CO₂.^[31] Un caso particular de este tipo de sistemas son las celdas solares sensibilizadas por colorante.

1.1.4.1 Celdas Sensibilizadas por Colorante

Una celda sensibilizada por colorante “*Dye Sensitized Solar Cell*” (DSSC) está basada en un sensibilizador o colorante anclado a un material semiconductor. La función del colorante es absorber la luz y transferir los electrones al semiconductor. Dicho material está soportado sobre un sustrato de vidrio conductor, el cual está unido a un electrodo colector a través de un circuito externo. El sistema se completa con un electrolito para poder restablecer el sistema y generar energía eléctrica mediante transformaciones químicas no permanentes.

A finales de los años 60 se descubrió que, al iluminar colorantes orgánicos unidos a electrodos de semiconductores de óxidos metálicos en celdas electroquímicas, se generaba electricidad.^[32] Con la intención de entender y simular los procesos primarios de la fotosíntesis en las plantas de hojas verdes, se llevaron a cabo estudios en la Universidad de California, utilizando clorofila extraída de espinacas como sensibilizador.^[33] Con este tipo de experimentos se demostró que la generación de energía eléctrica a través de celdas fotoelectroquímicas sensibilizadas era posible.^[34] Sin embargo, estos nuevos sistemas presentaban problemas de estabilidad^[35] y no fue hasta principios de los años 90 cuando se describió la primera DSSC de alta eficiencia. La versión actual de una celda solar de colorante, fue co-inventada en 1988 por Brian O'Regan y Michael Grätzel en la Universidad de Berkeley (California) y desarrollada posteriormente en l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), publicándose en 1991 en la revista *Nature* un dispositivo con una eficiencia de 7,9%.^[36] Este artículo es el más citado en el campo de las celdas fotovoltaicas y ha supuesto numerosos premios para sus descubridores, como el “*Millennium Technology Prize*” que recibió Grätzel en 2010 (Figura 1.7).



Figura 1.7 Grätzel fue galardonado con el “*Millennium Technology Prize*” en 2010.

1.1.4.2 Celdas de Perovskita

La primera incorporación de una perovskita en una celda solar fue hecha por Misayaka y colaboradores en 2009.^[37] Esta celda estaba basada en una DSSC, presentando una eficiencia del 3,8% y utilizando la perovskita como colorante adsorbido sobre TiO_2 mesoporoso. Sin embargo, debido a que el electrolito era líquido resultaba corrosivo para el sistema dando lugar a dispositivos estables durante tan solo unos pocos minutos. Usando el mismo concepto se llegó a un 6,5% de eficiencia en 2011.^[38]

Pero no fue hasta el 2012 cuando Henry Snaith y Mike Lee, de la Universidad de Oxford, descubrieron que la perovskita de estructura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ donde X es un halógeno, era estable cuando se ponía en contacto con un transportador de huecos como es el espiro-OMeTAD (Figura 1.18) en lugar de un electrolito líquido. Consiguieron obtener eficiencias en torno al 10% usando la arquitectura en la que la perovskita se adsorbía sobre TiO_2 con un transportador de huecos en estado sólido, y eficiencias superiores al 10% al sustituir el material mesoporoso (TiO_2) por un andamio inerte (Al_2O_3). De esta manera demostraron que no se necesitaba una capa de TiO_2 mesoporoso para transportar los electrones,^[39] siendo la perovskita la responsable del transporte.

La eficiencia de los dispositivos que usan este material ha crecido desde el 3,8% en 2009 a un 20,1% en 2014,^[40] siendo el avance más rápido en el campo de las celdas fotovoltaicas hasta la fecha.

En la Figura 1.8 se representa la evolución histórica desde una celda DSSC líquida (a), pasando por una DSSC sólida (b), donde el electrolito es sustituido por un

transportador de huecos, a una de perovskita (c).^[41] Se puede comprobar que el grosor del dispositivo ha ido disminuyendo desde las celdas líquidas hasta las de perovskita.

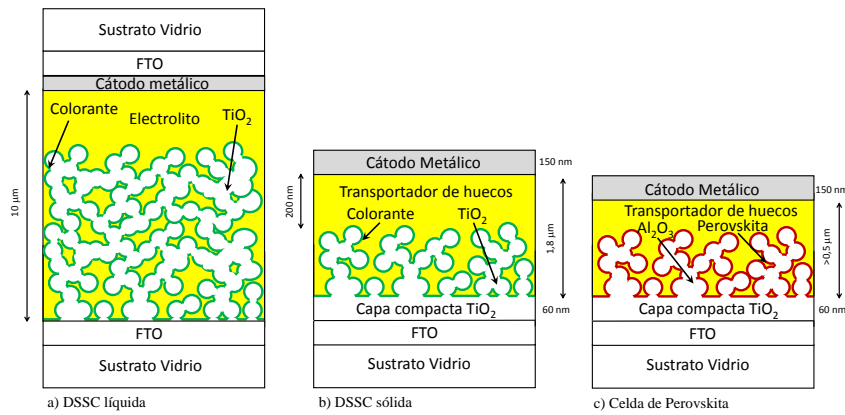


Figura 1.8 Evolución de las celdas sensibilizadas, desde las iniciales líquidas hasta las celdas de perovskita.

1.1.5 Desarrollo de las Celdas Solares

A lo largo de esta sección hemos presentado distintos tipos de tecnologías fotovoltaicas, pero por el momento, los paneles de silicio son los únicos que están optimizados para su comercialización a gran escala, entre otras cosas debido a su larga vida útil y al descenso del coste de estos paneles en los últimos años (Figura 1.9).^[42]

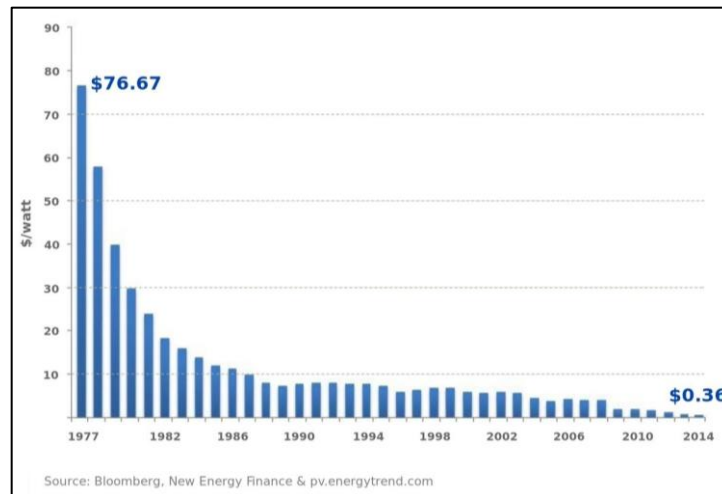


Figura 1.9 Evolución del precio de las celdas fotovoltaicas de silicio cristalino desde 1977 hasta 2014 en dólares por vatio generado.

Hasta la fecha las tecnologías basadas en celdas multiunión de GaAs son las celdas fotovoltaicas más eficientes, aunque sus costes de producción extremadamente altos hacen que su aplicación se reserve exclusivamente a las misiones espaciales.

Las tecnologías emergentes basadas en celdas fotovoltaicas orgánicas y sensibilizadas por colorante son muy prometedoras, aunque sus eficiencias deben mejorarse para poder ser rentables y competitivas en el mercado. En este tipo de celdas los transportadores de cargas se generan y se separan simultáneamente a través de una interfase, TiO_2 /colorante en el caso de las DSSCs, o dador/aceptor en las OPV. Por el contrario, la fotogeneración de parejas electrón-hueco libres en las celdas inorgánicas convencionales ocurre a través de todo el volumen de semiconductor. Esta diferencia en el mecanismo hace que el comportamiento fotovoltaico sea completamente distinto.

Las DSSCs son menos sensibles a la presencia de impurezas comparadas con las celdas inorgánicas. Esto supone una metodología de fabricación más sencilla, se necesitan temperaturas de procesamiento más bajas, se pueden usar sustratos flexibles y se pueden implementar en dispositivos portátiles. Además, son atractivas desde el punto de vista estético y se pueden emplear en la decoración de edificios, debido a los diferentes colores que poseen los sensibilizadores (Figura 1.10).

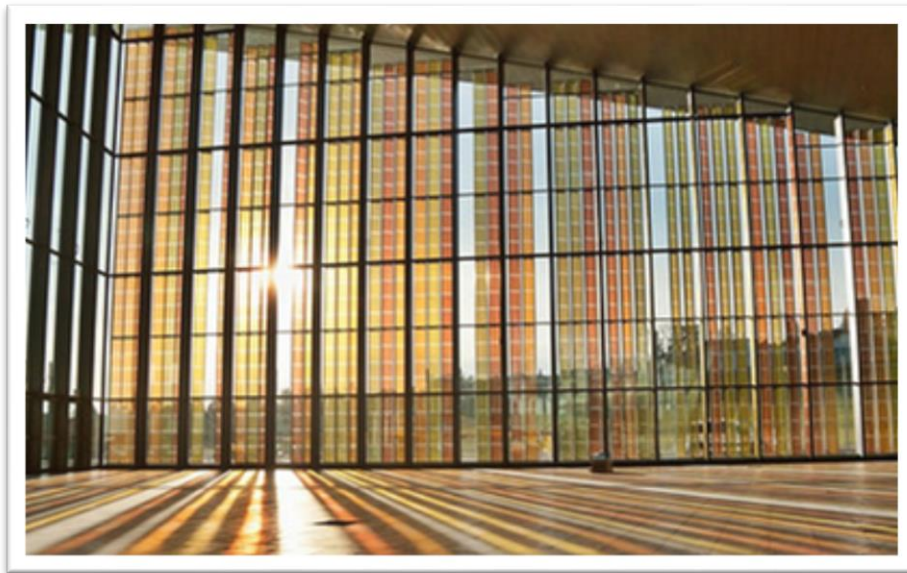


Figura 1.10 Fachada del centro de convenciones SwissTech del EPFL, (Lausanne-Suiza), formada por paneles solares sensibilizados por colorante.

En la Figura 1.11 se representan los datos compilados de los récords de eficiencia para cada tipo de celda solar desde 1976 hasta la actualidad. Los valores recogidos han sido confirmados por laboratorios independientes como el NREL (National Renewable Energy Laboratory) en Estados Unidos, el AIST (The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) en Japón o el Fraunhofer (The Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE) en Alemania, en unas condiciones de medida estandarizadas. Los distintos tipos de tecnología están representados con colores diferentes, morado para las celdas multiunión inorgánicas, azul para las de silicio, verde para las basadas en película fina y rojo para las tecnologías emergentes.

El récord más reciente para cada tipo de celda está resaltado a lo largo del eje de la derecha con una bandera que contiene la eficiencia y el tipo de tecnología. Dentro de la gráfica en negrita aparece la compañía y el grupo de investigación que ha desarrollado cada dispositivo. Esta gráfica es cortesía de “The National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO.”^[40]

Como se puede comprobar, dentro de las tecnologías emergentes, las DSSCs y las celdas de perovskita son las más eficientes, experimentando estas últimas los avances más importantes en los años recientes.

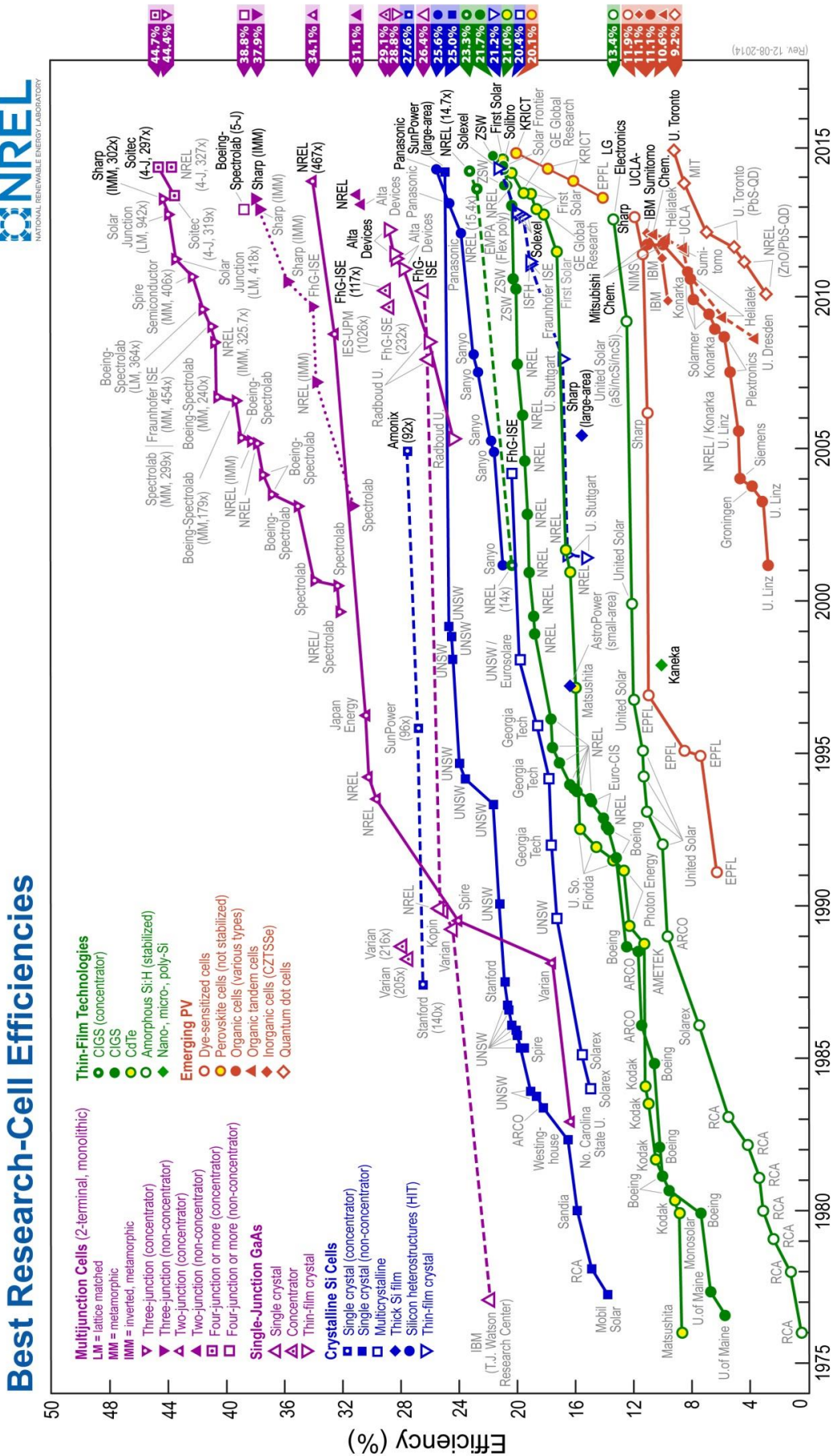


Figura 1.11 Eficiencia récord de los distintos tipos de celdas solares desde 1979 hasta la actualidad

1.1.6 Parámetros Fotovoltaicos

El funcionamiento de una celda solar se evalúa midiendo la corriente, el voltaje, la máxima potencia que es capaz de generar y la eficiencia global al convertir la luz en energía eléctrica. A continuación, detallaremos los principales parámetros fotovoltaicos.

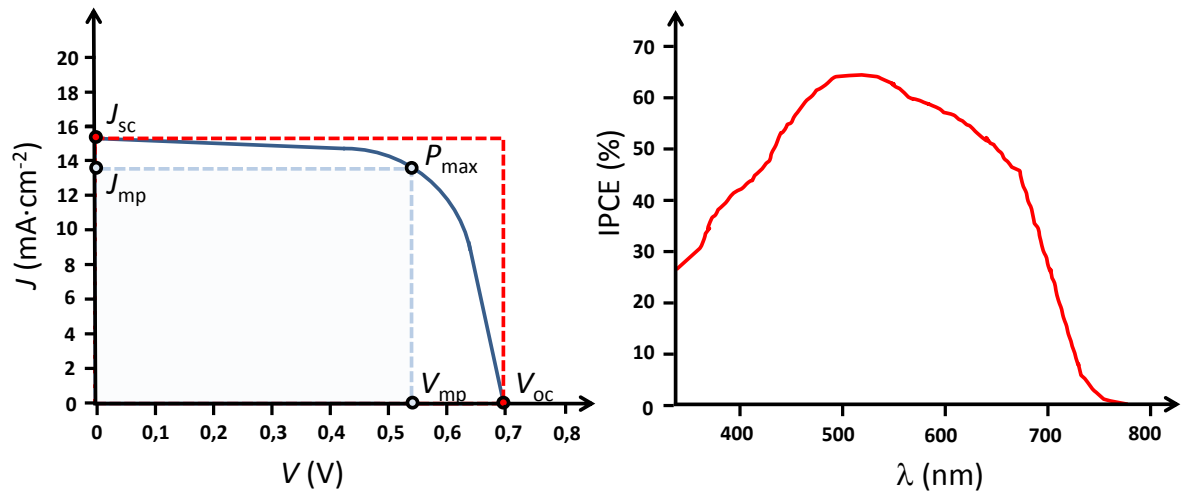


Figura 1.12 (a) Curva J vs. V y parámetros fotovoltaicos característicos. (b) Espectro de IPCE.

En la Figura 1.12 (a) se muestra una curva J - V donde destacan dos puntos significativos: la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) y el voltaje de circuito abierto (V_{oc}).

El **voltaje de circuito abierto** (V_{oc}) se define como la diferencia de potencial que se produce entre los dos electrodos de una celda cuando ésta es iluminada, no se produce un flujo de electrones y la corriente es nula.

La **densidad de corriente de cortocircuito** (J_{sc}) se define como la corriente por unidad de área generada cuando en condiciones de iluminación la celda es cortocircuitada. Este dato tiene relación con la interacción que ocurre entre el colorante y el semiconductor, así como con los procesos de regeneración de la forma oxidada del sensibilizador.

Otro de los parámetros que evalúan una celda solar es el **factor de llenado “fill factor”** (ff). Se define como el cociente entre la potencia máxima que puede alcanzar el dispositivo ($P_{max} = J_{mp} \cdot V_{mp}$) y el producto de ($J_{sc} \cdot V_{oc}$) (Ecuación 1.1). Informa sobre la “cuadratura” de la curva y describe el grado en que el voltaje del punto de máxima

potencia coincide con el V_{oc} y la corriente en el punto de máxima potencia con la J_{sc} . Cuanto mayor sea el valor de ff más eficiente es el dispositivo.

$$ff = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} = \frac{V_{mp} \cdot J_{mp}}{V_{oc} \cdot J_{sc}}$$

Ecuación 1.1

La **eficiencia de conversión** (η) “*Power Conversion Efficiency*” (PCE) de una celda solar se expresa normalmente respecto a una intensidad de radiación luminosa específica, generalmente 1,5 AM (AM se corresponde con “*Air Mass*” o masa de aire y se define en función de $(\cos\theta)^{-1}$ donde θ es el ángulo de elevación del Sol), equivalente a la radiación de luz sobre la superficie de la Tierra cuando el ángulo de luz incidente, $\theta = 48,2^{\circ}$ ^[43] (Figura 1.13).

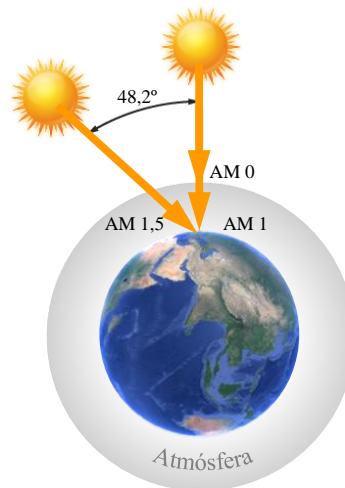


Figura 1.13 Representación esquemática de intensidad de radiación luminosa de 1,5 AM.

La curva a través de la cual se obtiene el valor de eficiencia implica la medida de la densidad de fotocorriente de la celda (J) a un nivel de exposición de luz constante, mientras un voltaje (V) es aplicado. Generalmente este parámetro (η) se toma como referencia para evaluar el comportamiento de un dispositivo, y se corresponde con el porcentaje de radiación solar que se convierte en energía eléctrica (Ecuación 1.2).

$$\eta (\%) = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot ff}{I_0}$$

Ecuación 1.2

En dicha ecuación, V_{oc} es el voltaje de circuito abierto (V), J_{sc} es la densidad de corriente de cortocircuito ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), ff es el factor de llenado, y I_0 es la irradiancia (potencia incidente por unidad de superficie) ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

La **eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente** “*Incident- Photon to Current Efficiency*” (IPCE) o eficiencia externa cuántica “*External Quantum Efficiency*” (EQE), es otro de los parámetros fundamentales para estimar el funcionamiento de una celda solar. Se define como la relación entre el número de electrones que fluyen por el circuito externo y el número de fotones incidentes para cada longitud de onda. Se calcula como el cociente entre la densidad de corriente de cortocircuito generada para una luz monocromática, J_{ph} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), y el producto resultante de multiplicar el número de fotones incidentes I ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) por la longitud de onda de medida λ (nm) (Ecuación 1.3).

$$IPCE(\%) = \frac{1240 \cdot J_{ph}}{\lambda \cdot I} = \left[\frac{(eV \cdot nm) \cdot (mA \cdot cm^{-2})}{(nm) \cdot (mW \cdot cm^{-2})} \right]$$

Ecuación 1.3

En la Figura 1.12 (b) se representa el porcentaje de IPCE frente a la longitud de onda y da como resultado una curva conocida como espectro de IPCE. Interesa que la curva se mantenga en altos porcentajes durante el mayor intervalo de longitudes de onda posible. Generalmente, el espectro de IPCE se correlaciona con el espectro de absorción del colorante y la cantidad del mismo adsorbida sobre el TiO_2 , la correcta inyección de electrones a la banda de conducción del semiconductor y el transporte de éstos en el dispositivo.

Tanto la eficiencia de una DSSC como el IPCE, están afectados por una serie de fenómenos que provocan que parte de la luz proveniente del sol no sea aprovechada antes de ser convertida en electrones.

La principal razón por la cual las celdas fotovoltaicas no son eficientes al 100% se debe a que no son capaces de responder al conjunto del espectro solar, por tanto están limitadas a la longitud de onda a la cual el material es activo. Los fotones con energía menor que la diferencia entre la banda de conducción y la de valencia del material no son

absorbidos, mientras que los que tienen energía más grande pierden parte de su energía a través de relajaciones no radiantes.

El fenómeno de la reflexión también está relacionado con la disminución de la eficiencia de una celda fotovoltaica. Cuando la luz incide sobre la superficie del dispositivo no todos los fotones pasan a través del sistema, sino que muchos son reflejados reduciendo la cantidad de luz que llega al material activo y de esta manera la conversión de luz solar a energía eléctrica.

Otra variable a tener muy en cuenta es la temperatura de trabajo, las celdas solares trabajan mejor a bajas temperaturas. Al trabajar en condiciones de mayor temperatura se favorecen caminos de recombinación que disminuyen el número de portadores de carga. La recombinación de las cargas antes de ser captadas por los electrodos hace que el número de electrones que circule por el circuito externo se reduzca, afectando al poder de conversión del dispositivo.

El último proceso que influye de manera desfavorable sobre la eficiencia y el IPCE, es la propia resistencia del material a permitir el paso de electrones.

1.2 Celdas Sensibilizadas por Colorante

1.2.1 Elementos Constitutivos de una DSSC

Una celda solar sensibilizada por colorante^[44] es un sistema multicomponente, de manera que la eficiencia global del sistema está altamente relacionada con las propiedades particulares de cada uno de los componentes, ya que cada uno juega un papel fundamental en el proceso de conversión de luz solar a energía eléctrica.

En función de las características del semiconductor de una DSSC se pueden diferenciar los dispositivos en dos clases, tipo “n” (transportadores de electrones) y tipo “p” (transportadores de huecos).

En las DSSCs de tipo “p” un semiconductor como el NiO se usa como fotocátodo para el anclaje del sensibilizador. Bajo iluminación, el colorante inyecta un hueco en la banda de valencia del NiO y queda en su forma reducida. Ésta es regenerada por la forma reducida del electrolito. Los huecos inyectados difunden a través del electrodo hasta el

circuito externo y son transportados hasta el contraelectrodo donde se usan para regenerar el mediador redox reducido.^[45]

Los dispositivos DSSCs más ampliamente estudiados y en los que se centra la presente Tesis son las celdas de tipo “n”, formadas por un ánodo fotoactivo en contacto con un cátodo mediante un electrolito redox (Figura 1.14). Los principios de operación de una DSSC de tipo “n” son similares a los de una de tipo “p” pero a la inversa y se explicarán en el apartado 1.2.2.

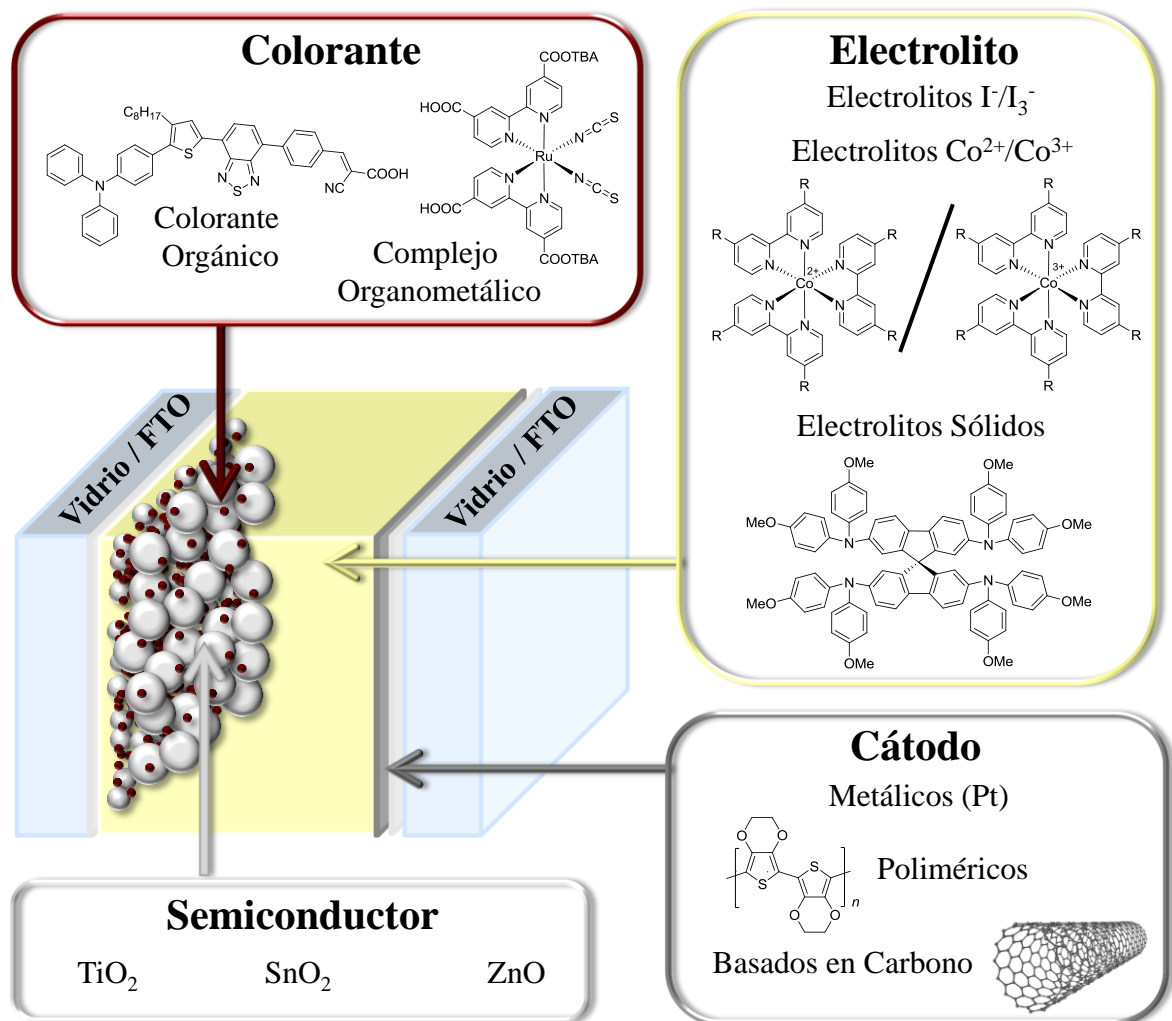


Figura 1.14 Componentes de una celda solar sensibilizada por colorante de tipo “n”.

1.2.1.1 Electrodo de Trabajo

El ánodo o electrodo de trabajo consiste en una película de material semiconductor nanoestructurado unido a un vidrio conductor. Sobre esta película se ancla una capa de un absorbente de luz o fotosensibilizador.

El vidrio conductor se consigue al depositar una capa de material conductor transparente sobre la superficie. Este material conductor suele ser en la mayoría de los casos óxido de estaño dopado con flúor, conocido como FTO. Aunque otros materiales conductores como el óxido de estaño dopado con indio (ITO) presentan conductividades más altas, su inestabilidad a altas temperaturas hace que la resistencia del material aumente cuando el vidrio es expuesto a las condiciones de trabajo para la preparación de los sustratos.^[46]

Generalmente los semiconductores empleados en estos dispositivos son óxidos metálicos con valores de “*bandgap*” elevados (entre 3,0 y 3,2 eV), capaces de absorber únicamente la luz UV del espectro solar.^[31] Para aumentar la absorción de luz en la región del visible y el infrarrojo, se ancla un colorante a la superficie del semiconductor capaz de excitarse cuando se ilumina y transferirle los electrones tras la excitación. El semiconductor más empleado es el TiO_2 , aunque se han probado otros óxidos metálicos de “tipo n” como Nb_2O_5 ,^[47] SnO_2 ^[48] o ZnO ,^[49] presentando mayor movilidad que el óxido de titanio. Sin embargo, las mejores eficiencias se han conseguido con el TiO_2 , que además cuenta con varias ventajas adicionales: baja toxicidad, menor coste y fácil accesibilidad.^[36]

De las distintas fases cristalinas en las que se puede encontrar el óxido de titanio (anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y broquita (ortorrómbica)), el rutilo es la fase termodinámicamente más estable.^[50] Sin embargo, para este tipo de dispositivos resulta más adecuado la **anatasa**. La elección de esta fase cristalina sobre las otras se debe a que al incorporarla en los dispositivos, el valor de V_{oc} máximo que se puede alcanzar es mayor.

La película de semiconductor está formada por una matriz interconectada de nanopartículas. De esta manera se forma una red porosa (50-60% porosidad) con un tamaño de partícula de unos 20 nm y un espesor de capa 8 a 12 μm . Usualmente, se suele depositar otro tipo de TiO_2 de 400 nm de tamaño de partícula sobre la capa de partículas

de 20 nm, con un espesor de unas 4 micras. La función de esta segunda capa es atrapar la luz que ha sido reflejada y no ha sido absorbida en un primer momento y redirigirla para que pueda ser captada por el colorante. Las nanopartículas se obtienen mediante la deposición sobre un sustrato conductor de una dispersión coloidal de TiO_2 en forma de pasta mediante técnicas de “*doctor blade*” o “*screen printing*”.^[51] Posteriormente se lleva a cabo un tratamiento térmico de sinterización a 500°C , obteniendo el electrodo de TiO_2 mesoporoso.

1.2.1.2 Fotosensibilizador

Para que una molécula se considere un buen candidato como sensibilizador debe cumplir una serie de requisitos previos:

- El colorante debe absorber en la mayor parte del espectro solar. Interesa que dicha absorción de luz no se localice sólo en el visible y se extienda hacia la zona del infrarrojo cercano, una franja del espectro solar muy amplia y que generalmente no se aprovecha demasiado.
- Debe poseer una estabilidad tanto química, como térmica y electroquímica adecuadas durante su exposición a la radiación solar durante periodos de tiempo prolongados.
- Los valores energéticos de los orbitales frontera (HOMO y LUMO) deben cumplir una serie de requisitos. En primer lugar, el valor del LUMO (estimado a partir del potencial de oxidación del colorante en su estado excitado) debe ser superior al del potencial de la banda de conducción del óxido de titanio, de esta manera aseguramos la inyección efectiva de electrones al semiconductor. En segundo lugar, el HOMO (estimado a partir del potencial de oxidación en su estado fundamental) debe ser más bajo que el potencial del par redox empleado como electrolito, consiguiendo de esta forma la regeneración del colorante.
- Se debe evitar la agregación del sensibilizador en la superficie del semiconductor, debido a que este tipo de fenómenos reduce el número de electrones que consiguen inyectarse desde el colorante al óxido de titanio, perdiéndose en procesos de autodesactivación energéticos o transferencia de carga entre las propias moléculas del colorante. Este problema se soluciona mediante la optimización de la estructura de la molécula del sensibilizador o por la adición de co-adsorbentes que evitan la agregación. Entre los co-adsorbentes más utilizados

destacan tanto el ácido quenodesoxicólico como el desoxicólico^[52] (Figura 1.15). Ambas estructuras poseen un ácido carboxílico con el que se anclan al TiO_2 al mismo tiempo que el colorante.

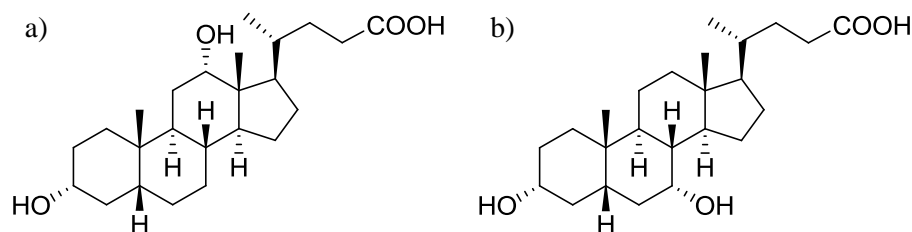


Figura 1.15 (a) Estructura del ácido desoxicólico. (b) Estructura del ácido quenodesoxicólico.

- Por último el colorante necesita incorporar en su estructura al menos un grupo funcional de anclaje con el cual sea capaz de unirse a las nanopartículas de semiconductor y asegurar la inyección de electrones de manera efectiva y cuantitativa. Los sensibilizadores interactúan con la superficie del óxido metálico a través de enlaces covalentes, enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas, interacciones hidrofóbicas, fuerzas de Van der Waals o encapsulamiento físico en los poros.^[53] Sin embargo, la formación de enlaces covalentes entre los grupos hidroxilo presentes en la superficie del semiconductor y los diferentes grupos funcionales de anclaje del colorante incrementan la cantidad de colorante absorbido así como la estabilidad de la celda y disminuyen la velocidad de desorción de las moléculas de colorante. Con este objetivo se han ensayado diferentes grupos funcionales, siendo el ácido carboxílico el más ampliamente estudiado y utilizado, aunque también se pueden encontrar en la bibliografía ejemplos de ácidos fosfóricos,^[54] borónicos,^[55] siloxanos,^[56] grupos hidroxilo,^[57] sulfonatos^[58] y otras unidades como piridinas.^[59]

En el caso de los ácidos carboxílicos la unión entre el óxido metálico y la molécula fotosensible puede realizarse de seis formas diferentes (Figura 1.16): a) éster monodentado, b) quelato bidentado, c) puente bidentado, d) enlace de hidrógeno monodentado y e) bidentado, así como f) coordinación monodentada a través del grupo $\text{C}=\text{O}$. Las estructuras que presentan la unión bidentada exhiben una mayor estabilidad comparándola con las otras interacciones^[60] debido a un mayor contacto entre el grupo de anclaje y el óxido metálico.

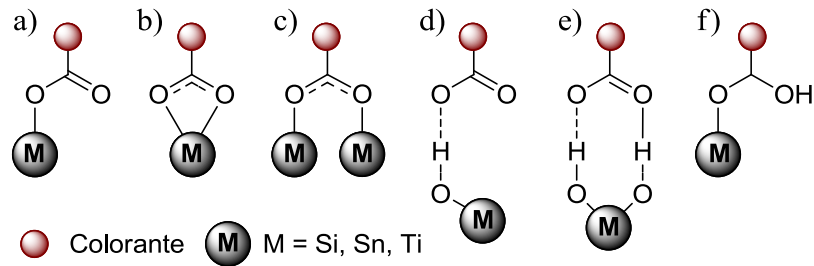


Figura 1.16 Posibles modos de unión entre el ácido carboxílico y un óxido metálico.

En la sección 1.3 de este capítulo se presentan diferentes estructuras y estrategias seguidas en la bibliografía para obtener colorantes que actúen como sensibilizadores para este tipo de aplicación.

1.2.1.3 Electrolito

El electrolito tiene como misión transportar los huecos en las celdas DSSCs situándose entre el semiconductor y el cátodo. Los electrolitos se pueden clasificar en tres grandes grupos: líquidos, iónicos y sólidos. En todos los casos el electrolito debe cumplir una serie de requerimientos básicos:

- Favorecer un buen contacto entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.
- Presentar alta conductividad que permita un rápido transporte de carga entre el electrodo de platino y el sensibilizador oxidado.
- En ningún caso el electrolito debe degradar o desorber el colorante de la superficie del semiconductor metálico.
- Tiene que ser térmica, óptica, química y electroquímicamente estable, con unos valores de potencial redox que permitan la eficiente regeneración del colorante.
- Por último, el electrolito no deberá absorber en la región del visible del espectro solar ya que si no se reduciría la cantidad de luz absorbida por la molécula fotosensible.

Hasta el momento los mejores resultados en una DSSC se han obtenido con el uso de **electrolitos líquidos**. Generalmente en este tipo de sistemas un par redox se disuelve en un disolvente orgánico con alta constante dieléctrica como puede ser acetonitrilo, *N*-metilpirrolidina o valeronitrilo. Los electrolitos basados en disolventes orgánicos presentan alta viscosidad, alta difusión de los iones y alta capacidad para percolar a través

de los poros del semiconductor.^[61] A pesar de que el número de mediadores redox ensayados como electrolitos para este tipo de aplicación es elevado, el más eficiente es el par **yoduro/triyoduro** (I^-/I_3^-).^[62] Sin embargo, se están buscando otras alternativas debido en mayor medida a que este sistema redox plantea problemas de corrosión que dificultan el sellado de la celda y su estabilidad.^[63] Además el triyoduro absorbe en el visible, compitiendo con la absorción de luz por parte del colorante.

Se han estudiado también otros sistemas redox como por ejemplo los pares $SCN^-/(SCN)_2$,^[64] Br^-/Br_2 ,^[65] ferroceno Fc/Fc^+ ,^[66] complejos de Cu (I)/Cu (II)^[67] o complejos de Co (II)/Co (III). De todas las alternativas señaladas los electrolitos de cobalto son los que mejores resultados han dado. El primer ejemplo basado en electrolito de cobalto fue publicado en 2010 por Feldt,^[68] y consistía en el par tris(2,2'-bipiridil)cobalto(III/II) ($[Co(byp)_3]^{3+/2+}$). Seguidamente aparecieron nuevos electrolitos basados en cobalto que incorporaban ligandos fenantrolina o bipyridina modificados. Es interesante destacar que las propiedades electrónicas y redox de los complejos de cobalto se pueden modificar fácilmente con la naturaleza del ligando. La inclusión de estos ligandos tan voluminosos supone una mayor resistencia al transporte de carga, por lo que su aplicación se ha visto restringida a colorantes orgánicos con altos coeficientes de absorción, como son las porfirinas, permitiéndose la fabricación de dispositivos con menores espesores.

Un **electrolito iónico** es un sistema que presenta como ventaja principal una reducida volatilidad, así como una buena estabilidad química, térmica, alta conductividad iónica así como una ancha ventana electroquímica, cualidades muy útiles de cara a la construcción de dispositivos de vida útil larga. Se pueden clasificar en dos grandes familias: puramente líquidos iónicos o electrolitos cuasi sólidos (consisten en un gel que contiene disperso en su interior un electrolito líquido).^[69]

Los electrolitos puramente iónicos suelen estar formados por un catión que puede ser aromático o no, como imidazolio, piridinio, o iones de amonio cuaternarios y diferentes aniones como halogenuros. Sin embargo, la desventaja principal de este tipo de sustancias es su alta viscosidad que limita el transporte del componente redox y la regeneración del colorante. Las sales iónicas más usadas son el **DMPII** (yoduro de 1,2-dimetil-3-propilimidazolio) y el **BMI** (yoduro de 3-butil-1metilimidazolio) (Figura 1.17).

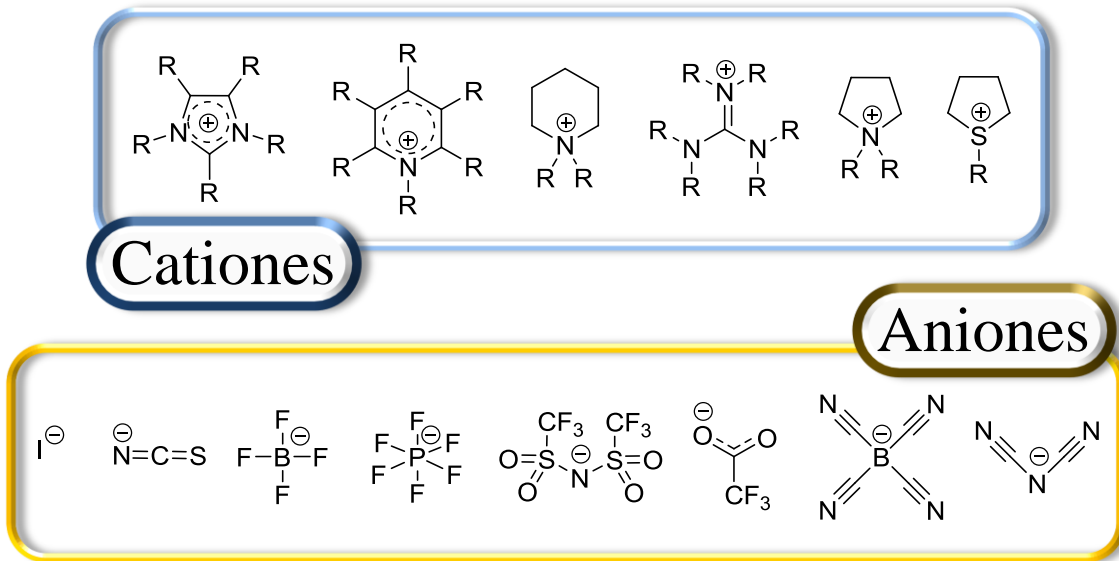


Figura 1.17 Estructura molecular de algunos cationes y aniones en líquidos iónicos.

Por otro lado los electrolitos cuasi sólidos muestran las propiedades cohesivas de un electrolito sólido y la alta difusión iónica de un electrolito líquido. Se preparan por polimerización física o química de un gel, de un material inorgánico o de un monómero incorporando grandes cantidades de electrolito líquido en su interior.

A pesar de las altas eficiencias obtenidas con electrolitos líquidos, los problemas asociados a éstos como su alta volatilidad, riesgo de fotodegradación, desorción del colorante o corrosión del electrodo de platino debido al par I/I_3^- supone una gran desventaja de cara a su implementación en dispositivos comerciales.

Por este motivo se desarrollaron los **electrolitos en estado sólido**, ya que evitan los inconvenientes asociados a los líquidos. En general los electrolitos sólidos más importantes son los materiales transportadores de huecos. En este tipo de materiales los electrones no se desplazan por difusión sino a través de saltos en el material. Este tipo de desplazamiento es más lento que la difusión, de manera que el hueco resultante de la regeneración del colorante permanece más tiempo cerca de la superficie del TiO_2 , generando una corriente de recombinación electrón (TiO_2)/electrolito más alta que en los electrolitos líquidos. Algunos materiales inorgánicos utilizados para esta aplicación como transportadores de huecos son derivados de cobre como el CuI , $CuBr$, o el $CuSCN$. Estos compuestos anteriormente mencionados son capaces de generar buena conductividad, pero presentan serios problemas de estabilidad. Debido a este inconveniente la tendencia en las celdas solares de tipo sólido (ss-DSSC) es el uso de materiales transportadores de

huecos como el **espiro-OMeTAD** (2,2'-7,7'-tetraquis(*N,N*-di-*p*-metoxifenilamino)-9,9'-espirobifluoreno) (Figura 1.18). Este compuesto fue utilizado por primera vez como sustituto del electrolito líquido en 1998 por Bach y colaboradores.^[70] La baja conductividad de los transportadores de huecos orgánicos puede solucionarse mediante el uso de agentes dopantes de tipo p, generalmente sales de litio, o por oxidación al aire por acción del oxígeno atmosférico.

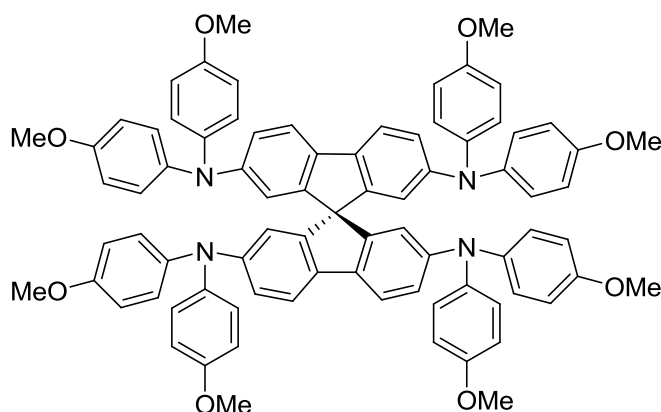


Figura 1.18 Estructura molecular del espiro-OMeTAD.

Por tanto, el uso de electrolitos sólidos aumenta la estabilidad de las celdas a largo plazo, pero sin embargo, la eficiencia de un celda sólida es menor que el de una líquida debido mayoritariamente a la menor conductividad, al aumento de la recombinación de carga y la menor área superficial de contacto entre el colorante y el electrolito sólido debido a una incompleta percolación del electrolito en los poros de las nanopartículas.

El mecanismo de una ss-DSSC es equivalente al de una DSSC, exceptuando la regeneración del colorante: en una celda líquida el responsable es el par redox, mientras que en una celda sólida es el transportador de huecos.

1.2.1.4 Contraelectrodo

La función del contraelectrodo es reducir la especie oxidada del electrolito en los electrolitos líquidos, o en el caso de los electrolitos sólidos recolectar los huecos del material transportador de huecos.

El material más utilizado como contraelectrodo está formado por un vidrio de FTO sobre el que se deposita una fina capa de platino (menor de 10 micras de espesor). De las

diferentes técnicas estudiadas para realizar la deposición del platino la que mejores resultados genera en cuanto a eficiencia y estabilidad, es la deposición térmica.^[71]

Por otro lado, el uso de metales nobles no es adecuado para producción a gran escala debido sobre todo al elevado coste. Debido a este motivo se han estudiado nuevos materiales como alternativa más económica a los electrodos de platino. Por ejemplo materiales basados en grafito o en capas finas de carbón,^[72] con los que se han conseguido buenas eficiencias debidas al buen contacto entre el carbón y el mediador redox. También se han usado polímeros conductores, como el PEDOT (poli(3,4-etilendioxitiofeno)),^[73] nanotubos de carbono^[74] o grafeno,^[75] pero en ningún caso las eficiencias obtenidas son tan buenas como con el platino.

1.2.2 Funcionamiento de una DSSC de Tipo “n”

Los principios de operación de una DSSC o de una ssDSSC son distintos a los correspondientes para un dispositivo fotovoltaico convencional. En estos nuevos sistemas las funciones de absorción de luz y transporte de huecos y electrones han sido divididas de manera que ya no se necesita una unión de material p-n para recolectar las cargas eficientemente. El sistema de funcionamiento de una DSSC se divide en cuatro etapas principales (Figura 1.19):

1. En la primera etapa, tras la absorción de la radiación solar, el colorante se excita desde su estado fundamental (S) a un estado superior en energía (S*).
2. Seguidamente el colorante excitado (S*) cede un electrón a la banda de conducción (CB) del semiconductor, quedando el sensibilizador en un estado S⁺. A continuación, los electrones inyectados en la CB del óxido de titanio viajan por la red nanocristalina hasta encontrar el sustrato conductor por donde acceden al circuito externo. Una vez en el circuito externo las cargas se desplazan hasta el cátodo generando una corriente eléctrica.
3. Por otro lado el estado fundamental del colorante (S) es regenerado a través de la reducción de la especie S⁺ por parte de los iones yoduro del electrolito.
4. En último lugar el triyoduro (I₃⁻), formado a partir de la reducción del colorante oxidado, se reduce por medio de los electrones del circuito externo en la superficie del cátodo de platino, regenerando el yoduro (I) de partida.

De esta manera se consigue formar un ciclo por el cual se consigue convertir la luz solar en electricidad sin que en la celda se produzcan transformaciones químicas permanentes.

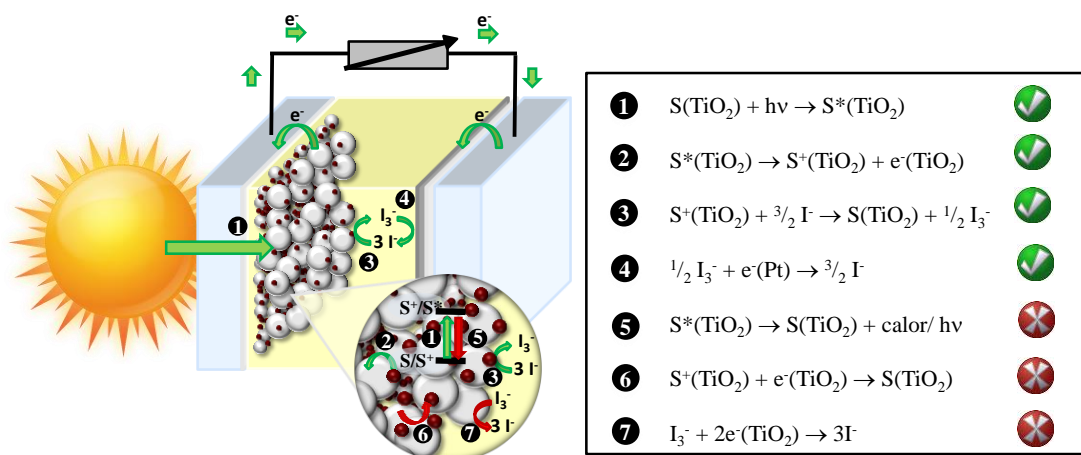


Figura 1.19 (a) Funcionamiento de una DSSC. (b) Ecuaciones redox de los procesos que tienen lugar en la celda (tic verde favorables, cruz roja desfavorables).

Para poder maximizar el número de cargas fotoinducidas por el colorante en el semiconductor se deben tener en cuenta una serie de condiciones. En primer lugar, hay que considerar que existen canales de decaimiento del estado excitado que no generan parejas electrón-hueco, estos procesos deben ser unos órdenes de magnitud más lentos que la transferencia de electrones fotoinducida del colorante al semiconductor.

En segundo lugar, se necesita que la transferencia de electrones desde el LUMO del colorante hasta los niveles de energía disponibles del TiO_2 sea energéticamente favorable, así como la transferencia desde el electrolito al HOMO del colorante. Este segundo requerimiento supone diseñar la molécula fotosensible de manera que el LUMO se localice a un mayor potencial que la banda de conducción del semiconductor, en el caso del TiO_2 más negativo que su nivel de Fermi ($-0,5 \text{ V}$ frente a electrodo normal de hidrogeno (NHE)).^[76] Por otro lado, el HOMO debe ser más positivo que el potencial redox del electrolito, en el caso del par I/I_3^- $0,4 \text{ V vs NHE}$.^[44]

En muchas ocasiones para que tenga lugar una inyección efectiva de electrones al TiO_2 y la regeneración del colorante, no es suficiente con que los valores de energía estimados sean mayores en valor absoluto a los de la banda de conducción del semiconductor o al del par redox. En el caso de la inyección de electrones al TiO_2 por

parte del colorante se necesita que la diferencia de energía entre el estado excitado y el nivel de Fermi del semiconductor sea de 0,2 eV para conseguir que la transferencia electrónica sea termodinámicamente favorable.^[77] Para la regeneración del colorante en los dispositivos basados en el electrolito I^-/I_3^- , se recomienda que haya una diferencia de al menos 0,5 eV entre el potencial de oxidación del colorante y el del par redox.^[78] Este elevado sobrepotencial supuso que muchos colorantes no fueran aptos para este tipo de aplicación, por lo que se intentó encontrar otro mediador redox con unas condiciones menos exigentes. En el caso del par Co(II)/Co(III) la fuerza electromotriz necesaria para la regeneración del sensibilizador es de sólo 0,15 eV, lo que lo hace especialmente efectivo para colorantes que están en el límite con el par yoduro/triyoduro.

Hay ocasiones en las que incluso cumpliendo todas las condiciones anteriormente mencionadas, dentro de la celda se pueden producir otra serie de procesos que disminuyen su eficiencia. Se consideran desfavorables todos los fenómenos que hacen que los electrones generados por la excitación del colorante no lleguen al contraelectrodo. En estos procesos desfavorables se puede producir la relajación del colorante mediante la emisión de calor o luz (Figura 1.19, ecuación 5). Otra reacción competitiva que resta eficiencia al dispositivo se basa en la recuperación del estado fundamental (S) del colorante por medio de los electrones previamente inyectados en el semiconductor en lugar del electrolito (Figura 1.19, ecuación 6). El último de los procesos que disminuye el rendimiento global de conversión de la celda consiste en la reducción de los iones triyoduro a yoduro por parte de los electrones inyectados en el TiO_2 (Figura 1.19, ecuación 7), compitiendo con el paso 4 en el que la reducción se produce por los electrones que llegan al cátodo. Estas dos últimas reacciones de recombinación también tienen lugar en condiciones de oscuridad y son las responsables de una corriente adicional denominada “*dark current*” o corriente oscura.

En general, los procesos electrónicos desfavorables que pueden tener lugar son más lentos que los favorables, es decir su constante cinética es menor^[76b] (Figura 1.20). El decaimiento radiativo o no radiativo del colorante excitado compite con la inyección de electrones al semiconductor, sin embargo este último proceso tiene lugar en una escala de femtosegundos (10^{-15} s), varios órdenes de magnitud superior a la de la desactivación del colorante (10^{-8} s) (Figura 1.20). Después de la inyección de los electrones en el semiconductor éstos pueden recombinarse con las moléculas del colorante oxidado. Esta recombinación es lenta a bajas intensidades de iluminación, pero se acelera

considerablemente a altas concentraciones de electrones en el TiO_2 , esto es, en condiciones lumínicas de alta intensidad o en el punto de máxima potencia, compitiendo con la regeneración del colorante.^[79] La regeneración del colorante por los iones I^- del electrolito sucede en microsegundos (10^{-6} s), dos órdenes de magnitud más rápido que la regeneración por parte de los electrones del semiconductor y lo suficientemente rápida para evitar la degradación de la forma oxidada del sensibilizador. Los electrones inyectados recorren un largo camino dentro del semiconductor hasta que llegan al sustrato conductor. Durante el transporte se sitúan cerca de la interfase TiO_2 /electrolito pudiéndose recombinar con el I_3^- . La velocidad de recombinación con el I_3^- es similar a la del movimiento de los electrones a través del semiconductor y esta recombinación depende fuertemente de la temperatura. La incorporación de colorantes con cadenas hidrofóbicas puede reducir las recombinaciones actuando como un bloqueante de la superficie del TiO_2 .^[80]

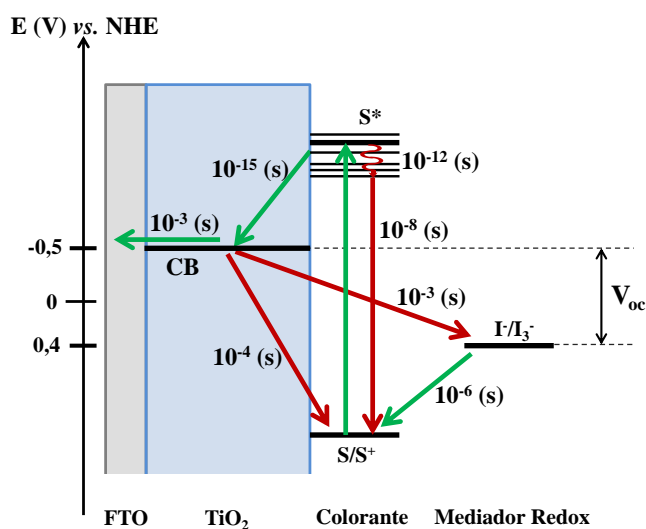


Figura 1.20 Esquema representativo de los niveles de energéticos, los procesos electrónicos y las constantes cinéticas en una DSSC.

Cuando la celda está en funcionamiento genera una determinada corriente en condiciones de iluminación, asociada a un potencial eléctrico entre los dos electrodos del dispositivo. Dicho potencial, denominado V_{oc} o voltaje de circuito abierto puede alcanzar un valor máximo obtenido por diferencia energética entre la banda de conducción del semiconductor y el potencial redox del electrolito. Por norma general los valores de V_{oc} obtenidos experimentalmente son menores a los calculados de manera teórica, debido a los procesos desfavorables que tienen lugar simultáneamente en la celda (Figura 1.19,

ecuaciones 6 y 7) y a las modificaciones que puede sufrir la banda de conducción del TiO_2 al adsorber el colorante.

Tanto la banda de conducción del semiconductor como el potencial redox del electrolito son propios de cada material. Se puede modular el valor máximo de V_{oc} con la elección del semiconductor y del electrolito. En los dispositivos que emplean óxido de titanio como semiconductor y el par I^-/I_3^- como electrolito, el valor teórico máximo al que se puede llegar es de 0,8–0,9V.

Aumentando el potencial del electrolito se consigue aumentar el V_{oc} máximo de una celda, por ello se ha sustituido el par I^-/I_3^- con un potencial de 0,4V *vs* NHE por complejos de cobalto cuyo potencial es fácilmente modificable mediante la incorporación de diferentes ligandos. Así, se han conseguido valores de 0,56V *vs* NHE en el caso del $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ o de 0,82V *vs* NHE con $[\text{Co}(\text{bpy-pz})_2]^{2+/3+}$.^[81] Un resultado similar se obtiene en celdas sólidas que emplean como electrolito espiro-OMeTAD, cuyo potencial es de 0,81V *vs* NHE. Este transportador de huecos hace que el valor de J_{sc} máximo alcanzable por la celda sea mayor.^[78, 82]

Otra forma de modificar el V_{oc} es mediante la modificación del nivel de Fermi del semiconductor al alterar el balance de cargas en la superficie del electrodo. Esto se consigue al introducir en el sistema ciertos aditivos como iones de litio^[83] o *tert*-butilpiridina (TBP).^[84] La adición de litio aumenta la densidad de corriente de corto circuito a expensas de disminuir el voltaje de circuito abierto. Por otro lado, al añadir TBP se consigue el efecto contrario, ya que se consigue desplazar el nivel de Fermi del semiconductor a valores más negativos y con ello aumentar el V_{oc} .^[51a, 85]

1.3 Colorantes Usados en DSSCs

Una de las estrategias más utilizadas para optimizar la respuesta de una celda de tipo Grätzel consiste en un diseño cuidadoso de las moléculas que actúan como fotosensibilizadores, de manera que sean capaces de absorber una mayor cantidad de radiación solar (altos coeficientes de absorción), en un amplio rango del espectro solar (amplio intervalo de longitudes de onda) y transfiriendo sus electrones de manera efectiva al semiconductor. En el siguiente apartado se expondrán algunos ejemplos de estructuras ensayadas como colorantes para DSSCs, tanto complejos metálicos, como sistemas puramente orgánicos.

1.3.1 Complejos de Rutenio

Desde que en 1991 Grätzel y O'Regan describieran la primera celda basada en TiO₂ nanocrystalino con compuestos de Ru (II), este tipo de compuestos han sido los más ampliamente estudiados y utilizados en el campo de las DSSCs (Figura 1.21).

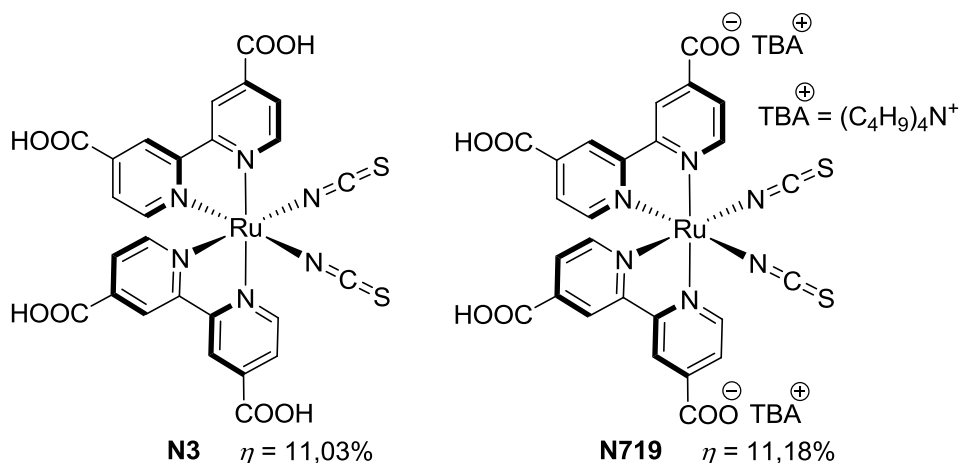


Figura 1.21 Estructura molecular de los complejos de Rutenio **N3** y **N719**.

Estas moléculas están formadas por un átomo de Ru (II) coordinado en una geometría octaédrica a unidades tiocianato y ligandos bipyridínicos^[86] con varios grupos de anclaje capaces de unirse al semiconductor, generalmente grupos carboxílicos. La barrera del 10% de eficiencia fue alcanzada y superada con los colorantes **N3**,^[51a] así como con la sal de tetrabutilamonio **N719**^[87] (Figura 1.22), convirtiéndose éste en uno de los colorantes más empleados como referencia en el campo de las DSSCs.

Dichas moléculas poseen coeficientes de absorción molar moderados ($\epsilon < 18000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)^[87] debido a la transferencia de carga metal ligando (MLCT). Esto supone que las celdas deben fabricarse con espesores de capa de TiO₂ superiores a las 8 micras para poder capturar eficientemente toda la luz incidente. Películas de semiconductor más gruesas suponen tanto un menor V_{oc} (debido al aumento de la corriente oscura) como un peor factor de llenado ff (debido a un aumento de la resistencia del electrolito).

Para evitar este tipo de fenómenos se han sintetizado nuevas moléculas donde se han realizado una serie de modificaciones estructurales con el objetivo de aumentar los coeficientes de extinción molar y ensanchar el intervalo de absorción. Asimismo, se han introducido cadenas alquílicas en los ligandos bipyridínicos para aumentar la solubilidad en disolventes orgánicos, reduciendo la presencia de agua en la superficie del TiO₂ y

retardando la recombinación de los electrones inyectados en el semiconductor con el electrolito.^[88]

Otra de las modificaciones que se han llevado a cabo ha consistido en la incorporación de sistemas π conjugados, como el tiofeno y sus derivados. Cabe destacar el compuesto **CYC-B11** (Figura 1.22), en el cual se ha conseguido aumentar su coeficiente de extinción molar hasta $24200 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$, desplazando el máximo de absorción hasta una longitud de onda de 554 nm .^[89]

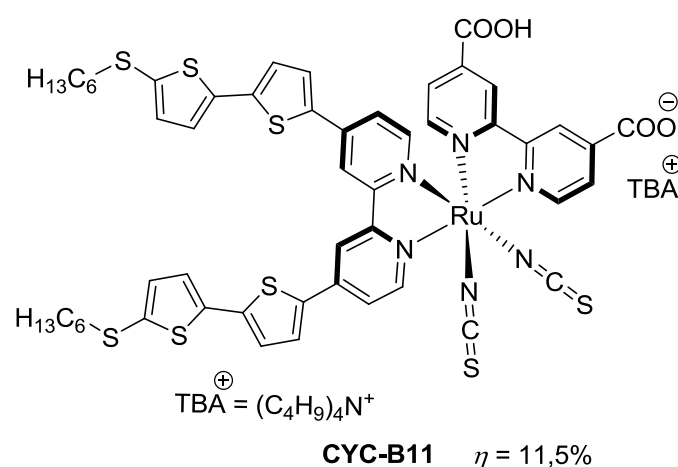


Figura 1.22 Estructura molecular del complejo de Rutenio **CYC-B11** (CYC-B11 incorpora modificaciones en los ligandos con respecto a los complejos clásicos de Ru (II)).

La tendencia de la industria a evitar el uso de metales pesados debido a su alto coste y a su baja disponibilidad, unido a la difícil preparación y purificación de los complejos de Ru (II) ha supuesto que la atención de los investigadores se haya dirigido hacia la síntesis de nuevas moléculas orgánicas.

1.3.2 Porfirinas y Ftalocianinas

En un punto intermedio entre los complejos de rutenio y las moléculas completamente orgánicas encontramos dos familias de colorantes que incluyen en su estructura anillos de porfirina (Figura 1.24) o ftalocianina (Figura 1.26).

Desde hace bastante tiempo los colorantes basados en **porfirinas** han sido candidatos para actuar como sensibilizadores en celdas DSSCs, debido en mayor medida

al papel fundamental que juegan en la fotosíntesis como moléculas captadoras de luz.^[90] Dichos compuestos presentan unas interesantes propiedades ópticas que las hace aptas en diversas aplicaciones como la óptica no lineal,^[91] para actuar como cables moleculares^[92] y en terapia fotodinámica.^[93]

La porfirinas son unos macrociclos aromáticos completamente conjugados que se caracterizan por la presencia de cuatro subunidades de pirrol interconectadas entre sí por su carbono α mediante puentes metino. Poseen una estructura rígida que confiere una total planaridad al anillo porfirínico, favoreciendo los apilamientos π - π , de manera que la inyección de electrones en la banda de conducción del semiconductor disminuye debido a la desactivación del estado excitado. Para solventar este problema de agregación la periferia del anillo puede ser funcionalizada con grupos voluminosos.

Su espectro de absorción presenta dos máximos, el primero y más intenso entre 400–500 nm debido a una banda de Soret y otro pico a 550–700 nm correspondiente a una banda Q (Figura 1.23). La inclusión en la cavidad central del macrociclo de diferentes iones metálicos puede inducir cambios en el espectro de absorción debido a la modificación de los orbitales frontera de la molécula.

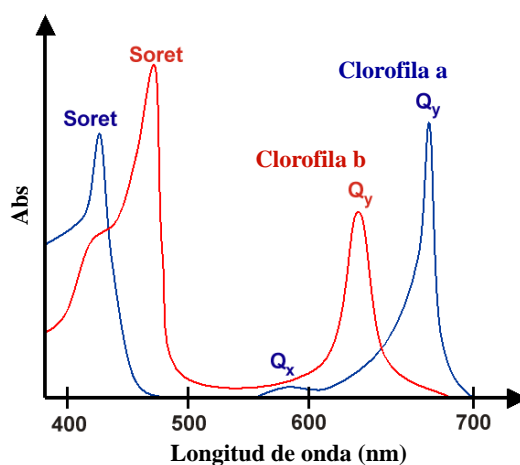


Figura 1.23 Espectro de absorción de la clorofila a (azul) y b (rojo). (Ambas moléculas incorporan un anillo de porfirina en su estructura).

Diversas porfirinas han sido probadas como fotosensibilizadores de electrodos de TiO_2 , sin embargo las más ampliamente empleadas han sido las que tienen su centro libre de metal o las que incorporan Zn (II) en la cavidad.^[94]

El punto de funcionalización para el grupo de anclaje puede situarse en las posiciones *meso* o β -pirrol (Figura 1.24).

En el caso de la funcionalización en la posición *meso*, las eficiencias obtenidas son menores (3-4%),^[95] frente al 7% obtenido para la sustitución en β ,^[96] indicando la importancia de la elección de la posición del grupo de anclaje.

Hasta el año 2009, las mejores respuestas conseguidas para estos derivados han sido del 10%.^[97] En esta clase de sistemas, un dador de tipo diarilamina se unía directamente a una posición *meso* de la porfirina y un triple enlace se situaba en la posición *meso* enfrentada para unir el anillo porfirínico al grupo de anclaje.

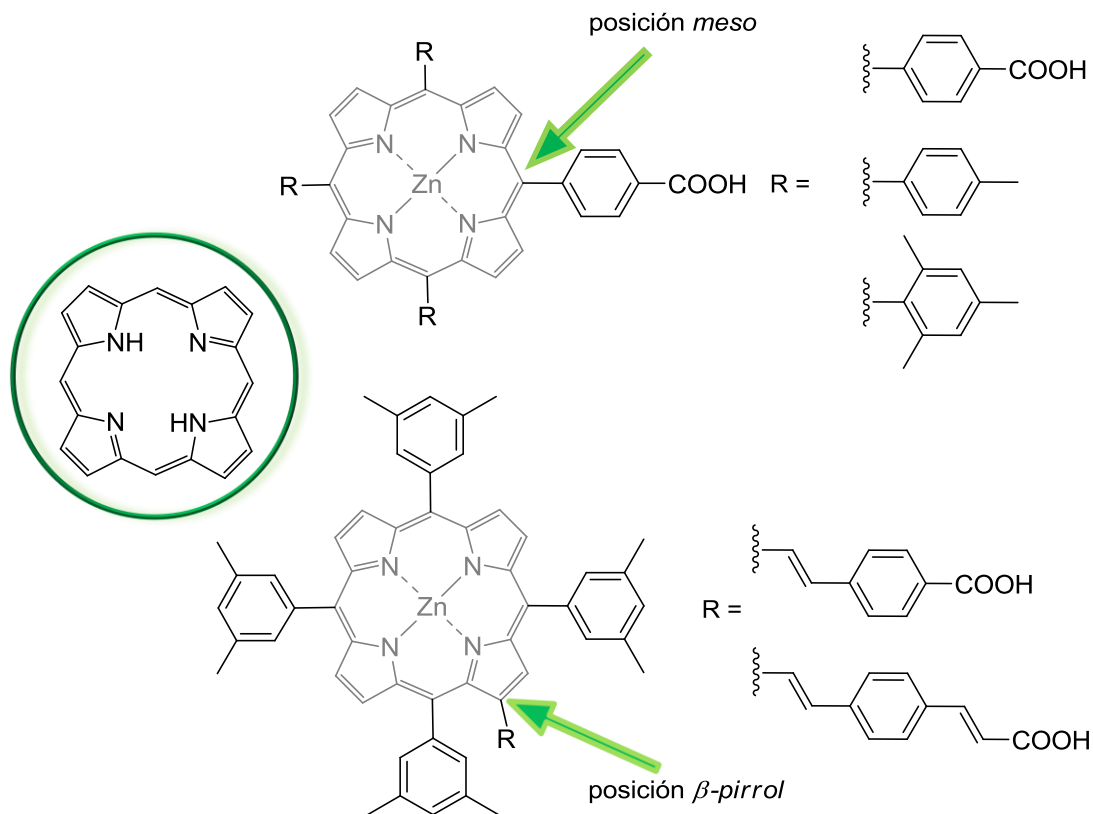


Figura 1.24 Estructura molecular del anillo de porfirina y ejemplos de porfirinas con el grupo de anclaje en la posición *meso* y β -pirrol del anillo porfirínico.

Siguiendo esta estrategia se sintetizó la molécula **YD2-o-C8** (Figura 1.25), cuya actividad fue del 12,1%. Con esta estructura se consiguió alcanzar un V_{oc} de casi 1V,^[98] debido a la presencia de cadenas alcoxílicas que evitaban los procesos de recombinación de carga.

Se han realizado mejoras estructurales usando como base la molécula **YD2-o-C8**, que han consistido en la incorporación de una unidad de benzotiadiazol entre el triple enlace y el anillo de benceno al que va unido el ácido carboxílico, dando lugar a los sistemas **GY50**^[99] y **SM315**.^[100] Los valores de eficiencia obtenidos para estos dos nuevos colorantes son más altos, debido en mayor medida al aumento de la absorción en las zonas del espectro donde el núcleo de porfirina no absorbe, es decir, donde no se encuentran ni la banda Soret ni la banda Q.

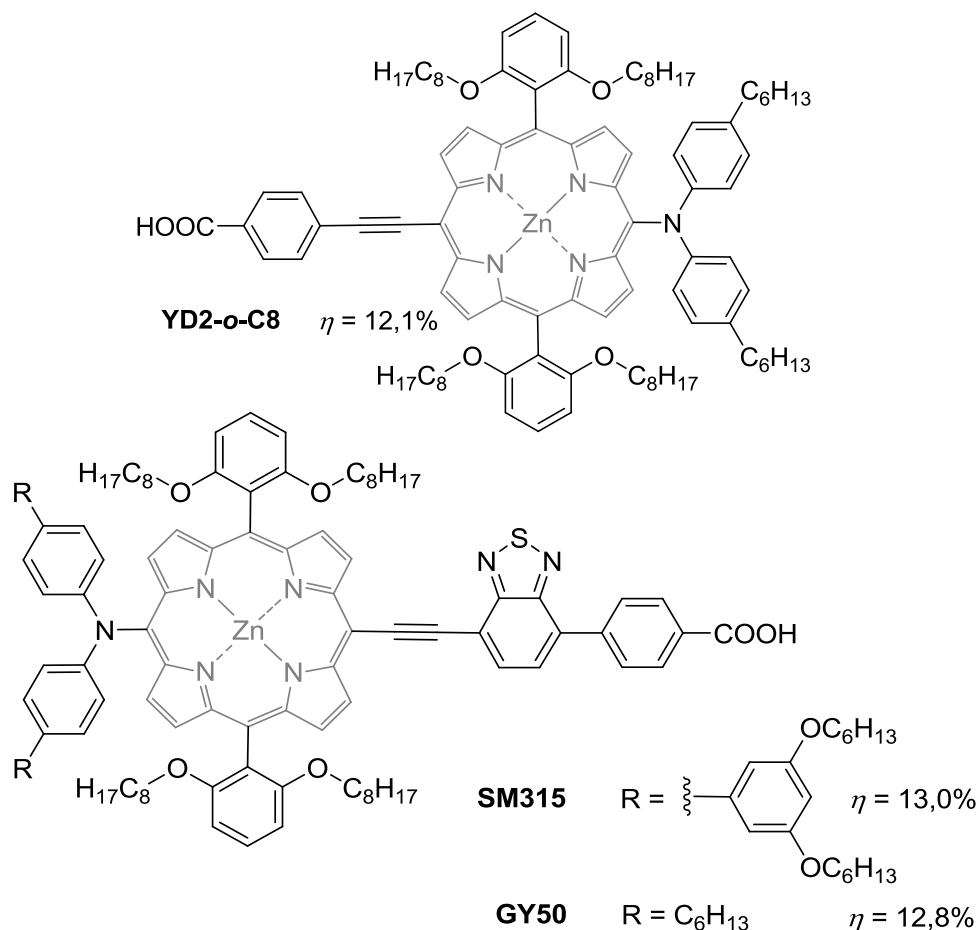


Figura 1.25 Sistemas “*push-pull*” que incorporan porfirinas de Zn (II) en su estructura.

Otra familia de potenciales candidatos para su aplicación en DSSC son las moléculas basadas en núcleos de **ftalocianina**.

La molécula de ftalocianina (Pc), es un anillo de 16 miembros con 18 electrones π , formado por 4 unidades de isoindol unidas entre sí por cuatro átomos de nitrógeno (Figura 1.26). Este tipo de estructura le confiere una extraordinaria estabilidad térmica y química, gracias a su fuerte carácter aromático. Al igual que sus análogos de porfirina, las ftalocianinas, manifiestan una tendencia intrínseca hacia el apilamiento^[101] con la formación de interacciones π - π .

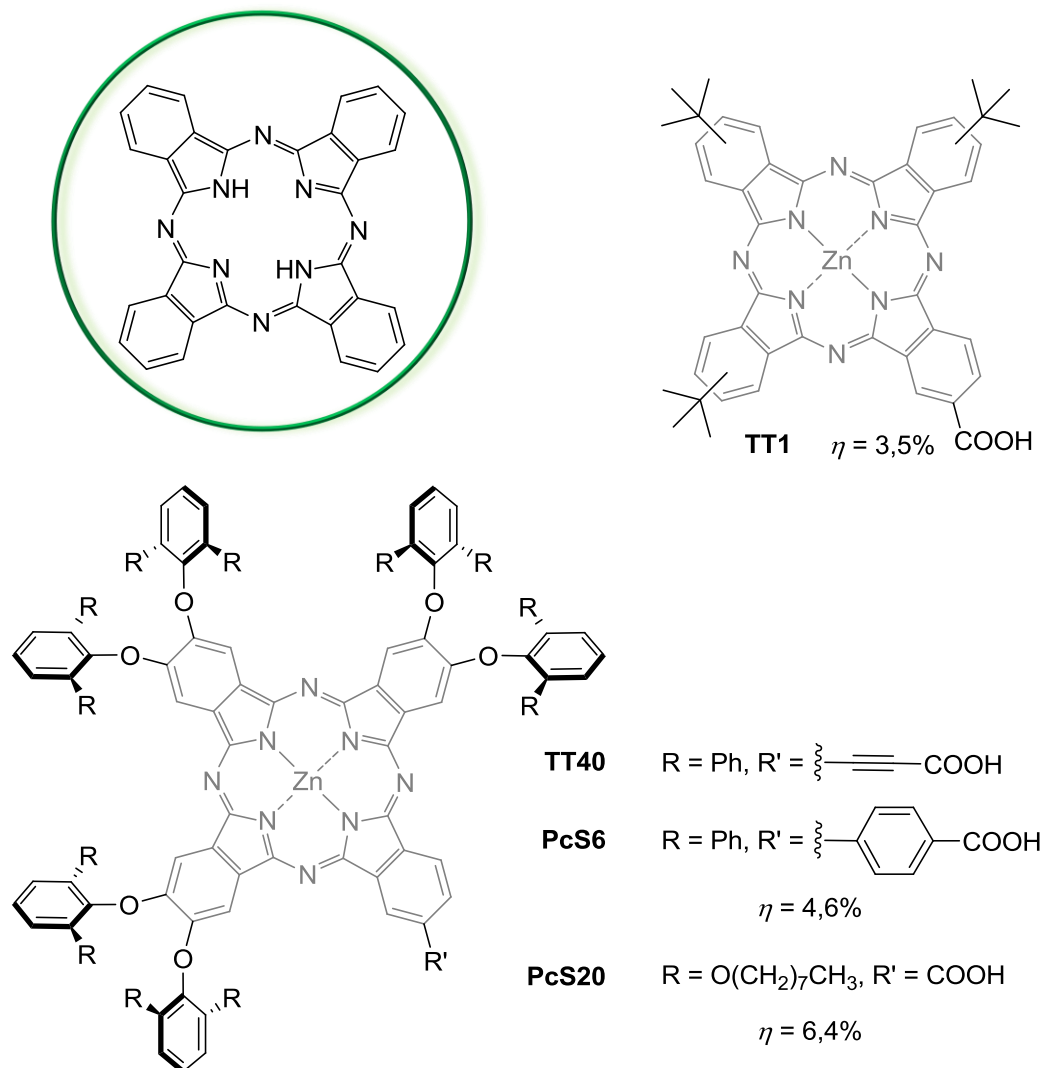


Figura 1.26 Estructura molecular del anillo de ftalocianina y ejemplos de colorantes derivados de ftalocianinas de Zn (II).

Estos anillos exhiben transiciones electrónicas intensas, generalmente dos bandas de absorción, la banda intensa Q que aparece entre 600–800 nm^[102] y la banda Soret en el ultravioleta cercano, un poco menos intensa y que se localiza aproximadamente a 300–400 nm.^[103]

Las ftalocianinas tienen la capacidad de formar complejos de coordinación con un gran número de elementos de la tabla periódica, sin embargo, los más interesantes de cara a su aplicación en celdas fotovoltaicas son los complejos con Zn (II).^[104]

Uno de los desafíos más importantes a la hora de introducir estos sistemas como sensibilizadores en celdas Grätzel consiste en evitar la formación de agregados, así como mejorar el solapamiento entre la banda de conducción del TiO₂ y el LUMO del colorante, responsables de las bajas eficiencias obtenidas inicialmente para este tipo de estructuras (<1%).^[105] Las primeras modificaciones consistieron en la inclusión en los anillos de isoindol de grupos *terc*-butilo, como en el caso de la molécula **TT1** (Figura 1.26), alcanzando una eficiencia del 3,5%.^[106] El uso de grupos más voluminosos como difenilfenóxidos, supuso un aumento de la respuesta fotovoltaica llegando a alcanzar 4,6% de eficiencia para el colorante **PcS6**^[107] y un 6% para el **TT40**^[108] (Figura 1.26). Estos sustituyentes tienen una doble función, por un lado evitar la formación de agregados y por otro proteger la superficie del semiconductor, de manera que se eviten los fenómenos asociados a la corriente oscura.^[109]

Recientemente, la incorporación de largas cadenas alquílicas en los grupos fenoxi de la periferia del macrociclo (Figura 1.26), ha supuesto el mayor avance hasta la fecha en el campo de las ftalocianinas para DSSCs, alcanzando un valor de eficiencia de 6,4% con el colorante **PcS20**.^[110]

1.3.3 Colorantes Orgánicos: Dador- π -Aceptor

Los colorantes orgánicos son una alternativa muy atractiva a los complejos de rutenio, principalmente porque no incorporan ningún elemento metálico que pueda considerarse tóxico o que sea costoso. Una característica de las moléculas orgánicas radica en la facilidad con la que se puede variar su estructura química, modulando así sus propiedades. Este tipo de compuestos suelen presentar coeficientes de extinción molar muy superiores a los de los compuestos de Rutenio (II), por lo que necesitan espesores de

capa de semiconductor mucho menores. Por todo ello, estas estructuras resultan muy adecuadas para su empleo en DSSC sólidas.^[111]

Sin embargo, durante años las eficiencias máximas alcanzadas con moléculas orgánicas oscilaron entre un 6-8%, sustancialmente más bajas que las conseguidas con los complejos metálicos. Las bajas respuestas obtenidas fueron atribuidas a la presencia de agregados intermoleculares, a la falta de absorción en la región del infrarrojo y a la baja estabilidad térmica y fotoquímica de los sensibilizadores.

Estos problemas se han ido solventando gracias a un cuidado diseño de la estructura del colorante, consiguiéndose en 2005 eficiencias del 8% para derivados de cumarina, **NKX-2677**^[112] y del 9% en 2006 por Ito y colaboradores con un colorante de indolina, **D149**^[113] (Figura 1.27).

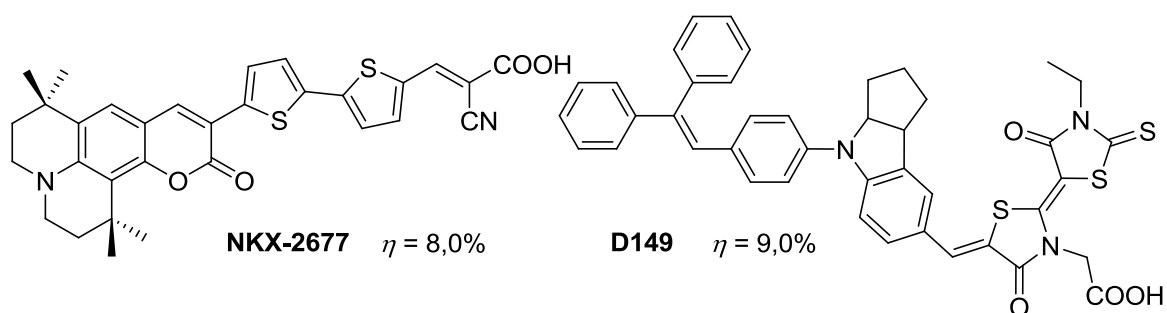


Figura 1.27 Estructura química de los colorantes **NKX-2677** y **D149**.

Ambos colorantes presentan una estructura Dador- π -Aceptor, también conocida como sistema “*push-pull*”, consistente en la unión de un dador de densidad electrónica a un aceptor deficiente en electrones mediante un espaciador π -conjugado (Figura 1.28). El HOMO de estos compuestos se localiza mayoritariamente sobre la unidad dadora y el espaciador de la molécula, mientras que el LUMO lo hace en la parte aceptora. Debido a esta estructura tan particular, se observa una transferencia de carga intramolecular desde el dador hasta el aceptor, favoreciéndose la separación de cargas y una inyección eficiente de electrones en la banda de conducción del semiconductor, evitando así la recombinación del colorante oxidado con los electrones inyectados.

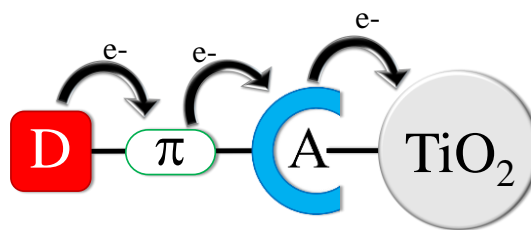


Figura 1.28 Estructura general de un sistema Dador- π -Aceptor y su anclaje al TiO_2 .

Tanto las propiedades redox como las propiedades ópticas lineales de estos sistemas se pueden modular a través de la modificación de alguna de las unidades que forman la estructura D- π -A. En general, un aumento de la conjugación supone un desplazamiento hacia el rojo del espectro de absorción debido a la disminución en la energía HOMO-LUMO. Dicho espectro también puede cambiar en su forma y en su máximo de absorción en función del Dador y Aceptor empleados.

De las tres unidades que forman los sistemas Dador- π -Aceptor, el fragmento **DADOR** de densidad electrónica ha sido el más ampliamente estudiado. En la bibliografía se pueden encontrar distintos tipos de unidades dadoras como pueden ser cumarinas, indolinas, carbazoles, perilenos, etc.

En el caso de las **cumarinas** destacan los trabajos realizados desde 2001 por Hara y colaboradores,^[114] que mediante el diseño y modificación molecular del sistema alcanzaron un valor de 8,2% de eficiencia (Figura 1.29).

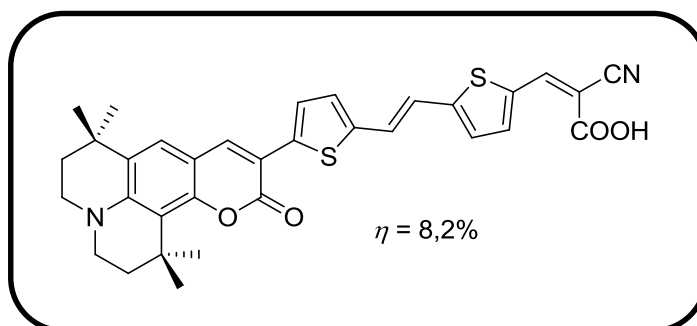


Figura 1.29 Derivado de cumarina diseñado por Hara.^[114d]

Otro de los grupos dadores que se han probado para DSSCs han sido los anillos derivados de **indol**. Los colorantes derivados de indolina fueron descritos por primera vez en 2003 por Horiuchi y Uchida^[115] alcanzándose un valor de eficiencia del 6,1%. Desde entonces diversas modificaciones se han realizado sobre la subunidad de indolina para

desplazar el máximo de absorción hacia longitudes de onda mayores y aumentar el coeficiente de extinción molar de la molécula.^[113a, 116] La incorporación de unidades aromáticas en el anillo, ha permitido obtener el mejor resultado hasta la fecha para este tipo de colorantes con una eficiencia del 9,4% (Figura 1.30).^[117]

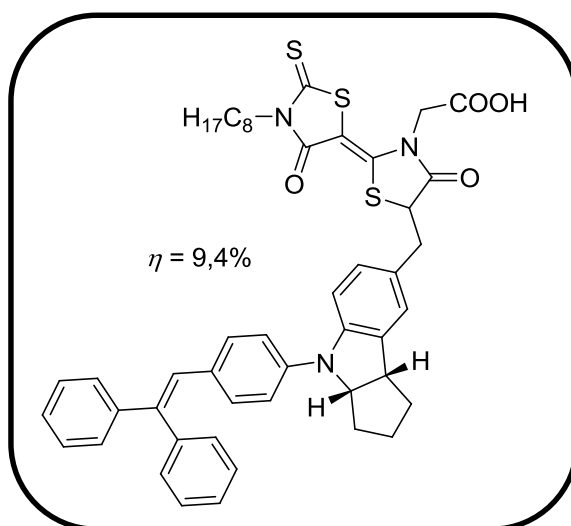


Figura 1.30 Derivado de indol con un valor máximo de eficiencia de 9,4%.

La unidad de **carbazol** también se ha empleado como dador en colorantes para DSSCs,^[118] fundamentalmente debido a que es comercialmente accesible, de forma que la síntesis de la molécula final se simplifica. El valor máximo obtenido para un derivado de 3-amino-9-carbazol ha sido del 8,3% (Figura 1.31).^[119]

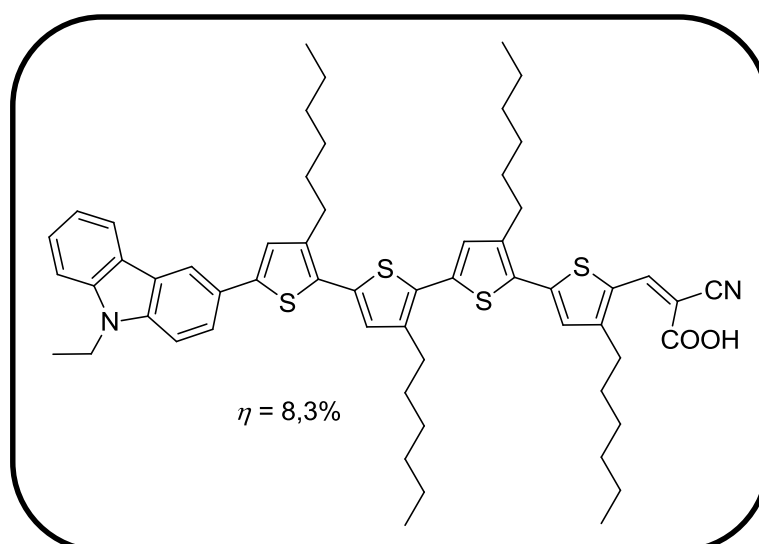


Figura 1.31 Colorante que incorpora una unidad de carbazol con un valor máximo de eficiencia de 8,3%.

Las unidades derivadas de **tetrahidroquinolina**,^[120] de **fenotiaccina**^[121] y sobre todo de **dialquil** y **trifenilaminas** (Figura 1.32) también han sido utilizadas como parte dadora en sistemas “*push-pull*”.

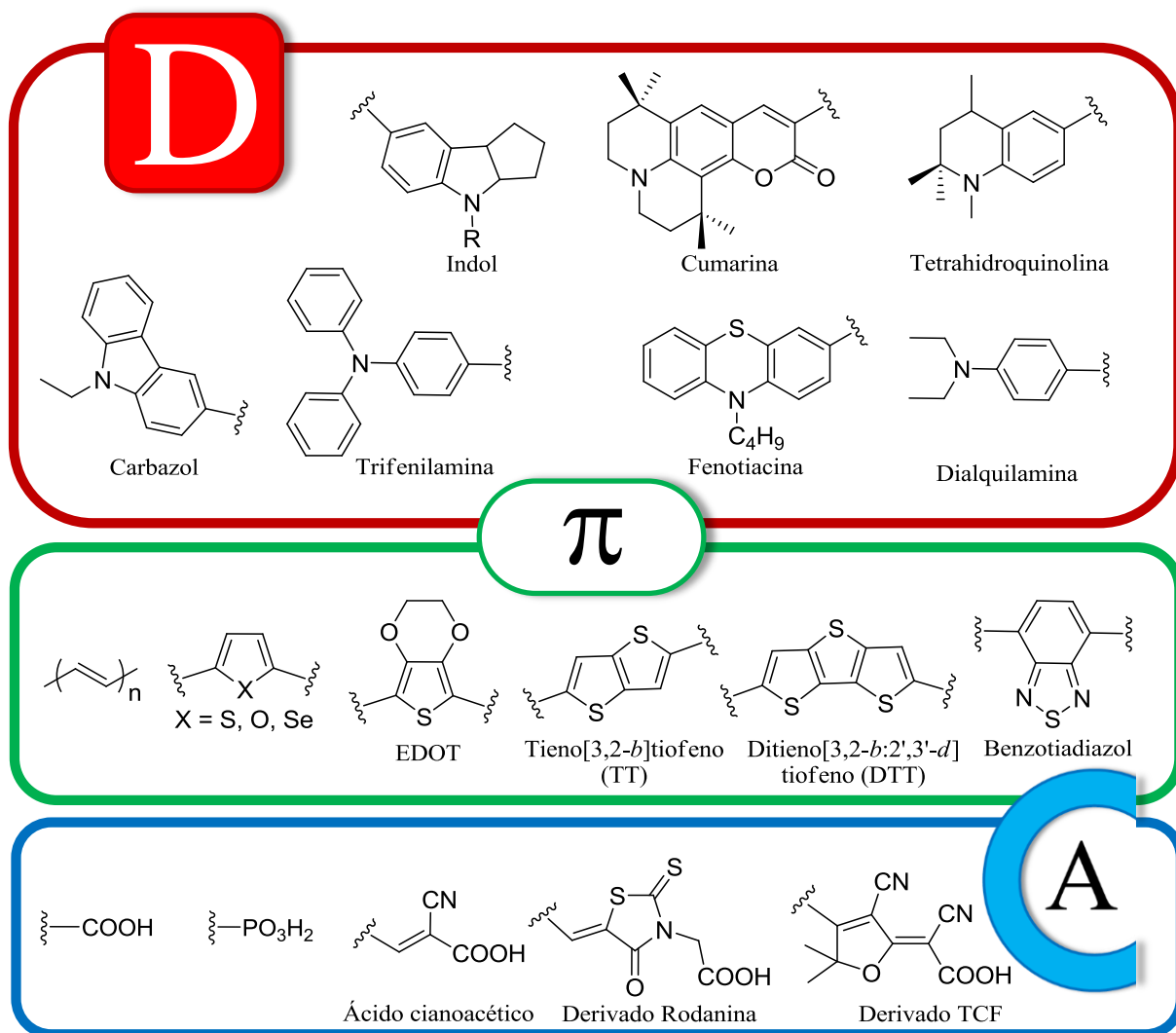


Figura 1.32 Unidades típicas usadas como dadores, espaciadores y aceptores en celdas sensibilizadas por colorantes orgánicos.

Los sensibilizadores que incorporan **trifenilamina** generalmente implican una ruta sintética sencilla, con materiales de partida accesibles. Además, la propia disposición espacial de los anillos hace que la superficie del semiconductor quede protegida por las moléculas de colorante evitando las recombinaciones con el electrolito.

Estos dadores pueden modificarse fácilmente con la inclusión de cadenas^[122] o de grupos dadores auxiliares.^[123] Se obtiene una mejor respuesta fotovoltaica cuando los anillos aromáticos del dador están sustituidos con largas cadenas alquílicas.^[124] Esta

mejora, se debe en mayor medida, a la capacidad que tienen las cadenas para cubrir la superficie del semiconductor y evitar de esta forma los procesos de recombinación de electrones entre el TiO_2 y los iones del electrolito I_3^- .^[125] Por otro lado el carácter dador de la amina inicial se ve aumentado con los dadores auxiliares, dando lugar a colorantes con bandas de absorción más anchas en la zona del visible.

En la bibliografía se han descritos ejemplos de colorantes que poseen unidades de **perileno** en su estructura.^[126] Los perilenos son policiclos aromáticos hidrocarbonados, consistentes en dos unidades de naftaleno unidas entre sí mediante un enlace carbono-carbono entre las posiciones 1 y 8 de los anillos (Figura 1.33). En esta unidad todos los carbonos tienen una hibridación sp^2 , con una fuerte deslocalización electrónica en el núcleo de la estructura. Generalmente, como grupo de anclaje al óxido de titanio se suelen utilizar anhídridos.

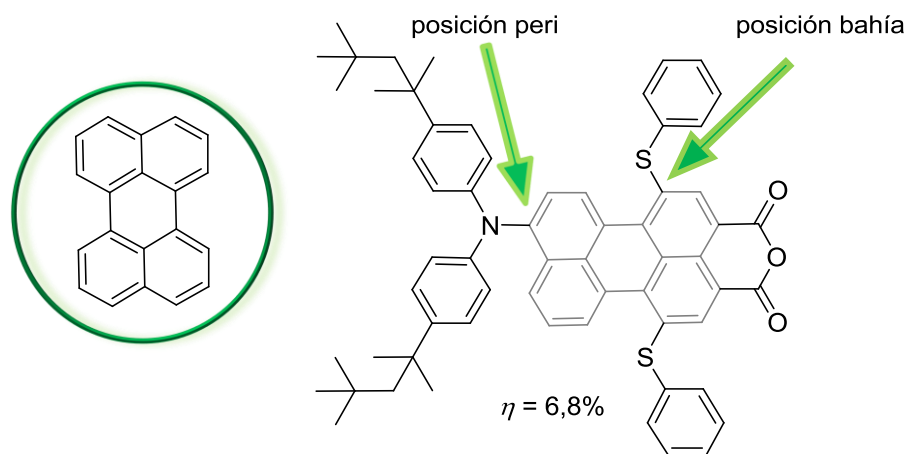


Figura 1.33 Estructura química de la unidad de perileno y ejemplo de un colorante que la contiene.

A pesar de las buenas propiedades tanto ópticas como electrónicas que presentan estos sistemas, las eficiencias que inicialmente se obtuvieron fueron bajas, $\sim 2\%$,^[127] debido a la escasa habilidad del anillo para donar electrones, haciendo que la inyección al semiconductor fuese desfavorable.

Para mejorar la capacidad dadora del perileno, se realizaron modificaciones estructurales consistentes en la incorporación de fuertes dadores auxiliares,^[128] consiguiendo tanto una mayor respuesta en la inyección de electrones como un desplazamiento hacia el rojo de las bandas de absorción. También se mejoraron los

resultados al sustituir con grupos voluminosos las posiciones bahía del anillo central (Figura 1.33).

En el siguiente apartado se revisarán los distintos tipos de unidades utilizadas como **ESPACIADORES** (Figura 1.32). Una de las estrategias más comunes para desplazar las bandas de absorción hacia mayores longitudes de onda ha consistido en el aumento de la longitud del espaciador. Generalmente esto se consigue mediante el uso de sistemas poliénicos, pero esta aproximación muestra algunos inconvenientes, por lo que se prefiere el empleo de espaciadores heteroaromáticos. Con este tipo de estructuras se alcanza una mayor estabilidad térmica y fotoquímica, además de evitar la isomerización cis/trans de los dobles enlaces.

Los heterociclos de cinco miembros han sido los más ampliamente estudiados^[129] como tiofeno, furano, pirrol, selenofeno o tiazol. Entre ellos el más utilizado es el anillo de tiofeno, ya sea como un único anillo en el espaciador o mediante el uso de varias unidades de tiofeno, unidas por enlaces dobles o dando lugar a anillos de tiofeno fusionados entre sí. En esta última categoría se encuentran los puentes tieno[3,2-*b*]tiofeno, introducido en 2006 por Yang y colaboradores,^[130] ditieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]tiofeno,^[120b] ciclopenta[2,1-*b*:3,4-*b*]ditiofeno,^[131] ditieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirrol.^[132] En general, con el uso de estos sistemas se pretende desplazar la absorción hacia el rojo y disminuir el “*bandgap*” de los colorantes. Otra unidad empleada con el mismo fin ha sido el benzotiadiazol.^[133]

Todos estos espaciadores muestran una elevada estabilidad pero suelen dar lugar a agregados π - π entre las moléculas de colorante, debido a la gran planaridad que confieren a la molécula. Con el objetivo de evitar este tipo de fenómenos se han introducido tanto cadenas alquílicas como grupos fenilo en los puentes.^[134] Con esta misma intención se ha empleado la unidad de etilendioxitiofeno (EDOT) como alternativa al tiofeno consiguiéndose buenos resultados.^[124c, 135]

El último fragmento de los sistemas push-pull que falta por analizar es el **ACEPTOR**. Es en esta parte de la molécula donde menos esfuerzo se ha invertido hasta el momento, ya que son muy pocas las unidades exploradas en la bibliografía.

Como norma general el grupo de anclaje se suele encontrar formando parte del aceptor, aunque hay casos de colorantes que lo incorporan en la unidad dadora (Figura

1.34), sobre todo en sensibilizadores para celdas de tipo “p”, aunque las eficiencias obtenidas son más bajas.^[136]

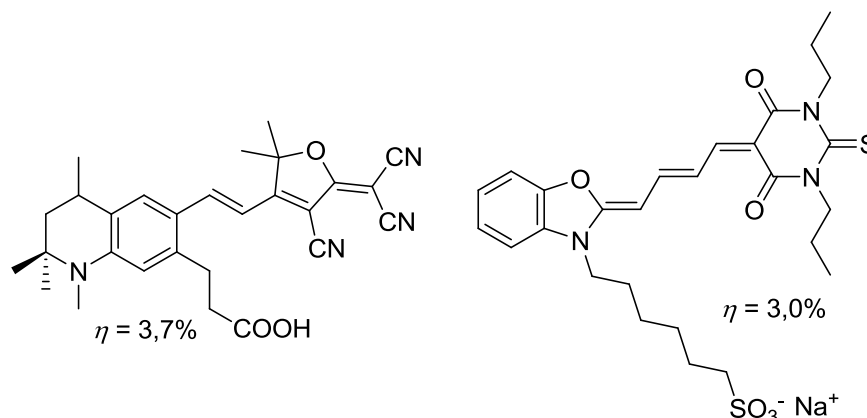


Figura 1.34 Colorantes que incluyen el grupo de anclaje en la unidad dadora.

Entre los grupos funcionales más usados para anclar el colorante al semiconductor podemos encontrar derivados del ácido sulfónico (**-SO₃H**),^[137] grupos hidroxilo (**-OH**),^[138] derivados del ácido fosfónico (**-PO₃H₂**),^[139] pero sin duda el grupo funcional más ampliamente utilizado es el ácido carboxílico (**-COOH**).^[60]

A pesar de que se han alcanzado buenos resultados con derivados de rodanina^[113a, 117, 130] y algún derivado del TCF,^[140] la unidad aceptora más usada en DSSCs ha sido el ácido cianoacético.^[141] El uso tan extendido de este aceptor se debe a su doble capacidad de actuar tanto de aceptor de densidad electrónica como de grupo de anclaje. Esta característica se refleja en una unión estable entre el colorante y el semiconductor y en una buena transferencia de carga entre ambos.^[44] Además se debe tener en cuenta la relativa sencillez para realizar el acoplamiento del aceptor por reacción de Knoevenagel.

La gran cantidad de dadores y espaciadores disponibles hacen que las posibilidades de combinarlos sean múltiples, generando grandes librerías de compuestos con potencial aplicación como sensibilizadores en DSSC.

Hasta noviembre de 2015 los mejores resultados para sensibilizadores orgánicos de tipo D- π -A se habían conseguido con el compuesto **C219**^[124c] y con el compuesto **RK1**^[142] (Figura 1.35) cuyas eficiencias eran del 10,1 y 10,2% respectivamente.^[109] Ambas moléculas son derivados de trifetilamina y utilizan como aceptor ácido cianoacético.

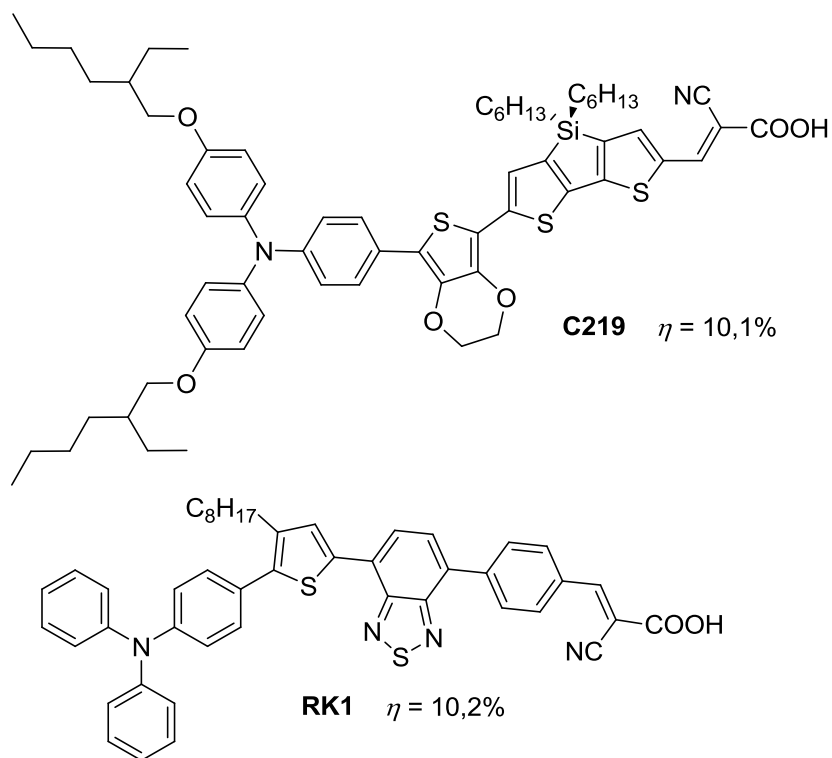


Figura 1.35 Valores más altos de eficiencia para sistemas D- π -A obtenidos antes de Noviembre de 2015.

Recientemente Wang y colaboradores^[143] alcanzaron un valor de eficiencia del 12,5% con un derivado de indenoperileno, siendo este dato el más alto para un colorante puramente orgánico (Figura 1.36).

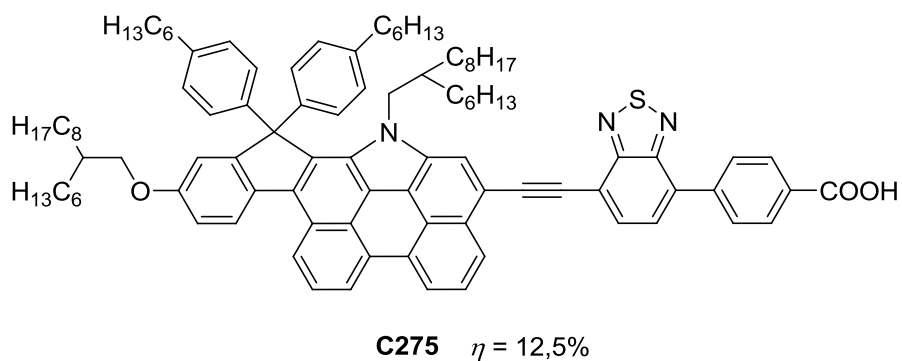


Figura 1.36 Actual récord de eficiencia para una molécula orgánica en DSSCs.

1.3.4 Otras Estrategias

La mayoría de los colorantes orgánicos con estructura D- π -A presentan problemas de agregación y sufren procesos de recombinación. Los apilamientos π - π de las moléculas de sensibilizador pueden conducir a la relajación indeseada del estado excitado y a una ineficiente inyección de electrones. Para controlar los apilamientos π - π y los procesos de recombinación, se suelen usar aditivos como el ácido quenodesoxicólico^[114d, 144] mencionado anteriormente (Sección 1.2.1.2, Figura 1.15.b). Una estrategia alternativa muy recurrente consiste en la incorporación de largas cadenas alquílicas en el esqueleto de la molécula orgánica para evitar la agregación molecular y mejorar así la respuesta del dispositivo final.^[124a, 145]

Recientemente, para reducir las interacciones intermoleculares, retardar los procesos de recombinación y de esta manera aumentar los valores de V_{oc} se han probado estructuras que incorporan más de un sistema D- π -A en su estructura^[146] (Figura 1.37). Al incorporar dos unidades de cromóforo en la estructura se mejora tanto el J_{sc} como el V_{oc} , haciendo que la eficiencia mejore desde un 5,3% hasta un 8,0%.^[147]

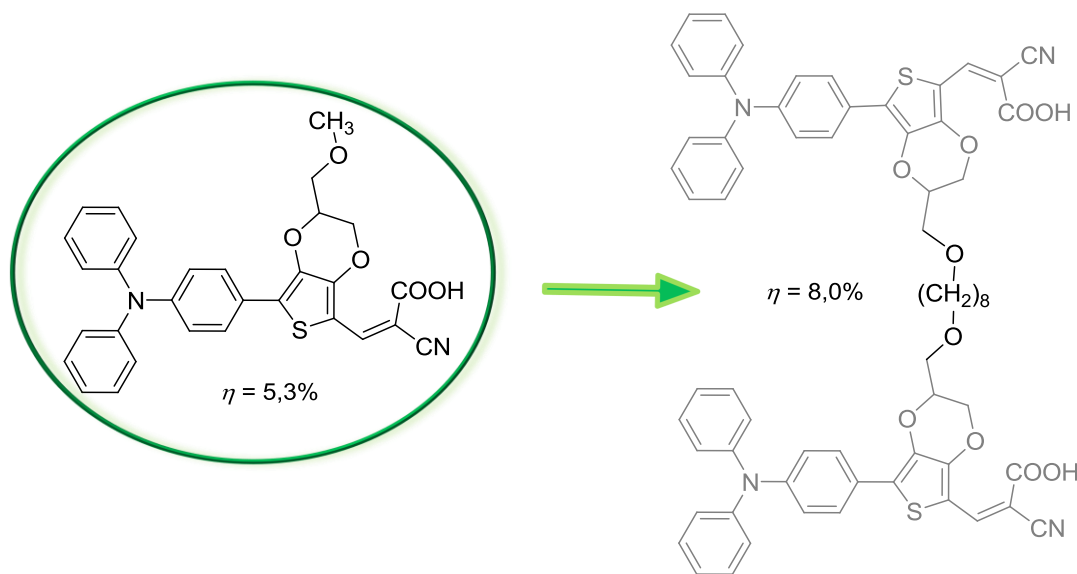


Figura 1.37 Ejemplo de estructura que incorpora dos unidades de cromóforo en la misma molécula.

Uno de los objetivos que se pretende conseguir cuando se diseña un colorante para su aplicación en DSSCs, es que el espectro de absorción de la molécula se asemeje en la medida de lo posible al espectro solar.^[86] Este objetivo no es fácil de alcanzar de manera sintética, por ello se emplea otra estrategia para aumentar la respuesta espectral de los

colorantes y consiste en el uso de cosensitizadores. La idea radica en el uso de mezclas de moléculas que absorben en distintos intervalos de longitudes de onda. La adsorción conjunta sobre el mismo fotoelectrodo de colorantes que absorben en el azul, el rojo y el amarillo del espectro solar supone un aumento de la fotocorriente de una DSSC.^[106, 148] Con esta estrategia Yano y colaboradores^[149] consiguieron alcanzar recientemente una eficiencia de 14,7%.

1.4 Objetivo y Breve Resumen del Trabajo Realizado

El trabajo recogido en la presente Tesis tiene como objetivo la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades fotovoltaicas de nuevas moléculas orgánicas con estructura Dador- π -Aceptor (D- π -A).

Estos sistemas están dirigidos a su aplicación en dispositivos fotovoltaicos de tipo Grätzel también conocidos como celdas sensibilizadas por colorante (DSSC). El colorante juega un papel fundamental en el correcto funcionamiento de este tipo de dispositivos, es el encargado de absorber la radiación solar y transformarla en fotocorriente. Se intentará esclarecer la relación entre la estructura molecular del colorante y la respuesta fotovoltaica de la celda. Con este fin se construirán los correspondientes dispositivos solares y se evaluará su respuesta mediante la caracterización y medida de sus parámetros fotovoltaicos.

El estudio de los sistemas D- π -A se dividirá en dos grandes bloques recogidos en los Capítulos 3 y 4. En el primer bloque de la Tesis (**Capítulo 3**) se preparan compuestos “*push-pull*” para su implementación en dispositivos fotovoltaicos que emplean como mediador redox un electrolito líquido basado en el par I^-/I_3^- (**DSSCs líquidas**). Se estudiará la relación entre la naturaleza del **dador** y del **espaciador** con la actividad fotovoltaica observada. En este bloque estarán recogidos los artículos:

- “New D- π -A Conjugated Organic Sensitizers Based on 4*H*-Pyran-4-ylidene Donors for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”. *Organic Letters* **2012**, *14*, 752–755.

Se incorporarán diferentes **sustituyentes** tanto en la **unidad dadora** (4*H*-piranilideno) como en el **espaciador** (tiofeno) de los sistemas D- π -A, con el objetivo de determinar su **influencia** en las propiedades fotovoltaicas.

- “Novel 4*H*-pyranylidene organic dyes for dye-sensitized solar cells: Effect of different heteroaromatic rings on the photovoltaic properties”. *Organic Electronics* **2014**, *15*, 3237–3250.

Se incluirán diferentes **heterociclos** (*N*-metilpirrol, furano, tiofeno y tiazol) como puentes conjugados en sistemas D- π -A derivados del anillo de 4*H*-

piranilideno, con el objetivo de comprobar cómo afecta la **naturaleza** del ciclo en las **propiedades** de los colorantes.

- “Organic sensitizers bearing a trialkylsilyl ether group for liquid dye sensitized solar cells”. *Dyes and Pigments* **2015**, *123*, 293–303.

Se incorporarán diferentes derivados de **trialquilsililéteres** en el **espaciador** (anillo de tiofeno) de sistemas D- π -A, con el objetivo de **determinar** cómo afecta la **inclusión** de un **sustituyente voluminoso**, así como el **tamaño** y la **posición** del mismo dentro del anillo heterocíclico, en la respuesta fotovoltaica de las moléculas estudiadas.

El segundo bloque, recogido en el **Capítulo 4**, se centrará en la unidad **aceptora** del sistema D- π -A, y se estudiarán diferentes grupos de anclaje. Este estudio se realizará en dispositivos **DSSC** con electrolito **sólido** empleando como transportador de huecos **espiro-OMeTAD**. El trabajo realizado está recogido en la siguiente publicación:

- “Phosphonic anchoring groups in organic dyes for solid-state solar cells”. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 18780–18789.

Se han sintetizado dos nuevas moléculas derivadas de 4*H*-piranilideno, que incorporan en la **unidad aceptora** un **fosfonato** y se han comparado con su análogo derivado de ácido carboxílico, con el objetivo de determinar la **efectividad** de los derivados de fósforo para actuar como **grupo de anclaje** en DSSCs.

1.5 Bibliografía

- [1] J. Conti, P. Holtberg, *International Energy Outlook 2011* **2011**.
- [2] N. Oreskes, *Science* **2004**, *306*, 1686–1686.
- [3] K. Anderson, A. Bows, *Philos. Trans. R. Soc., A* **2011**, *369*, 20–44.
- [4] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 15729–15735.
- [5] http://www.ez2c.de/ml/solar_land_area/.
- [6] C. E. Fritts, *American Journal of Science* **1883**, *26*, 465–472.
- [7] C. A. Wolden, J. Kurtin, J. B. Baxter, I. Repins, S. E. Shaheen, J. T. Torvik, A. A. Rockett, V. M. Fthenakis, E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol., A* **2011**, *29*, 030801–030816.
- [8] http://es.wikipedia.org/wiki/Energ%C3%ADa_solar_fotovoltaiica.
- [9] E. Becquerel, *C.R. Acad. Sci.* **1839**, *9*, 145–149.
- [10] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2010**, *18*, 346–352.
- [11] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2011**, *19*, 84–92.
- [12] H. Cotal, C. Fetzer, J. Boisvert, G. Kinsey, R. King, P. Hebert, H. Yoon, N. Karam, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 174–192.
- [13] X. Wu, *Sol. Energy* **2004**, *77*, 803–814.
- [14] a) D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, H. W. Schock, *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 2902–2909; b) Q. Guo, S. J. Kim, M. Kar, W. N. Shafarman, R. W. Birkmire, E. A. Stach, R. Agrawal, H. W. Hillhouse, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2982–2987.
- [15] a) T. Nakada, M. Mizutani, Y. Hagiwara, A. Kunioka, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, *67*, 255–260; b) M. Kaelin, D. Rudmann, A. N. Tiwari, *Sol. Energy* **2004**, *77*, 749–756.
- [16] a) J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, *Science* **2007**, *317*, 222–225; b) J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497–500; c) A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, B. A. Gregg, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6689–6735; d) K. Pankaj, C. Suresh, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2012**, *20*, 377–415; e) Z. Li, X. Zhao, X. Lu, Z. Gao, B. Mi, W. Huang, *Sci. China: Chem.* **2012**, *55*, 553–578.

- [17] A. F. Eftaiha, J.-P. Sun, I. G. Hill, G. C. Welch, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 1201–1213.
- [18] J.-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, V. Coropceanu, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1691–1699.
- [19] P. Würfel, in *Physics of Solar Cells From Principles to New Concepts*, 2nd ed., WILEY-VCH, Weinheim, **2009**, p. 137–153.
- [20] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1924–1945.
- [21] a) W. Cai, X. Gong, Y. Cao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 114–127; b) A. Facchetti, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733–758; c) Y. Li, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 723–733; d) L. Bian, E. Zhu, J. Tang, W. Tang, F. Zhang, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 1292–1331.
- [22] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, O. Inganäs, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 487–496.
- [23] J. Yan, B. R. Saunders, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 43286–43314.
- [24] a) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789–1791; b) P. Peumans, S. Uchida, S. R. Forrest, *Nature* **2003**, *425*, 158–162; c) M. Riede, T. Mueller, W. Tress, R. Schueppel, K. Leo, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 424001–424012; d) B. Walker, C. Kim, T.-Q. Nguyen, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 470–482; e) Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4245–4272; f) A. Mishra, P. Baeuerle, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020–2067.
- [25] a) Y. Huang, E. J. Kramer, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7006–7043; b) K. A. Mazzio, C. K. Luscombe, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 78–90.
- [26] B. Ma, C. H. Woo, Y. Miyamoto, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1413–1417.
- [27] a) J. Roncali, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1719–1730; b) M. V. Martínez-Díaz, G. de la Torre, T. Torres, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7090–7108.
- [28] C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, M. S. Rodríguez-Morgade, A. Medina, T. Torres, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2192–2277.
- [29] U. S. Bhansali, E. Polikarpov, J. S. Swensen, W.-H. Chen, H. Jia, D. J. Gaspar, B. E. Gnade, A. B. Padmaperuma, M. A. Omary, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 233304–233306.
- [30] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- [31] M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338–344.
- [32] H. Gerischer, M. E. Michel-Beyerle, F. Reberstrost, H. Tributsch, *Electrochim. Acta* **1968**, *13*, 1509–1515.

- [33] H. Tributsch, M. Calvin, *Photochem. Photobiol.* **1971**, *14*, 95–112.
- [34] H. Tributsch, *Photochem. Photobiol.* **1972**, *16*, 261–269.
- [35] M. Matsumura, S. Matsudaira, H. Tsubomura, M. Takata, H. Yanagida, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1980**, *19*, 415–421.
- [36] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- [37] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050–6051.
- [38] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, N.-G. Park, *Nanoscale* **2011**, *3*, 4088–4093.
- [39] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science* **2012**, *338*, 643–647.
- [40] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
- [41] H. J. Snaith, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3623–3630.
- [42] G. Carr, in *The Economist*, **2012**.
- [43] C. A. Gueymard, D. Myers, K. Emery, *Sol. Energy* **2002**, *73*, 443–467.
- [44] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- [45] a) F. Odobel, L. Le Pleux, Y. Pellegrin, E. Blart, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1063–1071; b) I. R. Perera, T. Daeneke, S. Makuta, Z. Yu, Y. Tachibana, A. Mishra, P. Bäuerle, C. A. Ohlin, U. Bach, L. Spiccia, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 3758–3762.
- [46] D. J. Kwak, B. H. Moon, D. K. Lee, C. S. Park, Y. M. Sung, *J. Electr. Eng. Technol.* **2011**, *6*, 684–687.
- [47] F. Lenzmann, J. Krueger, S. Burnside, K. Brooks, M. Grätzel, D. Gal, S. Rühle, D. Cahen, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6347–6352.
- [48] A. N. M. Green, E. Palomares, S. A. Haque, J. M. Kroon, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12525–12533.
- [49] a) J. S. Bendall, L. Etgar, S. C. Tan, N. Cai, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, M. E. Welland, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2903–2908; b) J. Fan, Y. Hao, A. Cabot, E. M. J. Johansson, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1902–1906.
- [50] C. Leyens, M. Peters, in *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*, WILEY-VCH, Weinheim **2003**, p. 425–427.

- [51] a) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382–6390; b) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, R. Charvet, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14336–14341.
- [52] a) N. R. Neale, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, M. Grätzel, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23183–23189; b) K.-M. Lee, V. Suryanarayanan, K.-C. Ho, K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 1426–1431.
- [53] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347–414.
- [54] I. Gillaizeau-Gauthier, F. Odobel, M. Alebbi, R. Argazzi, E. Costa, C. A. Bignozzi, P. Qu, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6073–6079.
- [55] S. Altobello, C. A. Bignozzi, S. Caramori, G. Larramona, S. Quici, G. Marzanni, R. Lakhmiri, *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *166*, 91–98.
- [56] C. Baik, D. Kim, M.-S. Kang, S. O. Kang, J. Ko, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol., A* **2009**, *201*, 168–174.
- [57] S. F. Li, X. C. Yang, M. Cheng, J. H. Zhao, Y. Wang, L. C. Sun, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 3425–3428.
- [58] Q.-H. Yao, L. Shan, F.-Y. Li, D.-D. Yin, C.-H. Huang, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1277–1283.
- [59] Y. Ooyama, S. Inoue, T. Nagano, K. Kushimoto, J. Ohshita, I. Imae, K. Komaguchi, Y. Harima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7429–7433.
- [60] L. Zhang, J. M. Cole, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3427–3455.
- [61] F.-T. Kong, S.-Y. Dai, K.-J. Wang, *Adv. OptoElectron.* **2007**, 75384–75396.
- [62] F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720–10728.
- [63] J. Wu, Z. Lan, S. Hao, P. Li, J. Lin, M. Huang, L. Fang, Y. Huang, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 2241–2258.
- [64] B. V. Bergeron, A. Marton, G. Oskam, G. J. Meyer, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 937–943.
- [65] S. Ferrere, A. Zaban, B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4490–4493.
- [66] B. A. Gregg, F. Pichot, S. Ferrere, C. L. Fields, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1422–1429.

- [67] S. Hattori, Y. Wada, S. Yanagida, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9648–9654.
- [68] S. M. Feldt, E. A. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16714–16724.
- [69] A. F. Nogueira, C. Longo, M. A. De Paoli, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1455–1468.
- [70] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature* **1998**, *395*, 583–585.
- [71] N. Papageorgiou, W. F. Maier, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 876–884.
- [72] T. N. Murakami, S. Ito, Q. Wang, M. K. Nazeeruddin, T. Bessho, I. Cesar, P. Liska, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Pechy, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A2255–A2261.
- [73] a) J. M. Pringle, V. Armel, D. R. MacFarlane, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5367–5369; b) S. Ahmad, E. Dell'Orto, J.-H. Yum, F. Kessler, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9714–9716.
- [74] S. I. Cha, B. K. Koo, S. H. Seo, D. Y. Lee, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 659–662.
- [75] L. Kavan, J.-H. Yum, M. Grätzel, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 6999–7006.
- [76] a) A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49–68; b) G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819–1826.
- [77] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597–606.
- [78] J. N. Clifford, E. Palomares, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6561–6567.
- [79] S. A. Haque, Y. Tachibana, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1745–1749.
- [80] S. N. Mori, W. Kubo, T. Kanzaki, N. Masaki, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3522–3527.
- [81] J. H. Yum, E. Baranoff, F. Kessler, T. Moehl, S. Ahmad, T. Bessho, A. Marchioro, E. Ghadiri, J. E. Moser, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1655–1662.
- [82] H. J. Snaith, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 13–19.

- [83] a) K. Fredin, J. Nissfolk, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *609*, 55–60; b) H. Wang, J. Bell, J. Desilvestro, M. Bertoz, G. Evans, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15125–15131.
- [84] G. Boschloo, L. Haeggman, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13144–13150.
- [85] S. A. Haque, E. Palomares, B. M. Cho, A. N. M. Green, N. Hirata, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3456–3462.
- [86] N. Robertson, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2338–2345.
- [87] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fischer, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6298–6305.
- [88] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, J. J. Lagref, P. Liska, P. Comte, C. Barolo, G. Viscardi, K. Schenk, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1317–1328.
- [89] C.-Y. Chen, M. Wang, J.-Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C.-H. Ngoc-Le, J.-D. Decoppet, J.-H. Tsai, C. Grätzel, C.-G. Wu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3103–3109.
- [90] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1890–1898.
- [91] S. Webster, S. A. Odom, L. A. Padilha, O. V. Przhonska, D. Peceli, H. Hu, G. Nootz, A. D. Kachkovski, J. Matichak, S. Barlow, H. L. Anderson, S. R. Marder, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 14854–14867.
- [92] M. U. Winters, E. Dahlstedt, H. E. Blades, C. J. Wilson, M. J. Frampton, H. L. Anderson, B. Albinsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4291–4297.
- [93] M. Balaz, H. A. Collins, E. Dahlstedt, H. L. Anderson, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 874–888.
- [94] a) M. Urbani, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12330–12396; b) T. Higashino, H. Imahori, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 448–463.
- [95] a) M. Gervaldo, F. Fungo, E. N. Durantini, J. J. Silber, L. Sereno, L. Otero, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20953–20962; b) H. Imahori, S. Hayashi, T. Umeyama, S. Eu, A. Oguro, S. Kang, Y. Matano, T. Shishido, S. Ngamsinlapasathian, S. Yoshikawa, *Langmuir* **2006**, *22*, 11405–11411.
- [96] W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Grätzel, D. L. Officer, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11760–11762.

- [97] C.-W. Lee, H.-P. Lu, C.-M. Lan, Y.-L. Huang, Y.-R. Liang, W.-N. Yen, Y.-C. Liu, Y.-S. Lin, R. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 1403–1412.
- [98] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, *334*, 629–634.
- [99] A. Yella, C.-L. Mai, S. M. Zakeeruddin, S.-N. Chang, C.-H. Hsieh, C.-Y. Yeh, M. Grätzel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2973–2977.
- [100] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242–247.
- [101] A. de la Escosura, M. V. Martínez-Díaz, P. Thordarson, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12300–12308.
- [102] A. S. Drager, R. A. P. Zangmeister, N. R. Armstrong, D. F. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3595–3596.
- [103] H. Xia, M. Nogami, *Opt. Mater.* **2000**, *15*, 93–98.
- [104] F. Silvestri, M. García-Iglesias, J.-H. Yum, P. Vázquez, M. V. Martínez-Díaz, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2009**, *13*, 369–375.
- [105] J. He, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, H. Grennberg, F. Korodi, L. Sun, B. Kermark, *Langmuir* **2001**, *17*, 2743–2747.
- [106] J.-J. Cid, J.-H. Yum, S.-R. Jang, M. K. Nazeeruddin, E. Martínez-Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel, T. Torres, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8358–8362.
- [107] S. Mori, M. Nagata, Y. Nakahata, K. Yasuta, R. Goto, M. Kimura, M. Taya, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4054–4055.
- [108] M.-E. Ragoussi, J.-H. Yum, A. K. Chandiran, M. Ince, G. de la Torre, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 1033–1036.
- [109] M.-E. Ragoussi, T. Torres, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3957–3972.
- [110] T. Ikeuchi, H. Nomoto, N. Masaki, M. J. Griffith, S. Mori, M. Kimura, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1941–1943.
- [111] a) H. J. Snaith, A. J. Moule, C. Klein, K. Meerholz, R. H. Friend, M. Grätzel, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3372–3376; b) G. K. Mor, S. Kim, M. Paulose, O. K. Varghese, K. Shankar, J. Basham, C. A. Grimes, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4250–4257.

- [112] B. J. Song, H. M. Song, I. T. Choi, S. K. Kim, K. D. Seo, M. S. Kang, M. J. Lee, D. W. Cho, M. J. Ju, H. K. Kim, *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 11115–11121.
- [113] a) T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12218–12219; b) S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1202–1205.
- [114] a) K. Hara, K. Sayama, H. Arakawa, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, *Chem. Commun.* **2001**, 569–570; b) K. Hara, M. Kurashige, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 783–785; c) K. Hara, Y. Tachibana, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *77*, 89–103; d) Z.-S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7224–7230; e) Z.-S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17011–17017.
- [115] T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, *Chem. Commun.* **2003**, 3036–3037.
- [116] a) W. H. Howie, F. Claeysens, H. Miura, L. M. Peter, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1367–1375; b) D. Kuang, S. Uchida, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1923–1927; c) B. Liu, Q. Liu, D. You, X. Li, Y. Naruta, W. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13348–13356.
- [117] S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Pechy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2008**, 5194–5196.
- [118] a) D. Kim, J. K. Lee, S. O. Kang, J. Ko, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1913–1922; b) Y. Ooyama, Y. Shimada, Y. Kagawa, Y. Yamada, I. Imae, K. Komaguchi, Y. Harima, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 9167–9170; c) Y. Ooyama, A. Ishii, Y. Kagawa, I. Imae, Y. Harima, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 2076–2082; d) Y. Ooyama, Y. Shimada, Y. Kagawa, I. Imae, Y. Harima, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 2046–2054; e) Y. Ooyama, Y. Shimada, A. Ishii, G. Ito, Y. Kagawa, I. Imae, K. Komaguchi, Y. Harima, *J. Photochem. Photobiol., A* **2009**, *203*, 177–185.
- [119] Z.-S. Wang, N. Koumura, Y. Cui, M. Takahashi, H. Sekiguchi, A. Mori, T. Kubo, A. Furube, K. Hara, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3993–4003.
- [120] a) R. Chen, X. Yang, H. Tian, L. Sun, *J. Photochem. Photobiol., A* **2007**, *189*, 295–300; b) R. Chen, X. Yang, H. Tian, X. Wang, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4007–4015.

- [121] a) H. Tian, X. Yang, R. Chen, Y. Pan, L. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2007**, 3741–3743; b) W.-I. Hung, Y.-Y. Liao, C.-Y. Hsu, H.-H. Chou, T.-H. Lee, W.-S. Kao, J. T. Lin, *Chem. - Asian J.* **2014**, *9*, 357–366; c) N. Manfredi, B. Ceconi, A. Abbotto, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 7069–7086.
- [122] a) J. Liu, J. Zhang, M. Xu, D. Zhou, X. Jing, P. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3021–3029; b) X. Jiang, K. M. Karlsson, E. Gabrielsson, E. M. J. Johansson, M. Quintana, M. Karlsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2944–2952; c) L. Yang, U. B. Cappel, E. L. Unger, M. Karlsson, K. M. Karlsson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, E. M. J. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 779–789.
- [123] a) D. P. Hagberg, J.-H. Yum, H. Lee, F. De Angelis, T. Marinado, K. M. Karlsson, R. Humphry-Baker, L. Sun, A. Hagfeldt, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6259–6266; b) C.-H. Yang, S.-H. Liao, Y.-K. Sun, Y.-Y. Chuang, T.-L. Wang, Y.-T. Shieh, W.-C. Lin, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21786–21794.
- [124] a) J.-H. Yum, D. P. Hagberg, S.-J. Moon, K. M. Karlsson, T. Marinado, L. Sun, A. Hagfeldt, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 1576–1580; b) G. Zhang, H. Bala, Y. Cheng, D. Shi, X. Lv, Q. Yu, P. Wang, *Chem. Commun.* **2009**, 2198–2200; c) W. Zeng, Y. Cao, Y. Bai, Y. Wang, Y. Shi, M. Zhang, F. Wang, C. Pan, P. Wang, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1915–1925.
- [125] a) Z. Ning, Q. Zhang, W. Wu, H. Pei, B. Liu, H. Tian, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3791–3797; b) Y. Numata, I. Ashraful, Y. Shirai, L. Han, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6159–6161.
- [126] a) C. Li, Z. Liu, J. Schoeneboom, F. Eickemeyer, N. G. Pschirer, P. Erk, A. Herrmann, K. Muellen, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5405–5415; b) X. Li, Z. Zheng, W. Jiang, W. Wu, Z. Wang, H. Tian, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3590–3592; c) L. Yang, Z. Zheng, Y. Li, W. Wu, H. Tian, Z. Wang, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4842–4845.
- [127] S. Ferrere, B. A. Gregg, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1155–1160.
- [128] a) Y. Shibano, T. Umeyama, Y. Matano, H. Imahori, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1971–1974; b) T. Edvinsson, C. Li, N. Pschirer, J. Schoeneboom, F. Eickemeyer, R. Sens, G. Boschloo, A. Herrmann, K. Müellen, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15137–15140; c) C. Li, J.-H. Yum, S.-J. Moon, A. Herrmann, F. Eickemeyer, N. G. Pschirer, P. Erk, J. Schoeneboom, K. Muellen, M. Grätzel, M.

- K. Nazeeruddin, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 615–618; d) Y. Jin, J. Hua, W. Wu, X. Ma, F. Meng, *Synth. Met.* **2008**, *158*, 64–71.
- [129] a) Y.-S. Yen, Y.-C. Hsu, J. T. Lin, C.-W. Chang, C.-P. Hsu, D.-J. Yin, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12557–12567; b) J. T. Lin, P.-C. Chen, Y.-S. Yen, Y.-C. Hsu, H.-H. Chou, M.-C. P. Yeh, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 97–100; c) Q. Li, L. Lu, C. Zhong, J. Huang, Q. Huang, J. Shi, X. Jin, T. Peng, J. Qin, Z. Li, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 9664–9668.
- [130] S.-L. Li, K.-J. Jiang, K.-F. Shao, L.-M. Yang, *Chem. Commun.* **2006**, 2792–2794.
- [131] a) R. Li, J. Liu, N. Cai, M. Zhang, P. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 4461–4464; b) H. N. Tsao, C. Yi, T. Moehl, J.-H. Yum, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 591–594; c) A. Yella, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari Astani, J. Teuscher, L. E. Polander, S. Mathew, J.-E. Moser, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, J. Frey, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2733–2739.
- [132] D. Sahu, H. Padhy, D. Patra, J.-F. Yin, Y.-C. Hsu, J.-T. S. Lin, K.-L. Lu, K.-H. Wei, H.-C. Lin, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 303–311.
- [133] a) M. Velusamy, K. R. J. Thomas, J. T. Lin, Y.-C. Hsu, K.-C. Ho, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1899–1902; b) D. H. Lee, M. J. Lee, H. M. Song, B. J. Song, K. D. Seo, M. Pastore, C. Anselmi, S. Fantacci, F. De Angelis, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, H. K. Kim, *Dyes Pigm.* **2011**, *91*, 192–198.
- [134] a) P. Shen, Y. Liu, X. Huang, B. Zhao, N. Xiang, J. Fei, L. Liu, X. Wang, H. Huang, S. Tan, *Dyes Pigm.* **2009**, *83*, 187–197; b) L.-Y. Lin, C.-H. Tsai, K.-T. Wong, T.-W. Huang, L. Hsieh, S.-H. Liu, H.-W. Lin, C.-C. Wu, S.-H. Chou, S.-H. Chen, A.-I. Tsai, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4778–4785.
- [135] a) M. Xu, S. Wenger, H. Bala, D. Shi, R. Li, Y. Zhou, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 2966–2973; b) N. Cai, Y. Wang, M. Xu, Y. Fan, R. Li, M. Zhang, P. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1846–1854.
- [136] a) A. C. Khazraji, S. Hotchandani, S. Das, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4693–4700; b) Y. Hao, X. Yang, J. Cong, H. Tian, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2009**, 4031–4033.
- [137] a) Z. Yan, S. Guang, X. Su, H. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 8894–8900; b) L. Zhang, J. M. Cole, C. Dai, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 7535–7546.

- [138] S.-F. Li, X.-C. Yang, M. Cheng, J.-H. Zhao, Y. Wang, L.-C. Sun, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 3425–3428.
- [139] a) K. R. Mulhern, A. Orchard, D. F. Watson, M. R. Detty, *Langmuir* **2012**, *28*, 7071–7082; b) I. López-Duarte, M. Wang, R. Humphry-Baker, M. Ince, M. V. Martínez-Díaz, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, M. Grätzel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1895–1898.
- [140] D. G. Patel, N. M. Bastianon, P. Tongwa, J. M. Leger, T. V. Timofeeva, G. P. Bartholomew, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4242–4250.
- [141] a) Y. Ooyama, Y. Harima, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2903–2934; b) A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474–2499.
- [142] D. Joly, L. Pellejà, S. Narbey, F. Oswald, J. Chiron, J. N. Clifford, E. Palomares, R. Demadrille, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4033–4039.
- [143] Z. Yao, M. Zhang, H. Wu, L. Yang, R. Li, P. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3799–3802.
- [144] a) K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *Langmuir* **2004**, *20*, 4205–4210; b) H. Kusama, K. Sayama, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23906–23914.
- [145] N. Koumura, Z.-S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki, K. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14256–14257.
- [146] a) D. Heredia, J. Natera, M. Gervaldo, L. Otero, F. Fungo, C.-Y. Lin, K.-T. Wong, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 12–15; b) Y.-P. Hong, J.-Y. Liao, D.-R. Cao, X.-F. Zang, D.-B. Kuang, L.-Y. Wang, H. Meier, C.-Y. Su, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8015–8021; c) D. Cao, J. Peng, Y. Hong, X. Fang, L. Wang, H. Meier, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1610–1613; d) X. Ren, S. Jiang, M. Cha, G. Zhou, Z.-S. Wang, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3493–3499; e) Y. Hong, J. Y. Liao, J. Fu, D. B. Kuang, H. Meier, C. Y. Su, D. Cao, *Dyes Pigm.* **2012**, *94*, 481–489; f) X. Lu, X. Jia, Z.-S. Wang, G. Zhou, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 9697–9706.
- [147] S. Jiang, S. Fan, X. Lu, G. Zhou, Z.-S. Wang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 17153–17164.
- [148] a) J. N. Clifford, E. Palomares, M. K. Nazeeruddin, R. Thampi, M. Grätzel, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5670–5671; b) R. Y. Ogura, S. Nakane, M. Morooka, M. Orihashi, Y. Suzuki, K. Noda, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 073308–073310.

- [149] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J.-i. Fujisawa, M. Hanaya, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15894–15897.



Capítulo 2

Métodos Experimentales

Capítulo 2

Métodos experimentales

2.1 Caracterización Molecular

2.1.1 Técnicas Habituales en Química Orgánica

Las moléculas sintetizadas a lo largo de la presente Tesis fueron caracterizadas mediante las técnicas habitualmente empleadas en síntesis orgánica.

La confirmación de la estructuras se realizó mediante resonancia magnética nuclear de protón y de carbono. Los espectros de masas se realizaron en un espectrómetro Bruker Q-ToF utilizando como fuente de ionización electrospray. Para las masas exactas se tomó como referencia externa formiato de sodio.

Las medidas de infrarrojo se realizaron en un espectrómetro con transformada de Fourier, Perkin-Elmer Fourier Transform Infrared 1600. En el caso de los compuestos

sólidos se emplearon pastillas de KBr, mientras que los aceites fueron medidos directamente.

Los puntos de fusión se obtuvieron en un Gallenkamp, en capilares abiertos.

2.1.2 Estados Fundamental y Excitado

La estimación de los estados fundamental y excitado de los colorantes presentados en esta Memoria, se realizaron tanto de manera experimental, como mediante cálculos teóricos.

2.1.2.1 Estimación Experimental

La estimación experimental se realizó a partir de las propiedades ópticas y electrónicas de las moléculas sintetizadas, empleando las técnicas de espectroscopia de absorción UV-vis y fluorescencia (en los casos que fueron posibles, dado que algunas moléculas no resultaron activas) y de voltametría de pulso diferencial (DPV).

Propiedades Ópticas: Espectroscopia UV-vis y Fluorescencia

La espectroscopia de absorción UV-vis se basa en los procesos de absorción de radiación electromagnética, de longitudes de onda entre 160-780 nm, por parte de la materia, provocando el movimiento de los electrones, a través de los estados electrónicos de la molécula.

Si la energía de la radiación coincide con la diferencia de energía entre el último estado ocupado (S) y el primer estado desocupado (S*) se produce el tránsito de un electrón a un estado de energía superior.^[1] La absorción de la radiación suele ser realizada por cierto grupo de átomos dentro de la molécula denominados **cromóforos**, que presentan unas absorciones ópticas características.

Los sistemas Dador- π -Aceptor se caracterizan por tener bandas de absorción anchas e intensas debidas a procesos de transferencia de carga intramolecular (TCI). En este proceso un electrón migra desde un orbital que se encuentra confinado en mayor medida en la unidad dadora, hacia un orbital que se encuentra confinado en la unidad aceptora.

En general, se pretende que las moléculas empleadas como sensibilizadores para celdas solares absorban a longitudes de onda próximas al infrarrojo cercano. Para

desplazar las bandas de absorción a longitudes de onda de menor energía, se emplean moléculas altamente conjugadas, con largos sistemas π , evitando la inclusión de sistemas poliénicos, que suelen generar problemas de estabilidad térmica o fotoquímica y prefiriendo el uso de heterociclos.

La energía de la transición (E_{0-0}) entre los estados fundamental y excitado de las geometrías más estables de cada uno de ellos, es difícil de medir directamente. Una aproximación para determinarla por técnicas ópticas, consiste en determinar la longitud de onda a la que se produce la intersección de las curvas de absorción y emisión de la molécula (Figura 2.1), ya que la energía de la transición del estado fundamental al excitado y del excitado al fundamental, es la misma.^[2] De esta manera al conocer la longitud de onda de corte se conoce la energía del proceso.

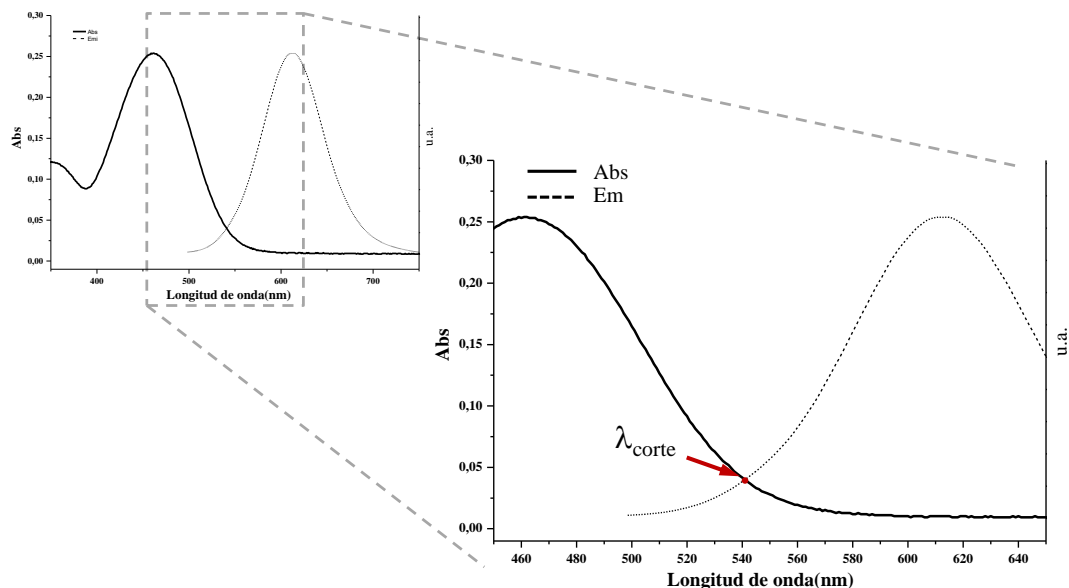


Figura 2.1 Cálculo de la λ_{corte} a través de la intersección de los espectros de absorción y emisión.

Cuando los compuestos no presentan fluorescencia se lleva a cabo otra aproximación. Para calcular la longitud de onda de la transición se traza la tangente a la curva por el lado de menor energía. El punto donde se corta la tangente con el eje de abscisas corresponde con la longitud de onda de la transición (Figura 2.2).^[3]

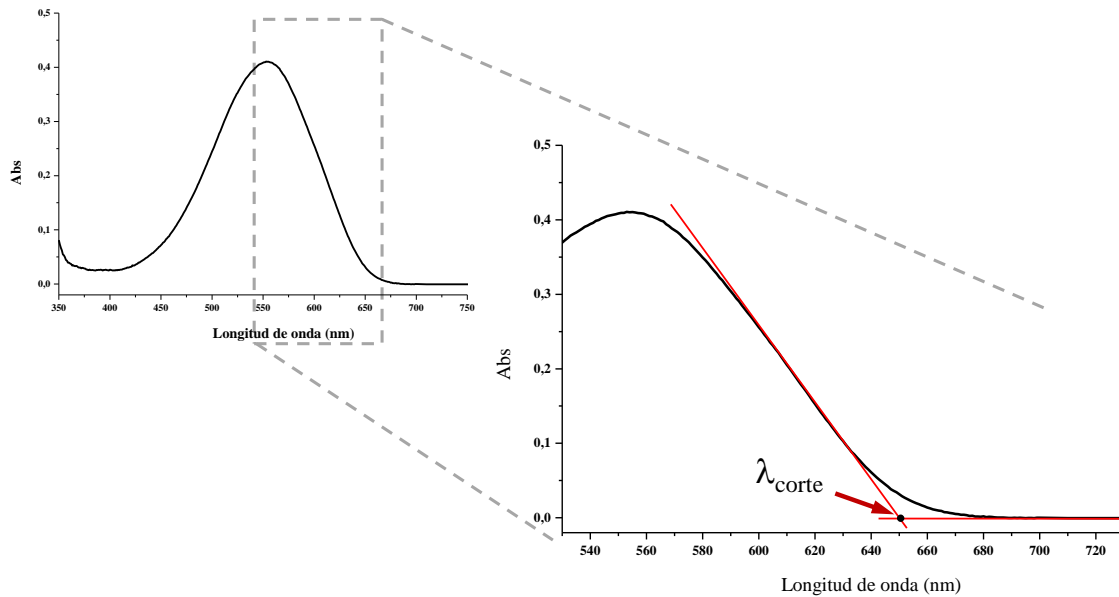


Figura 2.2 Cálculo de la λ_{corte} a través del *onset* del espectro de absorción.

Una vez obtenida la longitud de onda (λ_{corte}) podemos determinar la energía de la transición electrónica a través de la relación de Planck-Einstein:

$$E = h\nu = \frac{h c}{\lambda}$$

Ecuación 2.1

Donde:

- h es la constante de Planck: el valor de la constante es de $6,626 \times 10^{-34}$ J·s en SI, y de $4,136 \times 10^{-15}$ eV·s.
- c es la velocidad de la luz: 3×10^8 m·s⁻¹ en SI, y de 3×10^{17} nm·s⁻¹.
- λ_{corte} es la longitud de onda de la transición en nm.

De esta manera:

$$E_{0-0} \text{ (eV)} = h\nu = \frac{h c}{\lambda} = \frac{4,136 \cdot 10^{-15} \text{ (eV} \cdot \text{s)} \cdot 3 \cdot 10^{17} \text{ (nm} \cdot \text{s}^{-1})}{\lambda_{corte} \text{ (nm)}} = \frac{1239,84 \text{ (eV} \cdot \text{nm)}}{\lambda_{corte} \text{ (nm)}}$$

Ecuación 2.2

Al final la ecuación empleada para obtener la energía en eV es la siguiente:

$$E_{0-0} \text{ (eV)} = \frac{1239,84 \text{ (eV} \cdot \text{nm)}}{\lambda_{corte} \text{ (nm)}}$$

Ecuación 2.3

Las medidas de absorción se realizaron en un espectrofotómetro UNICAM UV4, con cubetas de cuarzo, con longitud de paso de 1 cm. Esta técnica también es útil para calcular la cantidad de colorante que se adsorbe sobre los electrodos de semiconductor. A través de rectas de calibrado y desorbiendo el sensibilizador se puede conocer la concentración de colorante adsorbido mediante la Ley de Beer-Lambert (Ecuación 2.4).

$$A = \varepsilon l c$$

Ecuación 2.4

Donde:

- A es la absorbancia.
- ε es el coeficiente de extinción molar.
- l es el paso de cubeta.
- c es la concentración.

Propiedades Electrónicas: Voltametría de Pulso Diferencial

Los sistemas sintetizados en la presente Tesis se estudiaron mediante una técnica voltamperométrica interfacial. Estas técnicas estudian los cambios de corriente, como una función del potencial aplicado a través de la celda electrolítica en la interfase electrodo-disolución.

El experimento se realiza utilizando tres electrodos, un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia, con respecto al cual se obtiene el potencial y un contraelectrodo. Las medidas se han realizado tanto en disolución como en estado sólido, en este último caso, el electrodo de trabajo es el ánodo de las celdas sobre el que se ha adsorbido el colorante correspondiente. En ambos casos se trabaja en condiciones de difusión controladas, y para lograrlo la concentración de la sal de fondo es muy superior a la del analito problema.

De las distintas técnicas de voltametría existentes la empleada ha sido la de **pulso diferencial** (en inglés, DPV), que se caracteriza porque la forma de la onda de la señal de excitación consiste en una serie de pulsos con forma de escalera (Figura 2.3 a), donde el potencial de base aumenta gradualmente en pequeños intervalos, manteniendo constante la amplitud del pulso.^[4]

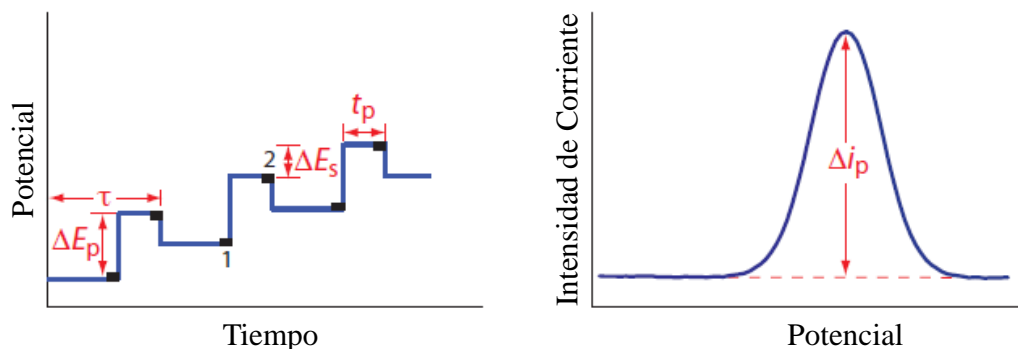


Figura 2.3 (a) Señal de excitación en DPV. (b) Voltamograma típico de una DPV.

La corriente resultante del proceso se mide justo antes de la aplicación del pulso y al final del mismo, obteniéndose gráficas como la mostrada en la Figura 2.3 b. La ventaja de esta técnica frente a otras voltametrías es su alta sensibilidad y límites de detección entre 1×10^{-7} y 10^{-8} M.

La voltametría de pulso diferencial se ha empleado para determinar los potenciales de oxidación de los colorantes sintetizados. Este parámetro está relacionado con la capacidad dadora del dador y a partir del mismo, se puede estimar la energía del HOMO de la molécula. Los datos obtenidos frente a un electrodo de Ag/AgCl han sido recalculados frente al electrodo normal de hidrógeno (NHE) sumando 0,199 V al valor de oxidación obtenido.

Los espectros de voltametría de pulso diferencial se registraron en un potenciostato μ -Autolab Type III, utilizando como electrodo de trabajo uno de grafito o el ánodo de la celda solar, como electrodo de referencia Ag/AgCl y un electrodo de platino como contraelectrodo. Los disolventes empleados (CH_2Cl_2 , DMF o una mezcla ${}^t\text{BuOH}:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1)) fueron purgados con argón antes de ser usados y el electrolito soporte utilizado fue hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en concentración 0,1M.

Finalmente con los valores de $E_{0.0}$ obtenidos a partir de los datos de *absorción* y el E_{ox} de las moléculas obtenido mediante *voltametría de pulso diferencial*, se puede estimar la energía de los estados fundamental (S) y excitado (S^*) de las moléculas, representándolos junto con los valores de potencial del semiconductor y del electrolito (Figura 2.4).^[5] El estado excitado se calcula sustrayendo al valor del E_{ox} el de $E_{0.0}$ (Ecuación 2.5).

$$E_{ox}^* = E_{ox} - E_{0-0}$$

Ecuación 2.5

Para que un colorante sea adecuado para este tipo de aplicación los valores obtenidos deben situarse por encima de la banda de conducción del TiO_2 en el caso del S^* y por debajo del par redox del electrolito empleado en el caso del S.

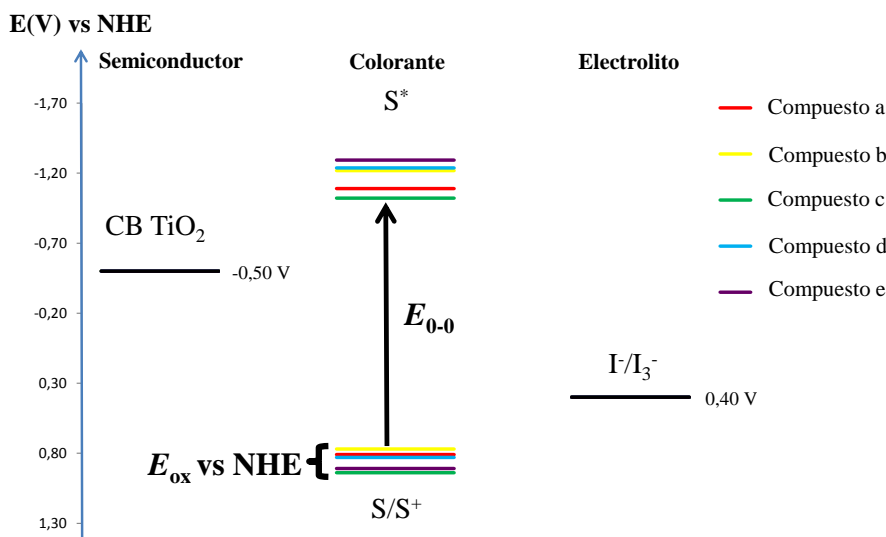


Figura 2.4 Representación experimental de los estados fundamental y excitado de los colorantes ejemplo a-e para una celda con electrolito líquido I^-/I_3^- .

2.1.2.2 Estimación por Cálculos Teóricos

Con el fin de obtener una mayor comprensión de las propiedades electrónicas y ópticas de los compuestos estudiados, se han realizado cálculos mecano-cuánticos basados en métodos computacionales. Los métodos empleados han sido DFT (“*Density Functional Theory*”) y para simular el disolvente se han empleado métodos CPCM (“*Conductor-like Polarizable Continuum Model*”).

El principal interés del uso de los cálculos teóricos para este tipo de aplicación reside en el cálculo de la energía de excitación adiabática, una aproximación del valor de la transición (E_{0-0}), así como la simulación de los espectros tanto de absorción como de emisión de la molécula.

Para ello se optimiza en primer lugar la geometría de la molécula en el estado fundamental, calculándose el momento dipolar en este estado (μ_0), la longitud de onda de

absorción (λ_{abs}), la energía de los orbitales y la topología de los mismos, así como la fuerza del oscilador (f). Finalmente se optimiza la geometría en el estado excitado, calculando la longitud de onda de emisión (λ_{em}) y la energía de excitación adiabática ($E_{0,0}$).

2.2 Construcción de los Dispositivos DSSC

Los dispositivos solares que aparecen en esta Memoria se clasifican en dos tipos: sólidos o líquidos en función del electrolito empleado. Los dispositivos solares que aparecen en los artículos 1, 2 y 3 se basan en celdas líquidas, mientras que en la publicación número 4 se optó por dispositivos en estado sólido.

En el artículo “*New D- π -A conjugated organic sensitizers based on 4H-pyran-4-ylidene donors for highly efficient Dye-Sensitized Solar Cells*” publicado en la revista *Organic Letters*, se colaboró con el grupo de investigación de la Dra. Mónica Lira-Cantú, del Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (CIN2-CSIC), de Barcelona.

En el caso de los artículos publicados en *Organic Electronics* y en *Dyes and Pigments*, los dispositivos fueron construidos y evaluados en colaboración con el grupo de investigación del Dr. Emilio Palomares, del Institut Català d'Investigació Química (ICIQ), de Tarragona.

En ambos laboratorios se siguieron procedimientos análogos basados en el descrito por Michael Grätzel y colaboradores.^[6] En la Figura 2.5 se presenta la arquitectura de una celda DSSC líquida, situándose el colorante adsorbido sobre el TiO₂ de 20 nm.

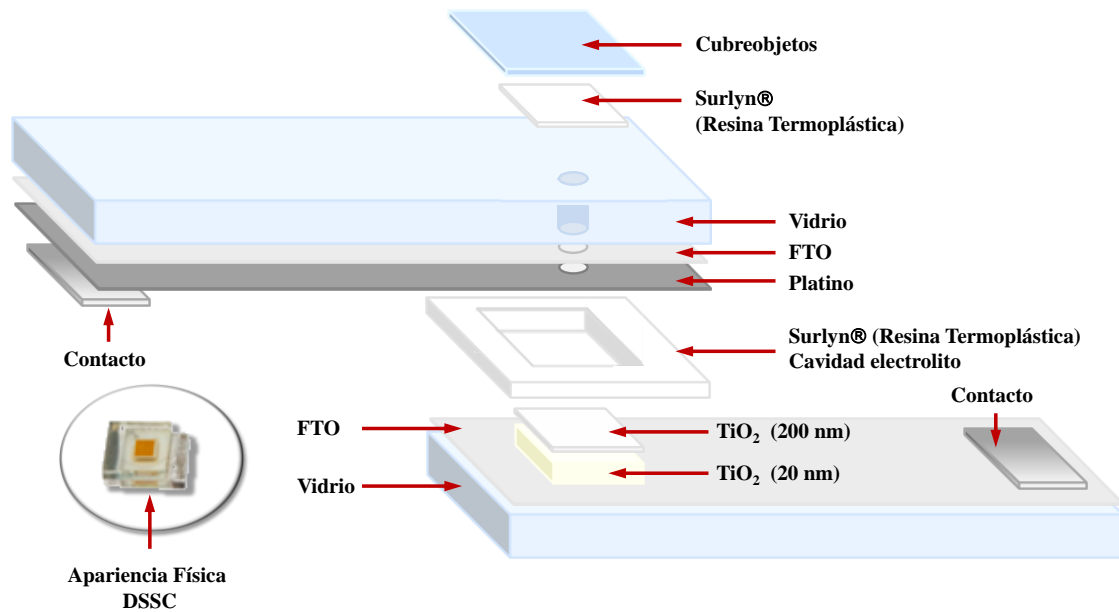


Figura 2.5 Estructura de una celda líquida sensibilizada por colorante.

Por último para los dispositivos solares en estado sólido, publicado en *Physical Chemistry Chemical Physics*, se colaboró con el grupo de investigación del Prof. Henry J. Snaith, del Departamento de Física de la Universidad de Oxford. Para la fabricación de las celdas se siguió un procedimiento previamente descrito por este grupo de investigación (Figura 2.6).^[2b]

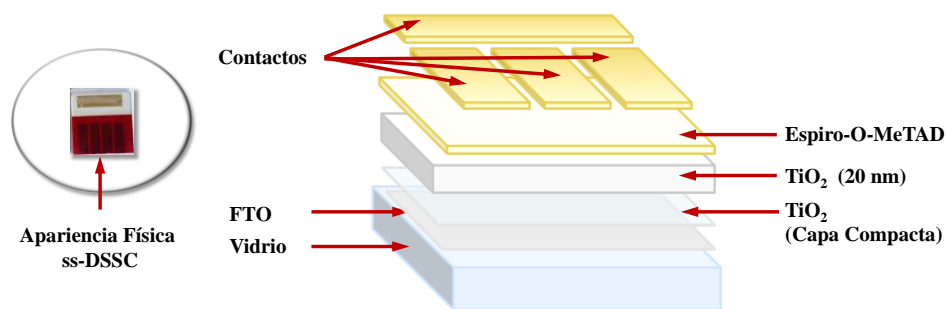


Figura 2.6 Estructura de una celda sólida sensibilizada por colorante.

2.2.1 Preparación DSSC Líquidas

2.2.1.1 Electrodo de TiO₂

Antes de empezar con la deposición de las diferentes capas de TiO₂ sobre los vidrios conductores, los sustratos de FTO (Pilkington Glass Inc. de $15\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ de resistencia) son sometidos a varias etapas de limpieza.

El primer tratamiento en el acondicionado de los vidrios consiste en una etapa de limpieza en ultrasonidos con una disolución de detergente (15 minutos), seguida de agua Mili-Q (15 minutos) y finalmente etanol (15 minutos). Una vez limpios, los FTO se guardan sumergidos en etanol.

El proceso de limpieza sigue con el secado bajo aire a presión de los vidrios y posterior calentamiento a 500°C, dejándose enfriar después hasta temperatura ambiente (es importante comprobar con un multímetro que la cara conductora permanece en la parte superior durante el tratamiento térmico). Seguidamente se realiza un tratamiento con ozono en un sistema de limpieza UV-O₃ durante 20 minutos. A continuación, y a la mayor brevedad posible, los sustratos son sumergidos en una disolución de TiCl₄ (40 mM, Sigma-Aldrich) durante 30 minutos a 70°C, y posteriormente se lavan con agua y etanol. La inmersión en la disolución de TiCl₄ se realiza para eliminar las posibles impurezas que tengan los sustratos, como por ejemplo trazas de hierro, y homogeneizar la superficie, generando una capa bloqueante “*blocking layer*” que reduce de manera significativa los procesos de recombinación. Con este último paso se termina la etapa de limpieza y los sustratos quedan listos para la deposición del semiconductor.

Los electrodos se construyeron empleando pastas de TiO₂ tanto de Dyesol[®] como de Solaronix[®]. Para formar la película de semiconductor se emplearon dos tamaños de nanopartícula distintos: una capa activa con tamaño de partícula de 20 nm (Dyesol 18NR-T o Solaronix T/SP) y otra capa opaca de tamaño de partícula de 400 nm (Dyesol WER2-O o Solaronix R/SP). Las nanopartículas de TiO₂ son depositadas en el sustrato de FTO mediante la técnica de “*screen printing*” utilizando pantallas de serigrafía con un área determinada (Figura 2.7). Para obtener el grosor deseado se depositaron varias capas de semiconductor y se comprobó el espesor del material con un perfilómetro. Las pastas deben manejarse con espátula de plástico, evitando durante todo el proceso los utensilios metálicos que podrían contaminar las pastas de titanio.

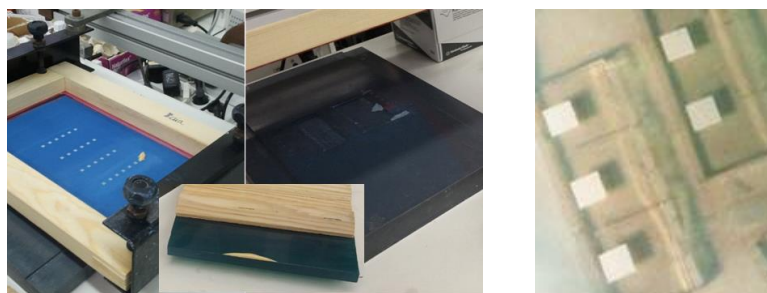


Figura 2.7 Deposición de las pastas de TiO₂ por *screen printing*.

Tras la deposición de las nanopartículas tiene lugar la etapa de sinterizado. Este proceso consiste en un calentamiento gradual hasta 325°C donde se mantiene durante 5 minutos, a continuación se asciende hasta 375°C y se mantiene otros 5 minutos, después se aumenta la temperatura hasta 450°C y se deja 15 minutos y finalmente se aumenta el flujo de calor hasta alcanzar los 500°C durante 15 minutos. Después del tratamiento térmico los FTO se dejan enfriar y se realiza otra vez su inmersión en una disolución de TiCl_4 40 mM durante 30 minutos a 70°C. Posteriormente se lavan con agua y etanol y finalmente se calientan de nuevo a 500°C durante 30 minutos. Por último se dejan enfriar hasta temperatura ambiente antes de introducirlos en las disoluciones de colorantes o de guardarlos para su almacenamiento.

2.2.1.2 Sensibilización del Semiconductor

Los electrodos de TiO_2 se sensibilizaron sumergiéndolos en disoluciones de los correspondientes colorantes (Figura 2.8), en oscuridad, durante periodos de tiempo optimizados. Los disolventes más habituales suelen ser CH_3CN , clorobenceno, THF, diclorometano y mezclas $\text{CH}_3\text{CN}:\text{}^t\text{BuOH}$ (1:1).

Las disoluciones de las moléculas de este trabajo se prepararon empleando como disolvente diclorometano. La concentración de la disolución y el tiempo de inmersión del electrodo fueron optimizados según la naturaleza del colorante. Las concentraciones de colorante oscilaron entre 1×10^{-3} M y 3×10^{-3} M y los tiempos de inmersión variaron desde 2 hasta 24 horas, en función del sensibilizador empleado.

Tras la sensibilización los electrodos se lavaron varias veces con CH_2Cl_2 y posteriormente se secaron con aire a presión (Figura 2.8).

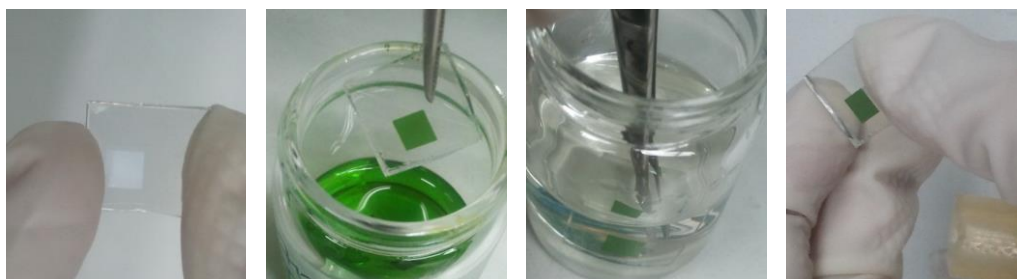


Figura 2.8 Sensibilización del electrodo de semiconductor.

2.2.1.3 Contraelectrodo

Los contraelectrodos de los dispositivos se prepararon utilizando como sustrato vidrios conductores (Pilkington Glass Inc. de $15\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ de resistencia), en los que se perforó un agujero de 1mm de diámetro para permitir la entrada del electrolito.

Después de agujerear la superficie de los FTO, estos se sometieron a una etapa de limpieza que consistió en una sonicación durante 15 minutos en una disolución de detergente, otra de 15 minutos en agua Mili-Q y finalmente otros 15 minutos en etanol. Después, las láminas fueron calentadas hasta 500°C y posteriormente se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente.



Figura 2.9 Electrodo de platino.

A continuación se depositan por la parte conductora del FTO algunas gotas de disolución 5 mM de H_2PtCl_6 en isopropanol y se extienden por todo el vidrio con la ayuda de una pipeta, después se calienta hasta 390°C durante 15 minutos y se deja enfriar hasta temperatura ambiente (Figura 2.9).

2.2.1.4 Electrolito

Los electrolitos líquidos empleados fueron, en todos los casos, sistemas basados en el par redox yoduro/triyoduro (I/I_3^-).

En el caso de la colaboración con el grupo de la Dra. Mónica Lira-Cantú, se eligió un electrolito comercial suministrado por Solaronix[®] (Iodolyte AN-50).

Por el contrario, en los dispositivos montados en Tarragona se optó por la preparación del electrolito. Dicho sistema consistía 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-*tert*-butilpiridina en acetonitrilo. Este electrolito lo denominamos LP1.

2.2.1.5 Ensamblaje de la Celda

Cuando ambos electrodos están listos se lleva a cabo su unión mediante un polímero termoplástico. En esta Tesis el material empleado ha sido un polímero comercial denominado Surlyn[®]. La unión de los electrodos se consigue al introducir la lámina de Surlyn[®] entre ambos vidrios para después aplicar presión y temperatura (170°C) durante 15 segundos con una prensa (Figura 2.10).

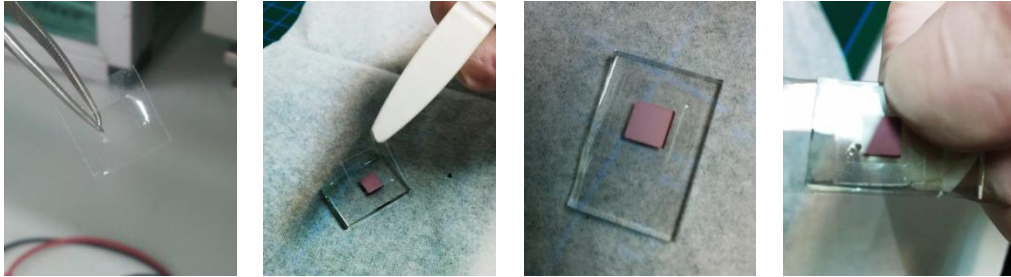


Figura 2.10 Ensamblaje de los dos electrodos.

Tras el ensamblaje de los vidrios se realiza la inclusión del electrolito dentro de la celda. Para ello se deposita sobre el agujero del contraelectrodo una gota del electrolito y se aplica vacío para desplazar el aire que ha quedado retenido en el interior de la celda. Después se tapa la incisión del vidrio con un pequeño fragmento de Surlyn y un cubreobjetos, sobre el cual se aplica calor con un soldador hasta fundir el polímero y sellar la celda. El último paso es depositar una aleación metálica en los extremos conductores de los electrodos para disminuir la resistencia de la celda (Figura 2.11).

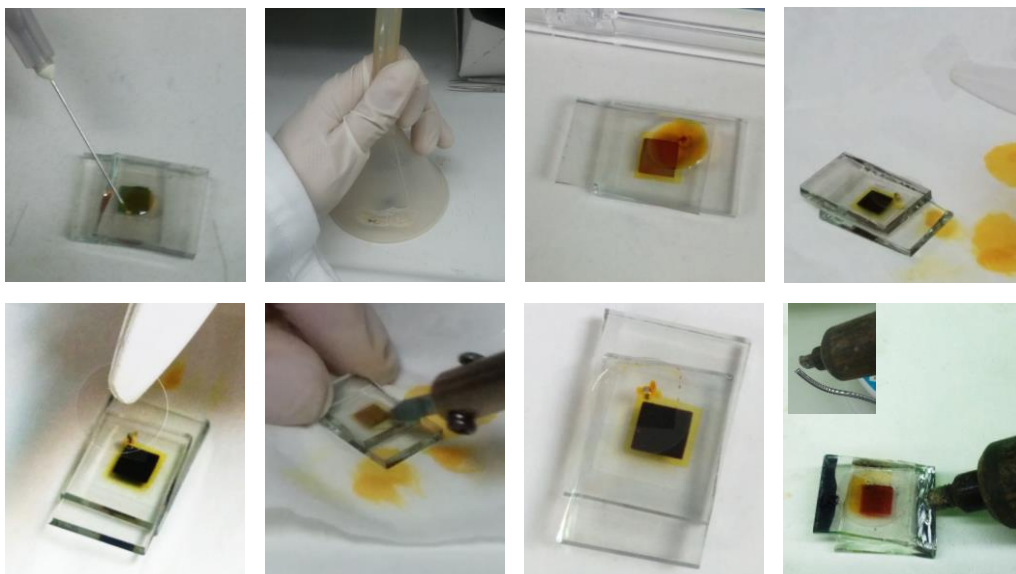


Figura 2.11 Introducción del electrolito y sellado de la celda.

2.2.2 Preparación DSSC Sólidas

2.2.2.1 Acondicionamiento de los Sustratos

El primer paso en el acondicionamiento de los sustratos consiste en el grabado de un patrón determinado sobre el vidrio FTO. Partimos de unos sustratos de dimensiones $11,2 \times 11,2$ cm. El patrón es necesario para dejar zonas del sustrato libres de FTO.

Para ello se cubren ciertas zonas del soporte con cinta adhesiva creando unas franjas verticales a lo largo del vidrio. Después se cubren estos canales con cinc en polvo y se añade sobre éste una disolución de HCl 2,4 M, dejándolo reaccionar durante 30-60 segundos. A continuación se frota a lo largo de la franja la mezcla con un cepillo de dientes y se aclara con agua. Por último se quitan las cintas y se lavan con abundante agua (Figura 2.12). Con este tratamiento se consigue eliminar el FTO de las zonas no protegidas con la cinta adhesiva.

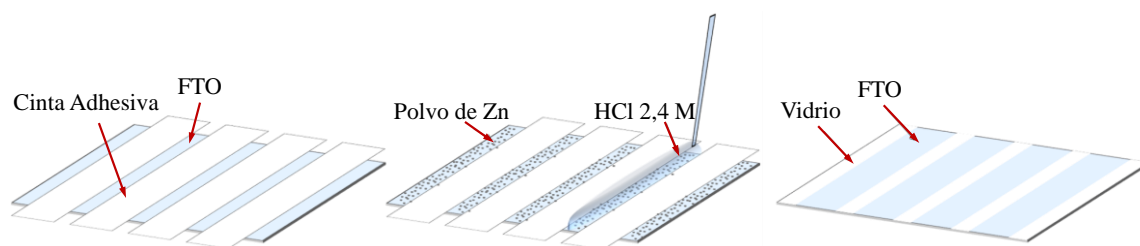


Figura 2.12 Grabado del patrón.

La siguiente etapa consta de varios lavados, el primero con una disolución del 2% en volumen de detergente (Hellmanex) en agua, luego con agua desionizada, seguido de acetona y por último etanol. Después de cada lavado hay que secar bien el sustrato con aire a presión. Finalmente, para eliminar cualquier traza de compuesto orgánico de la superficie, los sustratos se someten a un tratamiento de 10 minutos en un plasma de oxígeno.

2.2.2.2 Capa Compacta de Ti

Una vez grabados los sustratos se procede a cubrir los FTO con una capa compacta de Ti. Para ello se prepara una mezcla de etanol y bis(acetilacetato) diisopropóxido de titanio 10:1. El $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pro})_2(\text{acac})_2$ utilizado es una disolución comercial del 75% en peso en isopropanol. La mezcla (10:1) se prepara nueva cada vez, unos 30 minutos antes de usarla.

Los sustratos se ponen a calentar a 250°C durante 10 minutos, después se pulveriza la disolución de titanio mediante pirólisis en spray utilizando oxígeno como gas portador. Tras la deposición de la capa compacta, se dejan sinterizar los FTO durante 20 minutos a 250°C y luego se enfrían hasta temperatura ambiente (Figura 2.13).

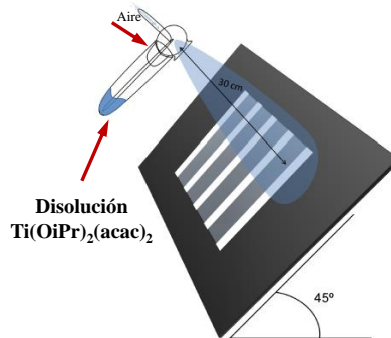


Figura 2.13 Deposición de la capa compacta mediante pirólisis en spray.

2.2.2.3 Capa Mesoporosa de TiO_2

La capa mesoporosa se deposita sobre la capa compacta mediante técnica de *screen printing*, pero antes de empezar este proceso se somete a los sustratos a una limpieza con el plasma de oxígeno. El óxido de titanio empleado es una pasta comercial, Dyesol 18NR-T, diluida con terpineol para obtener el espesor de capa deseado ($1,5 \mu\text{m}$ de grosor). La pantalla empleada para la deposición tiene un patrón idéntico al del sustrato creado en la Sección 2.2.2.1, de forma que la pasta queda depositada sobre todas las posiciones en las que hay FTO, dejando libre el vidrio.

Tras la deposición, los vidrios se calientan poco a poco hasta alcanzar la temperatura de 500°C, manteniéndola durante 30 minutos. Una vez fríos se cortan en fragmentos de $1,4 \text{ cm} \times 1,4 \text{ cm}$.

Cuando los electrodos tienen el tamaño adecuado, se sumergen en una disolución acuosa 15 mM de TiCl_4 a 70°C durante 45 minutos. Tras esta inmersión se lavan con agua desionizada y se secan con aire a presión. Después se vuelven a someter a otra etapa de resinterizado a 500°C durante 45 minutos.

2.2.2.4 Sensibilización del Semiconductor

Después de la segunda etapa de sinterización, los FTO se dejan enfriar hasta que alcanzan 70°C, momento en el que se sumergen en las disoluciones de los correspondientes colorantes (el tiempo de inmersión depende de cada colorante, en nuestro caso 3 horas). La concentración de la disolución es de 0,1 mM, empleando como disolvente una mezcla 1:1 de acetonitrilo y *terc*-butanol. Pasado el tiempo de inmersión los electrodos se lavan con abundante acetonitrilo.

2.2.2.5 Deposición del Transportador de Huecos

El transportador de huecos empleado se deposita mediante *spin coating* y se usan de 20 a 25 μL de disolución de transportador para cada dispositivo. Las condiciones de deposición son 1000 rpm durante 45 segundos (Figura 2.14). El electrolito sólido empleado está formado por una disolución 80 mM de 2,2'-7,7'-tetraquis(*N,N*-di-*p*-metoxifenilamino)-9,9'-espirobifluoreno (espiro-OMeTAD), 15 mM de bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio (Li-TFSI) y 70 mM de 4-*terc*-butilpiridina (TBP) en clorobenceno anhidro.

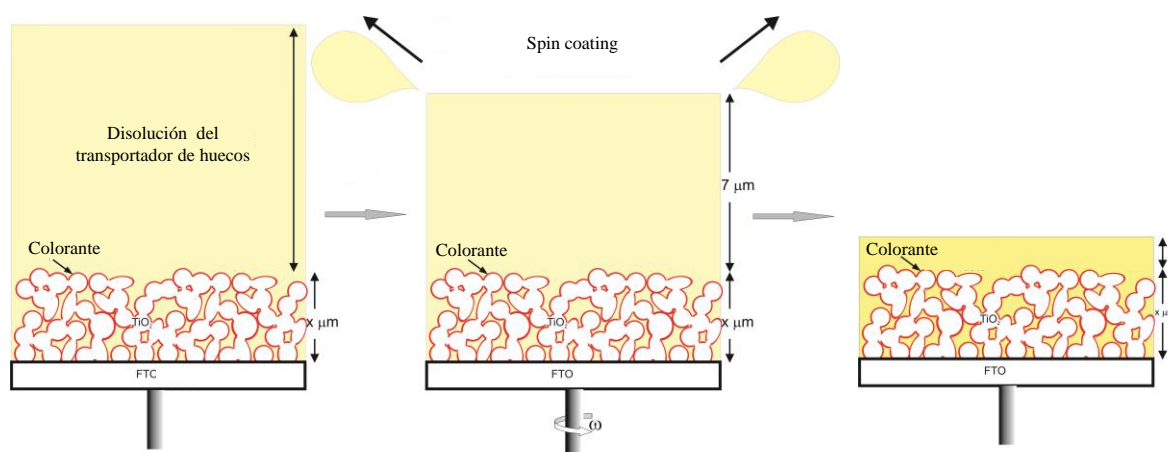


Figura 2.14 Deposición del transportador de huecos mediante “*spin coating*”.

Una vez depositada la capa del electrolito las celdas se dejan guardadas durante toda la noche antes de depositar los contactos.

2.2.2.6 Deposición de los Contactos

Es necesario dejar al descubierto en la parte inferior de la celda, una superficie de FTO suficiente para poder introducir el contacto (Figura 2.15). Esta tarea se realiza con la ayuda de una cuchilla, rascando la superficie desde unos 5 mm del borde inferior de la celda y después se limpia la superficie con un algodón impregnado en clorobenceno.



Figura 2.15 Acondicionamiento de la celda para evaporar los contactos.

Cuando la celda tiene tanto la parte superior como la inferior libres de capa activa se realiza la deposición de los contactos. Con ayuda de una máscara se determina tanto la forma como el área de los mismos. La máscara consiste en un patrón que cubre toda la superficie de la celda excepto las zonas elegidas para los contactos. En la tercera viñeta de la Figura 2.15 se puede observar cómo queda la celda tras depositar los contactos (en nuestro caso Ag con un espesor de 150 nm), que se depositan mediante evaporación térmica de un metal en condiciones de alto vacío.

2.3 Caracterización del Dispositivo

La caracterización de un dispositivo solar se realiza midiendo dos tipos de curvas: la de densidad de corriente frente a voltaje (J/V) y la de IPCE. De la primera de ellas se obtienen los parámetros característicos de cada dispositivo: **densidad de corriente de cortocircuito, voltaje de circuito abierto, factor de llenado y eficiencia de conversión** (Capítulo 1, Sección 1.1.6).

2.3.1 Curvas $J-V$

Las curvas $I-V$ se realizaron con un simulador solar de ABET[®] Technologies de 150 W (Figura 2.16), con los filtros apropiados para simular un espectro solar de 1,5 AM (Capítulo 1, Sección 1.1.6). La potencia de luz incidente se fijó en $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ con la

ayuda de un fotodiodo calibrado de silicio que incorpora un filtro KG-5 (Figura 2.16 (a)). Dicho filtro se emplea para que la respuesta espectral de la celda de silicio se aproxime a la de una celda orgánica. Tanto el potencial aplicado como la corriente generada en la celda se midieron con un Keithley modelo 2400, un multímetro digital de alta precisión. El registro y procesado de los datos experimentales se realizó con programas desarrollados por cada laboratorio.

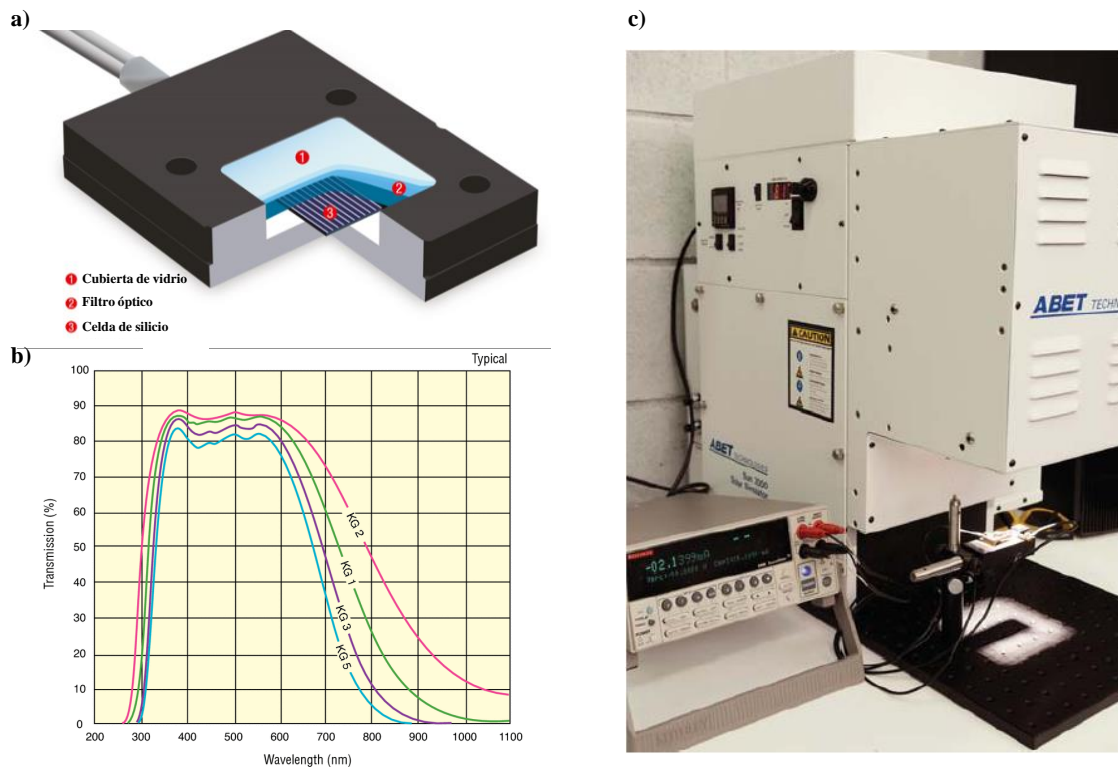


Figura 2.16 (a) Celda de referencia de silicio con filtro KG-5. (b) Espectros de filtro KG. (c) Simulador solar ABET[®] y Keithley usados para obtener las curvas *I-V*.

La densidad de corriente J se obtiene al dividir la I por el área de semiconductor del dispositivo.

El registro de las curvas *I-V* consiste en la medida de la fotocorriente generada por la celda bajo irradiación, cuando se aumenta de manera progresiva el voltaje aplicado sobre ésta.

2.3.2 Medidas de IPCE

En el Capítulo 1 definíamos el IPCE como la relación entre el número de electrones que fluyen por el circuito externo y el número de fotones incidentes para cada longitud de onda.

Para poder realizar este tipo de experimentos necesitamos un fuente de luz blanca (en nuestro caso una lámpara Oriol de Xenón de 150 W), un monocromador encargado de seleccionar cada longitud de onda y un multímetro digital de precisión (en nuestro caso un Keithley modelo 2400) para poder registrar los cambios en la fotocorriente (Figura 2.17). El sistema se calibra con un fotodiodo de silicio con filtro KG-5.

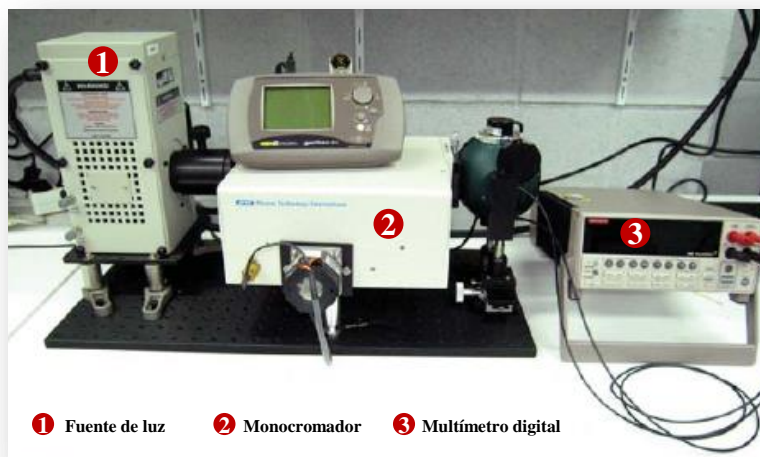


Figura 2.17 Equipo de la medida de IPCE.

2.3.3 Otras Técnicas

En el capítulo anterior, se mencionó que la eficiencia final de los dispositivos está muy limitada por los procesos de transferencia de carga que se producen entre las distintas interfases del dispositivo y que se reflejan en los cambios en el V_{oc} de las celdas.

En general, los cambios en el V_{oc} se relacionan con dos fenómenos, por un lado el desplazamiento de la banda de conducción (CB) del semiconductor, y por otro, con los tiempos de vida medio de recombinación de los electrones inyectados en el TiO_2 . Estos dos procesos se pueden estudiar empleando las técnicas de “*Charge Extraction*” (CE), en el caso del desplazamiento de la banda de conducción del TiO_2 , y por “*Transient Photovoltage*” (TPV), para los tiempos de vida medios.

2.3.3.1 “Charge Extraction”

El método de extracción de carga (CE) es una herramienta muy útil para estudiar el transporte, la captura y los procesos de recombinación que sufren los electrones fotogenerados en una DSSC bajo las condiciones de operación.^[7]

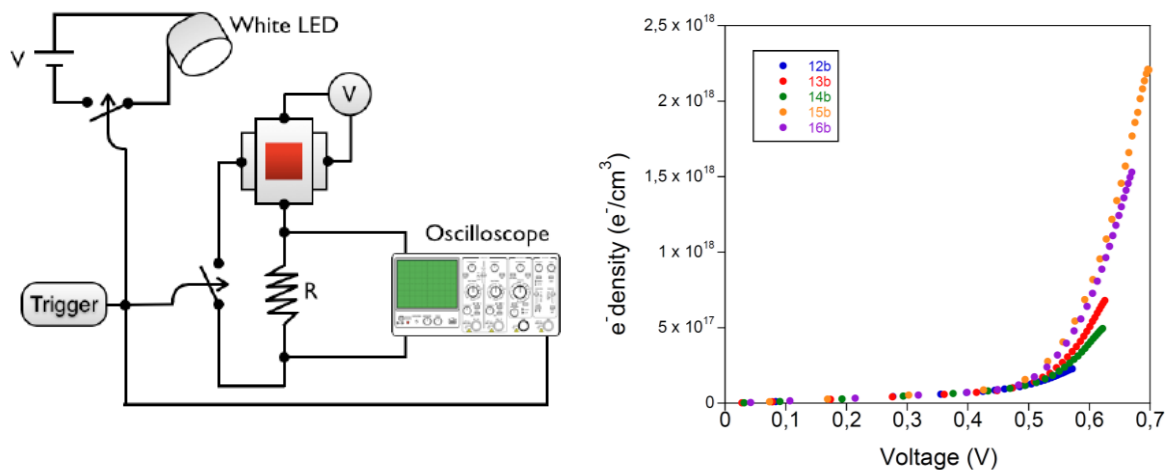


Figura 2.18 (a) Sistema de *charge extraction*. (b) Representación de la densidad electrónica frente al voltaje aplicado.

La celda es iluminada por un LED blanco y se deja que alcance el estado estacionario bajo condiciones de circuito abierto (Figura 2.18 (a)). Cuando esto sucede la tasa de electrones inyectados es igual a la tasa de electrones implicados en procesos de recombinación con el mediador redox. Seguidamente se desconecta la iluminación y la celda se cortocircuita, se extraen las cargas y se calcula la densidad electrónica del dispositivo. Cambiando la intensidad de la fuente LED se puede estimar la densidad electrónica como una función del voltaje de la celda (Figura 2.18 (b)). De esta manera se puede obtener la carga acumulada en la película de TiO_2 , estando este valor relacionado con el desplazamiento de la banda de conducción del semiconductor.

2.3.3.2 “Transient Photovoltage”

Esta técnica fue desarrollada por O'Regan^[7-8] y colaboradores para poder evaluar los procesos de recombinación entre los electrones inyectados en la banda de conducción del TiO_2 y el electrolito oxidado.

La medida consiste en la iluminación de la celda con un LED blanco en condiciones de circuito abierto para alcanzar el estado estacionario, mientras se aplican al

mismo tiempo pequeñas perturbaciones de luz con un LED rojo (Figura 2.19 (a)). Esta pequeña perturbación induce una inyección extra de electrones en la banda de conducción del semiconductor. Los electrones “extra” inyectados en la CB en condiciones de circuito abierto sólo pueden evolucionar mediante recombinación con el electrolito oxidado.

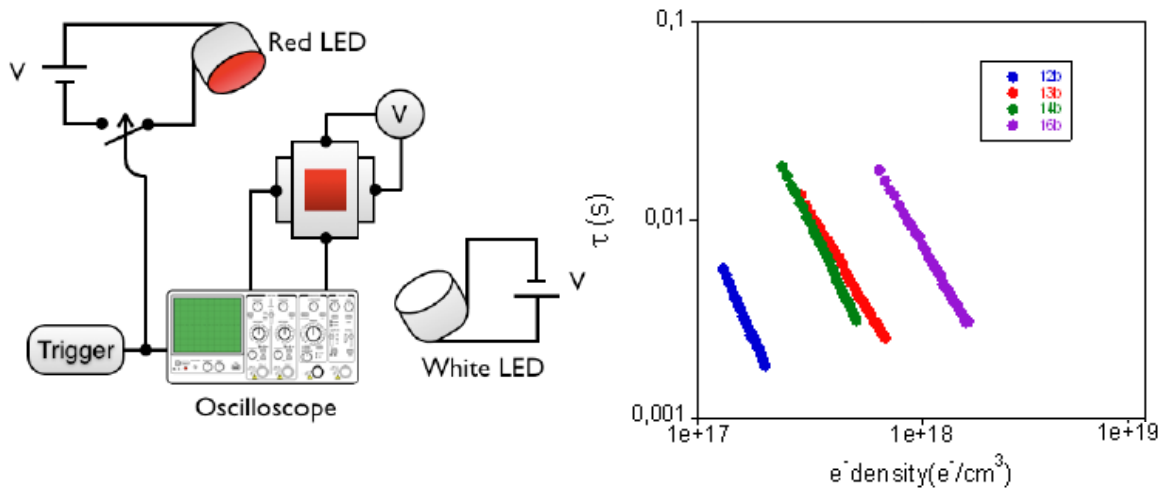


Figura 2.19 (a) Sistema de “*Transient Photovoltage*”. (b) Representación del tiempo de vida media frente a la densidad electrónica.

El descenso del voltaje con el tiempo se mide a través de un osciloscopio, y la medida se repite varias veces disminuyendo la intensidad del LED blanco, obteniéndose diferentes decaimientos para distintos voltajes de la celda (Figura 2.19 (b)). En general, para poder comparar diferentes dispositivos es más correcto describir los tiempos de vida medios frente a la densidad electrónica obtenida mediante la técnica de “*charge extraction*”.

2.4 Bibliografía

- [1] A. V. Kulinich, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2005**, 2820–2830.
- [2] a) P. Atkins, J. de Paula, in *Physical Chemistry*, Oxford University Press, **2006**, p. 487–495; b) A. Abate, M. Planells, D. J. Hollman, S. D. Stranks, A. Petrozza, A. R. S. Kandada, Y. Vaynzof, S. K. Pathak, N. Robertson, H. J. Snaith, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1400166–1400172; c) L. Pellejà, C. V. Kumar, J. N. Clifford, E. Palomares, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 16504–16509.
- [3] R. M. Metzger, in *Unimolecular and Supramolecular Electronics I: Chemistry and Physics Meet at Metal-Molecule Interfaces* Springer **2012**, p. 183–193.
- [4] A. J. Bard, L. R. Faulkner, in *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, WILEY-VCH, Weinheim **2001**, p. 261–305.
- [5] L. Martín-Gomisa, E. M. Barea, F. Fernández-Lázaro, J. Bisquert, A. Sastre-Santos, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2011**, *15*, 1004–1010.
- [6] S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 4613–4619.
- [7] B. C. O'Regan, K. Bakker, J. Kroeze, H. Smit, P. Sommeling, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17155–17160.
- [8] B. C. O'Regan, S. Scully, A. C. Mayer, E. Palomares, J. Durrant, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4616–4623.

Capítulo 3

**Sistemas D- π -A:
Sensibilizadores en DSSCs Líquidas**

Capítulo 3

Sistemas D- π -A: Sensibilizadores en DSSCs Líquidas

3.1 Introducción

En las últimas dos décadas, las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSCs), han atraído una considerable atracción debido a su bajo coste de producción, alta eficiencia de conversión y facilidad de procesado.^[1]

Un elemento clave en este tipo de dispositivos es el colorante fotosensibilizador, que determina fundamentalmente el intervalo de absorción de la luz y la eficiente captación de la misma.

Desde el primer ejemplo reportado por Grätzel y colaboradores,^[2] los complejos de rutenio con ligandos bipyridina han sido considerados los colorantes ideales para DSSCs, permitiendo alcanzar eficiencias de conversión de más del 11%.^[3] Este tipo de compuestos destaca por presentar una alta estabilidad tanto térmica como química, excepcionales propiedades redox y buenas propiedades ópticas, con unos espectros de absorción anchos debidos a la transferencia de carga metal-ligando (MLCT).^[1c]

Sin embargo, su aplicación generalizada se ve limitada por la escasez y el alto coste del Ru, por los problemas asociados con la isomerización o descomposición de las moléculas durante el proceso de purificación, y por presentar coeficientes de extinción molar bajos.

Por otro lado, los colorantes orgánicos ofrecen una serie de ventajas sobre los complejos de rutenio, tales como un menor coste del material, mayores coeficientes de absorción y facilidad de purificación. Los sistemas conjugados **D- π -A**, han recibido mucha atención en los últimos años en el campo de las DSSCs, ya que su especial estructura facilita la separación electrónica de las cargas y la inyección de las mismas en el semiconductor.

A pesar de estas ventajas y de que las eficiencias obtenidas con estos compuestos están próximas a las de los colorantes inorgánicos,^[4] el uso de colorantes orgánicos se ve limitado por una serie de inconvenientes. En general, absorben en un intervalo más estrecho de longitudes de onda, presentan problemas de agregación de las moléculas en la superficie del semiconductor y favorecen procesos de recombinación desfavorables.

Desde un punto de vista químico, la solución a estos problemas se centra en el diseño y modificación de la estructura molecular de los colorantes orgánicos. La particular disposición de las estructuras D- π -A, facilita la modificación de los valores tanto de HOMO como de LUMO de la molécula, mediante la inclusión de sustituyentes con diferente carácter electrónico o por la elongación del sistema π . Teniendo estos factores en cuenta, se puede llegar a diseñar colorantes más sofisticados y capaces de solventar los problemas asociados con este tipo de tecnología.

A continuación, se muestra una revisión actualizada de las modificaciones más comunes introducidas en los sistemas D- π -A, tanto en la unidad dadora como en el espaciador, para mejorar las propiedades fotovoltaicas de los colorantes orgánicos. Las moléculas presentadas se nombran con la nomenclatura seguida por los autores en las

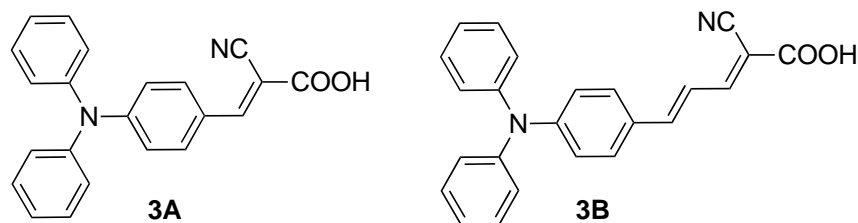
publicaciones donde aparecen descritas, exceptuando los artículos donde siguen un orden numérico. En estos últimos, y con el fin de evitar posibles confusiones, se han renombrado las moléculas asignándoles un 3 por el Capítulo, seguido de una letra, empezando por **3A**.

3.1.1 Influencia de la Naturaleza del Dador

En el Capítulo 1 (Sección 1.3.3) hemos presentado algunas de las unidades dadoras más comunes que se han empleado en celdas solares sensibilizadas. El grupo dador no sólo afecta al espectro de absorción de la molécula, sino que también contribuye a ajustar los niveles energéticos del colorante. Por este motivo la elección de un dador adecuado en los sistemas D- π -A es realmente crítico para alcanzar un compromiso entre el fotovoltaje, la fuerza motriz que genera el proceso y la respuesta espectral.^[5]

De todas las estructuras presentadas anteriormente, en la bibliografía destacan las moléculas que incorporan una unidad dadora aromática de tipo triarilamina (TPA) en su estructura. Los derivados de arilamina son conocidos sistemas electrodoadores, ampliamente usados en materiales transportadores de huecos para diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs),^[6] transistores de efecto campo orgánicos,^[7] en óptica no lineal^[8] y en celdas solares orgánicas.^[9] El amplio uso de esta unidad dadora es debido a sus buenas propiedades redox, a su buen comportamiento fotoelectroquímico, así como a sus excelentes propiedades electrónicas.^[10] Además, la estructura en forma de estrella de la TPA origina que este dador no sea plano, desfavoreciendo la formación de agregados. Otra ventaja de esta disposición es el empaquetamiento más compacto de los colorantes adsorbidos, facilitando la formación de una capa protectora sobre la superficie del semiconductor que reduce los procesos de recombinación con el electrolito.

Los primeros ejemplos de TPA en celdas solares sensibilizadas por colorante fueron descritos por Yanagida y colaboradores^[11] con colorantes que mostraron una eficiencia del 3,3 y 5,3% respectivamente (Figura 3.1).



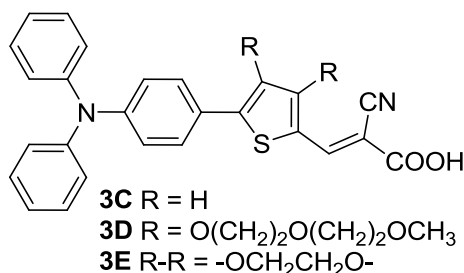
Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
3A	6,30	770	0,67	3,30
3B	11,10	730	0,66	5,30

Celdas preparadas con un electrolito líquido. El electrolito está compuesto por: 0,05 M I₂, 0,5 M de yoduro de tetrapropilamonio, usando como disolvente una mezcla de carbonato de etileno: CH₃CN (6:4).

Figura 3.1 Estructuras y resultados de los derivados de TPA estudiados por Yanagida.

En estos primeros ejemplos, el espaciador estaba formado por sistemas meramente poliénicos. La elongación del sistema conjugado resultó útil para incrementar el valor de eficiencia, así como para desplazar el máximo de absorción a mayores longitudes de onda, pero a su vez causaba cierta inestabilidad en el sistema final.

En paralelo a los estudios basados en el alargamiento del espaciador por medio de dobles enlaces, se desarrollaron nuevas moléculas que incluían en el espaciador conjugado un anillo de tiofeno^[12] o alguno de sus derivados como 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT),^[13] tieno[3,2-*b*]tiofeno (TT),^[14] ditieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]tiofeno (DTT)^[15] entre otros. Chou y colaboradores, estudiaron diversos derivados de tiofeno como espaciadores empleando una TPA en el dador (Figura 3.2).^[13]



Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
3C	12,8	620	0,66	5,20
3D	10,7	750	0,67	5,36
3E	15,5	690	0,68	7,30

Celdas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,60 M de yoduro de 1-butil-3-metilimidazolio (BMII), 0,05 M I₂, 0,10 M de LiI, 0,5 M de 4-TBP, en CH₃CN anhidro.

Figura 3.2 Estructuras y resultados de los derivados de TPA estudiados por Chou.

La modificación del anillo mediante la incorporación de cadenas supone un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción (**3C** = 410 nm, **3D** = 420 nm y **3E** = 426 nm), debido al fuerte carácter electro dador de los grupos alcoxi. El mayor valor de eficiencia encontrado para el compuesto **3E** se explica por la banda de absorción más ancha, un valor de coeficiente de extinción más alto y una mayor cantidad de colorante adsorbido sobre el semiconductor.

En los derivados de TPA, también se ha estudiado el efecto de la incorporación de diferentes sustituyentes en los anillos de benceno con un doble objetivo: por un lado aumentar su capacidad dadora, y por otro, evitar los fenómenos de recombinación de cargas en la interfase semiconductor-electrolito^[16]. Las modificaciones más típicas han consistido en la inclusión de cadenas alquílicas^[4a, 17] o grupos dadores auxiliares^[18] (Figura 3.3).

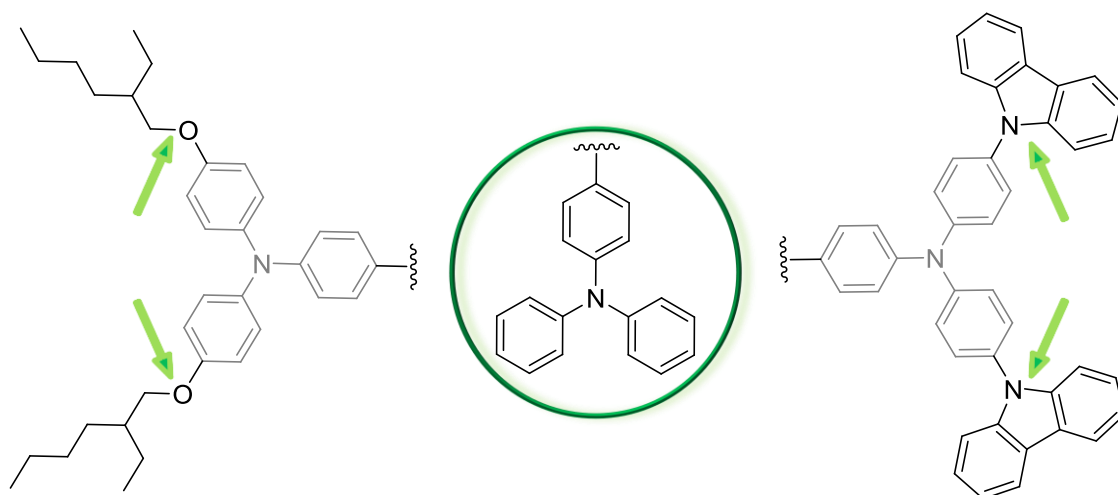


Figura 3.3 Ejemplos de modificaciones realizadas en el dador de TPA.

Debido a la especial disposición de la unidad de TPA (no es plana), la introducción de dadores auxiliares no sólo aumenta la fortaleza del dador original generando bandas de absorción más anchas, sino que evita la formación de agregados.

Con estas estrategias se ha conseguido mejorar los valores de eficiencia, alcanzando el mejor resultado para una molécula orgánica^[4a] que posee como dador un núcleo de TPA (10% de eficiencia) (Figura 3.4).

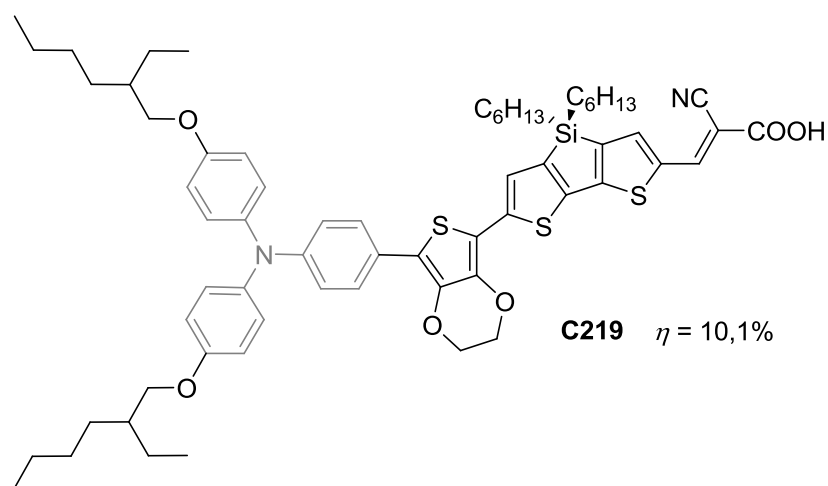


Figura 3.4 Récord de eficiencia para un derivado de TPA.

La mayoría de colorantes existentes para celdas sensibilizadas incorporan una TPA o alguno de sus derivados como dador. Debido a que la sustitución de estos bloques por otras unidades influye en las propiedades de las moléculas (bandas de absorción, orbitales moleculares, propiedades electroquímicas...), la exploración de nuevos sistemas capaces de actuar como unidades dadoras es de gran interés en el campo de las DSSCs.

Desde que Marder y colaboradores^[19] describieran el uso de unidades proaromáticas, éstas han sido ampliamente estudiadas tanto en el ámbito de la óptica no lineal (ONL)^[20] como en otras aplicaciones. Sin embargo, su implementación en celdas solares sensibilizadas por un colorante no ha sido muy explorada. Los fragmentos proaromáticos tienen la peculiaridad de que ganan aromaticidad en los procesos de transferencia de carga, favoreciendo así dicho proceso. En la Figura 3.5 se muestran dos ejemplos de sistemas proaromáticos (4*H*-piranilideno^[21] y 1,3-ditioil-2-ilideno^[20b, 22]) que han sido empleados con éxito en ONL, pero cuyo uso ha sido muy limitado en DSSCs.

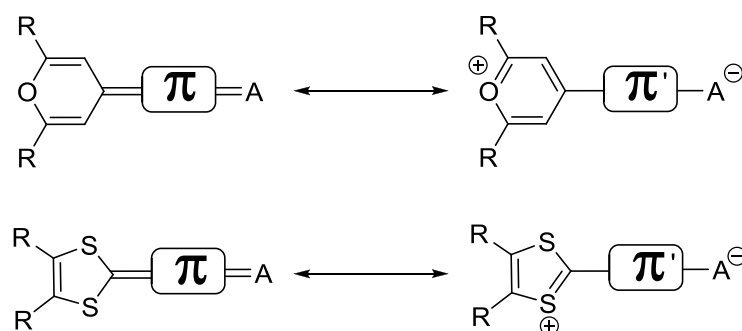


Figura 3.5 Proaromaticidad de los anillos de 4*H*-piranilideno y 1,3-ditioil-2-ilideno.

En el año 2010, se describió el primer ejemplo de un colorante para su aplicación en DSSCs, en el que aparece el **anillo de 1,3-ditioil** como unidad dadora.^[23] Sin embargo, en este trabajo, dicho anillo no actúa de manera aislada sino formando parte de un tetratiafulvaleno extendido (exTTF) (Figura 3.6). Las eficiencias conseguidas para esta familia fueron moderadas (la más alta de 3,8% para el compuesto **PAB-3**), pero demostraron la capacidad del TTF extendido para ser incorporado en moléculas con aplicaciones en DSSCs.

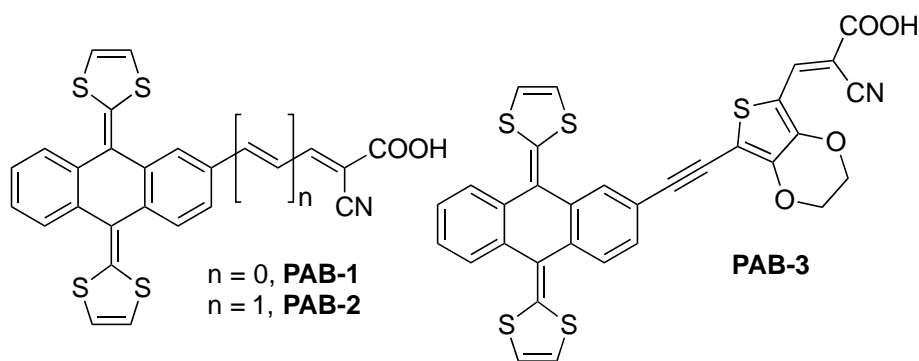
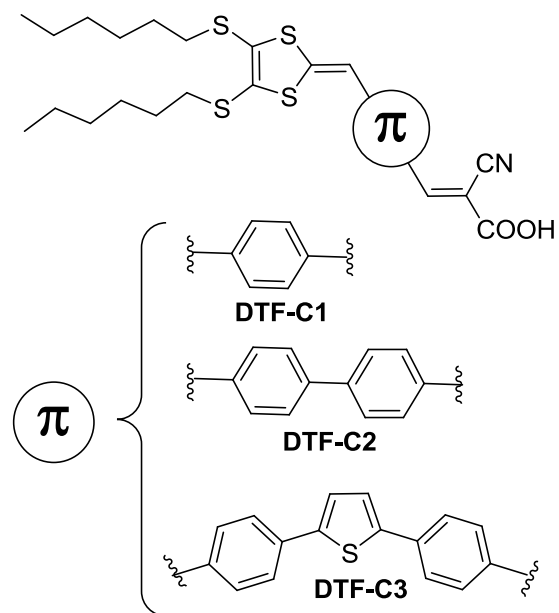


Figura 3.6 Estructuras de los derivados de TTF extendido.

No fue hasta el año 2012, cuando Yang y colaboradores emplearon por primera vez como dador una unidad de 1,3-ditiol aislada (Figura 3.7).^[24] Estudiaron la relación entre la longitud del espaciador y la eficiencia, además incorporaron en la estructura del dador dos cadenas alquílicas para evitar posibles fenómenos de agregación



Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
DTF-C1	6,51	670	0,72	3,15
DTF-C2	8,20	730	0,70	4,18
DTF-C3	14,35	830	0,69	8,29

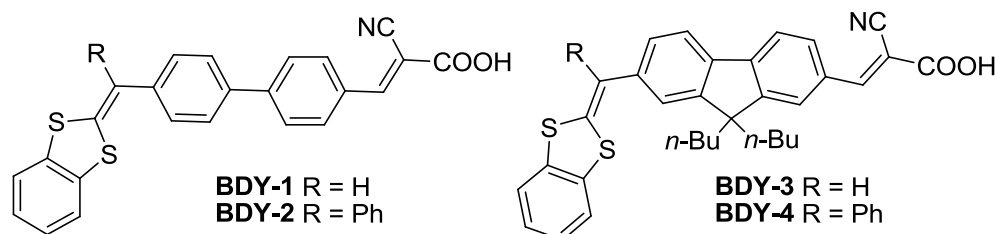
Celdas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,60 M yoduro de 1,2-dimetil-3-propilimidazolio (DMPH), 0,03 M I₂, 0,1 M de GuSCN, 0,5 M de 4-TBP en una mezcla CH₃CN: valeronitrilo (85:15).

Figura 3.7 Estructuras y resultados de los derivados con 1,3-ditiol como dador.

Los resultados obtenidos muestran que la incorporación de la unidad de ditiافلveno en el esqueleto de la molécula permite preparar moléculas activas en DSSCs, llegándose a alcanzar valores del 8,3% de eficiencia. El aumento de la longitud del espaciador no solo mejora la respuesta de la celda en términos de eficiencia, sino que favorece la separación de cargas fotoinducidas y retarda los procesos de recombinación.

Posteriormente, Yamashita y colaboradores^[25] estudiaron moléculas que empleaban un anillo de benzo-1,3-ditiol-2-ilideno como dador, derivados de bifenilo como espaciador y una unidad de ácido cianoacrílico como aceptor (Figura 3.8). Parte del

estudio se centra en ver cómo afecta la sustitución en la posición vinílica (junto al anillo de benzo-1,3-ditio-2-ilideno), mediante la inclusión de un grupo fenilo. Además, en dos de las moléculas el espaciador está formado por una unidad de 9,9-dibutil-9H-fluoreno, con el fin de aumentar la conjugación entre el grupo dador y el aceptor comparado con la unidad de bifenilo.



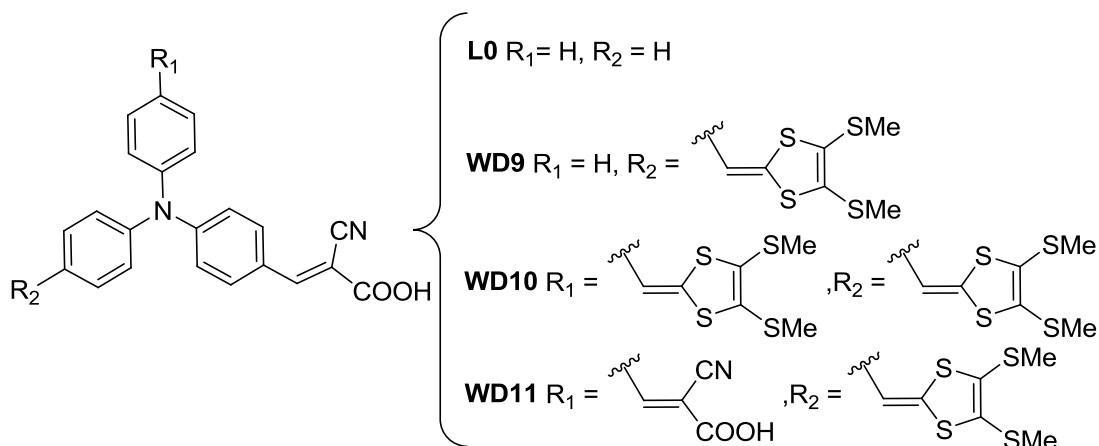
Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
BDY-1	4,55	540	0,65	1,61
BDY-2	6,49	600	0,66	2,56
BDY-3	6,98	580	0,63	2,54
BDY-4	7,91	650	0,64	3,26

Celdas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,60 M yoduro de 1,2-dimetil-3-propilimidazolio (DMPII), 0,05 M I₂, 0,1 M de LiI, 0,5 M de 4-TBP en CH₃CN anhidro.

Figura 3.8 Estructuras y resultados de las moléculas estudiadas por Yamashita.

La sustitución de anillo de bifenilo por una unidad de fluoreno supone un desplazamiento del máximo de absorción hacia mayores longitudes de onda, aumentando también el valor de eficiencia alcanzado (**BDY-3** frente a **BDY-1** y **BDY-4** frente a **BDY-2**). Por otro lado, la incorporación del anillo de fenilo en la posición vinílica conduce a un aumento de la densidad de corriente (J_{sc}) que se ve reflejado en la eficiencia. Este aumento en J_{sc} puede ser explicado considerando que el grupo fenilo ayuda a impedir la formación de agregados.

Lin y colaboradores^[26] abordaron el empleo del anillo de ditiafulveno no como dador en el sistema D- π -A, sino como un dador auxiliar en un anillo de TPA (Figura 3.9).



Colorante	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (mV)	ff	η (%)	τ (ms)
L0	5,48	617	0,73	2,47	12,41
WD9	8,27	634	0,72	3,78	16,18
WD10	9,58	648	0,71	4,41	19,21
WD11	8,82	645	0,72	4,09	19,89

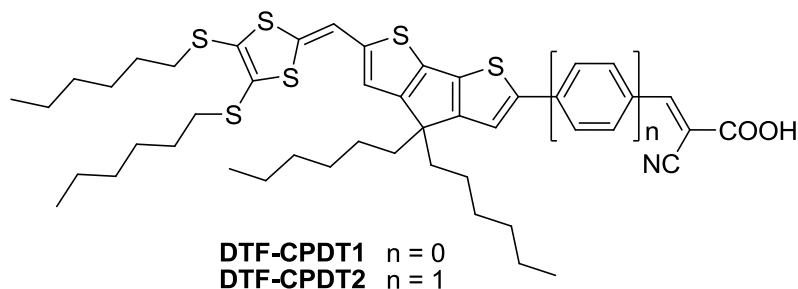
Celdas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,30 M de yoduro de 3-hexil-1-metilimidazolio (HMII), 0,05 M I_2 , 0,50 M de LiI, 0,5 M de 4-TBP, en 3-metoxipropionitrilo.

Figura 3.9 Estructuras y resultados de los derivados de TPA con anillos de 1,3-ditio como dadores auxiliares.

En primer lugar compararon la molécula sencilla (**L0**) en la que las posiciones R_1 y R_2 están ocupadas por átomos de hidrógeno, con **WD10**, donde dichas posiciones están sustituidas con dos unidades de ditiافلنو.^[26a] El colorante **WD10**, presenta bandas de absorción más anchas, un tiempo de vida media más alto (indicativo de una menor corriente de recombinación) y unos parámetros fotovoltaicos sensiblemente mejores. Demostraron que el empleo del anillo de ditiافلنو como dador auxiliar mejoraba la respuesta fotovoltaica del dispositivo, aumentando en un 40% el valor de eficiencia obtenido para **L0**.

Los mismos autores en un estudio complementario,^[26b] compararon el colorante **L0** con otros sistemas que incorporan un único dador auxiliar (**WD9**, **WD11**), diferenciándose estos últimos en el número de grupos aceptores presentes (uno para **WD9** y dos para **WD11**). Confirmaron que la presencia de una única unidad de ditiافلنو es efectiva en términos de aumento de la eficiencia respecto a **L0**. Además, la adsorción sobre el semiconductor de **WD11** (dos aceptores) con respecto a **WD9** (un aceptor) es más efectiva.

Liu y colaboradores^[27] han publicado recientemente un trabajo en el que se emplea un anillo de 1,3-ditiole como dador, junto con una unidad de ciclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]ditiofeno (CPDT) y diferente número de unidades de benceno en el espaciador (Figura 3.10). La unidad de CPDT, debido a sus características electrónicas, actúa como un dador auxiliar, aumentando la fortaleza del dador original.



Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
DTF-CPDT1^a	3,97	632	0,78	2,18
DTF-CPDT2^a	7,27	687	0,77	4,12
DTF-CPDT1^b	9,26	485	0,72	3,19
DTF-CPDT2^b	12,26	493	0,69	4,13

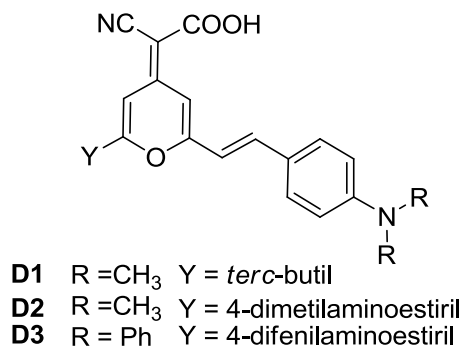
^aCeldas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,20 M de [Co(bpy)₃][B(CN)₄]₂, 0,05 M [Co(bpy)₃][B(CN)₄]₃, 0,10 M de LiN(CF₃SO₂)₂, 0,5 M de 4-TBP, en acetonitrilo anhidro. ^bCeldas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 1 M de yoduro de 1-metil-3-propilimidazolio (PMII), 0,06 M I₂, 0,1 M de LiClO₄, 0,5 M de 4-TBP, en acetonitrilo anhidro.

Figura 3.10 Estructuras y resultados de los derivados estudiados por Liu.

De las dos moléculas sintetizadas, una presentaba el aceptor directamente unido a la unidad de CPDT (**DTF-CPDT1**) y la otra incorporaba un anillo de benceno entre ambos (**DTF-CPDT2**). Comprobaron que el aumento de la longitud del espaciador, con incorporación del anillo aromático, favorecía la respuesta fotovoltaica. Los resultados más bajos obtenidos para **DTF-CPDT1**, son debidos en mayor medida a su estructura totalmente plana, favoreciendo posiblemente la agregación del colorante, disminuyendo el porcentaje de cargas inyectadas. El cambio de electrolito supone una mejora en el caso del colorante **DTF-CPDT1**, pero apenas tienen influencia en la otra molécula.

Por otro lado, el **anillo de 4H-piranilideno** ha sido empleado con éxito en sistemas con aplicaciones en ONL,^[21d, e, 28] en diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs),^[29] o en celdas solares de unión masiva “bulk heterojunction solar cells”.^[30] Sin embargo, su uso en celdas solares sensibilizadas es reciente y se encuentra poco estudiado.

En 2011, You y colaboradores^[31] emplearon una molécula que incluía en su estructura un anillo de 4*H*-piranilideno para su aplicación en celdas solares sensibilizadas por colorante. En este primer ejemplo, el anillo proaromático forma parte de la unidad espaciadora (Figura 3.11), aumentando la longitud de la conjugación y el coeficiente de extinción de la molécula.



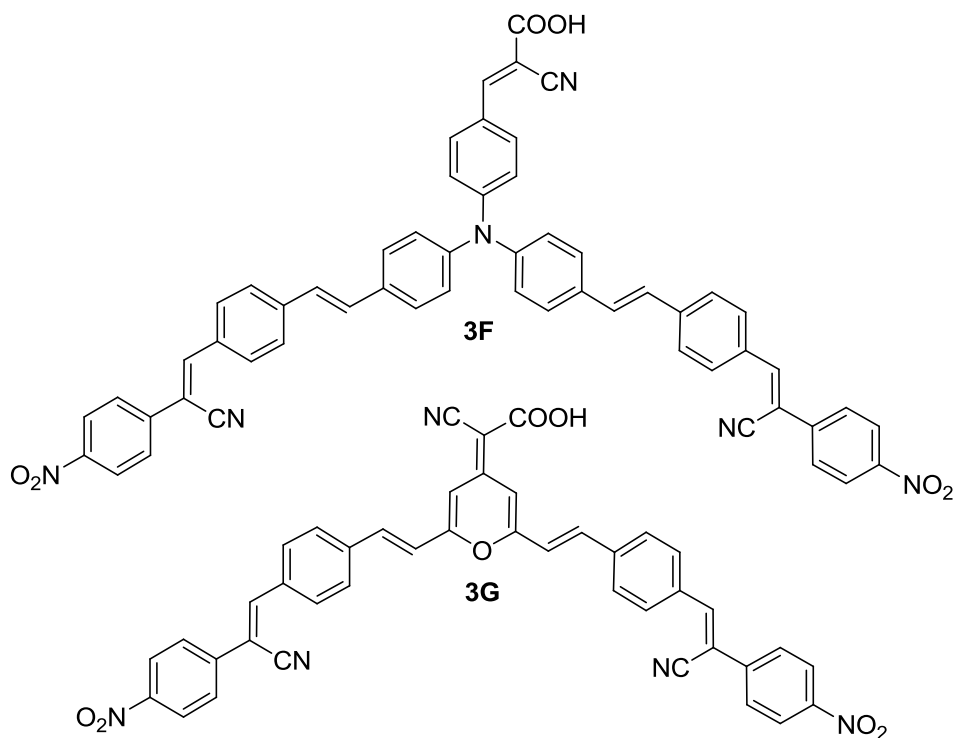
Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)
D1	4,76	680	0,67	2,17	48000
D2	2,61	610	0,61	1,00	79000
D3	4,21	640	0,73	1,92	92000

Celdas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,60 M de yoduro de 1-butil-3-metilimidazolio (BMII), 0,03 M I₂, 0,10 M de GuSCN, 0,5 M de 4-TBP, en una mezcla CH₃CN: valerionitrilo (85:15).

Figura 3.11 Estructuras y resultados de las moléculas sintetizadas por You.

El máximo de absorción se desplaza hacia el rojo en los compuestos con dos dadores ($\lambda_{D1} < \lambda_{D2} < \lambda_{D3}$) y el coeficiente de extinción aumenta también en el mismo orden $\epsilon_{D1} < \epsilon_{D2} < \epsilon_{D3}$. Sin embargo, los resultados de eficiencia son más altos para la molécula más sencilla, con una única unidad de TPA (**D1**). Las menores eficiencias obtenidas para **D2** y **D3** en comparación con **D1**, son debidas a una menor cantidad de colorante adsorbido de estos compuestos sobre el semiconductor.

Una idea similar fue empleada en 2014 por Sharma y colaboradores,^[32] al comparar una unidad de TPA con el anillo de 4*H*-piranilideno, situando ambos sistemas como unidad central de la estructura molecular (Figura 3.12).



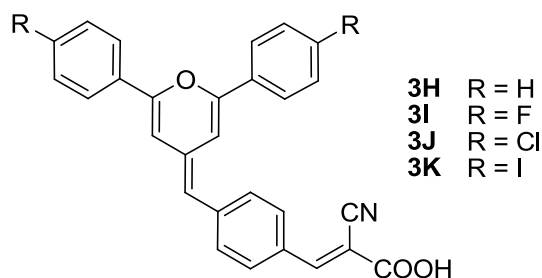
Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
3F	11,86	640	0,68	5,16
3G	10,92	600	0,66	4,42

Celdas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,60 M yoduro de 1,2-dimetil-3-propilimidazolio (DMPII), 0,05 M I₂, 0,1 M de LiI, 0,5 M de 4-TBP en una mezcla de CH₃CN: 3-metoxipropionitrilo (1:1).

Figura 3.12 Estructuras y resultados de los derivados de 4*H*-piranilideno estudiados por Sharma.

Al comparar las dos unidades centrales del estudio, se obtuvo una mayor eficiencia para la molécula que incluye la unidad de TPA (**3F**). Este hecho se debe a la reducción de la corriente de recombinación entre los electrones inyectados y el electrolito, gracias a la formación de una capa que bloquea la superficie del semiconductor.

En el año 2011, Yamashita y colaboradores,^[33] describieron el primer ejemplo en el que se empleaba el anillo de 4*H*-piranilideno como unidad dadora (Figura 3.13). El estudio se focalizó en comprender cómo afecta la sustitución de los anillos aromáticos del dador con diferentes átomos de halógeno.



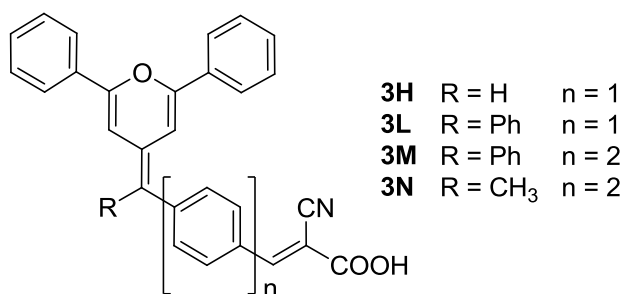
Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
3H	6,50	510	0,70	2,30
3I	5,00	540	0,71	1,90
3J	6,30	560	0,72	2,50
3K	6,90	560	0,75	2,90

Celdas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,60 M yoduro de 1,2-dimetil-3-propilimidazolio (DMPII), 0,2 M I₂, 0,1 M de LiI, 0,5 M de 4-TBP en CH₃CN anhidro.

Figura 3.13 Estructuras y resultados de las primeras moléculas que incorporan la unidad de 4*H*-piranilideno como dador para DSSCs.

La introducción de grupos halógeno en los anillos de fenilo suponía un aumento tanto del V_{oc} como del ff , atribuido a un aumento de impedimento estérico en la superficie del semiconductor que dificultaba los procesos de recombinación con el electrolito.

En un trabajo posterior, los mismos autores^[34] sintetizaron una nueva serie de moléculas que incorporaban como dador el anillo de 4*H*-piranilideno, y en la que variaban tanto la longitud del sistema π , como la presencia de sustituyentes en el mismo (Figura 3.14).



Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
3H	6,50	510	0,70	2,30
3L	10,3	720	0,72	5,30
3M	8,90	730	0,72	4,70
3N	4,90	540	0,72	1,90

Celdas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,60 M yoduro de 1,2-dimetil-3-propilimidazolio (DMPII), 0,2 M I₂, 0,1 M de LiI, 0,5 M de 4-TBP en CH₃CN anhidro.

Figura 3.14 Estructuras y resultados de los derivados estudiados por Yamashita.

Debido a la estructura extremadamente plana del compuesto **3H**, la formación de agregados en la superficie del semiconductor se ve favorecida, y, para solventar este problema, las moléculas **3L**, **3M** y **3N** incorporan un sustituyente en la posición vinílica (fenilo en **3L** y **3M**, y metilo en **3N**). Al sustituir la posición vinílica con un grupo fenilo observaron un gran aumento de los parámetros de voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y de densidad de corriente (J_{sc}). El aumento del V_{oc} se explica en términos de una reducción de los procesos de recombinación y el de la J_{sc} en un descenso de los agregados en la superficie del semiconductor. Por el contrario, la sustitución con un grupo metilo (**3N**) resultó ser desfavorable, generando problemas de estabilidad en el dispositivo final y resultando en la pérdida total de actividad al cabo de 72 horas. Además, al comparar la longitud de los sistemas π (**3L** vs **3M**), los resultados más favorables se alcanzaron con la molécula que incorpora un único anillo aromático en el espaciador (**3L**).

3.1.2 Estudio del Espaciador: Anillo Heterocíclico

Una de las características que deben presentar los colorantes para su aplicación en dispositivos DSSC, es una alta absorción en el UV-vis, con bandas de absorción que se extiendan en un amplio intervalo de longitudes de onda. En los sistemas D- π -A, estas condiciones se consiguen gracias a la transferencia de carga intramolecular entre las

unidades dadora y aceptora, unidas entre sí por un espaciador conjugado (Figura 3.15). Aunque se han descrito sistemas en los que dicho espaciador estaba formado por cadenas poliénicas, donde la transferencia de carga era muy buena, dichas moléculas presentaban problemas de estabilidad, tanto térmica como química, así como de isomerización de los dobles enlaces,^[35] dificultando su implementación en dispositivos.

Por ello, se han sustituido los dobles enlaces conjugados por unidades aromáticas, ya que permiten mantener la alta conjugación de los sistemas y dotarlos de estabilidad. Los primeros ejemplos incluían como espaciador derivados de benceno; estos puentes solventan los problemas de estabilidad pero dificultan los procesos de transferencia de carga debido a la alta energía de deslocalización aromática (EDA) del anillo de benceno^[36] ($EDA_{\text{benceno}} = 36 \text{ kcal/mol}$).

Una alternativa que proporciona estabilidad y no dificulta los procesos de transferencia de carga es el uso de heterociclos aromáticos como espaciadores, en particular los anillos de cinco miembros.^[37]

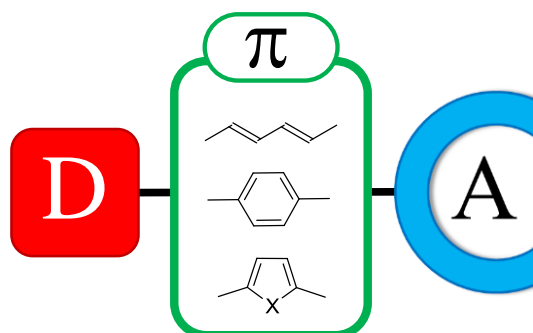


Figura 3.15 Evolución del espaciador conjugado en los sistemas D- π -A.

Hay que tener en cuenta que los heterociclos aromáticos que forman parte de sistemas D- π -A pueden modular tanto las propiedades ópticas como electrónicas de la molécula, debido por un lado a la naturaleza del anillo (rico o deficiente en electrones) que los hace actuar como dadores o aceptores auxiliares,^[38] y por otro, a la disposición del heteroátomo dentro del ciclo, cambiando la orientación del momento dipolar del anillo (Figura 3.16).

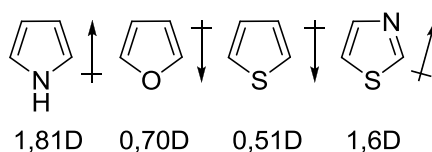


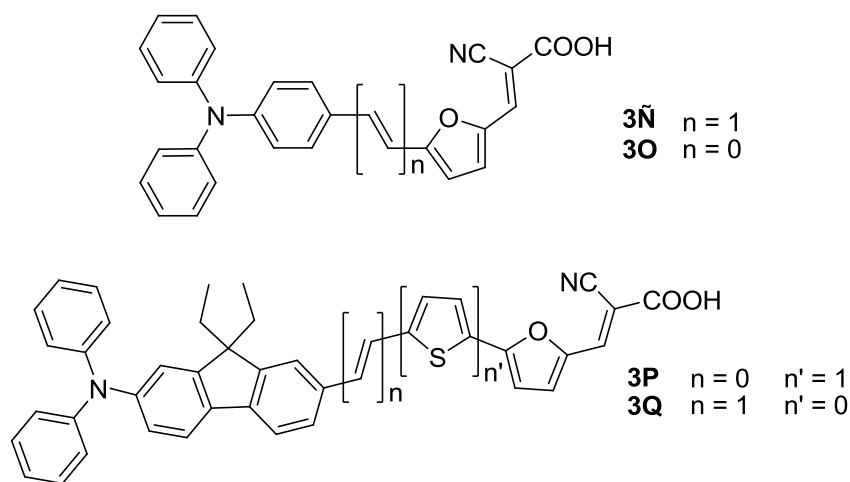
Figura 3.16 Momento dipolar de algunos de los heterociclos de cinco miembros más empleados.^[39]

El heterociclo más ampliamente empleado ha sido el anillo de **tiofeno**.^[40] Esto se debe a que presenta buenas propiedades de transferencia de carga, confiere estabilidad a la molécula y además tiene carácter dador de densidad electrónica, aumentando la fortaleza del dador principal del sistema. Comparado con las unidades bencénicas, el tiofeno produce una conjugación más efectiva y baja la energía de la transición de transferencia de carga^[41] debido a su menor energía de resonancia ($\text{EDA}_{\text{tiofeno}} = 29$ kcal/mol).^[42]

Además de tiofeno, se han empleado también en el campo de las DSSCs colorantes que incorporan **furano**, **pirrol** o **tiazol** en el espaciador, obteniéndose con ellos buenos resultados.

Una de las principales características del anillo de tiofeno es su capacidad para localizar los huecos generados tras la excitación del colorante, cuando éste se encuentra en su estado catiónico.^[40b] En este sentido el **furano** (análogo con oxígeno del tiofeno), que posee un potencial de oxidación más alto, sería más eficiente en la localización de los huecos y por tanto la estabilidad del colorante resultante sería más alta.^[43] Por otra parte, este anillo provee a la molécula de una conjugación más efectiva y baja la energía de la transición debido a su menor energía de resonancia ($\text{EDA}_{\text{furano}} = 16$ kcal/mol).^[41b, 44]

En el año 2009 Lin y colaboradores^[42] estudiaron la efectividad del anillo de furano como espaciador. Estas nuevas moléculas incluían una unidad de difenilamina como dador y una de ácido cianoacético como aceptor (Figura 3.17).



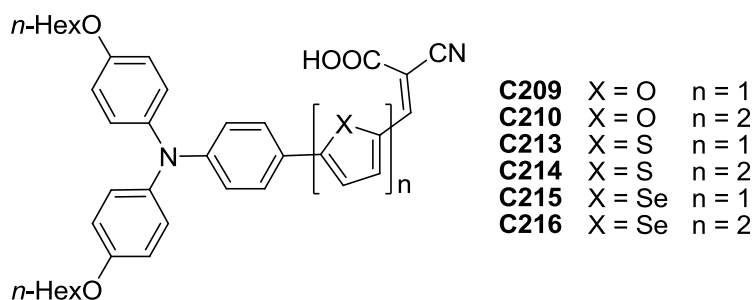
Colorante	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (mV)	ff	η (%)	τ (ms)
$3\tilde{\text{N}}$	16,59	690	0,64	7,36	4,9
3O	14,16	680	0,66	6,30	5,8
3P	14,08	680	0,65	6,20	4,3
3Q	13,44	680	0,67	6,12	3,1

Celdas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,60 M yoduro de 1,2-dimetil-3-propilimidazolio (DMPII), 0,2 M I_2 , 0,1 M de LiI, 0,5 M de 4-TBP en CH_3CN anhidro.

Figura 3.17 Estructuras y resultados de los derivados estudiados por Lin.

Las eficiencias de estos compuestos descienden en este orden: $3\tilde{\text{N}} > 3\text{O} > 3\text{P} > 3\text{Q}$. Las diferencias encontradas entre $3\tilde{\text{N}}$ y 3O se debían a la cantidad de colorante adsorbido sobre el semiconductor ($4,5$ y $4,1 \times 10^{-7}$ mol/cm^2 respectivamente). Además, compararon los resultados obtenidos para el compuesto $3\tilde{\text{N}}$ con su equivalente con tiofeno (**D5**),^[12, 45] previamente descrito en la bibliografía, y que mostraba una eficiencia del 6,09%, demostrando la eficacia del anillo de furano para actuar como espaciador.

En ese mismo año Wang y colaboradores^[46] realizaron un estudio donde comparaban furano, tiofeno y selenofeno, incorporando una o dos unidades en el espaciador (Figura 3.18). Estas estructuras presentaban el mismo dador (un derivado de TPA) y el mismo aceptor (ácido cianoacético). Además, de evaluar la relación entre la estructura química del colorante y sus propiedades fotovoltaicas estudiaron dos tipos de electrolitos, uno basado en un electrolito líquido y otro en un líquido iónico.



Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
C209^a	12,08	794	0,75	7,17
C210^a	13,84	769	0,68	7,27
C213^a	11,88	775	0,75	6,88
C214^a	14,32	744	0,72	7,67
C215^a	12,84	755	0,74	7,15
C216^a	14,57	720	0,74	7,77
C209^b	12,02	747	0,74	6,66
C210^b	13,86	703	0,70	6,89
C213^b	11,82	720	0,75	6,39
C214^b	14,16	688	0,72	7,00
C215^b	12,21	719	0,73	6,42
C216^b	14,01	664	0,71	6,60

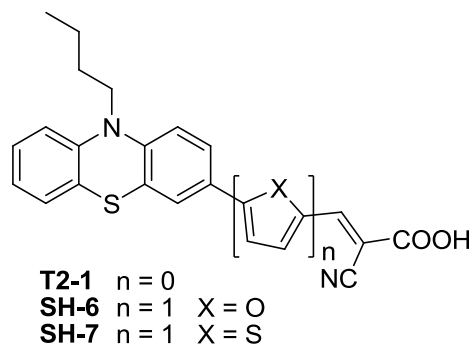
^aCeldas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 1,0 M yoduro de 1,3-dimetilimidazolio (DMII), 0,03 M I₂, 0,05 M de LiI, 0,10 M de tiocianato de guanidinio (GuSCN), 0,5 M de 4-TBP en una mezcla CH₃CN: valeritrilo (85:15). ^bCeldas preparadas con un electrolito iónico libre de disolvente formado por: yoduro de 1,3-dimetilimidazolio (DMII)/ yoduro de 1-etil-3-metilimidazolio (EMII)/ tetracianoborato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMITCB)/ I₂/ N-butylbenzimidazol (NBB)/ tiocianato de guanidinio (relación molar 12/12/16/1,67/3,330,67), donde la concentración de yoduro y triyoduro era 3,182 y 0,238 M respectivamente.

Figura 3.18 Estructuras y resultados de los derivados estudiados por Wang.

Al comparar los resultados obtenidos con ambos electrolitos observaron una disminución de la eficiencia cuando se empleaba el electrolito iónico debido a una disminución del V_{oc} . Este fenómeno era causado por una recombinación de cargas más rápida asociada al uso de electrolitos iónicos.^[47] Por otro lado, observaron una disminución del V_{oc} al disminuir la electronegatividad del heteroátomo; este descenso no se vio reflejado en la eficiencia para los espaciadores con dos anillos heterocíclicos, ya que era compensado por un aumento de la corriente debido a una mayor captación de luz por parte del colorante (mayor ϵ). En todos los casos la incorporación de un anillo

heterocíclico extra mejoraba la respuesta del dispositivo, siendo el mejor de todos los colorantes la molécula que incorporaba la unidad de biselenofeno.

Posteriormente, Kim y colaboradores^[48] estudiaron el efecto de la introducción de anillos de cinco miembros en sistemas D- π -A derivados de fenotiacinas (Figura 3.19). Para evitar los fenómenos de agregación realizaron la sensibilización del colorante en presencia de un aditivo, ácido quenodesoxicólico (CDCA).



Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
T2-1	9,47	752	0,74	5,29
SH-6	12,18	772	0,70	6,58
SH-7	12,05	725	0,72	6,32

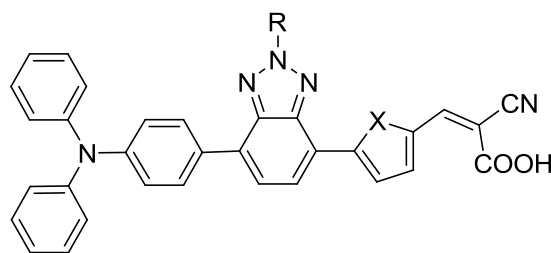
Celdas preparadas empleando como co-adsorbente CDCA (10 mM) y un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,7 M yoduro de 1-metil-3-propilimidazolio (PMII), 0,05 M I₂, 0,2 M de LiI, 0,5 M de 4-TBP en una mezcla CH₃CN: valeronitrilo (85:15).

Figura 3.19 Estructuras y resultados de derivados de fenotiacina.

Los resultados mostraron que la inclusión de un anillo heterocíclico en la estructura del colorante mejoraba la eficiencia del dispositivo (**SH-6** > **SH-7** >> **T2-1**). El derivado que incorporaba furano (**SH-6**) mostró un valor de J_{sc} más alto, indicando una mejor transferencia de electrones desde el dador al semiconductor, debido a una mayor planaridad de la molécula y una menor energía de resonancia del heterociclo. Además la molécula **SH-6** mostró tiempos de vida media más largos que su análogo con tiofeno (**SH-7**).

En el año 2012, se estudió una familia de compuestos que incluían un puente benzotriazol además de un anillo de cinco miembros en el espaciador (Figura 3.20).^[49] Con el fin de aumentar el V_{oc} del sistema se introdujo la unidad de benzotriazol.^[50] Los dos heterociclos empleados fueron furano y tiofeno, además se incluyeron dos tipos de

cadenas hidrofóbicas (octilo y 2-etilhexilo) unidas al nitrógeno central de la unidad de benzotriazol, para evitar fenómenos de agregación.^[51]



BTA-I	X = O	R = C ₈ H ₁₇
BTA-II	X = O	R = CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
BTA-III	X = S	R = C ₈ H ₁₇
BTA-IV	X = S	R = CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃

Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
BTA-I	12,58	824	0,66	6,85
BTA-II	12,64	834	0,64	6,72
BTA-III	13,26	804	0,66	7,02
BTA-IV	13,36	806	0,66	7,05

Celdas preparadas empleando como co-adsorbente CDCA (10 mM) y un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,1 M yoduro de 1,2-dimetil-3-propilimidazolio (DMPII), 0,05 M I₂, 0,1 M de LiI, 0,5 M de 4-TBP en CH₃CN anhidro.

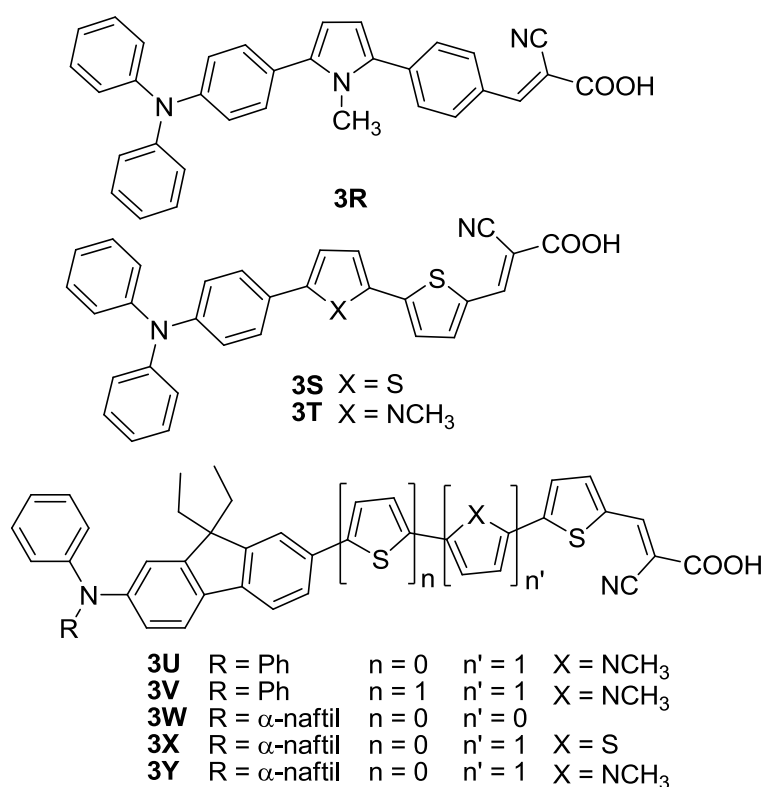
Figura 3.20 Estructuras y resultados de derivados de benzotriazol.

Al comparar los parámetros fotovoltaicos de las celdas los autores observaron dos tendencias: por un lado la corriente (J_{sc}) era más alta para los derivados de tiofeno (**BTA-III** y **BTA-IV**) pero, por otro, el voltaje (V_{oc}) era mayor en los compuestos de furano (**BTA-I** y **BTA-II**). La explicación para un mayor valor de J_{sc} se basaba en que las moléculas derivadas de tiofeno (**BTA-III** y **BTA-IV**) presentaban un valor de coeficiente de extinción molar más alto, indicando un mayor aprovechamiento de la luz. Por otro lado, un voltaje de circuito abierto más alto se relaciona con una reducción de los procesos de recombinación de cargas, sugiriendo que la introducción del anillo de furano podía inhibir la recombinación de cargas entre los electrones inyectados y los iones I₃⁻ del electrolito. Esta hipótesis la confirmaron al determinar los tiempos de vida media mediante espectroscopia de impedancia, mostrando tiempos más largos para los derivados de furano ($\tau_{\text{BTA-I}} = 87$ ms; $\tau_{\text{BTA-II}} = 93$ ms; $\tau_{\text{BTA-III}} = 59$ ms; $\tau_{\text{BTA-IV}} = 63$ ms).

Otro de los heterociclos de cinco miembros que se ha empleado en DSSCs es el anillo de **pirrol**.^[52] En comparación con la unidad de tiofeno, la diferente dirección del

momento dipolar electrónico en el pirrol, beneficia la transferencia de carga entre el dador y el aceptor debido a que se trata de un anillo π excedente.^[53] Además, el átomo de nitrógeno del anillo puede ser funcionalizado con diferentes grupos,^[54] permitiendo variar la solubilidad de la molécula y evitar los fenómenos de agregación.

Uno de los primeros ejemplos donde aparecen derivados de pirrol en DSSCs data del año 2008. En este ejemplo,^[55] los autores incorporaban en estructuras derivadas de TPA tanto anillos de tiofeno como de pirrol (Figura 3.21).



Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
3R	13,47	600	0,59	4,77
3S	16,00	630	0,63	6,15
3T	14,20	570	0,60	4,79
3U	18,14	610	0,56	6,16
3V	13,54	600	0,64	5,25
3W	16,48	670	0,64	6,90
3X	13,40	620	0,62	5,70
3Y	16,79	640	0,58	6,18

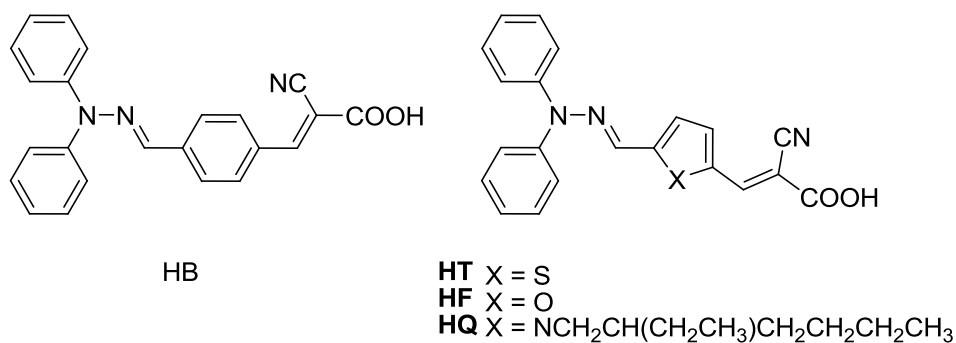
Celdas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,05 M I₂, 0,5 M de LiI, 0,5 M de 4-TBP en CH₃CN anhidro.

Figura 3.21 Estructuras y resultados de derivados de TPA con pirrol en el espaciador.

El máximo de absorción de estas moléculas en THF descendía en este orden: **3Y**(475 nm) \approx **3U**(475 nm) \approx **3S**(473 nm) \approx **3T**(472 nm) \approx **3X**(470 nm) $>$ **3V**(462 nm) $>$ **3R**(437 nm) $>$ **3W** (420 nm). Al comparar los compuestos **3U** (dos heterociclos) y **3V** (tres heterociclos) se observaba que la inclusión de un nuevo heterociclo no mejoraba las propiedades ópticas de la molécula. Por otro lado, la sustitución del grupo fenilo (**3R**) por el anillo de tiofeno (**3T**) supuso un desplazamiento a mayores longitudes de onda de la λ_{\max} de absorción, debido al menor carácter aromático del anillo de tiofeno.

Los autores también estudiaron la influencia del pirrol en la respuesta fotovoltaica comparando **3T** con **3S** y **3Y** con **3X**. En el caso de la pareja **3Y-3X**, se obtenían mejores resultados de eficiencia para el derivado **3Y** (pirrol) debido sobre todo a una mayor captación de luz por parte de la molécula (mayor ϵ), ya que la cantidad de colorante adsorbida y los tiempos de vida media de las cargas eran similares en ambos compuestos. Por el contrario, en la otra pareja los resultados eran más altos con el derivado de tiofeno (**3S**); esta diferencia se basa en un tiempo de vida de las cargas más largo (3,54 ms) para este compuesto que para su análogo de pirrol (**3T**) (1,09 ms).

En 2011 Shen y colaboradores analizaron el efecto de diferentes sistemas π (benceno, tiofeno, furano y pirrol) como puentes conjugados en colorantes derivados de *N,N*-difenhidrazonas^[56] (Figura 3.22).



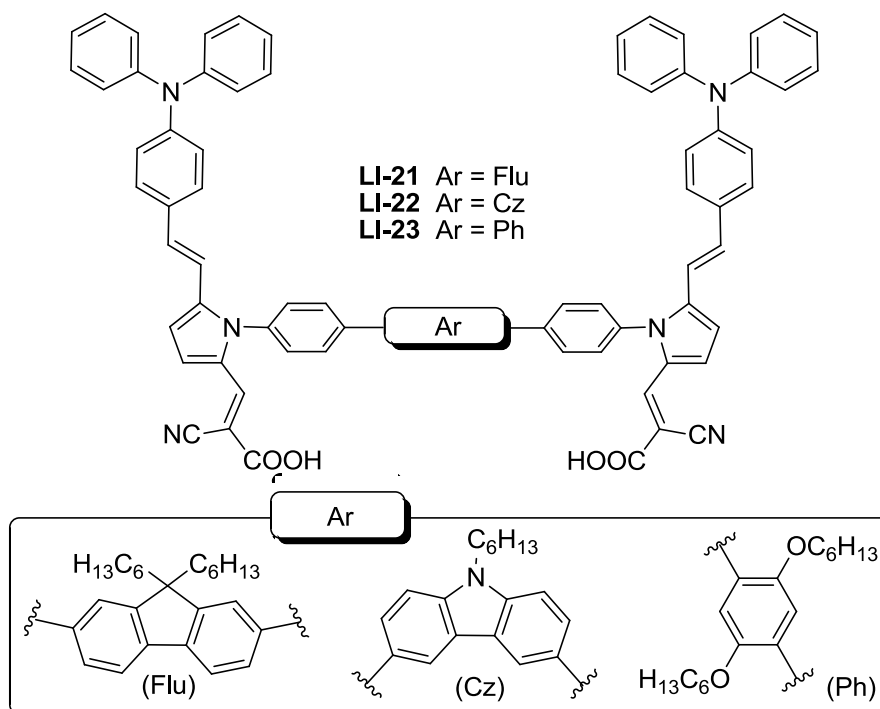
Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
HB	11,35	660	0,68	5,11
HT	12,69	650	0,71	5,83
HF	12,78	620	0,70	5,54
HQ	16,17	690	0,69	7,74

Celdas preparadas empleando como co-adsorbente CDCA (1 mM) y un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,05 M I₂, 0,5 M de LiI, 0,5 M de 4-TBP en 3-metoxipropionitrilo anhidro.

Figura 3.22 Estructuras y resultados de los derivados estudiados por Shen.

Al comparar los máximos de absorción se observó que el compuesto que absorbía a mayores longitudes de onda y con mayor ϵ , era el derivado de pirrol (**HQ**), indicando su mayor capacidad para absorber luz. La respuesta fotovoltaica de los compuestos seguía la siguiente tendencia: **HQ** > **HT** > **HF** > **HB**. En general, al disminuir el carácter aromático del espaciador disminuía V_{oc} , sin embargo en el caso del **HQ** no se cumplía. Los autores explican este hecho por la cadena que incorpora el anillo de pirrol, que desfavorece los fenómenos de recombinación, aumentando los tiempos de vida media y con ello V_{oc} .

La sustitución del nitrógeno del pirrol, como hemos mencionado anteriormente, permite aumentar la solubilidad de la molécula y disminuir los fenómenos de agregación, pero también modificar la arquitectura del sensibilizador. De esta manera en el año 2012 Li y colaboradores^[39b] pasaron de estudiar moléculas lineales a estructuras de tipo “H”. Consiguieron introducir dos fragmentos D- π -A unidos entre sí mediante varios anillos aromáticos (Figura 3.23).



Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
LI-21	7,95	740	0,70	4,12
LI-22	11,29	710	0,65	5,22
LI-23	10,75	700	0,67	5,04

Celdas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,60 M yoduro de 1-butil-3-metilimidazolio (BMII), 0,05 M I₂, 0,1 M de LiI, 0,5 M de 4-TBP en una mezcla CH₃CN: 3-metoxipropionitrilo (7:3).

Figura 3.23 Estructuras y resultados de los derivados estudiados por Li.

La distancia entre las dos estructuras D- π -A se podía ajustar mediante el cambio del puente de unión. Además de la distancia, la unidad puente determinaba la topología del colorante. Este hecho fue comprobado mediante cálculos DFT, observando que para **LI-21** la disposición que tomaba la molécula era de forma de “H” (Figura 3.24 (a)), para **LI-22** de forma de “V” (Figura 3.24 (b)) y para **LI-23** de “H” deformada (Figura 3.24 (c)).

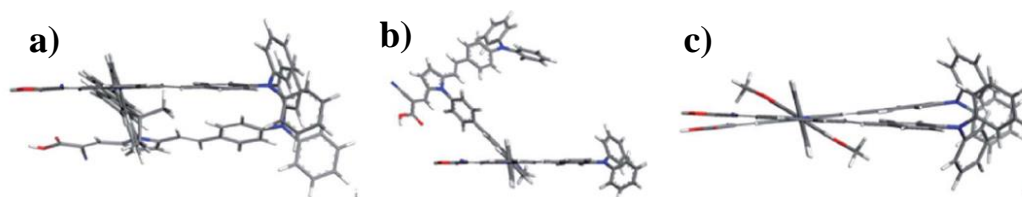


Figura 3.24 Estructuras optimizadas para **LI-21**, **LI-22** y **LI-23** calculas por TD-DFT usando el funcional B3LYP.

La diferente topología adoptada por cada colorante afectaba a la adsorción de éstos en el semiconductor, y con ello, a la respuesta fotovoltaica obtenida. De las diferentes moléculas estudiadas, los mejores resultados se obtuvieron con el compuesto que incorpora carbazol como puente. Los autores comprobaron que estas estructuras evitaban la agregación.

El anillo de **tiazol** es otro de los heterociclos de cinco miembros utilizados como puente en sistemas D- π -A.^[57] Sin embargo, su uso no está tan extendido como el de otras unidades heteroaromáticas.

A diferencia de los otros heterociclos presentados hasta el momento, la naturaleza asimétrica del anillo de tiazol hace que su introducción en un sistema D- π -A pueda dar lugar a dos regioisómeros distintos.

En función de la posición del dador y el aceptor, podemos tener el derivado *matched* o *mismatched*.^[39a] Cuando el carbono más electrodeficiente del ciclo (C2) está unido al aceptor y el C5 al dador tendremos el derivado *matched*, mientras que la situación inversa da lugar al isómero *mismatched* (Figura 3.25).

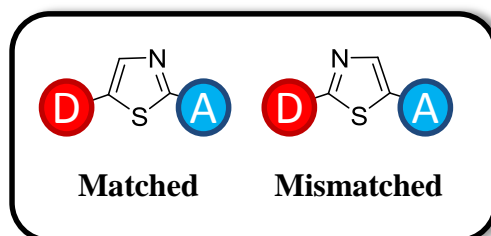
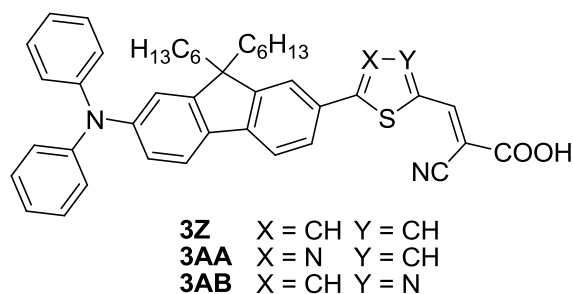


Figura 3.25 Derivados de tiazol en sistemas D- π -A: regioisómeros “*matched*” y “*mismatched*”.

En la bibliografía no hay muchos ejemplos donde se evalúe la regioisomería del tiazol en celdas solares sensibilizadas. En el año 2010 Lin y colaboradores^[58] realizaron un estudio con moléculas que incorporaban un bloque de fluoreno en su estructura y un anillo heterocíclico como puente conjugado (Figura 3.26).



Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
3Z	15,82	680	0,63	6,78
3AA	14,55	710	0,67	6,88
3AB	10,40	660	0,72	4,92

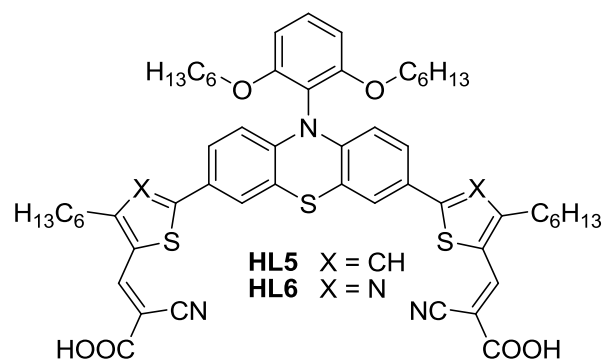
Celdas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,05 M I₂, 0,5 M de LiI, 0,5 M de 4-TBP en CH₃CN anhidro.

Figura 3.26 Estructuras y resultados de los derivados estudiados por Lin.

Los anillos estudiados en el puente fueron tiofeno y tiazol, este último con sus dos posibles orientaciones. Los autores observaron una respuesta fotovoltaica sustancialmente distinta en función de la orientación del anillo. De esta manera, cuando el compuesto estudiado era el isómero “*matched*” (**3AB**) los resultados obtenidos eran más bajos que para el isómero “*mismatched*” (**3AA**) o el compuesto derivado de tiofeno (**3Z**). La diferencia en el comportamiento entre **3AA** y **3AB** se relacionaba con dos factores: en primer lugar el coeficiente de extinción molar para **3AA** (51300 M⁻¹cm⁻¹) era mayor que para **3AB** (33900 M⁻¹cm⁻¹) y en segundo lugar, el tiempo de vida media también más alto para el isómero *mismatched* (10,30 ms frente a 6,07 ms).

Además, se sabe que el nivel de Fermi del semiconductor puede ser modificado por el dipolo creado por las moléculas orgánicas ancladas al mismo.^[59] Por este motivo, la distinta orientación del anillo de tiazol podía llevar a diferentes dipolos en la superficie del TiO₂, explicando la diferente respuesta fotovoltaica obtenida.

Recientemente, en el año 2015, Lin y colaboradores,^[60] compararon una serie de compuestos que contaban con dos grupos de anclaje (Figura 3.27). Esta especial disposición de la molécula permite no sólo una mejor recolección de luz, sino que también aporta más caminos para la realización de la transferencia electrónica al semiconductor. De esta manera, se puede aumentar la corriente con respecto a las moléculas con un único aceptor.^[61]



Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
HL5	16,08	730	0,66	7,80
HL6	15,21	720	0,68	7,43

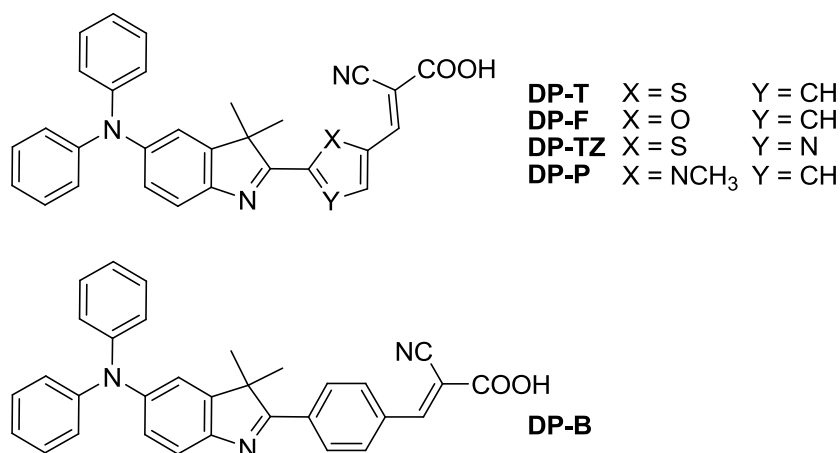
Celdas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,05 M I₂, 0,5 M de LiI, 0,5 M de 4-TBP en CH₃CN anhidro.

Figura 3.27 Estructuras y resultados de los derivados con dos puntos de anclaje.

Al comparar los resultados obtenidos para estas moléculas los investigadores observaron pequeñas diferencias en los valores de eficiencia, siendo más altos para el anillo de tiofeno (**HL5**) que para su análogo de tiazol “*mismatched*”. Sin embargo, ambos resultados superaron el valor obtenido en las mismas condiciones para uno de los colorantes de rutenio que se suele emplear como referencia **N719** ($\eta = 7,35\%$).

El anillo de tiazol también ha sido empleado en DSSCs, formando parte de la unidad de bitiazol, llegando a eficiencias del 5,60%.^[62]

En el año 2012, Freeman y colaboradores^[63] describieron uno de los pocos ejemplos en DSSCs, en el que de manera experimental se comparaban todos los heterociclos presentados hasta el momento: tiofeno, furano, pirrol y tiazol. Para ello sintetizaron cinco nuevos colorantes basados en diferentes espaciadores, con el fin de poder determinar el efecto del espaciador heterocíclico en los parámetros fotovoltaicos. El dador empleado era una TPA sustituida con un grupo indol y como aceptor ácido cianoacético (Figura 3.28).



Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
DP-T	8,19	618	0,70	3,53
DP-F	6,40	609	0,72	2,80
DP-TZ	5,06	555	0,71	1,99
DP-P	5,85	664	0,74	2,86
DP-B	6,89	627	0,71	3,09

Celdas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,6 M yoduro de 1,2-dimetil-3-propilimidazolio (DMPII), 0,05 M I₂, 0,1 M de LiI, en CH₃CN anhidro.

Figura 3.28 Estructuras y resultados de los derivados estudiados por Freeman.

La densidad de corriente de cortocircuito seguía la misma tendencia que los coeficientes de extinción: tiofeno (**DP-T**) \gg benceno (**DP-B**) > furano (**DP-F**) > pirrol (**DP-P**) > tiazol (**DP-TZ**). Por otro lado, se encontró una estrecha relación entre el voltaje y la naturaleza electrónica de los colorantes. De esta manera a menor polarizabilidad de la molécula (calculado a través del momento dipolar normal) mayores tiempos de vida media de las cargas y mayor voltaje de circuito abierto. El V_{oc} descendía en este orden: pirrol (**DP-P**) > benceno (**DP-B**) > tiofeno (**DP-T**) > furano (**DP-F**) > tiazol (**DP-TZ**). Las medidas de eficiencia mostraron que el mejor anillo era el de tiofeno, seguido de benceno, furano, pirrol y tiazol.

3.1.3 Inclusión de Sustituyentes

A pesar de los resultados tan alentadores obtenidos para los dispositivos basados en colorantes orgánicos, estos siguen presentando dos graves problemas: la formación de agregados y la pérdida de eficiencia por la recombinación de cargas interfaciales. La formación de agregados afecta seriamente a la densidad de corriente,^[64] descendiendo el

valor de la misma debido a las relajaciones intermoleculares, y a la pérdida de fotones incidentes absorbidos.^[65] Por otro lado, la recombinación de cargas en la interfase semiconductor-electrolito afecta principalmente al valor de V_{oc} . En principio, el valor de V_{oc} teórico depende de la banda de conducción del semiconductor y del potencial redox del electrolito, sin embargo, en un dispositivo real tienen lugar procesos de recombinación entre los electrones inyectados en el semiconductor y la especie I_3^- del electrolito, disminuyendo el flujo de electrones en el circuito.^[66]

Un colorante para ser aplicado en DSSCs debe presentar bandas de absorción anchas, con el máximo de absorción desplazado hacia el rojo. Para conseguir este desplazamiento una de las estrategias más empleadas es el aumento de la longitud de los sistemas D- π -A, ampliando el número de insaturaciones del puente. Esta estrategia lleva asociada la obtención de moléculas extremadamente planas, con una alta tendencia a producir interacciones intermoleculares de tipo π - π . Estos conglomerados disminuyen el número de electrones inyectados debido a dos factores: por un lado, la presencia de relajaciones intermoleculares, que no generan inyección efectiva de electrones y por otro, la disminución de fotones incidentes, ya que las moléculas agregadas actúan como un filtro de radiación.^[65]

Para evitar este tipo de fenómenos hay dos estrategias establecidas, la adición de co-adsorbentes durante la sensibilización del semiconductor o la modificación estructural de la molécula de colorante con la incorporación de grupos que dificulten este proceso.

Por ejemplo, Kay y Grätzel^[67] encontraron que la adición de ácido cólico (CA) a derivados de porfirina mejoraba tanto la densidad de corriente como el voltaje de circuito abierto del dispositivo (Figura 3.29). Otros co-adsorbentes como ácido hexadecilmalónico (HDMA),^[68] ácido decilfosfónico (DPA),^[69] ácido 3-fenilpropiónico (PPA),^[70] ácido desoxicólico (DCA)^[71] o ácido quenodesoxicólico (CDCA),^[72] han sido empleados en la sensibilización de los semiconductores para la fabricación de los dispositivos.

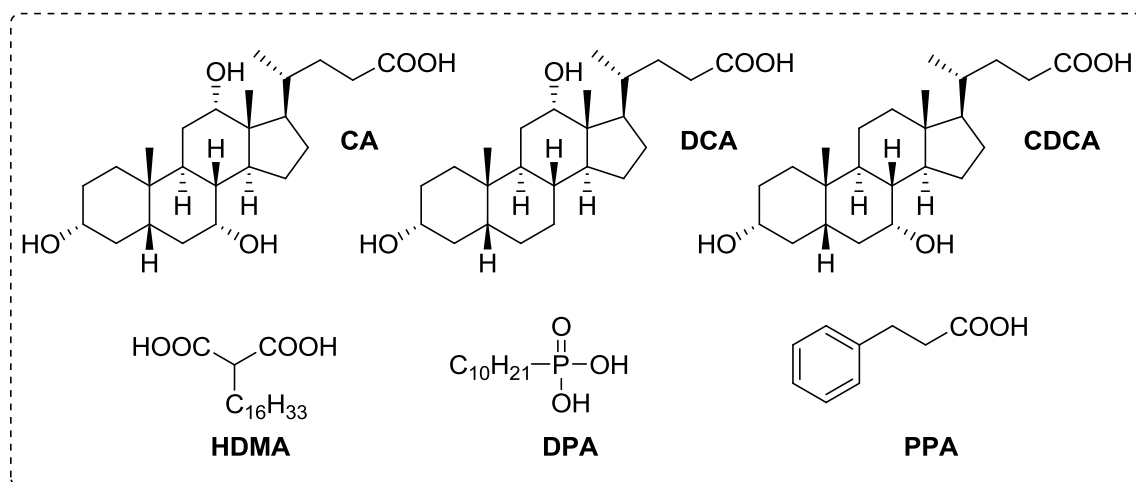


Figura 3.29 Aditivos empleados para evitar la agregación.

Al co-sensitizar el semiconductor con ambas moléculas (colorante y aditivo), se consigue una monocapa mixta más fuertemente compactada que cuando se adsorbe solamente el colorante, generando una barrera que protege más efectivamente la superficie del semiconductor del I_3^- del electrolito.^[73] De esta manera se consigue aumentar tanto el valor de V_{oc} como el tiempo de vida medio de las cargas (τ), disminuyendo el número de recombinaciones. Además, se evitan las interacciones π - π entre las moléculas fotosensibles aumentando el número de portadores de carga que llegan al TiO_2 incrementando el valor de la corriente.

Sin embargo, a pesar de que la adición de un co-adsorbente soluciona los problemas de agregación, el aditivo compite por los sitios activos del semiconductor disminuyendo el número de moléculas fotosensibles ancladas a este (Figura 3.30)^[74] llegando a ser un 50% inferior.^[71, 75] Por este motivo, a la hora de incorporar un aditivo es importante estudiar la concentración óptima del mismo, para poder evitar los agregados pero no disminuir el número de moléculas de colorante capaces de captar la luz.

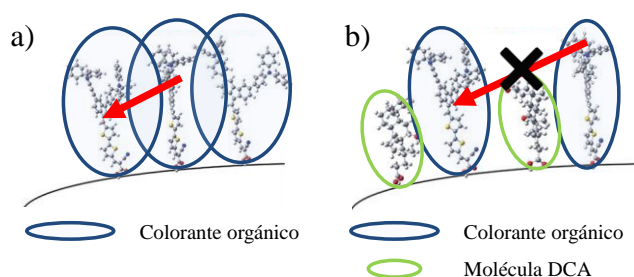


Figura 3.30 Efecto del aditivo en el anclaje del colorante: a) Interacción entre moléculas de colorante, b) No hay interacción entre moléculas pero hay menos colorante anclado.

La alternativa a la incorporación de co-adsorbentes es la modificación estructural del colorante, generalmente con la inclusión de grupos estéricamente impedidos en el esqueleto molecular, ya sea en la parte dadora,^[18a, 76] en el espaciador,^[77] o en el aceptor.^[78] La inclusión de estos sustituyentes evita, por un lado, la agregación del sensibilizador y por otro, la recombinación de cargas entre los electrones inyectados y el electrolito, gracias a la formación de una barrera que protege la superficie del semiconductor (Figura 3.31).

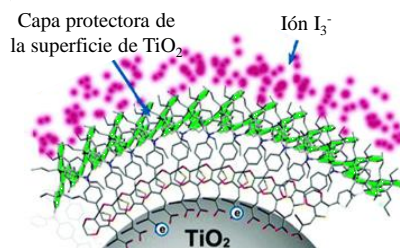
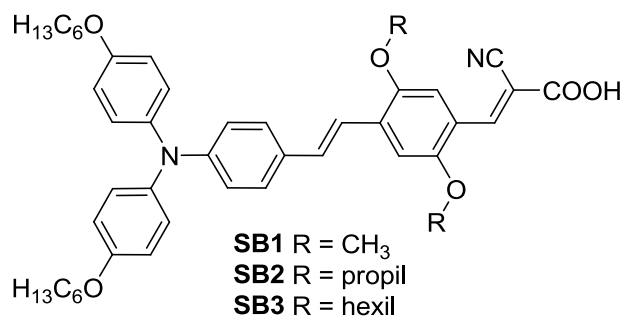


Figura 3.31 Barrera formada por cadenas alquílicas incluídas en la estructura molecular del colorante.

Una de las estrategias más empleadas para evitar los fenómenos de agregación es el uso de las cadenas alquílicas.^[77a, 79] Sin embargo, las cadenas alquílicas lineales sólo pueden reducir significativamente las interacciones π - π en la dirección coplanar al plano de conjugación.^[66] La alternativa a las cadenas lineales es la inclusión, por ejemplo, de cadenas ramificadas, ya que en principio deberían ser capaces de evitar las interacciones de tipo π - π en ambas direcciones (coplanar y perpendicular).

Como hemos mencionado anteriormente la funcionalización de la molécula puede realizarse en cualquiera de las unidades que forma el sistema D- π -A, aunque generalmente se suele optar por el dador o el espaciador. A continuación se indican algunos ejemplos presentes en la bibliografía donde se evalúa la incorporación de diferentes sustituyentes a la estructura de la molécula de colorante.

En el año 2012 Park y colaboradores^[80] estudiaron la incorporación de diferentes cadenas alquílicas en el espaciador π conjugado (Figura 3.32).



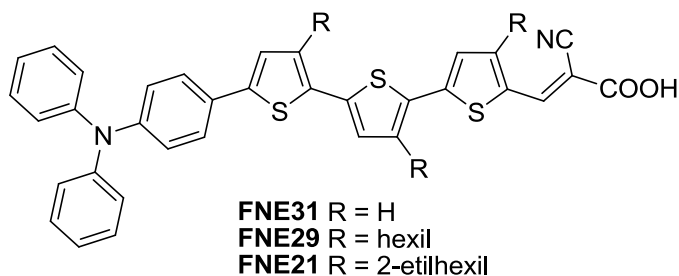
Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
SB1	12,62	707	0,61	5,43
SB2	13,22	714	0,64	6,02
SB3	12,83	745	0,64	6,12

Celdas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,7 M yoduro de 1-metil-3-propilimidazolio (MPII), 0,05 M I₂, 0,1 M de LiI, 0,5 M de 4-TBP en una mezcla CH₃CN: valeronitrilo (85:15).

Figura 3.32 Estructuras y resultados de los derivados estudiados por Park.

Los autores comprobaron que la incorporación de cadenas más largas mejoraba la respuesta fotovoltaica del dispositivo, debido a un aumento del V_{oc} (**SB1** < **SB2** < **SB3**). Este aumento en V_{oc} se debe a un aumento del tiempo de recombinación, indicando menor número de procesos de recombinación. A la vista de los resultados obtenidos la cadena más efectiva para aumentar la eficiencia era la de seis átomos de carbono.

En el año 2013 Wang y colaboradores^[66] estudiaron la influencia de sustituir ciertas posiciones de los anillos de tiofeno con cadenas alquílicas (tanto lineales como ramificadas) (Figura 3.33).



Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
FNE31	10,44	689	0,71	5,11
FNE29	14,93	754	0,72	8,12
FNE21	10,53	796	0,71	6,33

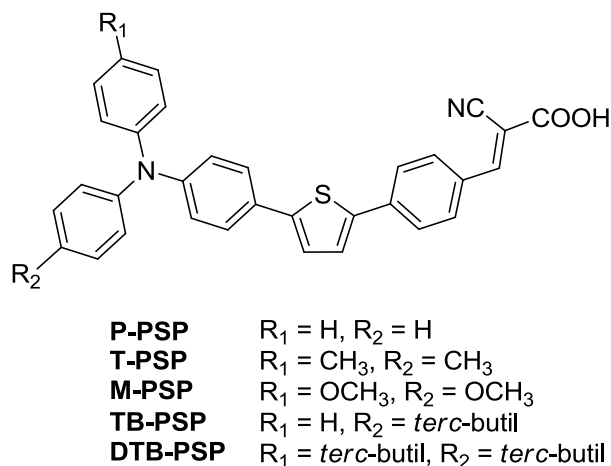
Celdas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,6 M yoduro de 1,2-dimetil-3-propilimidazolio (DMPII), 0,05 M I₂, 0,1 M de LiI, 0,5 M de 4-TBP en CH₃CN anhidro.

Figura 3.33 Estructuras y resultados de los derivados estudiados por Wang.

Al comparar el compuesto sin cadenas alquílicas (**FNE31**) con los dos que las incorporan (**FNE29** y **FNE21**) se observó que la inclusión de los sustituyentes se reflejaba en una clara mejoría de los valores de eficiencia. Por otro lado, estudiando sus propiedades ópticas lineales se concluyó que las cadenas ramificadas eran más eficaces que las lineales para suprimir la agregación y evitar la recombinación de cargas, además también resultaron ser más útiles para mejorar el valor de V_{oc} . Sin embargo, el valor de la corriente (J_{sc}) para la molécula **FNE21** era bastante menor que para **FNE29** debido a la menor cantidad de colorante adsorbido sobre el semiconductor ($1,1 \times 10^{-8}$ mol/cm² frente a $1,5 \times 10^{-8}$ mol/cm²). Por tanto, a pesar de que las cadenas ramificadas resultaron ser efectivas en términos de evitar los fenómenos de agregación y disminuir las recombinaciones, dificultaban la correcta cobertura del semiconductor disminuyendo la eficiencia global del dispositivo a diferencia de las cadenas lineales.

La funcionalización del dador es otra de las estrategias más comunes para mejorar la eficiencia del colorante.^[60, 81]

Chow y colaboradores han estudiado como afecta la incorporación de sustituyentes en la unidad de TPA:^[82] para ello incorporaron en la posición 4 del anillo aromático diversos grupos (*tert*-butilo, metilo y metoxi) (Figura 3.34).



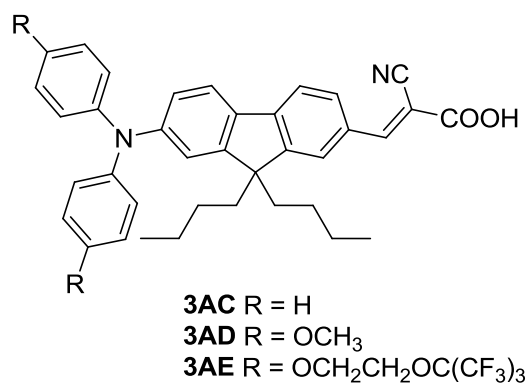
Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
P-PSP	15,36	690	0,50	5,25
T-PSP	16,34	680	0,55	6,05
M-PSP	16,60	650	0,56	5,98
TB-PSP	13,32	660	0,61	5,43
DTB-PSP	13,96	670	0,66	6,14

Celdas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,05 M I₂, 0,5 M de LiI, 0,5 M de 4-TBP en CH₃CN anhidro.

Figura 3.34 Estructuras y resultados de los derivados estudiados por Chow.

La eficiencia de las moléculas en función del sustituyente disminuía en este orden: *terc*-butilo > metilo > metoxi. Además, se comparó el número de sustituyentes presentes en el dador y se observó que la presencia de dos grupos *terc*-butilo (**DTB-PSP**) frente a un único grupo (**TB-PSP**) suponía una mejora del aislamiento de la superficie del TiO₂, de manera que se reducía la corriente oscura y aumentaba el V_{oc} . Por otro lado, la habilidad electrodonadora de los sustituyentes suponía un aumento del HOMO de las moléculas, disminuyendo la energía de la transición y desplazando el máximo de absorción a mayores longitudes de onda con respecto al compuesto **P-PSP**.

En el año 2012 Fungo y colaboradores^[83] estudiaron la sustitución de las unidades de TPA con unidades fluoradas (Figura 3.35). La inserción de sustituyentes fluorados había sido probada con anterioridad^[84] y había resultado ser una herramienta útil para mejorar la respuesta de una DSSC, sin embargo era la primera vez que se empleaba esta idea en compuestos puramente orgánicos.



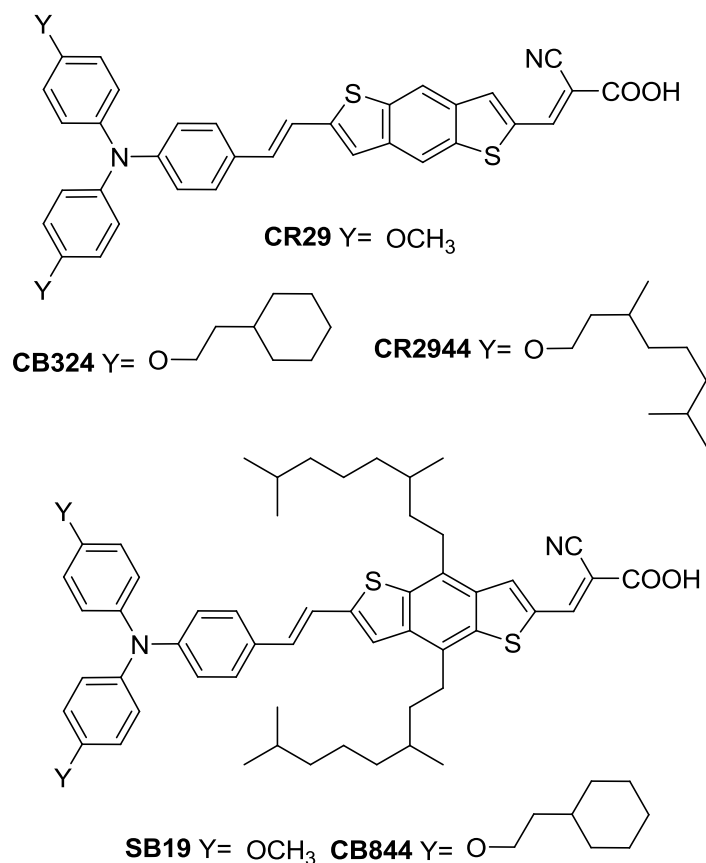
Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
3AC	9,43	827	0,73	5,68
3AD	7,56	840	0,69	4,35
3AE	9,84	877	0,74	6,42

Celdas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,03 M I₂, 0,6 M de yoduro de 1-metil-3-propilimidazolio (MPII), 0,5 M de LiI, 0,5 M de 4-TBP en una mezcla CH₃CN: valeronitrilo (85:15).

Figura 3.35 Estructuras y resultados de los derivados estudiados por Fungo.

Mientras que el intercambio del átomo de hidrógeno (**3AC**) por un grupo metoxi (**3AD**) supone un descenso de la eficiencia debido sobre todo a una bajada de la densidad de corriente, la inclusión de una cadena voluminosa fluorada (**3AE**) mejora la eficiencia. Los autores proponen que este nuevo sustituyente desfavorecía la formación de agregados, mejorando el valor de J_{sc} , y evitaba los procesos de recombinación.

Otra de las estrategias empleadas para mejorar la respuesta fotovoltaica es la inclusión de sustituyentes tanto en el dador como en el espaciador, sin embargo esta estrategia no siempre resulta útil como podemos ver en el siguiente ejemplo de Abbotto y colaboradores.^[85] En este trabajo los autores intentan mejorar la estructura de un colorante previamente descrito por ellos, el **CR29**,^[17] a través de la incorporación de una cadena ramificada en el puente y el cambio de los sustituyentes del dador (Figura 3.36).



Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
CR29	10,65	710	0,68	5,14
SB19	11,20	738	0,72	6,00
CB2944	8,80	664	0,73	4,30
CB324	10,70	671	0,73	5,30
CB844	6,50	657	0,76	3,20

Celdas preparadas con un electrolito líquido de la siguiente composición: 0,05 M I₂, 0,5 M de LiI, 0,5 M de 4-TBP en CH₃CN anhidro.

Figura 3.36 Estructuras y resultados de los derivados estudiados por Abbotto.

Al modificar sólo el puente conjugado mediante la incorporación de una cadena (**SB19** frente a **CR29**) se mejoraba el valor de eficiencia obtenido. Por otro lado, se evaluó la sustitución del grupo metoxi (**CR29**) por una cadena más larga (**CR2944**) y por otro grupo más voluminoso (**CB324**). De las dos estrategias la más efectiva resultó ser la inclusión del grupo más voluminoso. Finalmente, se realizó la incorporación de ambas mejoras al mismo tiempo en el esqueleto de la molécula, dando lugar al compuesto **CB844**. Sin embargo, el resultado de eficiencia obtenido para **CB844** fue más bajo que para **SB19** o **CB324** e incluso que la molécula original (**CR29**). El valor obtenido de

densidad de corriente tan bajo para **CB844** indicaba que el compuesto se adsorbía con mayor dificultad sobre el semiconductor debido al impedimento que suponían las modificaciones tanto en el dador como en el espaciador.

3.2 Resumen: Nuevos Sistemas D- π -A en DSSCs Líquidas

3.2.1 Motivación

Anteriormente se ha mencionado que los sistemas D- π -A, también denominados “*push-pull*” debido a la diferente naturaleza electrónica de sus componentes, generan moléculas muy polarizables, favoreciendo una alta TCI, lo que se traduce en bandas de absorción anchas y altos coeficientes de extinción molar.

En este capítulo, se describe la síntesis de nuevos sistemas D- π -A, así como sus propiedades moleculares y su respuesta fotovoltaica en celdas DSSC líquidas. Vamos a estudiar la relación entre la estructura molecular de los sistemas sintetizados y la eficiencia de las celdas solares que los incorporan, centrándonos tanto en el dador como en el espaciador π -conjugado (Figura 3.37).

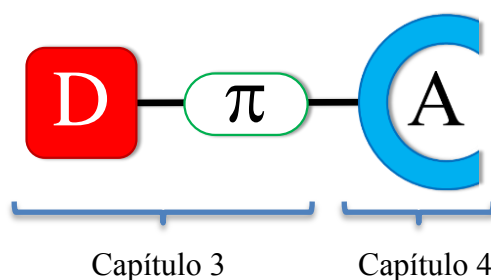


Figura 3.37 Componentes de los sistemas D- π -A estudiados en los Capítulos 3 y 4.

Las moléculas que se van a estudiar incorporan en todos los casos como grupo aceptor una unidad de ácido cianoacético (Figura 3.38). Como hemos mencionado anteriormente en el Capítulo 1 (Sección 1.3.3) se trata del aceptor más empleado en sensibilizadores orgánicos para celdas solares de tipo DSSCs. Dicho grupo funcional, además de proporcionar un grupo de anclaje para que la molécula interactúe con el semiconductor (-COOH), tiene una gran capacidad electroattractora, que favorece la inyección de electrones en la banda de conducción del semiconductor (TiO_2).

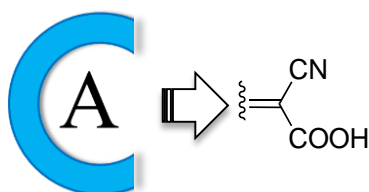


Figura 3.38 Aceptor empleado en las estructuras sintetizadas en el Capítulo 3.

3.2.2 Planteamiento y Objetivo

Durante los últimos años, la línea de trabajo del grupo de investigación donde se ha realizado la presente Tesis Doctoral ha estado focalizada en la síntesis de nuevos sistemas D- π -A para su aplicación en ONL. El dador más empleado por nuestro grupo ha sido el anillo de 4*H*-piranilideno, ya que debido a su carácter proaromático confiere unas buenas propiedades ópticas y electrónicas al sistema resultante. Gracias a la experiencia adquirida en este campo, se decidió estudiar la aplicación de este anillo como unidad dadora en colorantes para celdas solares sensibilizadas.

De esta manera sintetice la primera molécula que se preparó en el grupo para su aplicación en DSSCs, y que se denominó **RPT-9** (Figura 3.39). Dicho sistema constaba de un anillo de 4*H*-piranilideno como dador, un anillo de tiofeno como espaciador y una unidad de ácido cianoacético como aceptor.

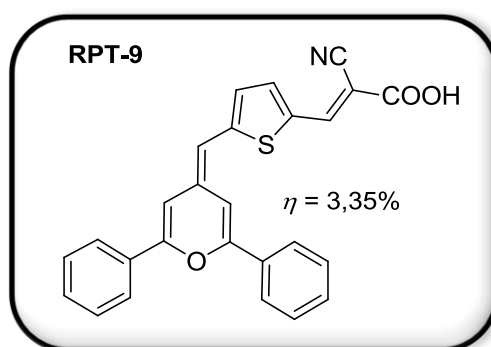


Figura 3.39 Estructura molecular del primer colorante sintetizado en el grupo para su aplicación en DSSCs.

Una vez sintetizada la molécula, se evaluaron sus propiedades fotovoltaicas en colaboración con el grupo de investigación de la Dra. Mónica Lira-Cantú. El compuesto mostró actividad para actuar como sensibilizador en DSSCs, con un valor de eficiencia del 3,35%, indicando la validez del 4*H*-piranilideno como unidad dadora para este tipo de aplicación.

El **objetivo** de este Capítulo consiste en el diseño de colorantes que mejoren la respuesta fotovoltaica obtenida con **RPT-9**. Para ello se realizarán modificaciones estructurales tanto en el dador como en el espaciador del sistema (Figura 3.40).

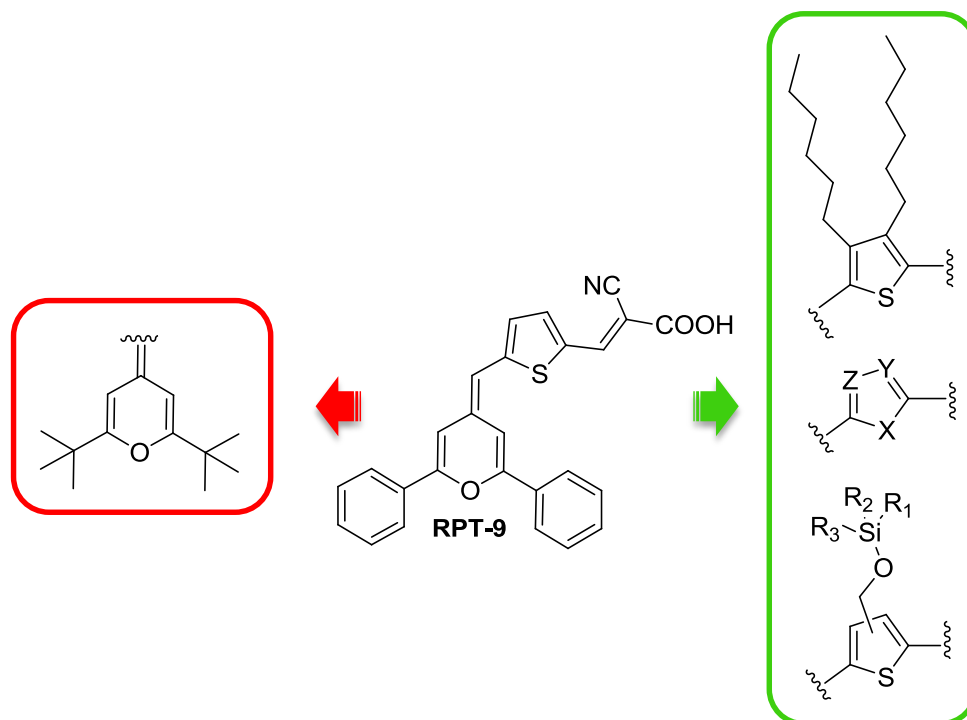


Figura 3.40 Modificaciones realizadas sobre el dador y el espaciador basados en la estructura del compuesto **RPT-9**.

La nomenclatura seguida en los siguientes apartados del Capítulo es la siguiente:

- Los compuestos de partida e intermedios se han numerado en función del orden de aparición, empezando por **1**.
- Los compuestos finales se han nombrado como **RPT** seguidos de la página del cuaderno de laboratorio donde aparecen descritos. De manera puntual se han incluido otros compuestos sintetizados en el grupo de investigación denominados como **NAT** o **SFO**.

3.2.2.1 Inclusión de Sustituyentes

A lo largo de esta Tesis se ha subrayado que tanto la formación de agregados como los procesos de recombinación entre el electrolito y el semiconductor desfavorecen la respuesta final del dispositivo. Desde el punto de vista sintético, como ya hemos explicado en la Sección 3.1.3, la mejor solución para evitar estos procesos radica en la incorporación de sustituyentes relativamente voluminosos en el esqueleto de la molécula.

En este apartado nos propusimos mejorar la respuesta del colorante **RPT-9** mediante la inclusión de otro tipo de sustituyentes en el dador, distinto de fenilo, y con la incorporación de cadenas alquílicas en el espaciador. Con este objetivo se sintetizaron

tres nuevos compuestos: **NAT-440**, **NAT-622** y **SFO-346** (Figura 3.41). El paso de **RPT-9** a **NAT-440** consiste en la incorporación en el anillo de tiofeno de dos cadenas hexilo. Por otro lado, la diferencia entre **RPT-9** y **SFO-346** se basa en la sustitución de los dos grupos fenilo del anillo de 4*H*-piranilideno (posiciones 2 y 6) por dos grupos *terc*-butilo. Finalmente, la molécula **NAT-622** incorpora ambas modificaciones tanto en el dador como en el espaciador.

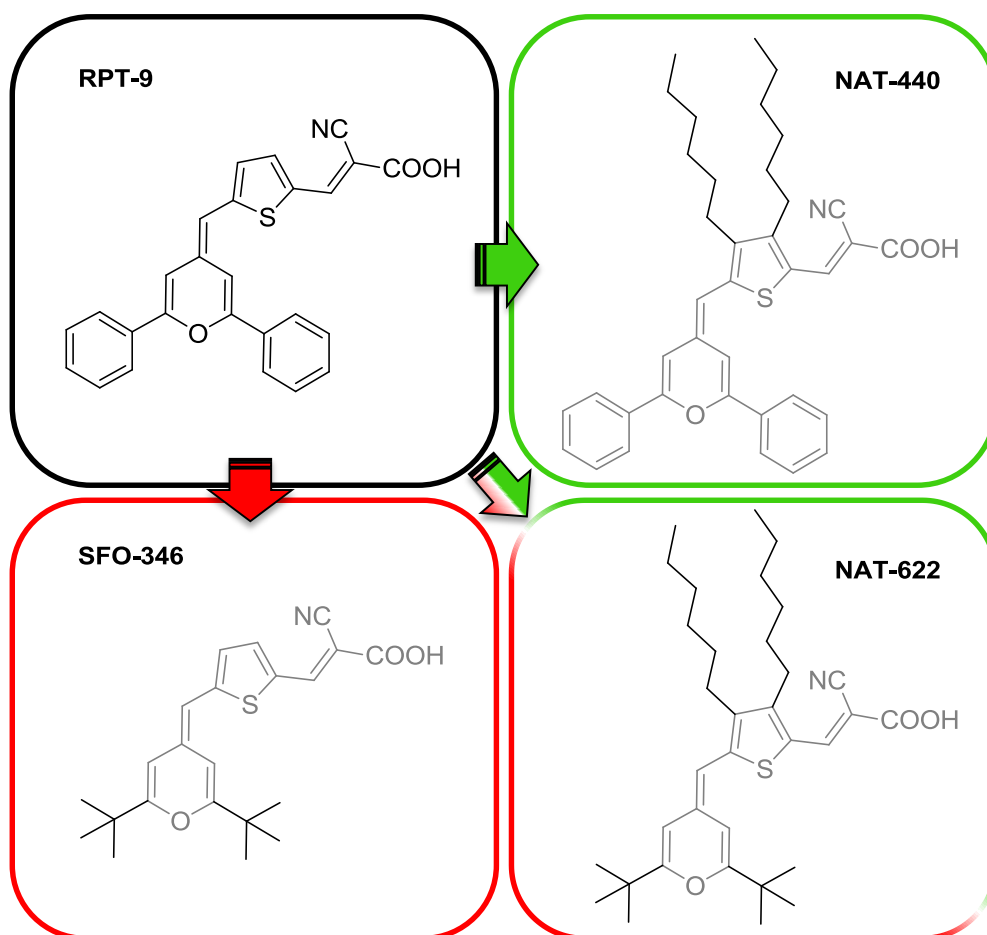


Figura 3.41 Estructura de las moléculas estudiadas en este apartado.

La inclusión de estos sustituyentes se basa en el hecho de que los grupos voluminosos, como los *terc*-butilos, las cadenas alquílicas o las unidades aromáticas tanto en el dador como en el espaciador de la molécula, dificultan los apilamientos de tipo π , y por tanto impiden los fenómenos de recombinación. Un efecto secundario de la inclusión este tipo de sustituyentes (*terc*-butilo y cadenas alquílicas), consiste en la mejora de la solubilidad de las moléculas orgánicas en los disolventes orgánicos más comunes. Este trabajo está recogido en la publicación “New D- π -A Conjugated Organic Sensitizers Based on 4*H*-Pyran-4-ylidene Donors for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells” *Org. Lett.* **2012**, *14*, 752–755, de la presente Memoria.

Los compuestos estudiados en este apartado se sintetizaron mediante una reacción de Knoevenagel entre el aldehído correspondiente y una unidad de ácido cianoacético en presencia de piperidina. Los aldehídos **2** y **3**, que incorporan dos grupos fenilo en el dador, fueron sintetizados mediante una reacción de Wittig-Horner entre el óxido de fosfina **1**^[86] y el correspondiente dialdehído derivado de tiofeno (Figura 3.42).

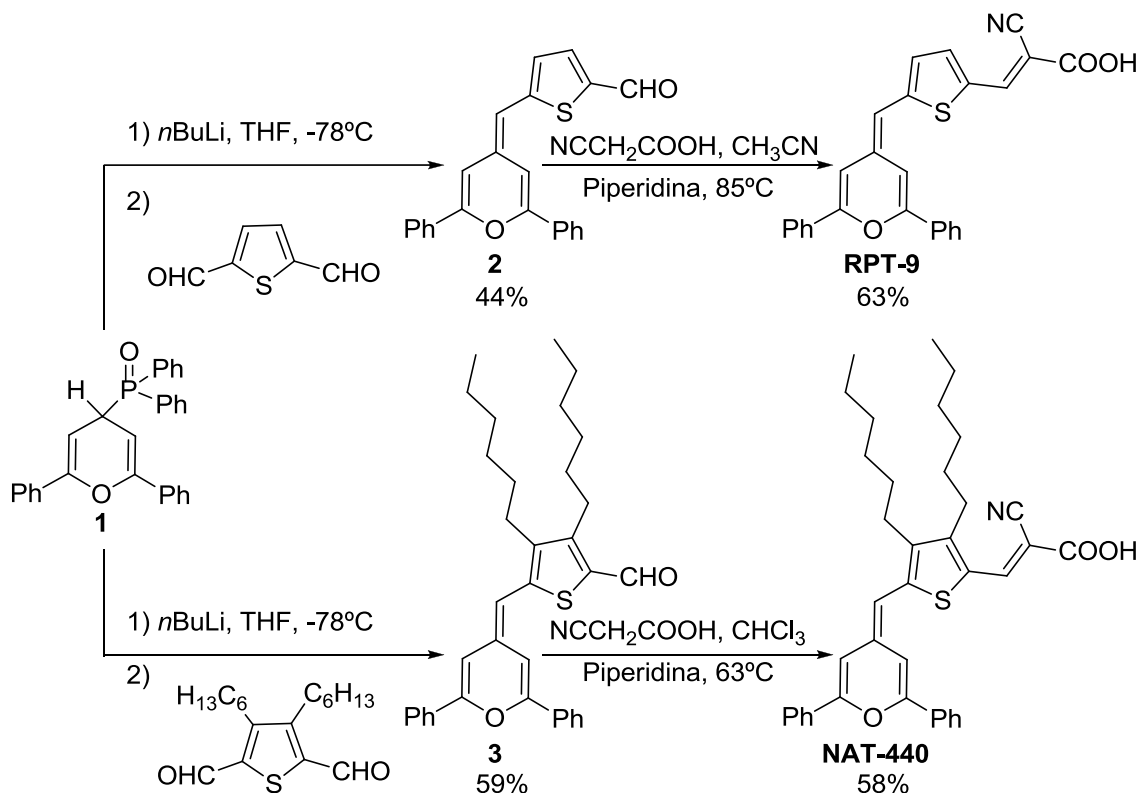


Figura 3.42 Síntesis de los compuestos **RPT-9** y **NAT-440**

Por otro lado, para obtener los aldehídos con grupos *tert*-butilo en su estructura (**5** y **6**), el reactivo inicial utilizado fue la sal de fosfonio **4**^[87] (Figura 3.43), transcurriendo la reacción con rendimientos bajos.

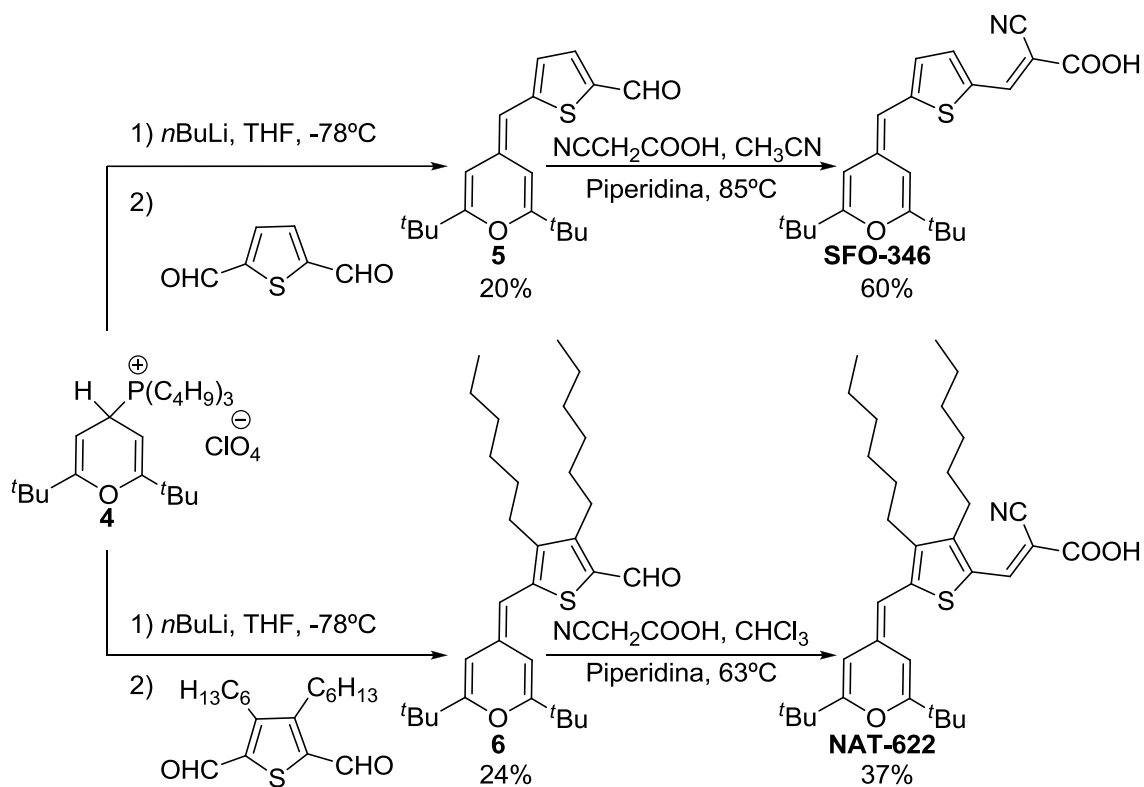


Figura 3.43 Síntesis de los compuestos **NAT-622** y **SFO-346**.

Aunque este fue el protocolo descrito en la revista *Organic Letters*, posteriormente hemos conseguido mejorar el rendimiento de obtención del aldehído **5** pasando de un 20% a un 80% (Figura 3.44). La metodología empleada ha consistido en realizar la síntesis en dos etapas consecutivas: en la primera 2-formiltiofeno reacciona con la sal de fosonio **4** mediante una reacción de Wittig, que se sigue por CCF. Una vez terminada, y tras posterior tratamiento, el crudo resultante se disuelve en la mínima cantidad de diclorometano y se filtra sobre alúmina neutra. Todo el tratamiento hasta la segunda reacción debe realizarse en el menor tiempo posible, ya que el intermedio **7** es inestable. Tras evaporar el disolvente, el compuesto **7** se hace reaccionar con $n\text{-BuLi}$ y, posteriormente, el intermedio litiado se formula con DMF. El aldehído **5** se purifica por cromatografía en columna de alúmina neutra. El rendimiento alcanzado después de las dos etapas fue del 80%.

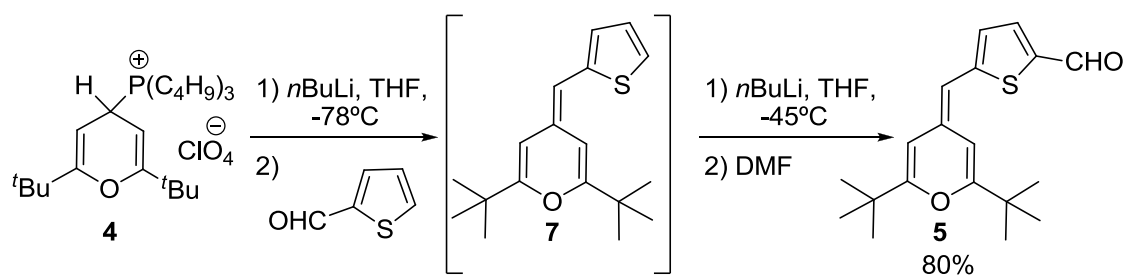


Figura 3.44 Síntesis mejorada del aldehído **5**.

En el caso de los compuestos finales que incorporan el tiofeno sustituido con dos grupos hexilo (**NAT-440** y **NAT-622**) (Figura 3.42 y Figura 3.43 respectivamente) el disolvente empleado para la condensación de Koevenagel fue cloroformo. Los dos compuestos finales que incorporan dos grupos fenilo en su estructura (**RPT-9** y **NAT-440**) (Figura 3.42) precipitaron en el medio de reacción, y tras varios lavados con una mezcla CH_2Cl_2 :hexano (1:3 para **RPT-9** y 1:9 para **NAT-440**) se aislaron con la suficiente pureza para la preparación de los correspondientes dispositivos. Por el contrario, los compuestos **SFO-346** y **NAT-622** (Figura 3.43) fueron purificados mediante cromatografía de fase reversa, empleando como eluyente una mezcla acetato de amonio (AcONH_4) (20mM): CH_3CN . Los compuestos finales precipitaron al acidificar el medio con HCl (1N).

Los colorantes se caracterizaron mediante las técnicas habituales en química orgánica (RMN (^1H y ^{13}C), MS, IR, p.f.) y se midieron tanto sus propiedades ópticas como electroquímicas. Se estimó tanto de manera experimental como por cálculos teóricos los estados fundamental y excitado de las moléculas. De manera experimental se comprobó que el potencial de oxidación de las moléculas estaba por debajo del potencial redox del par I^-/I_3^- y el potencial de oxidación del estado oxidado por encima de la banda de conducción del semiconductor, asegurando en principio el funcionamiento de las celdas.

Los dispositivos se montaron en colaboración con el grupo de la Dra. Mónica Lira del CIN2 de Barcelona. Se optó por un electrolito líquido ya que con este tipo de arquitectura se consiguen valores de eficiencia más altos que con celdas sólidas. El electrolito empleado fue una preparación comercial denominada Iodolite-50M comercializado por Solaronix y cuya especie activa es el par I^-/I_3^- .

Los electrodos empleados para la adsorción del colorante tenían un espesor de $4 \mu\text{m}$ de TiO_2 , con un tamaño de partícula de 20 nm. Las disoluciones de colorante empleadas fueron de 0,1mM en diclorometano y el tiempo de inmersión de 24 horas.

Una vez las celdas estuvieron construidas se midieron las correspondientes curvas de densidad de corriente frente a voltaje (J/V) y de IPCE (Figura 3.45).

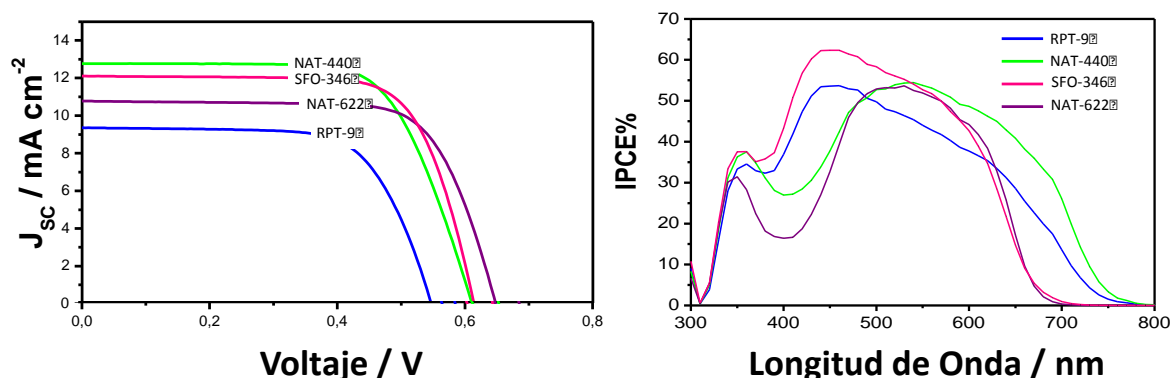


Figura 3.45 Curvas J/V e IPCE de los compuestos **RPT-9**, **NAT-440**, **SFO-346** y **NAT-622**.

Tabla 3.1 Resultados fotovoltaicos de los compuestos **RPT-9**, **NAT-440**, **SFO-346** y **NAT-622**.

Colorante	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
RPT-9	9,35	545	0,68	3,49
NAT-440	12,32	595	0,71	5,19
NAT-622	10,78	645	0,71	4,97
SFO-346	12,10	610	0,73	5,37

Celdas DSSC preparadas empleando como electrolito la preparación Iodolite-50M.

Como se puede comprobar en la Tabla 3.1, todos los derivados de 4*H*-piranilideno sintetizados son activos como colorantes en DSSCs. Además mediante las modificaciones estructurales introducidas sobre el esqueleto del **RPT-9**, se ha conseguido mejorar el valor de eficiencia obtenido para este compuesto. La sustitución de los anillos aromáticos de la unidad dadora (**RPT-9** y **NAT-440**) por grupos *terc*-butilo (**SFO-346** y **NAT-622**) supone un aumento del voltaje de circuito abierto (V_{oc}) del dispositivo, indicando que este sustituyente desfavorece los fenómenos de recombinación entre el semiconductor y el electrolito.

Al comparar la densidad de corriente del colorante **RPT-9** con la de **SFO-346** y de **NAT-440**, se observa que tanto al incluir grupos voluminosos en el dador como cadenas en el espaciador, se desfavorece la formación de agregados y se aumenta el valor de la corriente (J_{sc}).

Finalmente, al incorporar ambas modificaciones en la misma molécula (**NAT-622**) se mejora el valor de eficiencia del compuesto más sencillo (**RPT-9**), pero no se supera el conseguido por las modificaciones por separado. El valor de corriente obtenido para el compuesto **NAT-622** es más bajo que el de **NAT-440** y **SFO-346**, debido probablemente a una mayor dificultad de anclaje de la molécula sobre el semiconductor por impedimento estérico.

3.2.2.2 Heterociclos de Cinco Miembros

La inclusión de heterociclos aromáticos en el espaciador π conjugado, es una de las estrategias más útiles para aumentar la conjugación, manteniendo la estabilidad de la molécula final. Como se ha mostrado anteriormente (Sección 3.1.2), los heterociclos de cinco miembros (especialmente el anillo de tiofeno o alguno de sus derivados) aparecen en la mayoría de colorantes para DSSCs, siendo una unidad clave para modular las propiedades de la molécula.

Con el objetivo de estudiar cómo afecta la naturaleza del anillo heteroaromático y basándonos en el esqueleto molecular de **RPT-9**, hemos realizado la síntesis de dos series de compuestos (con dos grupos fenilo o *tert*-butilo en las posiciones 2 y 6 del dador) donde se ha sustituido el anillo de tiofeno por otro heterociclo de cinco miembros. Pretendemos estudiar qué anillo genera los mejores resultados al unirse al anillo de 4*H*-piranilideno independientemente de los sustituyentes de la unidad dadora.

Los sistemas seleccionados van desde los de marcado carácter π -excedente, como *N*-metilpirrol, hasta los de marcado carácter π -deficiente como tiazol, pasando por el anillo de furano. El anillo de tiazol ha sido evaluado con sus dos posibles orientaciones “*matched*” y “*mismatched*”.^[39a] De esta forma se han sintetizado ocho nuevos sistemas D- π -A.

La **serie a** está formada por los compuestos que incorporan dos grupos fenilo en las posiciones 2 y 6 del anillo de 4*H*-piranilideno (Figura 3.46), y la **serie b** está

constituida por los derivados que incluyen grupos *terc*-butilo en dichas posiciones (Figura 3.46).

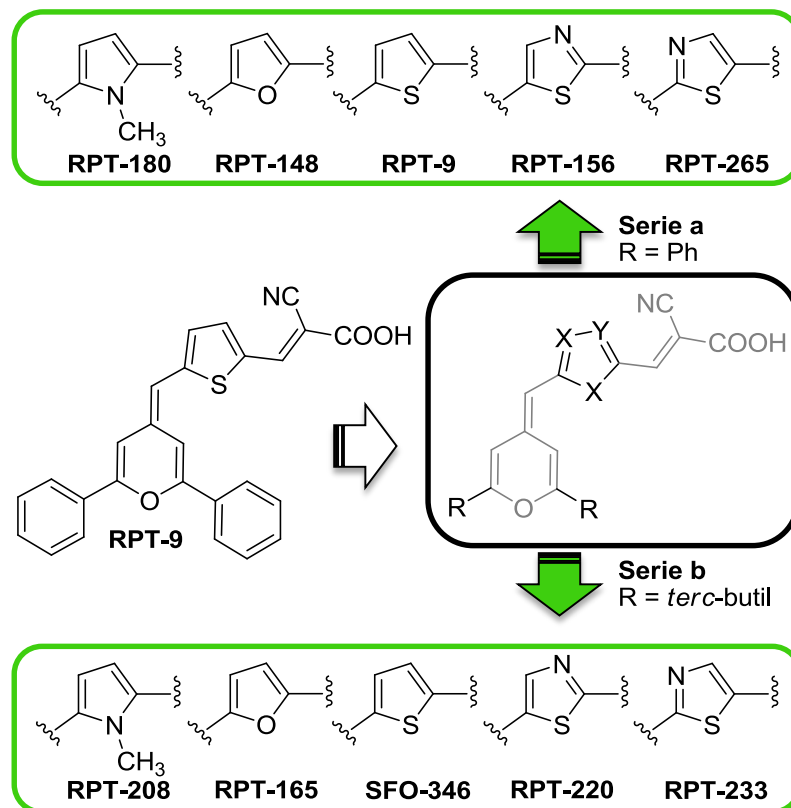


Figura 3.46 Compuestos estudiados en este apartado.

Como en el caso de las moléculas del apartado anterior los compuestos se sintetizaron mediante reacciones clásicas como la de Wittig, Wittig-Horner y Knoevenagel. Este trabajo está publicado como “Novel 4*H*-pyranylidene organic dyes for dye-sensitized solar cells: Effect of different heteroaromatic rings on the photovoltaic properties” *Org. Electron.* **2014**, *15*, 3237–3250.

Los aldehídos **8-11**, fueron sintetizados mediante la reacción de la correspondiente sal de fosfonio u óxido de fosfina con el dialdehído derivado del heterociclo correspondiente (*N*-metilpirrol o furano) protegido en forma de acetal (Figura 3.47). Los acetales se han empleado con el objetivo de evitar que el dialdehído reaccione por ambos grupos formilo e incorpore dos unidades de dador. La elección del acetal de seis miembros para el pirrol y de cinco para el furano se debe al mero hecho de haber seguido procedimientos previamente descritos en la bibliografía.^[88]

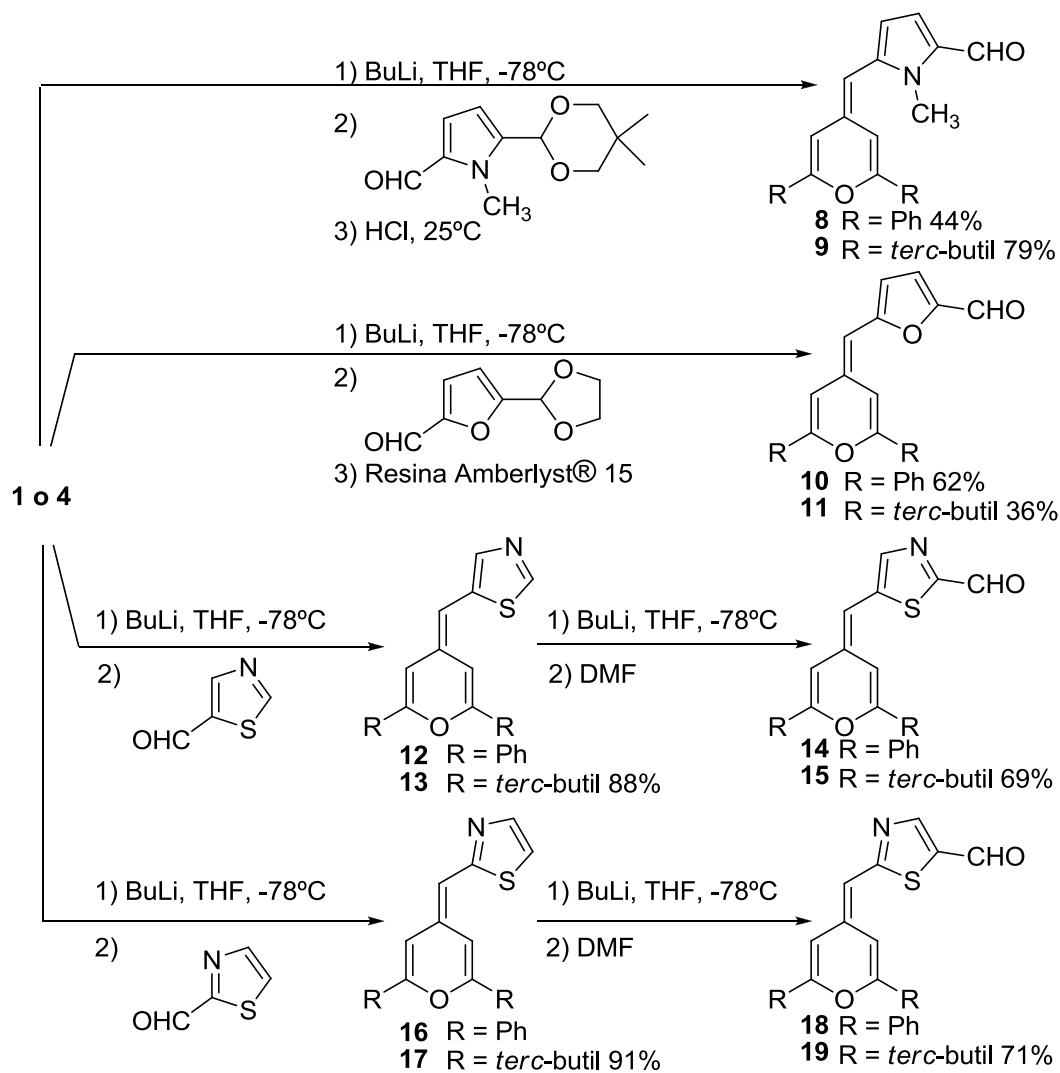


Figura 3.47 Síntesis de los aldehídos de las series **a** y **b** empleados en este trabajo.

Por otro lado, los aldehídos **14** y **18** fueron sintetizados en dos etapas siguiendo un procedimiento previamente descrito en nuestro grupo de investigación,^[89] el cual fue aplicado con buenos resultados para sintetizar los compuestos **15** y **19** (Figura 3.47).

Finalmente, los aldehídos sintetizados se hicieron reaccionar con ácido cianoacético en presencia de piperidina y empleando como disolvente cloroformo (Figura 3.48). Los compuestos finales fueron purificados por cromatografía de fase reversa empleando diferentes proporciones de mezclas acetato de amonio (AcONH_4) (20 mM): CH_3CN . Los productos finales precipitaron al acidificar con HCl (1N), y posteriormente se filtraron a vacío.

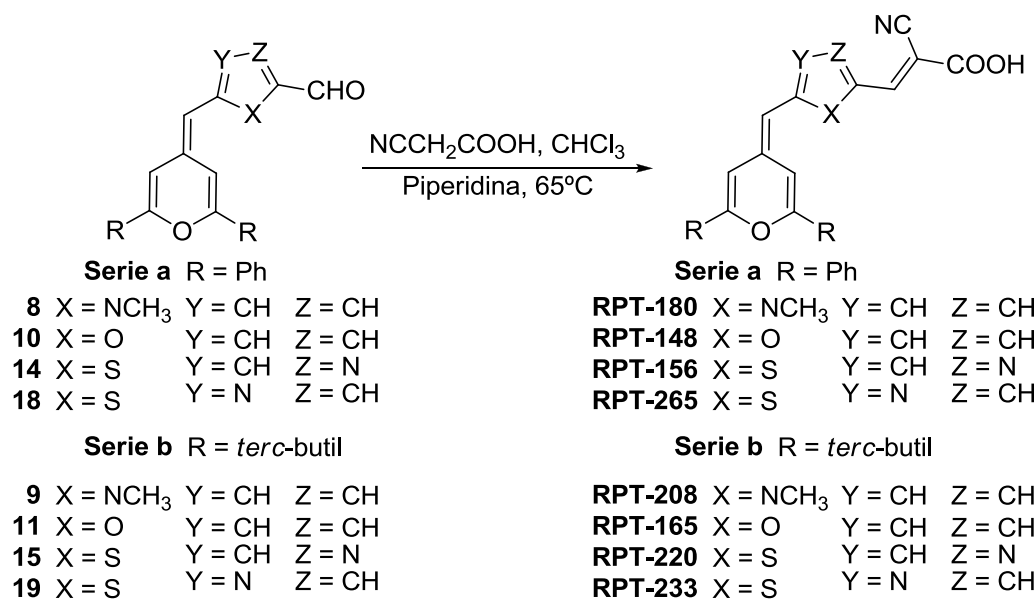


Figura 3.48 Reacción de obtención de los compuestos finales estudiados en este apartado.

Una vez caracterizadas las moléculas se estudiaron sus propiedades ópticas mediante espectroscopia de absorción UV-vis y de emisión de fluorescencia y sus propiedades electroquímicas por voltametría de pulso diferencial. A partir de los datos obtenidos, se comprobó que los colorantes podían ser adecuados para su aplicación en DSSCs (bandas de absorción intensas y anchas, y potenciales de oxidación del estado fundamental y del estado excitado en los límites exigidos), por lo que se construyeron los dispositivos correspondientes.

Esta parte del trabajo se realizó en colaboración con el grupo de investigación del Dr. Emilio Palomares durante una estancia de investigación de un mes en el ICIQ (Tarragona). Durante esta estancia además de construir las celdas y estudiarlas, aprendí el protocolo para montarlas.

Los electrodos empleados estaban formados por dos tipos de TiO₂, el primer tipo de TiO₂ (tamaño de partícula de 20 nm) formaba una capa con un espesor de 8 μm y el segundo TiO₂ (tamaño partícula 400 nm) denominado “*scatter*”, formaba una capa de 4 μm. El “*scatter*” no es activo para adsorber colorante y su función es redirigir la luz reflejada hacia la celda. El área de los electrodos empleados fue de 16 cm², las disoluciones de los colorantes se prepararon en diclorometano con concentración 0,3 mM y el tiempo de inmersión fue de 3 horas.

El electrolito empleado fue LP1, basado en el par I/I_3^- , y cuya composición ha sido previamente explicada en el Capítulo 2 (Sección 2.2.1.4).

Tras el ensamblaje de la celda se realizó su caracterización mediante las curvas J/V e IPCE (Figura 3.49). A partir de las curvas IPCE de las dos series se observó que los derivados de fenilo (**serie a**) mostraban actividad hasta longitudes de onda mayores que sus equivalentes de la **serie b**. Sin embargo, los porcentajes de IPCE eran más altos para los colorantes con grupos *tert*-butilo y sus curvas más planas en un conjunto más amplio de longitudes de onda (400-650 nm), indicando mayor número de fotones convertidos.

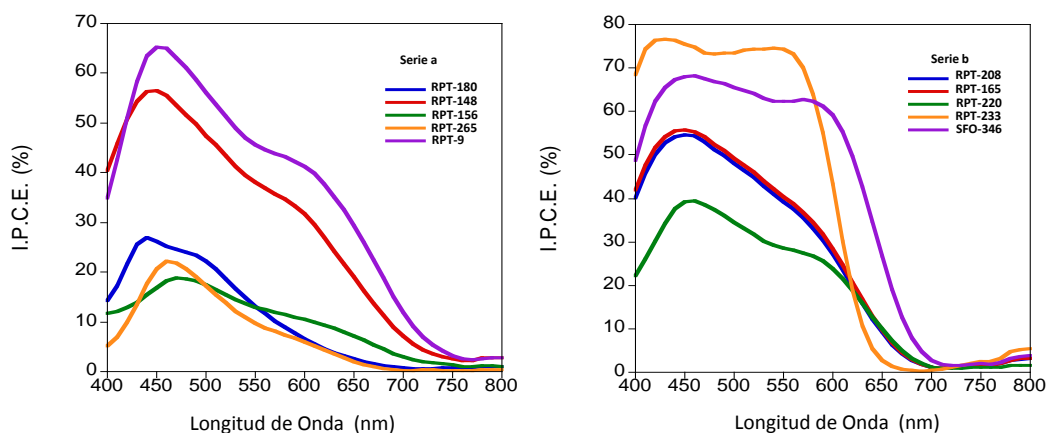


Figura 3.49 Graficas IPCE de las dos series estudiadas (**a** y **b**).

En la Tabla 3.2, se recogen los parámetros más importantes que caracterizan a una DSSC, la corriente de cortocircuito (J_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el factor de llenado (ff) y la eficiencia (η). Se observa un comportamiento muy dispar en función del heterociclo empleado. Evaluando los heterociclos presentes en cada molécula las eficiencias descienden en este orden: tiofeno > tiazol “*mismatched*” > furano > “tiazol *matched*” > pirrol. De las dos posibles orientaciones del tiazol, la que conduce a mejores respuestas es la orientación “*mismatched*”.

Tabla 3.2 Resultados fotovoltaicos de los compuestos de las series **a** y **b**.

Colorante	Serie	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
RPT-180	a	3,10	564	0,65	1,13
RPT-208	b	5,44	554	0,70	2,13
RPT-148	a	6,48	544	0,72	2,52
RPT-165	b	9,06	609	0,72	4,00
RPT-156	a	2,93	569	0,70	1,16
RPT-220	b	4,89	609	0,76	2,28
RPT-265	a	2,11	569	0,60	0,72
RPT-233	b	10,51	689	0,73	5,35
RPT-9	a	8,91	594	0,68	3,62
SFO-346	b	12,06	654	0,74	5,85

Celdas DSSC preparadas empleando como electrolito LP1.

La tendencia expuesta anteriormente, se cumple en ambas series exceptuando el valor obtenido para el derivado con fenilo y anillo de tiazol “*mismatched*” (**RPT-265**), con una eficiencia anormalmente baja (0,72%) en comparación con su equivalente de la **serie b** (5,35%). Esta diferencia tan acuciada se debe a un descenso de la corriente, asociado probablemente a la formación de agregados. Mediante experimentos de UV-vis a diferentes concentraciones se comprobó que a la concentración de trabajo para realizar la adsorción (0,3 mM), el compuesto (**RPT-265**) formaba agregados (Figura 3.50). Además, se observa que la celda fotovoltaica construida con este colorante (**RPT-265**), pierde el color en muy poco tiempo, indicando cierta inestabilidad del sistema.

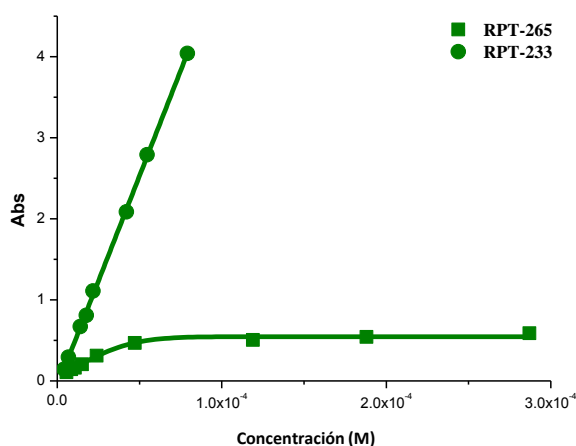


Figura 3.50 Experimentos de UV-vis a diferentes concentraciones en CH₂Cl₂ de **RPT-265** y **RPT-233**.

A pesar de que en la Sección 3.1.2 de este Capítulo se han mostrado ejemplos de sistemas D- π -A que contenían pirrol como espaciador con buenas respuestas fotovoltaicas, en nuestro caso no ha sido así. Este hecho puede ser debido a que la combinación anillo de 4*H*-piranilideno-pirrol genera compuestos que muestran potenciales de oxidación más bajos que el resto de las moléculas sintetizadas y más próximos al valor del potencial redox del electrolito, dificultando la regeneración del colorante oxidado.

La respuesta fotovoltaica obtenida es en todos los casos considerablemente más alta para los derivados de la **serie b** (R = *terc*-butil). Las mejores eficiencias encontradas en la **serie b** se basan en unos valores de V_{oc} y J_{sc} más altos. La mejora en V_{oc} encontrada se atribuye a la disminución de los procesos de recombinación de carga entre los electrones inyectados en el semiconductor y el electrolito. La presencia de grupos voluminosos reduce la formación de agregados y protege la superficie del semiconductor. Para explicar esta diferencia de voltaje encontrada se realizaron experimentos de “*Charge Extraction*” y “*Transient Photovoltage*”, útiles para entender los procesos interfaciales que ocurren en la superficie del semiconductor. Se comprobó que los colorantes de la **serie b** mostraban menores recombinaciones que la **serie a**.

3.2.2.3 Sustituyentes Derivados de Silicio

Anteriormente hemos comentado que los fenómenos de recombinación se pueden evitar con la inclusión de grupos voluminosos que protejan especialmente la superficie del semiconductor.

Por este motivo la posibilidad de funcionalizar el espaciador con grupos con elevado impedimento estérico es muy interesante, aunque en general la inclusión de grupos voluminosos en el espaciador no es una tarea sencilla desde el punto de vista sintético.

En este sentido surgió la idea de conseguir la funcionalización del anillo de tiofeno a partir de alcoholes mediante la protección de los mismos con derivados de trialkilsililéteres. En función de los sustituyentes del derivado de silicio se pueden conseguir grupos más o menos impedidos de una manera relativamente sencilla. Además esta estrategia no había sido empleada nunca para conseguir colorantes más eficientes en DSSCs.

Con el objetivo de determinar cómo afecta la inclusión de un sustituyente voluminoso en el espaciador del sistema D- π -A, se sintetizó la molécula **NAT-416**, que incorpora el grupo *tert*-butildimetil silil éter (TBDMS) en el anillo de tiofeno (Figura 3.51).

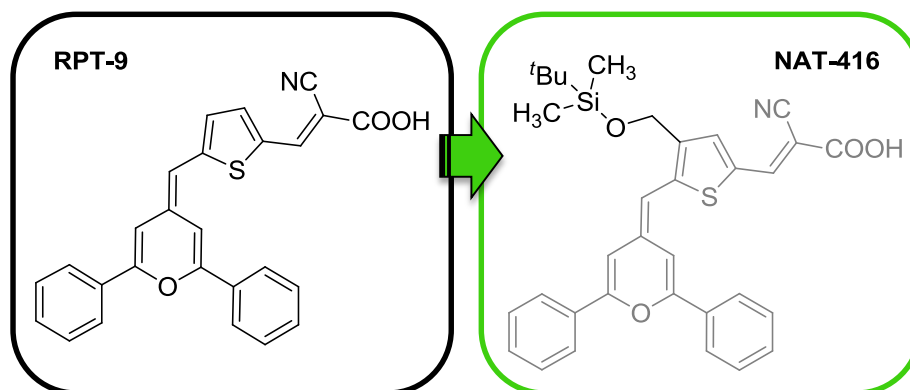


Figura 3.51 Modificación de **RPT-9** con un sustituyente derivado de silicio.

Por otro lado, aprovechando este sustituyente hemos sintetizado tres nuevos sistemas (Figura 3.52): dos de ellos incluyen los dadores proaromáticos 4*H*-piranilideno (**NAT-416**) y 1,3-ditiol-2-ilideno (**RPT-418**), y el otro colorante incorpora una trifenilamina (TPA) (**RPT-586**), unidad dadora ampliamente utilizada en DSSCs y con la que se han conseguido muy buenos resultados, como ya ha quedado explicado en la Sección 3.1.1 de este Capítulo. Este trabajo está recogido en la publicación, “Organic sensitizers bearing a trialkylsilyl ether group for liquid dye sensitized solar cells” *Dyes Pigm.* **2015**, *123*, 293–303.

En la introducción de este Capítulo se han mostrado algunos ejemplos de moléculas que incorporan alguno de estos tres dadores en su estructura, sin embargo hasta el momento no se ha realizado ningún trabajo donde se comparen las tres unidades.

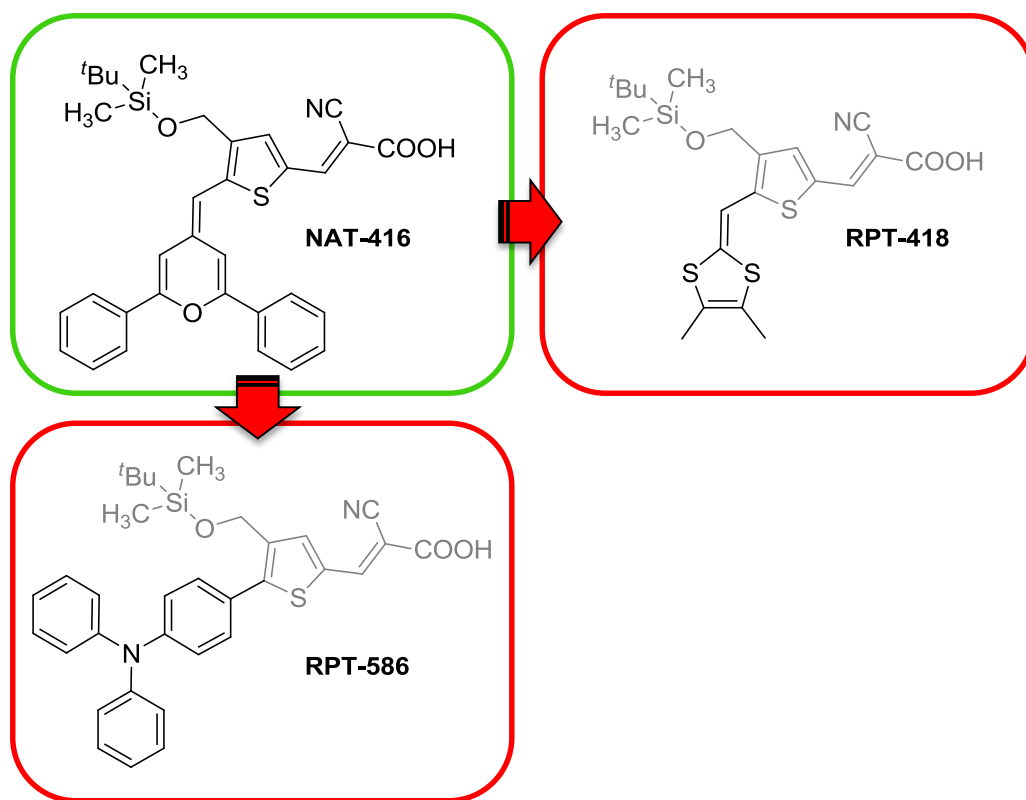


Figura 3.52 Moléculas sintetizadas que incorporan el derivado de silicio en el espaciador y diferentes dadores.

Previamente a la síntesis de los compuestos finales se prepararon los aldehídos correspondientes (Figura 3.53). En el caso de los derivados de dadores proaromáticos, se realizó la reacción de Wittig o Wittig-Horner entre el aldehído de tiofeno que incorporaba el sustituyente de silicio y el correspondiente compuesto de fósforo. El intermedio sintetizado en ambos casos (**21** y **23**) no se aisló debido a su inestabilidad y se hizo reaccionar inmediatamente (litiación más formilación) para obtener los aldehídos **22** y **24**. Por otro lado, el derivado de TPA (**27**) se sintetizó mediante una reacción de Stille entre un estannano que incorporaba el dador de tipo TPA y el derivado de tiofeno con el sustituyente de silicio (**25**), seguido de una litiación y posterior formilación con DMF.

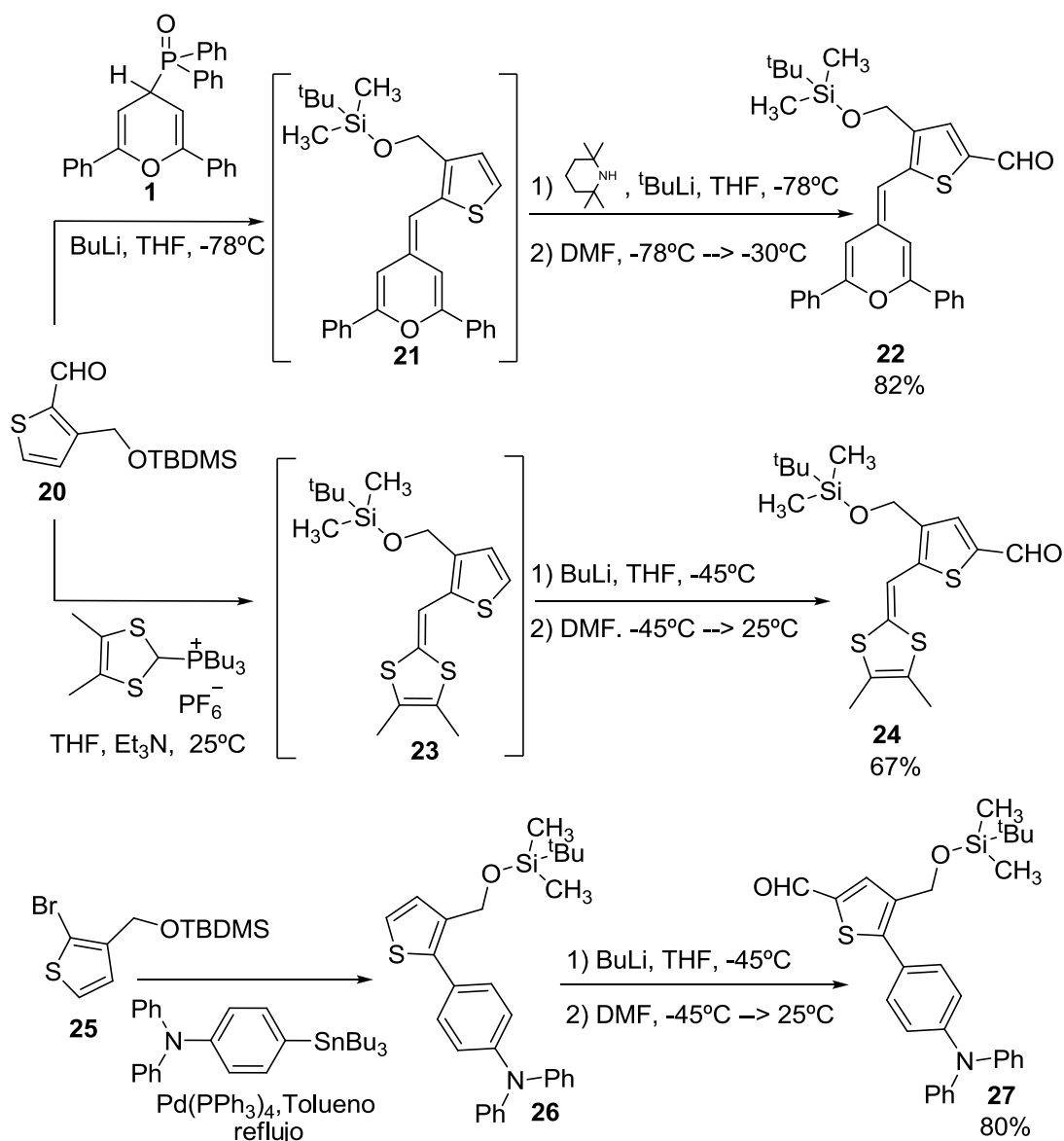


Figura 3.53 Síntesis de los aldehídos **22**, **24** y **27**.

Una vez obtenidos los aldehídos se sintetizaron los compuestos finales (**NAT-416**, **RPT-418** y **RPT-586**) mediante una condensación de Knoevenagel entre el aldehído correspondiente y ácido cianoacético en presencia de piperidina (Figura 3.54). Todos los compuestos fueron purificados mediante cromatografía en fase reversa empleando sílice C18, y como eluyente diferentes proporciones de una mezcla AcONH_4 (20 mM): CH_3CN . Los productos finales precipitaron al acidificar el medio con ácido acético diluido.

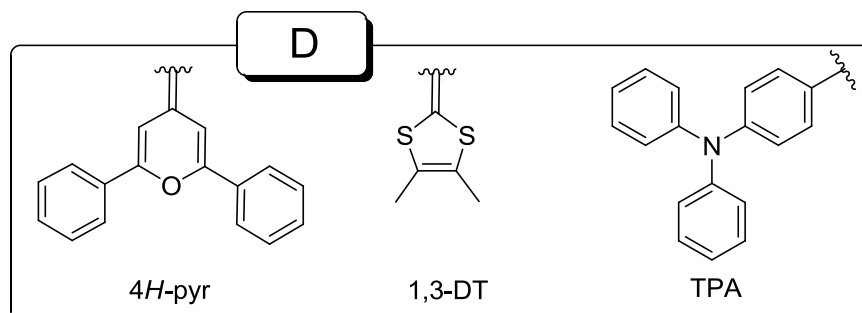
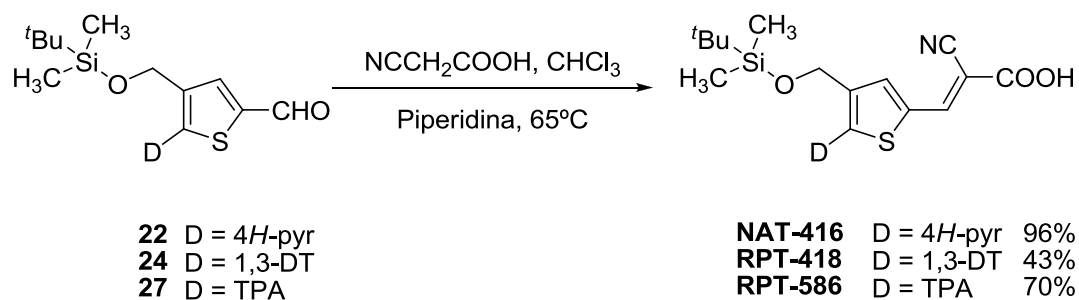


Figura 3.54 Síntesis de los compuestos finales **NAT-416**, **RPT-418** y **RPT-583**.

Después de caracterizar las moléculas, se estudiaron tanto sus propiedades ópticas como electroquímicas. Tras comprobar que todas las moléculas cumplían los requisitos para ser aplicadas en DSSCs (Figura 3.55), se pasaron a estudiar los compuestos en los dispositivos. Al igual que en el apartado anterior, esta parte del trabajo se realizó en colaboración con el grupo del Dr. Emilio Palomares del ICIQ (Tarragona).

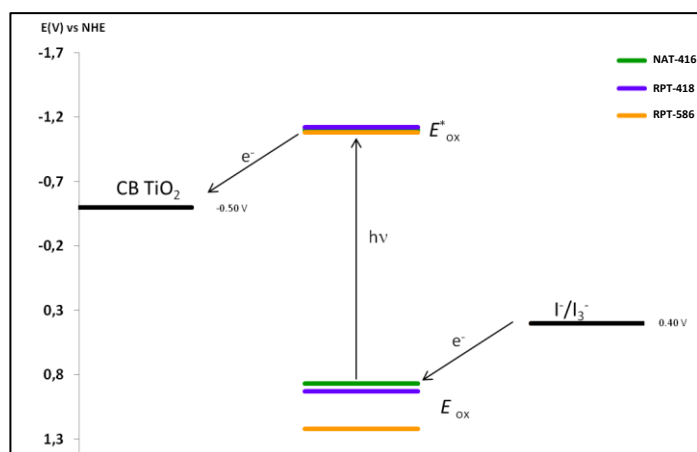


Figura 3.55 Potenciales de oxidación del estado fundamental y del excitado de las moléculas **NAT-416**, **RPT-418** y **RPT-583**.

Los electrodos empleados para la sensibilización tenían una estructura de bicapa. La capa unida directamente al FTO estaba formada por TiO_2 con tamaño de partícula de 20 nm y un espesor de capa de 9 μm . La segunda capa de TiO_2 con tamaño de partícula

de 400 nm, presentaba un espesor de 4 μm , y se empleaba para redirigir la luz reflejada hacia el interior de la celda.

El electrolito empleado para rellenar la celda fue el utilizado en el apartado anterior, LP1. Las condiciones de adsorción fueron las siguientes: inmersión de dos horas a temperatura ambiente, en disoluciones (0,3 mM) en CH_2Cl_2 .

En la Tabla 3.3 se recogen los parámetros fotovoltaicos (J_{sc} , V_{oc} , ff y η) obtenidos para los compuestos estudiados.

Tabla 3.3 Resultados fotovoltaicos de los compuestos **NAT-416**, **RPT-418**, y **RPT-586**.

Colorante	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
NAT-416	11,74	644	0,74	5,56
RPT-418	6,99	609	0,69	2,91
RPT-586	7,26	759	0,74	4,09

Celdas DSSC preparadas empleando como electrolito LP1.

Al comparar el valor obtenido para **NAT-416** con el de la molécula más sencilla (**RPT-9**), se observa una clara mejoría pasando de 3,49% a 5,56%. Este aumento está basado tanto en un incremento de la densidad de corriente (11,74 frente a 9,25 mA) como del voltaje (644 frente a 545 mV). Por tanto ha quedado demostrado que la incorporación del grupo silil éter evita la formación de agregados y protege la superficie del semiconductor disminuyendo las recombinaciones de carga.

Por otro lado, al comparar los diferentes dadores empleados se ha observado que los mejores resultados se han conseguido con el anillo de 4*H*-piranilideno (**NAT-416**), seguido por la unidad de TPA (**RPT-586**) y en última posición el anillo de 1,3-ditiol (**RPT-418**).

A continuación, se evaluó la influencia del **tamaño del sustituyente** y su **posición** dentro del heterociclo en la respuesta fotovoltaica. En esta segunda parte del estudio, decidimos emplear como dador únicamente el anillo de 4*H*-piranilideno, ya que es con el que se había conseguido la mejor respuesta (Tabla 3.3).

Los sustituyentes que vamos a comparar son *terc*-butildimetil silil éter (TBDMS) presente en la molécula **NAT-416**, frente al *terc*-butildifenil silil éter (TBDPS) que se encontrará en el colorante **RPT-493**. Además, vamos a estudiar la posición del

sustituyente con las moléculas **RPT-493** y **RPT-483**, ambas estructuras con *tert*-butildifenil silil éter (TBDPS) como sustituyente (Figura 3.56).

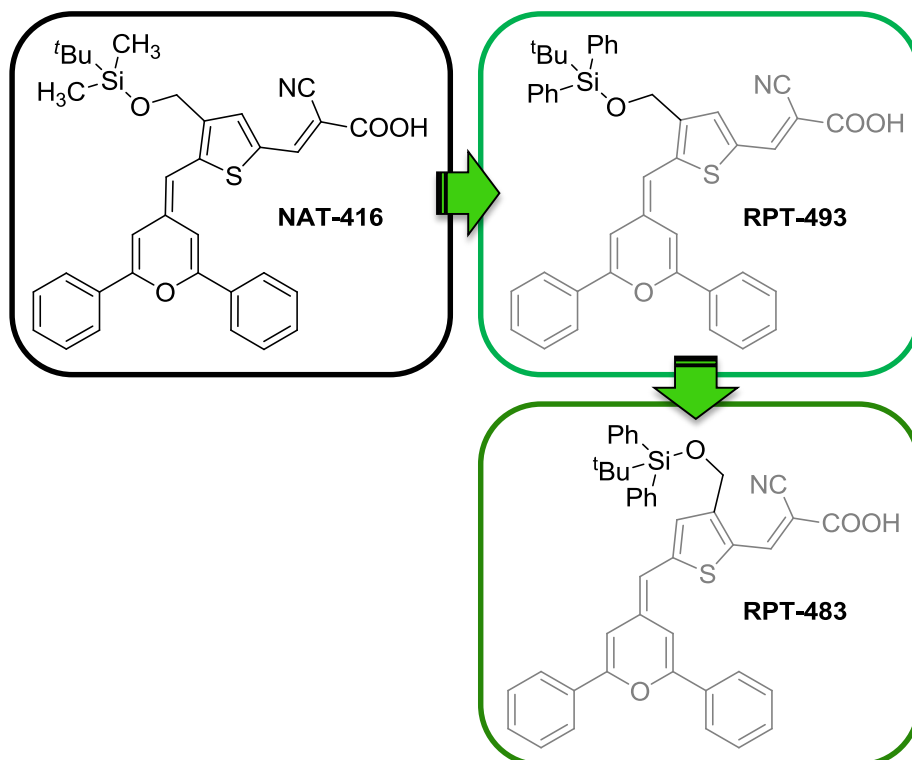


Figura 3.56 Moléculas sintetizadas para estudiar el tamaño y la posición del sustituyente.

Con el objetivo de entender cómo afecta el tamaño y la posición del sustituyente, en primer lugar se sintetizaron los espaciadores que darían lugar a los dos nuevos compuestos. Variando las condiciones de litación (base y disolvente) se consiguieron obtener los compuestos **29** y **30** (Figura 3.57).

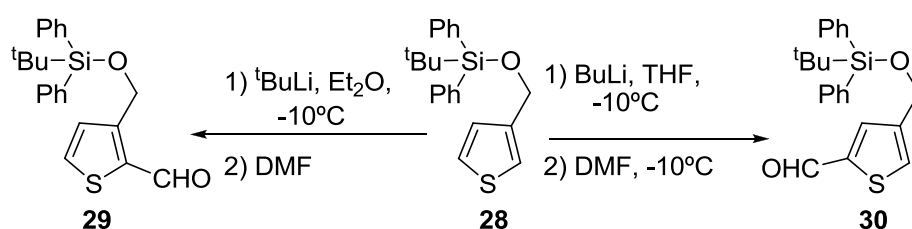


Figura 3.57 Síntesis de los compuestos **29** y **30**.

Mediante reacción de Wittig–Horner de los aldehídos **29** o **30**, con el óxido de fosfina **1**, seguida de una etapa de litación más formilación con DMF, se aislaron los sistemas **32** y **34** (Figura 3.58).

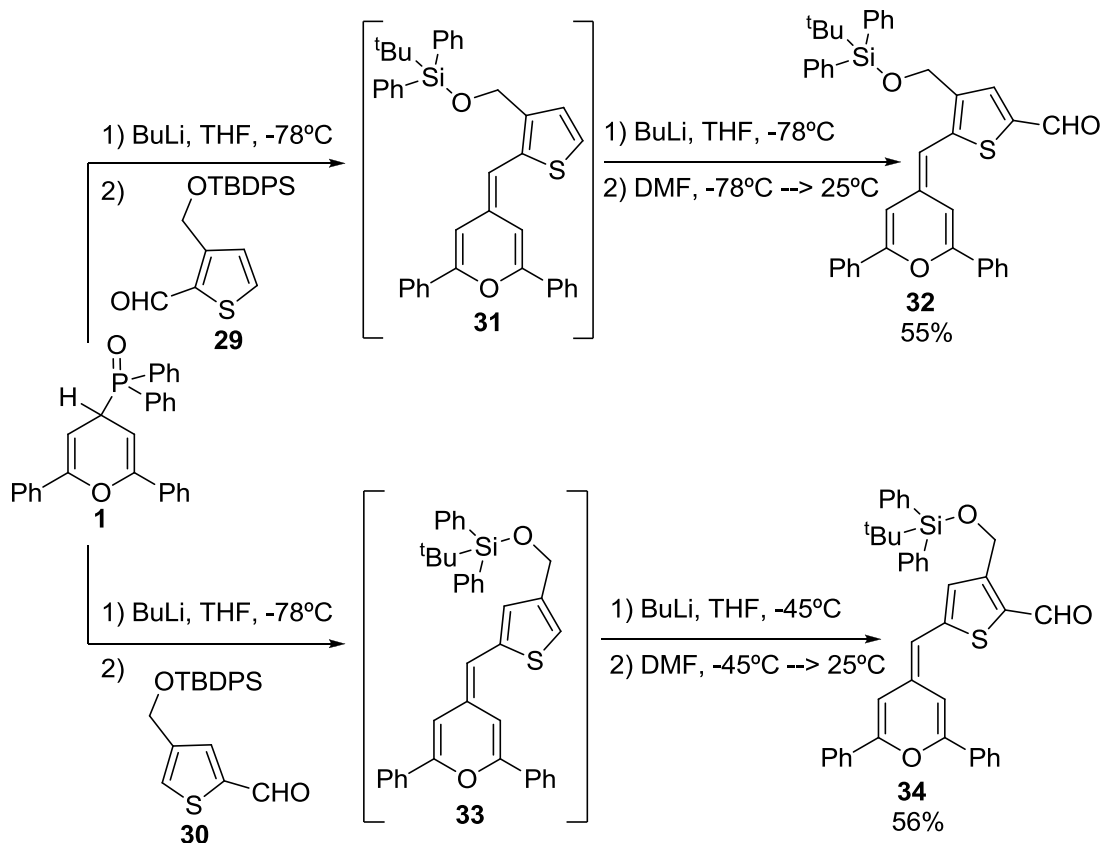


Figura 3.58 Síntesis de los aldehídos **30** y **33**.

Por último los compuestos finales **RPT-493** y **RPT-483** se sintetizaron mediante una condensación de Knoevenagel entre los aldehídos correspondientes y ácido cianoacético en presencia de piperidina y empleando cloroformo como disolvente (Figura 3.59). Las moléculas se purificaron mediante cromatografía de fase reversa, precipitando los productos finales tras acidificar el medio con ácido acético diluido.

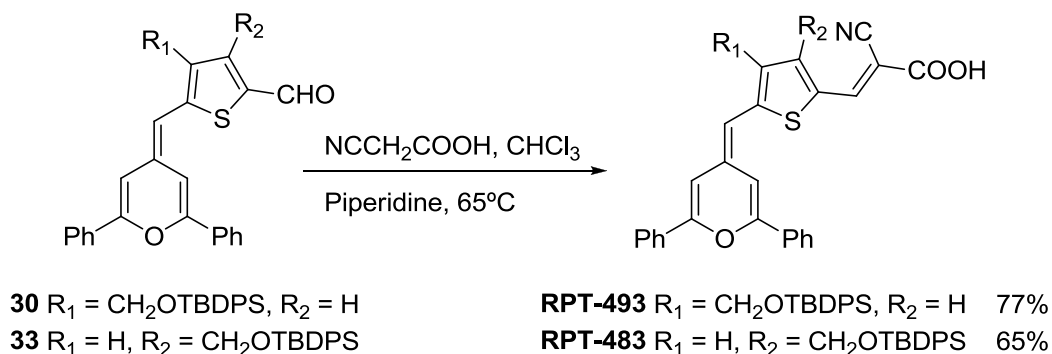


Figura 3.59 Síntesis de los compuestos finales **RPT-493** y **RPT-483**.

Una vez obtenidos los compuestos puros, se caracterizaron mediante las técnicas habituales en química orgánica y se midieron sus propiedades ópticas y electroquímicas.

Tras comprobar que todas las moléculas mostraban bandas de absorción intensas y que eran capaces de permitir la regeneración del colorante por parte del electrolito y la inyección de electrones en el semiconductor, se pasaron a estudiar los compuestos en los dispositivos. Las condiciones de montaje de las celdas fueron las mismas que para los compuestos **NAT-416**, **RPT-418** y **RPT-586**.

Los resultados obtenidos para los compuestos **NAT-416**, **RPT-493** y **RPT-483** se recogen en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Resultados fotovoltaicos de los compuestos **NAT-416**, **RPT-493** y **RPT-483**.

Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
NAT-416	11,74	644	0,74	5,56
RPT-493	11,44	689	0,74	5,86
RPT-483	7,71	624	0,71	3,42

Celdas DSSC preparadas empleando como electrolito LP1.

En primer lugar, al introducir un sustituyente más voluminoso en la estructura de la molécula (**RPT-493**) se consigue una mejora de la eficiencia con respecto al sustituyente más pequeño (**NAT-416**), debido a un aumento del V_{oc} . Este aumento se estudió mediante las técnicas de “*Charge Extraction*” y “*Transient Photovoltage*”, confirmando una disminución de los procesos de recombinación para el compuesto **RPT-493**.

En segundo lugar, se observa una gran diferencia de comportamiento en función de la posición del sustituyente, siendo la respuesta mucho más alta para el compuesto **RPT-493**. La mayor diferencia entre ambos compuestos se observa en la J_{sc} , lo que nos hace pensar que el compuesto **RPT-483** que presenta el sustituyente más cerca del grupo de anclaje tiene problemas para adsorberse sobre el semiconductor. Para comprobarlo realizamos experimentos de desorción de ambos colorantes en disoluciones 0,1 M NaOH en una mezcla EtOH:H₂O (1:1). Los resultados obtenidos muestran que hay una menor cantidad de compuesto adsorbida en el caso de **RPT-483** que para **RPT-493**, indicando que la posición de funcionalización influye en el proceso de adsorción.

3.3 Metodología

El trabajo desarrollado en este Capítulo consta de tres bloques con sus correspondientes subapartados:

- 1) **Síntesis** de compuestos D- π -A formados por una unidad proaromática de **4H-piraniideno** como dador, **ácido cianoacético** como aceptor y un derivado de **tiofeno** como espaciador.

Estudio de la idoneidad de los compuestos sintetizados para su aplicación en dispositivos DSSCs líquidos y de la **influencia** de los **sustituyentes** del **dador** (*terc*-butilo o fenilo) y del **espaciador** (grupos hexilo o átomos de hidrógeno) en las propiedades fotovoltaicas:

- **Propiedades ópticas lineales:** evaluadas mediante experimentos de UV-vis.
- **Propiedades electroquímicas:** evaluadas mediante experimentos de voltametría de pulso diferencial.
- **Estimación del estado fundamental y excitado:** obtenidos experimentalmente a partir de los datos de voltametría de pulso diferencial, de los experimentos de UV-vis y de fluorescencia. También se determinaron de forma teórica a partir de cálculos mecano-cuánticos basados en métodos computacionales.
- **Propiedades fotovoltaicas:** evaluadas a partir de los datos de las curvas densidad de corriente frente a voltaje (J vs. V) e IPCE.

- 2) **Síntesis** de cinco parejas de compuestos D- π -A. Las estructuras están formadas por una unidad proaromática de **4H-piraniideno** como dador, ácido cianoacético como aceptor y un **heterociclo** de cinco miembros como espaciador.

Estudio de la idoneidad de los compuestos sintetizados para su aplicación en dispositivos DSSCs líquidos y de la **influencia** de la naturaleza del **heterociclo** en las propiedades fotovoltaicas:

- **Propiedades ópticas lineales:** evaluadas mediante experimentos de UV-vis.

- **Propiedades electroquímicas:** evaluadas mediante experimentos de voltametría de pulso diferencial.
 - **Estimación del estado fundamental y excitado:** obtenidos experimentalmente a partir de los datos de voltametría de pulso diferencial, de los experimentos de UV-vis y de fluorescencia. También se determinaron de forma teórica a partir de cálculos mecano-cuánticos basados en métodos computacionales.
 - **Propiedades fotovoltaicas:** evaluadas a partir de los datos de las curvas densidad de corriente frente a voltaje (J vs. V) e IPCE. Los procesos de recombinación fueron estudiados mediante las técnicas de “*Charge Extraction*” y “*Transient Photovoltage*”.
- 3) **Síntesis** de cinco nuevos compuestos D- π -A. Estos colorantes incorporan en el **espaciador** conjugado un grupo **trialquilsililéter**, como aceptor ácido cianoacético y como dador tres unidades diferentes: TPA, 4*H*-piranilideno y 1,3-ditioil-2-ilideno.

Estudio de la idoneidad de los compuestos sintetizados para su aplicación en dispositivos DSSCs líquidos, de la **influencia** de la naturaleza del **dador**, del **tamaño** del grupo **trialquilsililéter** y de la **posición** del sustituyente en el espaciador:

- **Propiedades ópticas lineales:** evaluadas mediante experimentos de UV-vis.
- **Propiedades electroquímicas:** evaluadas mediante experimentos de voltametría de pulso diferencial.
- **Estimación del estado fundamental y excitado:** obtenidos experimentalmente a partir de los datos de voltametría de pulso diferencial, de los experimentos de UV-vis y de fluorescencia. También se determinaron de forma teórica a partir de cálculos mecano-cuánticos basados en métodos computacionales.
- **Propiedades fotovoltaicas:** evaluadas a partir de los datos de las curvas densidad de corriente frente a voltaje (J vs. V) e IPCE. Los procesos de recombinación fueron estudiados mediante las técnicas de “*Charge Extraction*” y “*Transient Photovoltage*”.

3.4 Artículos Publicados

- Santiago Franco, Javier Garín, Natalia Martínez de Baroja, Raquel Pérez-Tejada, Jesús Orduna, Youhai Yu, and Mónica Lira-Cantú. “New D- π -A Conjugated Organic Sensitizers Based on 4*H*-Pyran-4-ylidene Donors for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”. *Organic Letters* **2012**, *14*, 752–755.

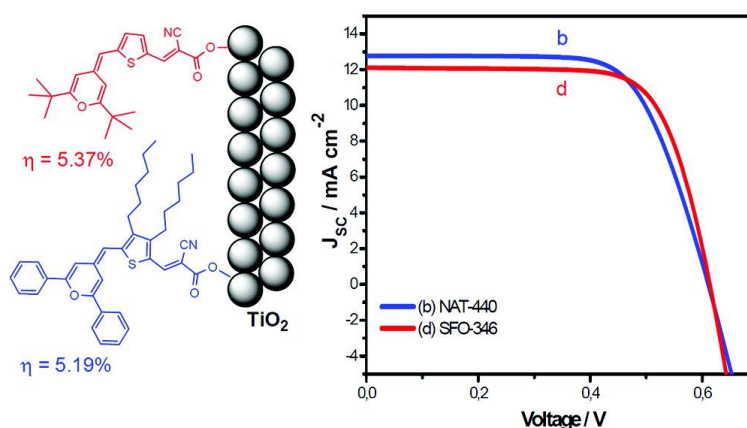


Figura 3.59 Graphical Abstract del trabajo.

- Raquel Pérez-Tejada, Laia Pellejà, Emilio Palomares, Santiago Franco, Jesús Orduna, Javier Garín, Raquel Andreu. “Novel 4*H*-pyranylidene organic dyes for dye-sensitized solar cells: Effect of different heteroaromatic rings on the photovoltaic properties”. *Organic Electronics* **2014**, *15*, 3237–3250.

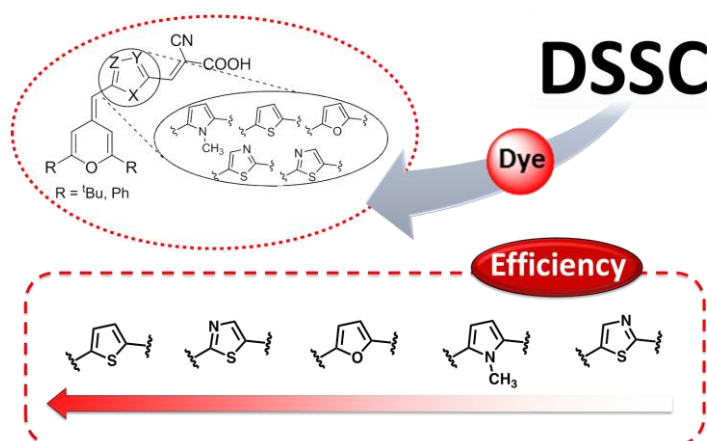


Figura 3.60 Graphical Abstract del trabajo.

- Raquel Pérez-Tejada, Natalia Martínez de Baroja, Santiago Franco, Laia Pellejà, Jesús Orduna, Raquel Andreu, Javier Garín. “Organic sensitizers bearing a trialkylsilyl ether group for liquid dye sensitized solar cells”. *Dyes and Pigments* **2015**, *123*, 293–303.

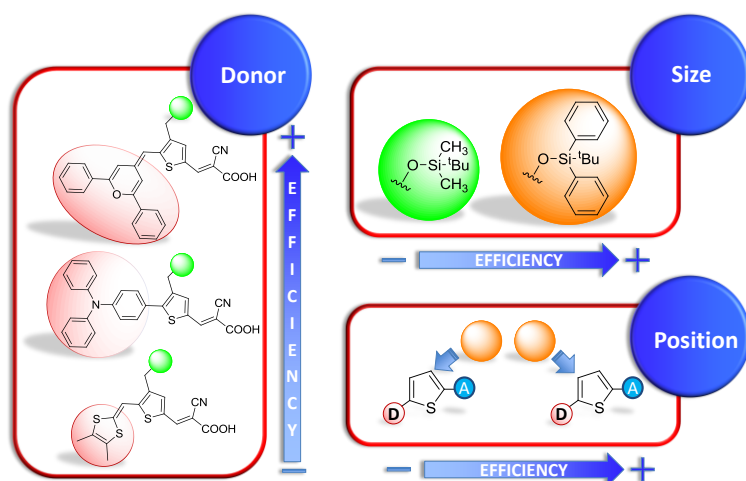


Figura 3.61 *Graphical Abstract* del trabajo.

New D– π –A-Conjugated Organic Sensitizers Based on 4*H*-Pyran-4-ylidene Donors for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells

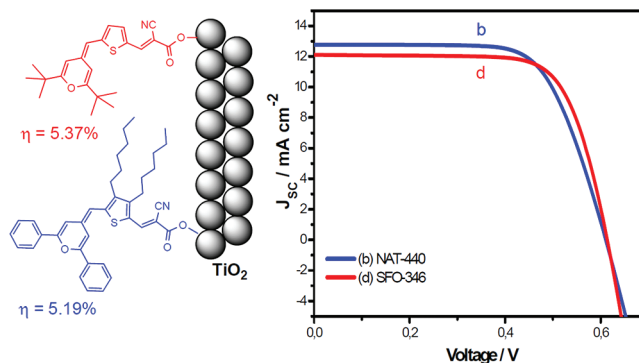
Santiago Franco,^{*,†} Javier Garín,[†] Natalia Martínez de Baroja,[†] Raquel Pérez-Tejada,[†] Jesús Orduna,[†] Youhai Yu,[‡] and Mónica Lira-Cantú^{*,‡}

Departamento de Química Orgánica, ICMA, Universidad de Zaragoza-CSIC, E50009 Zaragoza, Spain, Centre d'Investigació en Nanociència i Nanotecnologia (CIN2, CSIC), Laboratory of Nanostructured Materials for Photovoltaic Energy, Campus UAB E08193 Bellaterra, Barcelona, Spain

sfranco@unizar.es; monica.lira@cin2.es

Received December 9, 2011

ABSTRACT



We have synthesized a series of four new promising D– π –A conjugated organic sensitizers with a proaromatic 4*H*-pyran-4-ylidene as a donor, a thiophene ring in the bridge, and 2-cyanoacrylic acid as acceptor. Comparison between different donor substituents and the modification of the thiophene ring resulted in molar extinction coefficients as high as 36399 M⁻¹ cm⁻¹ at 551 nm. The photovoltaic properties of the DSSCs demonstrate power conversion efficiencies as high as 5.4%.

The conversion of solar energy to electricity appears as one of the renewable energy sources that can replace fossil fuels and directly concerns global warming. Recent progress on nanocrystalline TiO₂-based dye-sensitized solar cells (DSSCs) presents an important alternative to current

solar technology because of their low-cost, lightweight, semitransparent characteristics, and potential applications.¹ In these cells, the sensitizer is one of the key elements for high power conversion efficiency. These devices employ mostly ruthenium complexes as charge-transfer sensitizers. Until now, only three prototype Ru complexes **N3**, **N719** and the **black dye** have achieved power conversion efficiencies over 10%. Although the ruthenium dyes exhibited high efficiency and long-term stability, they contain a limited precious metal and they are hard to purify. In this context, organic dyes are considered to be alternative photosensitizers in DSSCs owing to their ease in manufacturing and structural flexibility toward modification.

Organic dyes normally exhibit molar extinction coefficients surpassing those of ruthenium dyes and are expected

[†] Universidad de Zaragoza-CSIC.

[‡] Centre d'Investigació en Nanociència i Nanotecnologia.

(1) (a) O'Regan, B.; Graetzel, M. *Nature (London)* **1991**, *353*, 737. (b) Goetzberger, A.; Hebling, C.; Schock, H.-W. *Mater. Sci. Eng.* **2003**, *R40*, 1. (c) Robertson, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2338. (d) Imahori, H.; Umeyama, T.; Ito, S. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1809. (e) Yanagida, S.; Yu, Y. H.; Manseki, K. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1827. (f) Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819. (g) O'Regan, B. C.; Durrant, J. R. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1799. (h) Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bauerle, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474. (i) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L. C.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.

to achieve maximum power conversion efficiencies of 20.25% with absorption onset at 940 nm.² The latter make these dyes ideal molecular systems for small-molecule organic photovoltaics (OPVs).³ Organic dyes with high extinction coefficients are also of high interest in solid-state dye-sensitized solar cells (ss-DSSCs) due to the requirement for thin TiO₂ electrodes, viscous electrolytes, or solid hole conductors.

An important factor that causes low conversion efficiency of many organic dyes in the DSSCs is the formation of aggregates on the TiO₂ surface. This aggregation needs to be avoided, for instance, by adding deoxycholic acid (DCA) as a coadsorbate⁴ or by appropriate structural modifications, usually the incorporation of long alkyl chains in the spacer. It has been described that the number and position of alkyl chains linked to the thiophene improved the open circuit photovoltage (V_{oc}) due to an effective reduction of charge recombination processes.⁵ Recently, Tian and co-workers have reported that the aggregation between molecules can also be suppressed incorporating non planar (starburst) triaryl amines in the donor unit.⁶

Based on these ideas, in this communication we have designed and synthesized four new promising D- π -A conjugated organic sensitizers (**RPT-9**, **NAT-440**, **NAT-622**, and **SFO-346**) with a 4*H*-pyran-4-ylidene as a donor, a thiophene ring in the bridge and 2-cyanoacrylic acid as acceptor. The choice of this donor moiety relies on its proaromatic character,⁷ that is expected to improve the charge transfer process through the gain in aromaticity experienced by the donor fragment. The deliberate use of proaromatic donors for DSSCs has not yet been explored, although the photovoltaic properties of some benzothiazolylidene merocyanines⁸ and other pyran derivatives⁹ have been recently reported.

The aim of this work is the study of the effect of the side-chain modification of these dyes on the photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells. Thus, we have modified the donor and the thiophene groups in these dyes. The donor group has been exchanged between a phenyl and a *tert*-butyl group, anchored to the positions 2 and 6 of the

4*H*-pyran-4-ylidene-unit, **RPT-9** and **SFO-346** dyes, respectively. The thiophene groups have been modified by the addition of two bulky hexyl groups, the **NAT-440** and **NAT-622** dyes, respectively (Figure 1). The dyes can be easily synthesized in moderate yields by well-known organic reactions including Wittig–Horner, Knoevenagel, and formylation reactions. The synthetic protocols and characterization of the dyes are provided in the Supporting Information.

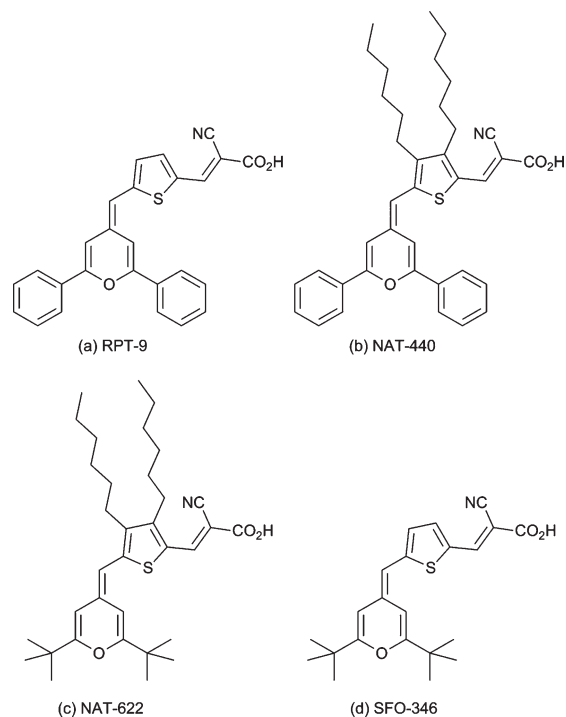


Figure 1. Molecular structures of the 4*H*-pyran-4-ylidene-based dyes: (a) **RPT-9**, (b) **NAT-440**, (c) **NAT-622**, and (d) **SFO-346**.

Table 1 shows the absorption and electrochemical properties of the synthesized dyes. The UV–vis spectra of the dyes in CH₂Cl₂ (Figure 2) show an intense absorption band which can be attributed to the intramolecular charge transfer from the proaromatic donor to cyanoacrylic acid. The high molar extinction coefficient absorption bands are in favor of light-harvesting and hence photocurrent generation in DSSCs.

The redox potentials of the sensitizers were measured by differential pulse voltammetry in CH₂Cl₂. As shown in Table 1, the excited-state reduction potential (calculated from $E_{ox} - E_{0-0}$) of the four dyes is more negative than the conduction band edge (−0.5 V vs NHE) and the ground-state oxidation potential is in all cases higher than the redox potential of the iodide/triiodide couple (+0.4 V vs NHE). These values are adequate for an effective electron injection into the semiconductor and ensure the regeneration of the oxidized form of the dyes in a DSSC.

The molecular geometries of these new organic dyes in CH₂Cl₂ have been optimized using the B3LYP hybrid

(2) Ito, S.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Liska, P.; Charvet, R.; Comte, P.; Nazeeruddin, M. K.; Pechy, P.; Takata, M.; Miura, H.; Uchida, S.; Gratzel, M. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1202.

(3) Buerckstuehmer, H.; Tulyakova, E. V.; Deppisch, M.; Lenze, M. R.; Kronenberg, N. M.; Gsaenger, M.; Stolte, M.; Meerholz, K.; Wuerthner, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11628.

(4) Hara, K.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Langmuir* **2004**, *20*, 4205.

(5) (a) Wang, Z. S.; Koumura, N.; Cui, Y.; Takahashi, M.; Sekiguchi, H.; Mori, A.; Kubo, T.; Furube, A.; Hara, K. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3993. (b) Choi, H.; Baik, C.; Kang, S. O.; Ko, J.; Kang, M. S.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 327.

(6) (a) Ning, Z. J.; Zhang, Q.; Wu, W. J.; Pei, H. C.; Liu, B.; Tian, H. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3791. (b) Ning, Z. J.; Tian, H. *Chem. Commun.* **2009**, 5483.

(7) Andreu, R.; Carrasquer, L.; Franco, S.; Garin, J.; Orduna, J.; Martinez, de B. N.; Alicante, R.; Villacampa, B.; Allain, M. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6647.

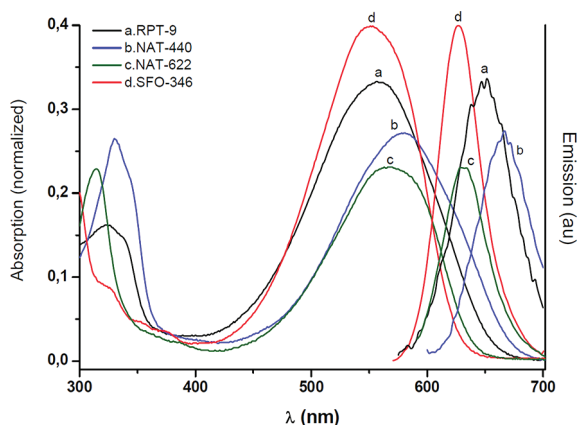
(8) Sayama, K.; Tsukagoshi, S.; Hara, K.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Abe, Y.; Suga, S.; Arakawa, H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1363.

(9) (a) Awuah, S. G.; Polreis, J.; Prakash, J.; Qiao, Q.; You, Y. *J. Photochem. Photobiol., A* **2011**, *224*, 116. (b) Bolag, A.; Nishida, J.; Hara, K.; Yamashita, Y. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 510.

Table 1. Absorption, Fluorescence, and Electrochemical Properties of the Dyes

dye	λ_{abs}^a (nm)	λ_{em}^a (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	E_{ox}^b (V) (vs NHE)	E_{0-0}^c (eV)	E_{red}^d (V) (vs NHE)
a RPT-9	556	652	33899	+0.81	2.00	-1.19
b NAT-440	580	667	28840	+0.83	1.94	-1.11
c NAT-622	584	629	23700	+0.85	2.03	-1.18
d SFO-346	551	627	36399	+0.86	2.05	-1.19

^a Absorption and emission spectra were measured in CH_2Cl_2 solutions (10^{-5} M) at room temperature. ^b The oxidation potentials, measured in CH_2Cl_2 with 0.1 M TBAPF₆ as electrolyte and Ag/AgCl as reference electrode, were converted to normal electrode (NHE) by addition of 0.199 V. ^c E_{0-0} was estimated from the intersection between the absorption and emission spectra. ^d The estimated reduction potential of the dye was calculated from $E_{\text{ox}} - E_{0-0}$.

**Figure 2.** Absorption and emission spectra measured in CH_2Cl_2 solutions (10^{-5} M) at room temperature for (a) **RPT-9**, (b) **NAT-440**, (c) **NAT-622**, and (d) **SFO-346**.

functional¹⁰ and the SMD solvation model.¹¹ These calculations result in a planar conjugated π -system in every case. We have also calculated the lowest energy transitions using a TD-DFT approach (Table 2). Calculations predict an increase in both HOMO and LUMO energies when adding hexyl substituents or changing a phenyl by a *tert*-butyl group. Comparing to reference dye **RPT-9**, hexyl substituents on the thiophene ring (**NAT-440**) cause a bathochromic shift, while *tert*-butyl groups on the donor moiety (**SFO-346**) give rise to an hypsochromic shift, in agreement with the experimental results (see Table 1). It is also noteworthy that hexyl groups attached to the thiophene ring cause a decreased oscillator strength that correlates well with the decreased extinction coefficients of **NAT-440** and **NAT-622** as compared to **RPT-9** and **SFO-346**, respectively. The calculated molecular geometries, energies, and the molecular orbital contour plots are included in the Supporting Information.

Another important issue for a sensitizer is the photochemical and thermal stability. The thermal stabilities of the dyes were studied by thermogravimetric analysis

Table 2. SMD TD-B3LYP/6-31G** Calculation Results in CH_2Cl_2

dye	λ_{max} (nm)	f	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO–LUMO gap (eV)
a RPT-9	561	1.23	-4.95	-2.56	2.39
b NAT-440	571	1.11	-4.85	-2.51	2.34
c NAT-622	534	1.02	-4.81	-2.36	2.45
d SFO-346	523	1.04	-4.92	-2.43	2.49

(TGA) under nitrogen, with a heating rate of 10 °C/min. The decomposition temperatures (T_d) were estimated as the temperature that is the intercept of the leading edge of the weight loss by the baseline of the TGA scans. The results show that all the dyes described in this communication are thermally stable with decomposition temperatures higher than 135 °C (T_d (°C): **RPT-9**, 205; **NAT-440**, 189; **NAT-622**, 135; **SFO-346**, 185), in principle adequate for a photovoltaic device.

The photovoltaic performance of the sensitizers, i.e., the incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) and the photocurrent–voltage ($J-V$) curve, was carried out in test devices using standard mesoporous 4 μm thick TiO_2 films with the iodolyte AN-50 (Solarionix) as the electrolyte. The dye adsorption on TiO_2 was carried out in dichloromethane. The IPCE graphs in Figure 3 show a IPCE peak at 440 nm for the **RPT-9** and **SFO-346** with values of 53% and 62%, respectively. In the case of the sensitizers **NAT-622** and **NAT-440** the maximum IPCE peak is found at 540 nm with values very similar around 53%. In all cases, the IPCE graphs are in accordance with the shape and magnitude of the respective extinction coefficients and absorption spectra shown in Figure 2 and Table 1. The $J-V$ curves of devices under simulated full sunlight (AM 1.5G, 100 mW/cm^2) are shown in Figure 3, and the corresponding photovoltaic parameters, i.e., the conversion efficiency (η), short-circuit photocurrent density (J_{sc}), open-circuit photovoltage (V_{oc}), and the fill factor (ff), are given in Table 3 (average of four samples).

Taking the **RPT-9** sensitizer as the basic molecular formula for this series of compounds (Figure 1), the modification of the thiophene group of the **RPT-9** dye

(10) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

(11) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378.

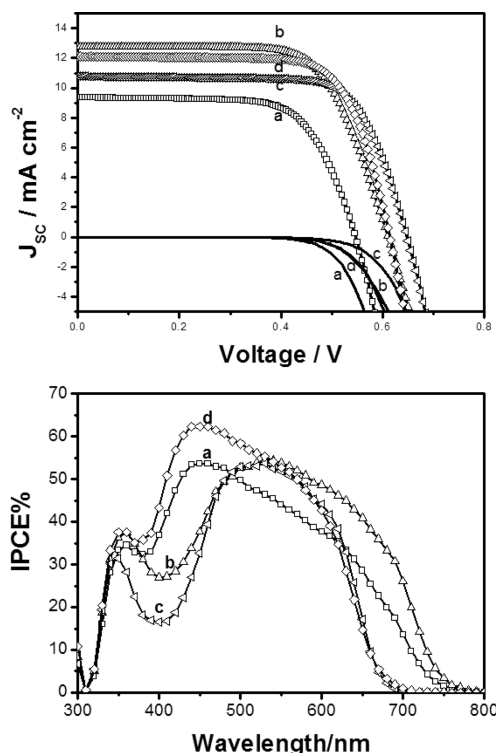


Figure 3. Photocurrent–voltage (above) and IPCE (below) curves of test devices with 4 μm thick TiO_2 films, sensitized with (a) **RPT-9**, (b) **NAT-440**, (c) **NAT-622**, and (d) **SFO-346** under full 100 mW cm^{-2} simulated AM 1.5G sunlight.

with two bulky hexyl groups results in the **NAT-440** dye. Comparison of the absorption spectra of both sensitizers proves a red shift of the maximum from 556 nm of the **RPT-9** dye, to 580 nm for the **NAT-440**. The latter is in good agreement with the IPCE max peak shift observed from 460 to 540 nm for the same dyes, respectively. This substitution on the thiophene group allowed an impressive increase in power conversion efficiency from 3.49% to 5.19%. The replacement of the phenyl group by *tert*-butyl side group resulted in the **SFO-346** dye. In this case, an increase on the power conversion efficiency up to 5.37% obtaining a maximum in the IPCE spectra of 62% at 460 nm was observed. Nevertheless, the dual modification of the **RPT-9** dye with both, the *tert*-butyl donor group in the 4*H*-pyran-4-ylidene unit and the bulky hexyl acceptor group in the thiophene group, dye **NAT-622**, did not result in the enhancement of the power conversion efficiency. The latter is probably due to a steric effect that these modifications infuse to the final molecule.

In summary, we have successfully synthesized a series of new promising D– π –A conjugated organic sensitizers (**RPT-9**, **NAT-440**, **NAT-622**, and **SFO-346**) with

Table 3. Photovoltaic Parameters of Devices with a 4 μm Thick TiO_2 Film under Simulated AM 1.5G Illumination (100 mW/cm^2)^a

dye	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA)	ff	η (%)
a RPT-9	0.545 ± 0.005	9.35 ± 0.53	68.5 ± 0.6	3.49 ± 0.19
b NAT-440	0.595 ± 0.007	12.32 ± 0.10	70.8 ± 1.1	5.19 ± 0.02
c NAT-622	0.645 ± 0.011	10.78 ± 0.22	71.5 ± 1.4	4.97 ± 0.13
d SFO-346	0.610 ± 0.011	12.10 ± 0.29	72.8 ± 1.1	5.37 ± 0.11
N719	0.712 ± 0.012	14.13 ± 0.1	68.1 ± 1.8	6.90 ± 0.30

^aFor comparison purposes the photovoltaic values of a DSSC applying the commercial **N719** dye. Average of four samples.

a 4*H*-pyran-4-ylidene as a donor, a thiophene ring in the bridge and 2-cyanoacrylic acid as acceptor. We have demonstrated photovoltaic response on these sensitizers, obtaining between ~ 3.5 – 5.4% conversion efficiency. We have observed that the highest photovoltaic performance is obtained when the dye shows a 2-cyanoacrylic acid substituent as the acceptor and a 4*H*-pyran-4-ylidene with two *tert*-butyl groups as the donor unit linked to the thiophene ring. The highest V_{oc} of the devices were observed for the **NAT-622** and the **SFO-346** dyes with values around 0.6 V, substantially higher than the 0.5 V observed for the basic dye molecule, **RPT-9**. The latter has been attributed to the presence of the phenyl group. Voltage values below the standard 0.75 V usually obtained for a good DSSC are an indication of charge recombination losses. The latter indicates that the application of a phenyl-based donor group results in higher recombination losses than the *tert*-butyl group.

Acknowledgment. We thank the Spanish Ministry of Science and Innovation, MICINN-FEDER (projects CTQ2008-02942, CTQ2011-22727 and ENE2008-04373), the Gobierno de Aragón-Fondo Social Europeo (E39), the Consolider NANOSELECT project CSD2007-00041, the Xarxa de Referència en Materials Avançats per a l'Energia, XaRMAE of the Catalonia Government for financial support. N.M.de B. thanks the Departamento Educación, Gobierno de Navarra, for a predoctoral grant. Y.Y. thanks the Spanish National Research Council (CSIC) for a JAE postdoctoral contract. R.P.T. thanks the Spanish National Research Council (CSIC) for a JAE predoctoral grant.

Supporting Information Available. General experimental methods, synthesis, characterization, devices, measurements, calculated molecular geometries, energies, and molecular orbital contour plots. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>

The authors declare no competing financial interest.

SUPPORTING INFORMATION FOR

New D- π -A conjugated organic sensitizers based on the 4*H*-pyran-4-ylidene donors for highly efficient dye-sensitized solar cells

Santiago Franco^{†*}, *Javier Garín*[†], *Natalia Martínez de Baroja*[†], *Raquel Pérez-Tejada*[†], *Jesús Orduna*[†], *Youhai Yu*[§] and *Mónica Lira-Cantú*^{§*}

[†]*Departamento de Química Orgánica, ICMA.Universidad de Zaragoza-CSIC, E50009 Zaragoza, Spain.* [§]*Centre d'Investigació en Nanociència i Nanotecnologia (CIN2, CSIC). Laboratory of Nanostructured Materials for Photovoltaic Energy. Campus UAB E08193 Bellaterra (Barcelona), Spain*

sfranco@unizar.es; monica.lira@cin2.es

TABLE OF CONTENTS

General Experimental Methods, fabrication of DSSCs and Quantum-Chemical calculations	page S2
Synthesis	page S4
General Procedures and Analytical data for compounds 3, 4, 5, 6, 7, 8, RPT-9, NAT-440, SFO-346 and NAT-622	page S5
NMR spectra for compounds 3, 4, 5, 6, 7, 8, RPT-9, NAT-440, SFO-346 and NAT-622	(Ver CD)
Thermal gravimetric analysis of compounds RPT-9, NAT-440, SFO-346 and NAT-622	(Ver CD)
Calculated Molecular Geometries and Energies	(Ver CD)
Molecular Orbital Contour Plots	(Ver CD)

General Experimental Methods:

Infrared measurements were carried out in nujol or KBr mulls using a Perkin-Elmer FTIR 1600 spectrometer. Melting points were obtained on a Gallenkamp apparatus and are uncorrected. ^1H - and ^{13}C -NMR spectra were recorded on a Bruker ARX300 or a Bruker AV400 spectrometers operating at 300 or 400 MHz and 75 or 100 MHz respectively; Δ values are given in ppm (relative to TMS) and J values in Hz. Electrospray mass spectra were recorded on a Bruker Q-ToF spectrometer; Accurate mass measurements were achieved using sodium formate as external reference. Electronic spectra were recorded with an UV-Vis UNICAM UV4 spectrophotometer. Differential Pulse Voltammetry measurements were performed with a μ -Autolab ECO-Chemie potentiostat using a glassy carbon working electrode, Pt counter electrode, and Ag/AgCl reference electrode. The experiments were carried out under argon, in CH_2Cl_2 , with Bu_4NPF_6 as supporting electrolyte (0.1 ml L^{-1}). Step potential was 0.01 V and the interval time 0.5 s. Thermogravimetry analysis (TGA) were carried out at $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ in nitrogen atmosphere from $40 \text{ }^\circ\text{C}$ to $600 \text{ }^\circ\text{C}$; From $600 \text{ }^\circ\text{C}$ to $750 \text{ }^\circ\text{C}$ heating was continued in synthetic air atmosphere.

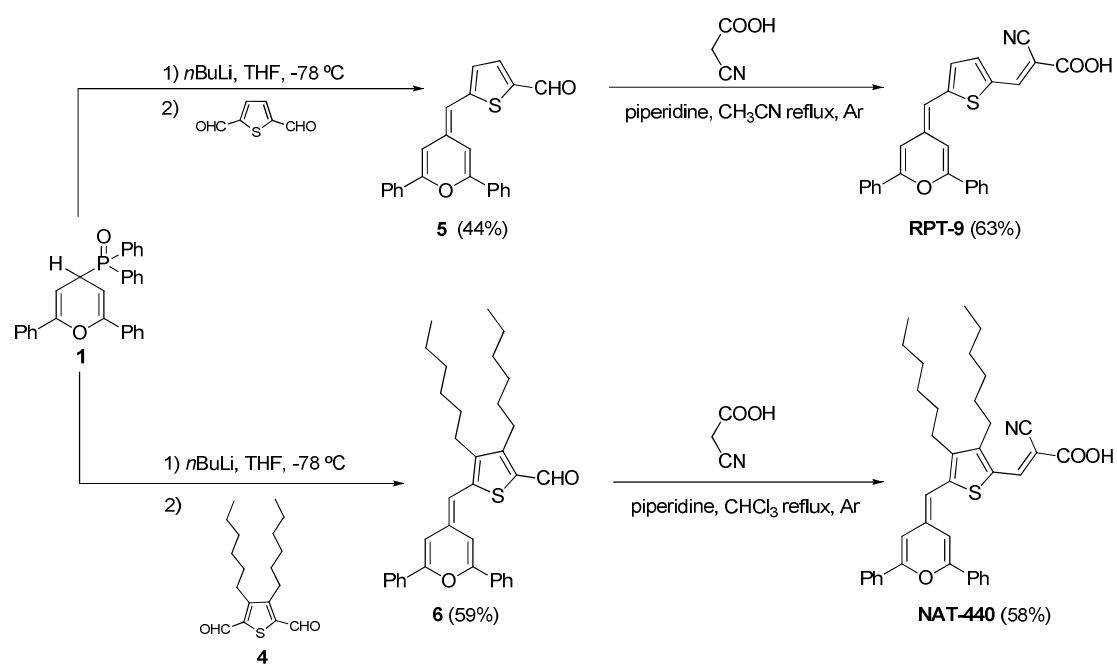
Fabrication of DSSCs. The FTO glass (Nippon Sheet Glass, $\text{SnO}_2\text{:F}$, 10 ohm/sq) was first cleaned in a detergent solution using an ultrasonic bath for 20 min, and then rinsed with water and ethanol. After cleaned the substrates were treated in a UV- O_3 system (PSD-UV, Novascan, IA, USA) for 20 min. A TiO_2 blocking layer was prepared from TiCl_4 on the FTO substrate by spin-coating and annealed at $450 \text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min in air. After cooling down, a film of nanoporous TiO_2 nanoparticles ($4 \text{ }\mu\text{m}$) were prepared on the FTO from the colloidal Nanoxide-T paste (Solaronix) by doctor-blade technique. The films were annealed at $450 \text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min in air. The resulting TiO_2 films were cut into pieces. The electrodes were immersed into a 0.1 mM dye in

acetonitrile/*tert*-Butanol(1:1) or 0.1mM dye in dichloromethane and kept at room temperature for 24 h to assure complete sensitizer uptake. The dye-sensitized TiO₂ films were rinsed with acetone and dried under nitrogen before being used. The electrolyte employed was the AN-50 from Solaronix. A Pt back electrode (made by e-beam deposition) was attached by the Surlyn hot-press film. The final active area was 0.2 cm². All photovoltaic values were tested with mask. IV-curves were measured using a Keithley 2601 multimeter connected to a computer and controlled with the SolarCELL_v4_SP software developed by Mikkel Jorgensen at RISO-DTU. The solar simulation was carried out with a Steuernagel Solarkonstant KHS1200 equipped with an AM1.5 filter for all characterisation (1000 W/m², AM1.5G). Light intensity was 1000 W/m² calibrated with a Zipp & Konen CM-4 pyranometer which is used constantly during measurements to set light intensity together with a calibrated Si solar cell from NREL. IPCE analyses were carried out with a QE/IPCE measurement System from Oriel at 10 nm intervals between 300 and 700 nm. The results were not corrected for intensity losses due to light absorption and reflection by the glass support.

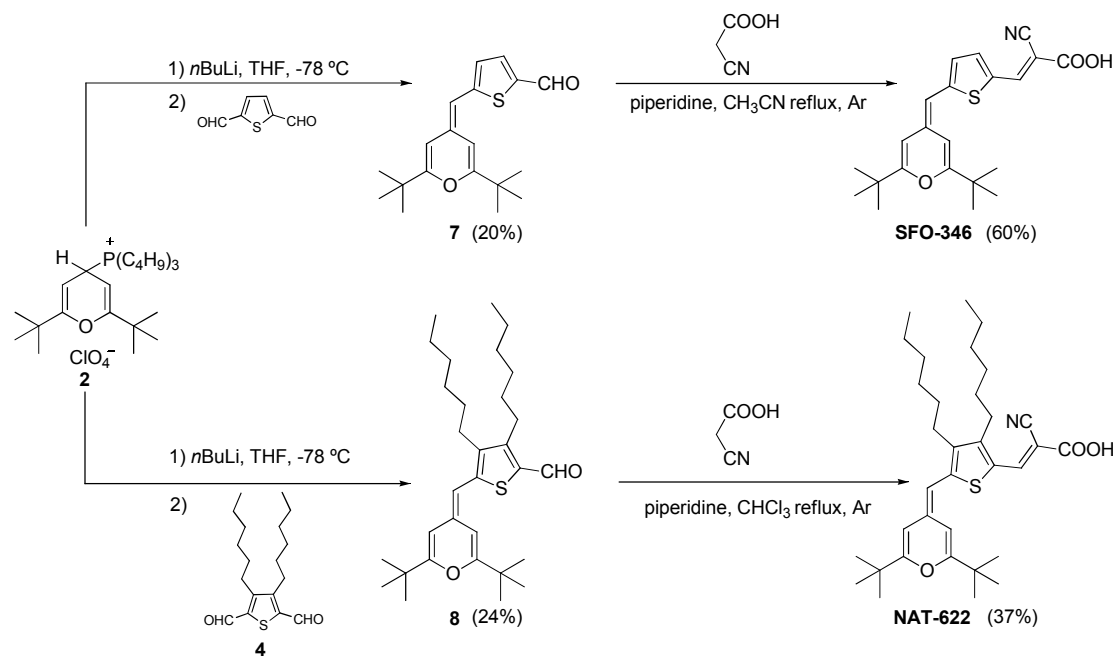
Quantum-chemical calculations. Theoretical calculations were performed using Gaussian 09 and the default parameters provided by this software package.¹

(1) Gaussian 09, Revision A.2, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

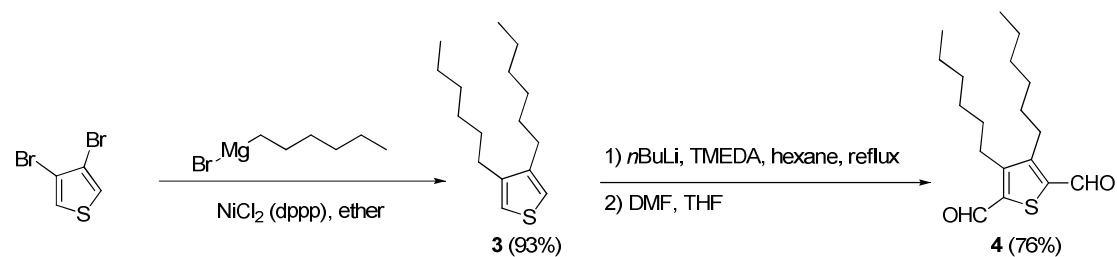
Synthesis



Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3

General procedures and analytical data

Starting materials: 2,5-thiophenedicarbaldehyde and 3,4-dibromothiophene were purchased from Aldrich and used without further purification. Compounds **1**² and **2**³ were prepared as previously reported.

3,4-dihexylthiophene, 3^{4,5}. Hexyl magnesium bromide (10 mL; 20 mmol) was added dropwise to a stirred solution of 3,4-dibromothiophene (0.9 mL; 8.06 mmol) and NiCl₂(dppp) catalyst (5%) (224 mg; 0.41 mmol) in 3 mL of diethyl ether, under argon atmosphere at 0 °C. After complete addition the mixture was refluxed for 20 hours (TLC monitoring using 10 % ethyl acetate in hexanes). Then, it was cooled down to 0 °C and subsequently quenched with HCl (1N). The organic layer was extracted with dichloromethane and dried over anhydrous MgSO₄. After removal of the solvent, the pure compound **3** was obtained by silica gel column chromatography in hexanes. Yield: colourless oil (1.84 g; 7.29 mmol; 93%).

IR (neat): cm^{-1} 3097 (=CH thiophene), 1465 (=CH thiophene). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 6.89 (s, 2H), 2.50 (t, $J=7.7$ Hz, 4H), 1.66-1.57 (m, 4H), 1.42-1.28 (m, 12H), 0.94-0.85 (m, 6H). ¹³C NMR (APT) (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 142.0, 119.8, 31.8, 29.7, 29.3, 28.8, 22.7, 14.1. HRMS (ESI⁺): m/z Calcd for [C₁₆H₂₉S]⁺: 253.1984, found: 253.1973.

3,4-dihexyl-2,5-thiophenedicarbaldehyde, 4⁶. *N*-BuLi (6 mL; 9.75 mmol) was added dropwise to a solution of **3** (1.01 g; 4.00 mmol) and TMEDA (1.5 mL; 9.75 mmol) in 5 mL of anhydrous hexane, under argon atmosphere at room temperature. The resulting mixture was refluxed for 30 min, then THF (15 mL) was added, and the mixture was cooled to -40 °C and treated with an excess of anhydrous DMF (0.9 mL; 11.6 mmol). The reaction mixture was allowed to warm to room temperature (TLC monitoring using 60 % dichloromethane in hexanes) and then poured into 70 mL of HCl solution (1N). Saturated NaHCO₃ solution was added until neutrality of the aqueous layer. The organic phase was separated and the aqueous layer extracted with CH₂Cl₂. The combined organic layers were dried over MgSO₄ and evaporated under reduced pressure to obtain a yellow-orange oil. Pure compound **4** was obtained by silica gel column chromatography (60% dichloromethane to 70% dichloromethane in hexanes). Yield: yellow oil (933 mg; 3.02 mmol; 76%).

IR (neat): cm^{-1} 1664 (C=O). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 10.11 (s, 2H), 2.90 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 1.64-1.58 (m, 4H), 1.45-1.27 (m, 12H), 0.93-0.86 (m, 6H). ¹³C NMR (APT) (CDCl₃, 75 MHz): δ (ppm) 183.3, 151.7, 143.2, 32.2, 31.5, 29.3, 26.6, 22.5, 14.0. HRMS (ESI⁺): m/z Calcd for [C₁₈H₂₉O₂S]⁺: 309.1883, found: 309.1874.

(2) Abaev, V. T.; Karsanov, I. V.; Urtaeva, Z. K.; Blinokhvatov, A. F.; Bumber, A. A.; Okhlobystin, O. *Y. Zh. Obshch. Khim.* **1990**, *60*, 1012.

(3) Reynolds, G. A.; Chen, C. H. *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 1235.

(4) Vidal, P.-L.; Divisia-Blohorn, B.; Bidan, G.; Hazemann, J.-L.; Kern, J.-M.; Sauvage, J.-P. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1663

(5) Sivula, K.; Luscombe, C. K.; Thompson, B. C.; Frechet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13988

(6) Elandaloussi, E. H.; Frere, P.; Richomme, P.; Orduna, J.; Garin, J.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10774.

5-((2,6-Diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiophene-2-carbaldehyde, 5.

A solution of 2,6-diphenyl(4H-pyran-4-ylidene)diphenylphosphine oxide **1** (1.20 g; 2.76 mmol) in anhydrous THF (35 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78°C. To the solution was added dropwise *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (1.7 mL; 2.72 mmol) and the resulting mixture was stirred for 15 minutes. Then, 2,5-thiophenedicarbaldehyde (0.39 g; 2.76 mmol) was added dropwise and the mixture was stirred for additional 20 minutes. Saturated NH₄Cl solution was added to quench the reaction and the mixture was then warmed to room temperature. After the solvent was evaporated, the organic layer was extracted with ethyl acetate. The combined organic layers were washed with water and dried over anhydrous MgSO₄. After removal of the solvent, the aldehyde **5** was purified by silica gel column chromatography (10% ethyl acetate in hexanes). Yield: red solid (429 mg; 0.83 mmol; 44%).

Mp 142-146 °C. IR (Nujol, cm⁻¹) 1645 (C=O), 1578 (C=C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 9.80 (s, 1H), 7.86-7.71 (m, 4H), 6.46 (d, *J*=1.9 Hz, 1H), 7.61 (d, *J*=4.1 Hz, 1H), 6.93 (d, *J*=4.1 Hz, 1H), 7.52-7.39 (m, 6H), 7.19 (d, *J*=1.9 Hz, 1H), 6.11 (s, 1H). ¹³C NMR (APT) (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 182.0, 102.7, 155.0, 152.5, 152.4, 139.0, 132.7, 132.5, 132.4, 130.1, 129.6, 128.8, 128.7, 126.2, 125.3, 124.7, 108.6, 107.0. HRMS (ESI⁺): *m/z* Calcd for [C₂₃H₁₇O₂S]⁺: 357.0944, found: 357.0946. Calcd [C₂₃H₁₆NaO₂S]⁺: 379.0763, found: 379.0758.

5-((2,6-diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)-3,4-dihexylthiophene-2-carbaldehyde, 6.

A solution of 6-diphenyl-(4H-pyran-4-ylidene)diphenylphosphine oxide **1** (228 mg; 0.53 mmol) in anhydrous THF (7 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78°C. To the solution *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (0.36 mL; 0.58 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 15 minutes. Then 3,4-dihexyl-2,5-thiophenedicarbaldehyde **4** (162 mg; 0.53 mmol) in anhydrous THF (3 mL) was added dropwise and the mixture was stirred for one hour. Saturated NH₄Cl solution was added to quench the reaction and then the mixture was warmed to room temperature. After the solvent was evaporated the aqueous layer was extracted with ethyl acetate. The combined organic layers were washed with a saturated NaCl solution and dried over MgSO₄. After removal of the solvent, the aldehyde **6** was purified by silica gel column chromatography (dichloromethane to 5% ethyl acetate in dichloromethane). Yield: red solid (163 mg; 0.31 mmol; 59%).

Mp 103-107 °C. IR (KBr): cm⁻¹ 1623 (C=O). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 9.98 (s, 1H), 7.92-7.75 (m, 4H), 7.55-7.40 (m, 6H), 7.36 (d, *J*=1.8 Hz, 1H), 6.55 (d, *J*=1.8 Hz, 1H), 6.08 (s, 1H), 2.86 (t, *J*=8.0 Hz, 2H), 2.60 (t, *J*=8.0 Hz, 2H), 1.65-1.52 (m, 4H), 1.47-1.28 (m, 12H), 0.98-0.83 (m, 6H). ¹³C NMR (APT) (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 181.2, 154.8, 152.4, 152.2, 146.4, 140.1, 132.9, 132.7, 132.7, 132.1, 130.0, 129.5, 128.8, 128.7, 125.3, 124.7, 109.3, 105.7, 103.1, 32.3, 31.6, 30.7, 29.7, 29.6, 29.4, 27.2, 26.7, 22.6, 22.6, 14.1, 14.1. HRMS (ESI⁺): *m/z* Calcd for [C₃₅H₄₁O₂S]⁺: 525.2822, found: 525.2807.

5-((2,6-di-tert-butyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiophene-2-carbaldehyde, 7.

A solution of (2,6-di-*tert*-butyl-4H-pyran-4-yl)tributylphosphonium perchlorate **2** (600 mg; 1.52 mmol) in anhydrous THF (20 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78°C. To the solution, *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (1.20 mL; 1.92

mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 15 minutes. Then 2,5-thiophenedicarbaldehyde (213 mg; 1.52 mmol) in anhydrous THF (10 mL) was added dropwise and the mixture was progressively heated to reach room temperature after 15 hours (TLC monitoring using 30% ethyl acetate in hexanes). Amberlyst® 15 ionic exchange resin was then added to quench the reaction and the mixture was stirred for 30 minutes at room temperature. The resin was filtered off and washed with dichloromethane. The organic layer was dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure. Pure compound **7** was obtained by silica gel column chromatography (20% ethyl acetate in hexanes). Yield: brown oil (98 mg; 31 mmol; 20%).

IR (neat): cm^{-1} 1650 (C=O), 1563 (C=C). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 9.74 (s, 1H), 7.60 (d, $J=4.1$ Hz, 1H), 6.88 (d, $J=4.1$ Hz, 1H), 6.49 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 5.91 (s, 1H), 5.80 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 1.28 (s, 9H), 1.22 (s, 9H). ¹³C NMR (APT) (75 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 182.1, 167.7, 164.9, 153.7, 138.8, 137.9, 134.9, 125.5, 105.6, 104.4, 100.1, 36.5, 36.0, 28.2, 28.1. HRMS (ESI⁺): m/z Calcd for [C₁₉H₂₅O₂S]⁺: 317.1570, found: 317.1579. Calcd for [C₁₉H₂₄O₂Sn]⁺: 339.1389, found: 339.1385.

5-((2,6-di-*tert*-butyl-4*H*-pyran-4-ylidene)methyl)-3,4-dihexylthiophene-2-carbaldehyde, **8.**

A solution of (2,6-di-*tert*-butyl-4*H*-pyran-4-yl)tributylphosphonium perchlorate **2** (321 mg; 0.65 mmol) in anhydrous THF (10 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78°C. To the solution, *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (0.5 mL; 0.84 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 15 minutes. This mixture was added dropwise to a solution of 3,4-dihexyl-2,5-thiophenedicarbaldehyde **4** (203 mg; 0.65 mmol) in anhydrous THF (2 mL) and it was progressively heated to reach room temperature after 15 hours (TLC monitoring using 30 % ethyl acetate in hexanes). Saturated NH₄Cl solution was added to quench the reaction and then the mixture was stirred for 15 minutes. After removal of the solvent the organic layer was extracted with dichloromethane. The combined organic layers were washed with a saturated NaCl solution and dried over MgSO₄. After removal of the solvent, the aldehyde **7** was purified by alumina gel column chromatography (2% ethyl acetate in hexanes). Yield: □range oil (77 mg; 0.16 mmol; 24%).

IR (KBr): cm^{-1} 1661 (C=O), 1463 (C=C). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 9.91 (s, 1H), 6.61 (d, $J=1.9$ Hz, 1H), 5.80 (s, 1H), 5.77 (d, $J=1.9$ Hz, 1H), 2.87-2.78 (m, 2H), 2.56-2.48 (m, 2H), 1.45-1.38 (m, 4H), 1.36-1.29 (m, 12H), 1.26 (s, 9H), 1.22 (s, 9H), 0.95-0.87 (m, 6H). ¹³C NMR (APT) (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 181.0, 166.6, 163.6, 152.3, 147.4, 138.8, 133.6, 131.9, 110.0, 105.7, 102.8, 99.9, 35.9, 35.4, 32.3, 31.6, 31.6, 30.5, 29.5, 29.4, 27.9, 27.8, 27.2, 26.5, 22.6, 14.1, 14.1. HRMS (ESI⁺): m/z Calcd for [C₃₁H₄₉O₂S]⁺: 485.3431, found: 485.3448.

3-(5-((2,6-diphenyl-4*H*-pyran-4-ylidene)methyl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylic acid, RPT-9.

To a solution of 5-((2,6-diphenyl-4*H*-pyran-4-ylidene)methyl)thiophene-2-carbaldehyde **5** (176 mg; 0.49 mmol) and 2-cyanoacetic acid (55 mg; 0.64 mmol) in anhydrous acetonitrile (15 mL) was added piperidine (10 μ L; 0.10 mmol). The mixture was refluxed for 24 hours under argon atmosphere and then cooled down to room temperature. The resulting solid was filtered off, washed with a cold mixture of 33% dichloromethane in hexanes (30 mL) and dried. Yield: dark violet solid (131 mg; 0.31 mmol; 63%).

Mp 199-201 °C. T_d 205 °C. IR (KBr): cm^{-1} 2207 (C≡N), 1685 (C=O), 1534 (C=C). ¹H NMR (400 MHz, dms_o-d⁶): δ (ppm) 8.37 (s, 1H), 7.93-7.89 (m, 5H), 7.56-7.49 (m, 6H), 7.31 (s_{br}, 1H), 7.26 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 7.05 (s_{br}, 1H), 6.38 (s, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, dms_o-d⁶): δ (ppm) 164.3, 154.6, 151.9, 151.6, 145.1, 140.2, 132.4, 132.0, 131.7, 130.6, 129.9, 129.1, 129.0, 126.7, 124.9, 124.6, 117.9, 108.8, 107.4, 102.4, 95.8. HRMS (ESI⁺): m/z Calcd for [C₂₆H₁₈NO₃S]⁺: 424.1002, found: 446.0825. Calcd for [C₂₆H₁₇NO₃Sn]⁺: 446.0821, found: 446.0825.

3-(5-((2,6-diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)-3,4-dihexylthiophen-2-yl)-2-cyanoacrylic acid, NAT-440.

To a solution of 5-((2,6-diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)-3,4-dihexylthiophene-2-carbaldehyde **6** (136 mg; 0.26 mmol) and 2-cyanoacetic acid (35 mg; 0.41 mmol) in chloroform (5 mL) was added piperidine (170 μ L; 1.70 mmol). The mixture was refluxed for 24 hours under argon atmosphere (TLC monitoring using 50% ethyl acetate in hexanes) and then cooled down to room temperature. The solution was acidified with 20% aqueous HCl and the mixture was stirred vigorously for 30 min. The organic layer was separated, washed with water and dried over MgSO₄. After removal of the solvent the resulting solid was washed with hexane and then with a mixture of 10% dichloromethane in hexanes. Yield: violet solid (90 mg; 0.15 mmol; 58%).

Mp 187-191 °C. T_d 189 °C. IR (KBr): cm^{-1} 2206 (C≡N), 1650 (C=O), 1562 (C=C). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) ¹H NMR (400 MHz, dms_o-d⁶): δ (ppm) 8.21 (s, 1H), 7.87-7.97 (m, 4H), 7.47-7.57 (m, 6H), 7.42 (d, $J=1.3$ Hz, 1H), 7.13 (d, $J=1.3$ Hz, 1H), 6.36 (s_{br}, 1H), 5.74 (s, 1H), 2.56-2.72 (m, 4H), 1.34-1.49 (m, 4H), 1.20-1.33 (m, 12H), 0.81-0.90 (m, 6H). ¹³C NMR (APT) (100 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 165.6, 153.6, 150.8, 141.9, 141.5, 138.9, 131.7, 131.7, 130.2, 130.1, 129.5, 128.9, 128.8, 126.5, 124.5, 124.2, 119.6, 109.2, 106.0, 102.3, 31.1, 30.8, 30.7, 30.2, 28.7, 28.5, 26.4, 26.2, 21.9, 21.8, 13.7, 13.7. HRMS (ESI⁺): m/z Calcd for [C₃₈H₄₁NO₃S]⁺: 592.2880, found: 592.2880.

3-(5-((2,6-di-*tert*-butyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylic acid, SFO-346.

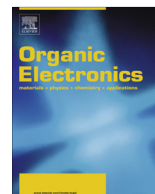
To a solution of 5-((2,6-di-*tert*-butyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiophene-2-carbaldehyde **7** (90 mg; 0.28 mmol) and 2-cyanoacetic acid (31 mg; 0.37 mmol) in anhydrous acetonitrile (13 mL) was added piperidine (10 μ L; 0.10 mmol). The mixture was refluxed for 16 hours under argon atmosphere and then, cooled down to room temperature. Pure compound was obtained by reverse C18 column chromatography (20% AcNH₄, 20 mM in acetonitrile). Yield: dark violet solid (65 mg; 0.17 mmol; 60%).

Mp 196-197 °C. T_d 197 °C. IR (KBr): cm^{-1} 2210 (C≡N), 1664 (C=O), 1543 (C=C). ¹H-NMR (400 MHz, dms_o-d⁶): δ (ppm) 9.32 (s, 1H), 7.82 (d, $J=4.2$ Hz, 1H), 7.03 (d, $J=4.2$ Hz, 1H), 6.54 (d, $J=1.8$ Hz, 1H), 6.15 (s, 1H), 6.04 (d, $J=1.8$ Hz, 1H), 1.24 (s, 9H), 1.20 (s, 9H). ¹³C-NMR (APT) (75 MHz, dms_o-d⁶): δ (ppm) 167.1, 164.4, 164.1, 153.0, 145.5, 140.8, 134.0, 130.9, 125.7, 117.5, 113.2, 105.3, 104.7, 99.4, 35.6, 35.2, 27.4, 27.3. HRMS (ESI⁺): m/z Calcd for [C₂₂H₂₆NO₃S]⁺: 384.1628, found: 384.1608. Calcd for [C₂₂H₂₅NO₃Sn]⁺: 406.1447, found: 406.1424.

3-(5-((2,6-di-*tert*-butyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)-3,4-dihexylthiophen-2-yl)-2-cyanoacrylic acid, NAT-622.

To a solution of 5-((2,6-di-*tert*-butyl-4*H*-pyran-4-ylidene)methyl)-3,4-dihexylthiophene-2-carbaldehyde **8** (51 mg; 0.11 mmol) and 2-cyanoacetic acid (24 mg; 0.26 mmol) in chloroform (12 mL) was added piperidine (90 μ L; 0.86 mmol). The mixture was refluxed for 6 days under argon atmosphere (TLC monitoring using 30% ethyl acetate in hexanes) and then cooled down to room temperature. Pure compound was obtained by reverse C18 phase column chromatography (50% AcNH₄, 20 mM in acetonitrile to 30% AcNH₄, 20 mM in acetonitrile). Yield: violet solid (22 mg; 0.04 mmol; 37%).

Mp 135-136 °C. T_d 135 °C. IR (KBr): cm^{-1} 2204 (C \equiv N), 1656 (C=O), 1531 (C=C). ¹H NMR (400 MHz, acetone-d₆): δ (ppm) 8.36 (s, 1H), 6.84 (d, *J*=2.0 Hz, 1H), 6.17 (s, 1H), 6.11 (d, *J*=2.0 Hz, 1H), 2.86-2.77 (m, 2H), 2.71-2.62 (m, 2H), 1.37-1.32 (m, 4H), 1.31 (s_{br}, 12H), 1.25 (s, 9H), 0.94-0.85 (m, 6H). ¹³C NMR (APT) (100 MHz, acetone-d₆): δ (ppm) 169.5, 166.4, 166.2, 155.6, 150.0, 144.6, 140.3, 136.6, 127.5, 119.3, 108.1, 105.3, 102.1, 93.3, 37.7, 37.2, 33.7, 33.4, 33.2, 32.3, 29.1, 29.0, 29.0, 28.4, 24.3, 24.2, 15.4, 15.3. HRMS (ESI⁺): *m/z* Calcd for [C₃₃H₅₀NOS]⁺: 508.3605, found: 508.3582. Calcd for [C₃₄H₅₀NO₃S]⁺: 552.3506, found: 552.3480. Calcd for [C₃₄H₄₉O₃Sna]⁺: 574.3325, found: 574.3286.



Novel 4*H*-pyranylidene organic dyes for dye-sensitized solar cells: Effect of different heteroaromatic rings on the photovoltaic properties



Raquel Pérez Tejada^a, Laia Pellejà^b, Emilio Palomares^{b,c,*}, Santiago Franco^{a,*}, Jesús Orduna^a, Javier Garín^a, Raquel Andreu^a

^aDepartamento de Química Orgánica-Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza-CSIC, E-50009 Zaragoza, Spain

^bInstitute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), Avda. Països Catalans, 16, Tarragona E-43007, Spain

^cICREA, Passeig Lluís Companys, 23, Barcelona E-08010, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 July 2014

Received in revised form 1 September 2014

Accepted 5 September 2014

Available online 18 September 2014

Keywords:

DSSC
4*H*-pyranylidene
Thiazole
Furan
Pyrrol
Metal-free sensitizer

ABSTRACT

Eight novel Ruthenium-free dyes consisting of a 4*H*-pyranylidene donor, a 2-cyanoacrylic acid acceptor and several heterocyclic rings with different electronic properties are designed and synthesized. The photovoltaic performances of the related dye-sensitized solar cells are discussed and compared, obtaining the best results with the thiophene followed by the mismatched-oriented thiazole. Dyes containing a pyrrol or a matched-oriented thiazole lead to the lower efficiencies of all the series. Charge extraction (CE) and transient photovoltage (TPV) measurements were conducted in order to investigate the recombination resistance and the difference in voltage for the devices. In order to get further insight in the electronic and optical properties of the studied compounds, theoretical calculations using TD-DFT and the CPCM have been carried out.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) are among the most efficient molecular devices in converting sun light into electrical current [1]. In fact, under low light conditions (so called indoor conditions) this type of solar cells is capable to surpass the efficiency of most common solar cells based on polycrystalline silicon. Efficiencies as high as 13% under standard measurement conditions (100 mW/cm² sun simulated 1.5 AM G spectrum) have been recently reported [2]. Such high efficiencies have been possible with the use of the so called Ruthenium-free DSSCs, which are organic sensitizers with unique physical and chemical

properties. Indeed, one of the key components for such efficient DSSC is the photosensitizer, which is not only the responsible to harvest the light and inject electrons into the conduction band of the TiO₂ semiconductor, but also to act as a first barrier to prevent back electron transfer from the photo-injected electrons at the TiO₂ and the oxidized electrolyte due to excellent molecular packing at the TiO₂ surface [3].

Based on the pioneering work of Feldt et al. [4] and Wang et al. [5] most of the organic sensitizers have a typical electron Donor- π -Acceptor structure (D- π -A) [6], that leads to an intramolecular charge transfer (ICT) absorption band with high molecular extinction coefficient in the visible region of the sun light. Recently, several groups have proposed different configurations as D-A- π -A [7], D- π - π -A [8], D-D- π -A [9] or 2D- π -A [10] with good results. Triarylamine moieties are commonly used as electron donating groups because of its excellent

* Corresponding authors.

E-mail addresses: epalomares@iciq.es (E. Palomares), sfranco@unizar.es (S. Franco).

electron-donating capability and good stability [11]. While the 4*H*-pyranylidene ring has proved to be a very good donor system in NLO applications [12], it has scarcely explored in DSSCs [13]. The main feature relies on its pro-aromatic character that improves the charge transfer process through the gain in aromaticity. Moreover, the donor character can be modulated by incorporating substituents with different electronic properties. We think that this system can be an interesting alternative to other common donor unities, like triarylamines.

Most of the studies carried out in DSSCs using these type of sensitizers have been focused on the molecular π -bridge as it plays an important role in tuning the main photochemical properties of the sensitizer [14]. The use of electron-excessive heteroaromatic systems like thiophene, furan [15] or pyrrole [16] is a common strategy to expand the solar cell absorption spectrum to the red region of the sun light, by acting as efficient donor auxiliary systems and affording a greater photo- and chemical stability. Moreover, other important roles on the π -bridge such as the polarizability (the formation of molecular dipoles at the surface of the semiconductor metal oxide), the presence of moieties that may enhance or retard the recombination reaction mentioned above, among others, must be also taking into account to design efficient dyes.

Although the thiophene moiety is among the most used conjugated linkers in organic sensitizers for DSSCs, the number of comparative studies involving in the same series, heterocyclic rings with different electronic properties (donor and electron-accepting characteristics) is truly scarce [17].

In this work, we aim to evaluate the potential of 8 novel Ruthenium-free dyes consisting of a 4*H*-pyranylidene donor, a 2-cyanoacrylic acid acceptor and different heteroaromatic rings acting as the π -bridge, i.e., *N*-methylpyrrole, furan (electron-excessive) and thiazole (electron-deficient). In fact, to our best knowledge, there are not many examples of DSSCs based on this latter heterocyclic system [17b,18], for which, due to its unsymmetrical nature, two regioisomers should be considered (matched and mismatched) [19].

The photovoltaic performances of the related DSSCs are discussed and compared with other previously thiophene reported systems [13] allowing a complete understanding of the dyes molecular structure device efficiency relationship for this new approach towards Ruthenium-free DSSCs.

2. Experimental section

2.1. General information

Infrared measurements were carried out in KBr using a Perkin–Elmer Fourier Transform Infrared 1600 spectrometer. Melting points were obtained on a Gallenkamp apparatus in open capillaries and are uncorrected. ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker ARX300 or a Bruker AV400 at 300 or 400 MHz and 75 or 100 MHz respectively; δ values are given in ppm (relative to TMS) and *J* values in Hz. The apparent resonance multiplicity is described as s (singlet), br s (broad singlet), d (doublet), t

(triplet), q (quartet) and m (multiplet). ^1H – ^1H COSY and ^1H – ^{13}C -HSQC experiments were recorded on a Bruker ARX300 or a Bruker AV400 at 300 or 400 MHz in order to establish peaks assignment and spatial relationships. Electrospray mass spectra were recorded on a Bruker Micro-ToF-Q spectrometer; accurate mass measurements were achieved using sodium formate as external reference. UV–Visible spectra were recorded with an UV–Vis UNICAM UV4 spectrophotometer. Pulse differential voltammetry measurements were performed with a μ -Autolab type III potentiostat using a glassy carbon working electrode, Pt counter electrode, and Ag/AgCl reference electrode. The experiments were carried out under argon in CH_2Cl_2 , with Bu_4NPF_6 as supporting electrolyte (0.1 mol L^{-1}). Scan rate was 0.01 V s^{-1} , modulation amplitude 0.025 V and modulation time 0.05 s^{-1} .

2.2. Synthesis

2.2.1. 5-((2,6-Di-*tert*-butyl-4*H*-pyran-4-ylidene)methyl)thiazole (5b)

A solution of (2,6-di-*tert*-butyl-4*H*-pyran-4yl)tributylphosphonium perchlorate **1b** (607 mg, 1.23 mmol) in anhydrous THF (10 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78°C . To this solution, *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (0.77 mL, 1.59 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 15 min. Then thiazole-5-carbaldehyde **4** (86 mg, 0.94 mmol) in anhydrous THF (7 mL) was added dropwise and the mixture was progressively heated to reach 0°C during 4 h. Saturated NH_4Cl solution was added to quench the reaction and the solvent was evaporated under reduce pressure. The organic layer was extracted with dichloromethane, washed with water and dried over anhydrous MgSO_4 . After removal of the solvent, the product was purified by alumina column chromatography (30% ethyl acetate in hexanes). Yield: orange solid (219 mg, 0.75 mmol; 88%).

Mp 60 – 61°C . IR (KBr): cm^{-1} 1577 (C=C). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 8.52 (s, 1H), 7.63 (s, 1H), 6.23 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 5.81 (s, 1H), 5.69 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 1.24 (s, 9H), 1.20 (s, 9H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 165.7, 163.2, 148.8, 140.2, 137.2, 131.9, 104.6, 99.9, 98.9, 36.2, 35.7, 28.2, 28.1. HRMS (ESI $^+$): *m/z* calcd for $[\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{NOS}]^+$: 290.1573, found: 290.1577.

2.2.2. 2-((2,6-Di-*tert*-butyl-4*H*-pyran-4-ylidene)methyl)thiazole (7b)

A solution of (2,6-di-*tert*-butyl-4*H*-pyran-4yl)tributylphosphonium perchlorate **1b** (607 mg, 1.23 mmol) in anhydrous THF (10 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78°C . To the solution, *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (0.76 mL, 1.23 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 15 min. Then thiazole-2-carbaldehyde (86 mg, 0.94 mmol) in anhydrous THF (7 mL) was added dropwise and the mixture was progressively heated to reach room temperature during 18 h. Saturated NH_4Cl solution was added to quench the reaction and the solvent was evaporated under reduce pressure. The organic layer was extracted with ethyl acetate, washed with water and dried over anhydrous MgSO_4 . After removal of the solvent, the product was purified by

silica gel column chromatography (20% ethyl acetate in hexanes). Yield: dark yellow oil (250 mg, 0.86 mmol, 91%).

IR (KBr): cm^{-1} 1666 (C=C). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 7.66 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 5.84 (s, 1H), 5.76 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 1.27 (s, 9H), 1.22 (s, 9H). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 167.9, 166.9, 164.9, 143.3, 135.4, 115.0, 104.6, 102.5, 100.8, 36.3, 36.0, 28.2, 28.1. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $[\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{NOS}]^+$: 290.1573, found: 290.1589.

2.2.3. 5-((2,6-Diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)-1-methyl-1H-pyrrole-2-carbaldehyde (8a)

A solution of 2,6-diphenyl(4H-pyran-4ylidene)diphenylphosphine oxide **1a** (706 mg, 1.63 mmol) in anhydrous THF (14 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78°C . To the solution, *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (1.1 mL, 1.79 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 20 min. Then 1-methyl-5-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-1H-pyrrole-2-carbaldehyde (363 mg; 1.63 mmol) in anhydrous THF (9 mL) was added dropwise and the mixture was progressively heated to reach room temperature during 24 h (TLC monitoring using 30% ethyl acetate in hexanes). The reaction was quenched with HCl (2.4 N) (10 mL) and the mixture was stirred for 30 min at room temperature. The organic layer was extracted with dichloromethane, washed with water and dried over anhydrous MgSO_4 . After removal of the solvent, the aldehyde was purified by silica gel column chromatography (10% ethyl acetate in hexanes). Yield: red solid (253 mg, 0.71 mmol; 44%).

Mp $174\text{--}175^\circ\text{C}$. IR (KBr): cm^{-1} 1645 (C=O), 1581 (C=C). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 9.43 (s, 1H), 7.82–7.78 (m, 4H), 7.50–7.43 (m, 6H), 7.01 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 6.96 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 6.55 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 6.50 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 5.88 (s, 1H), 3.93 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 178.4, 154.3, 152.2, 142.0, 133.5, 133.3, 133.2, 131.8, 130.2, 130.0, 129.2, 129.2, 125.5, 125.5, 125.1, 109.6, 108.7, 103.0, 100.7, 32.8. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NO}_2]^+$: 354.1489, found: 354.1485; calcd for $[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{Na}]^+$: 376.1308, found: 376.1290.

2.2.4. 5-((2,6-Di-tert-butyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)-1-methyl-1H-pyrrole-2-carbaldehyde (8b)

A solution of (2,6-di-tert-butyl-4H-pyran-4yl)tributylphosphonium perchlorate **1b** (714 mg, 1.44 mmol) in anhydrous THF (12 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78°C . To the solution, *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (1.00 mL, 1.60 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 15 min. Then 1-methyl-5-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-1H-pyrrole-2-carbaldehyde (248 mg, 1.11 mmol) in anhydrous THF (10 mL) was added dropwise and the mixture was progressively heated to reach room temperature during 24 h (TLC monitoring using 30% ethyl acetate in hexanes). The reaction was quenched with HCl (1 N) (75 mL) and the mixture was stirred for 10 min at room temperature. The organic layer was extracted with dichloromethane, washed with water and dried over anhydrous MgSO_4 . After removal of the solvent, the aldehyde was purified by silica gel column chromatography

(30% ethyl acetate in hexanes). Yield: brown oil (276 mg, 0.88 mmol; 79%).

IR (KBr): cm^{-1} 1653 (C=O), 1578 (C=C). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 9.35 (s, 1H), 6.88 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 6.31 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 6.25 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 5.77 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 5.37 (s, 1H), 3.86 (s, 1H), 1.22 (s, 9H), 1.21 (s, 9H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 177.9, 166.0, 163.8, 143.0, 135.0, 131.3, 125.7, 108.9, 105.2, 99.4, 97.2, 36.2, 35.8, 32.7, 28.2, 28.1. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $[\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{NO}_2]^+$: 314.2115, found: 314.2104; calcd for $[\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{Na}]^+$: 336.1934, found: 336.1911.

2.2.5. 5-((2,6-Diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)furan-2-carbaldehyde (9a)

A solution of 2,6-diphenyl(4H-pyran-4ylidene)diphenylphosphine oxide **1a** (1.55 g, 3.57 mmol) in anhydrous THF (30 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78°C . To the solution, *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (2.5 mL, 4.00 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 20 min. Then 5-(1,3-dioxolan-2-yl)furan-2-carbaldehyde (600 mg, 3.57 mmol) in anhydrous THF (20 mL) was added dropwise and the mixture was progressively heated to reach 0°C during 4 h (TLC monitoring using 50% ethyl acetate in hexanes). The reaction was quenched with HCl (2.4 N) (10 mL) and the mixture was stirred for 15 min at room temperature. The organic layer was extracted with dichloromethane, washed with water and dried over anhydrous MgSO_4 . After removal of the solvent, the aldehyde was purified by silica gel column chromatography (20% ethyl acetate in hexanes). Yield: red solid (750 mg, 2.20 mmol; 62%).

Mp $134\text{--}135^\circ\text{C}$. IR (KBr): cm^{-1} 1648 (C=O), 1580 (C=C). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 9.50 (s, 1H), 7.94–7.91 (m, 2H), 7.84–7.80 (m, 2H), 7.33 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.55–7.44 (m, 6H), 7.26 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 6.55 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 6.36 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 5.75 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 175.4, 161.4, 154.5, 153.0, 151.2, 133.8, 133.1, 132.9, 130.2, 130.0, 129.2, 129.1, 125.5, 125.2, 125.0, 110.0, 108.3, 103.8, 100.4. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $[\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_3]^+$: 341.1172, found: 341.1168; calcd for $[\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}]^+$: 363.0992, found: 363.0999.

2.2.6. 5-((2,6-Di-tert-butyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)furan-2-carbaldehyde (9b)

A solution of (2,6-di-tert-butyl-4H-pyran-4yl)tributylphosphonium perchlorate **1b** (589 mg, 1.19 mmol) in anhydrous THF (10 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78°C . To the solution, *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (0.74 mL, 1.19 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 15 min. Then 1-methyl-5-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-1H-pyrrole-2-carbaldehyde (154 mg, 0.91 mmol) in anhydrous THF (7 mL) was added dropwise and the mixture was stirred for additional 30 min (TLC monitoring using 30% ethyl acetate in hexanes). Amberlyst[®] 15 ionic exchange resin was then added to quench the reaction and the mixture was stirred for 30 min at room temperature. The resin was filtered off and washed with dichloromethane. The organic layer was dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated under reduced pressure. Pure compound was obtained by

alumina column chromatography (30% ethyl acetate in hexanes). Yield: brown oil (100 mg, 0.33 mmol; 36%).

IR (KBr): cm^{-1} 1655 (C=O), 1583 (C=C). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 9.40 (s, 1H), 7.20 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 6.91 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 6.20 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 5.78 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 5.46 (s, 1H), 1.28 (s, 9H), 1.22 (s, 9H). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 175.1, 167.1, 165.2, 162.3, 150.9, 136.0, 124.9, 108.5, 105.0, 100.7, 97.4, 36.4, 36.0, 28.2, 28.1. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $[\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_3]^+$: 301.1798, found: 301.1792; calcd for $[\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Na}]^+$: 323.1618, found: 323.1620.

2.2.7. 5-((2,6-Di-*tert*-butyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiazole-2-carbaldehyde (10b)

A solution of 5-((2,6-di-*tert*-butyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiazole **5b** (199 mg, 0.69 mmol) in anhydrous THF (13 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78 °C. To the solution, *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (0.76 mL, 1.22 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 1 h. Then DMF (161 μl ; 2.1 mmol) was added dropwise and the mixture was then warmed to room temperature (TLC monitoring using 30% ethyl acetate in hexanes). Saturated NH_4Cl solution was added to quench the reaction and the solvent was evaporated under reduce pressure. The organic layer was extracted with dichloromethane and dried over anhydrous MgSO_4 . After removal of the solvent, the aldehyde was purified by alumina column chromatography (30% ethyl acetate in hexanes). Yield: deep red solid (150 mg, 0.47 mmol; 69%).

Mp 143–144 °C. IR (KBr): cm^{-1} 1661 (C=O), 1564 (C=C). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 9.84 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 6.38 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 5.91 (s, 1H), 5.87 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 1.29 (s, 9H), 1.23 (s, 9H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 183.7, 165.4, 159.7, 146.4, 143.3, 136.6, 105.8, 100.5, 100.0, 36.5, 36.0, 28.2, 28.1. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $[\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{S}]^+$: 318.1522, found: 318.1518; calcd for $[\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{SNa}]^+$: 340.1342, found: 340.1337.

2.2.8. 2-((2,6-Di-*tert*-butyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiazole-5-carbaldehyde (11b)

A solution of 2-((2,6-di-*tert*-butyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiazole **7b** (247 mg, 0.85 mmol) in anhydrous THF (16 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -45 °C. To this solution, *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (0.90 mL, 1.43 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 1 h. Then DMF (199 μl ; 2.56 mmol) was added dropwise and the mixture was warmed to room temperature overnight (TLC monitoring using 20% ethyl acetate in hexanes). Saturated NH_4Cl solution was added to quench the reaction and the solvent was evaporated under reduce pressure. The organic layer was extracted with ethyl acetate and dried over anhydrous MgSO_4 . After removal of the solvent, the aldehyde was purified by silica gel column chromatography (20% ethyl acetate in hexanes). Yield: deep orange solid (192 mg, 0.60 mmol; 71%).

Mp 166–169 °C. IR (KBr): cm^{-1} 1651 (C=O), 1591 (C=C). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 9.87 (s, 1H), 8.32 (s, 1H), 7.61 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 5.93 (s, 1H), 5.92

(d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 1.30 (s, 9H), 1.25 (s, 9H). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 181.9, 175.4, 169.4, 167.6, 154.2, 141.0, 134.6, 105.6, 102.5, 102.10, 36.7, 36.3, 28.2, 28.1. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $[\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{S}]^+$: 318.1522, found: 318.1505.

2.2.9. 3-(5-((2,6-Diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)-1-methyl-1H-pyrrol-2-yl)-2-cyanoacrylic acid (12a)

To a solution of 5-((2,6-diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)-1-methyl-1H-pyrrole-2-carbaldehyde **8a** (120 mg, 0.33 mmol) and 2-cyanoacetic acid (45 mg, 0.53 mmol) in chloroform (12 mL) was added piperidine (219 μl ; 2.19 mmol). The mixture was refluxed for 5 days under argon atmosphere and then cooled down to room temperature. Pure compound was obtained by reverse C18 column chromatography (70% AcNH_4 , 20 mM in acetonitrile). Yield: deep red solid (88 mg, 0.21 mmol; 63%).

Mp 230–231 °C. IR (KBr): cm^{-1} 2210 (C \equiv N), 1653 (C=O), 1558 (C=C). ^1H NMR (300 MHz, $\text{dms}\text{-}d_6$): δ (ppm) 7.99 (s, 1H), 7.95–7.86 (m, 4H), 7.67 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H), 7.59–7.45 (m, 6H), 7.05 (br s, 1H), 7.01 (bs, 1H), 6.97 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H), 6.04 (s, 1H), 3.67 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{dms}\text{-}d_6$): δ (ppm) 165.3, 153.5, 150.8, 141.0, 137.4, 132.3, 132.0, 131.9, 130.1, 129.6, 128.9, 128.8, 127.0, 125.1, 124.3, 119.5, 118.7, 112.6, 108.8, 102.1, 101.4, 89.1, 30.2. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $[\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3]^+$: 420.1468, found: 420.1460.

2.2.10. 3-(5-((2,6-Di-*tert*-butyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)-1-methyl-1H-pyrrol-2-yl)-2-cyanoacrylic acid (12b)

To a solution of 5-((2,6-di-*tert*-butyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)-1-methyl-1H-pyrrole-2-carbaldehyde (270 mg, 0.86 mmol) and 2-cyanoacetic acid (114 mg, 1.34 mmol) in chloroform (32 mL) was added piperidine (614 μl ; 5.52 mmol). The mixture was refluxed for 5 days under argon atmosphere and then cooled down to room temperature. Pure compound was obtained by reverse C18 column chromatography (70% AcNH_4 , 20 mM in acetonitrile). Yield: red-pink solid (312 mg, 0.82 mmol; 95%).

Mp 168–169 °C. IR (KBr): cm^{-1} 2206 (C \equiv N), 1667 (C=O), 1551 (C=C). ^1H NMR (400 MHz, $\text{acetone-}d_6$): δ (ppm) 8.02 (s, 1H), 7.76 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H), 6.65 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H), 6.36 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 5.98 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 5.69 (s, 1H), 3.69 (s, 3H), 1.25 (s, 9H), 1.23 (s, 9H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3COCD_3 - d_6): δ (ppm) 167.6, 166.8, 165.2, 144.6, 139.4, 136.9, 128.8, 122.0, 120.1, 113.6, 107.0, 101.0, 99.8, 89.6, 37.4, 37.0, 31.6, 29.1, 29.0. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $[\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_3]^+$: 381.2173, found: 381.2155; calcd for $[\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3\text{Na}]^+$: 403.1992, found: 403.1965.

2.2.11. 3-(5-((2,6-Diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)furan-2-yl)-2-cyanoacrylic acid (13a)

To a solution of 5-((2,6-diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)furan-2-carbaldehyde **9a** (167 mg, 0.49 mmol) and 2-cyanoacetic acid (65 mg, 0.76 mmol) in chloroform (12 mL) was added piperidine (324 μl , 3.25 mmol). The mixture was refluxed for 8 h under argon atmosphere and then cooled down to room temperature. Pure compound was obtained by reverse C18 column chromatography

(50% AcNH₄, 20 mM in acetonitrile). Yield: dark violet solid (133 mg, 0.33 mmol; 66%).

Mp 164–165 °C. IR (KBr): cm⁻¹ 2217 (C≡N), 1687 (C=O), 1546 (C=C). ¹H NMR (300 MHz, dms_o-d₆): δ (ppm) 8.09–8.06 (m, 2H), 7.91–7.88 (m, 3H), 7.58–7.49 (m, 8H), 7.05 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 6.79 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 5.94 (s, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, dms_o-d₆): δ (ppm) 164.5, 161.1, 154.8, 152.1, 147.1, 135.9, 133.6, 131.8, 131.6, 130.3, 129.9, 128.9, 128.6, 125.5, 124.5, 122.5, 117.1, 113.1, 108.7, 103.7, 100.6, 92.2. HRMS (ESI⁺): *m/z* Calcd for [C₂₃H₁₈NO₄]⁺: 408.1230, found: 408.1211.

2.2.12. 3-(5-((2,6-Di-*tert*-butyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)furan-2-yl)-2-cyanoacrylic acid (13b)

To a solution of 5-((2,6-di-*tert*-butyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)furan-2-carbaldehyde **9b** (120 mg, 0.40 mmol) and 2-cyanoacetic acid (51 mg, 0.60 mmol) in chloroform (10 mL) was added piperidine (265 μL, 2.65 mmol). The mixture was refluxed for 24 h under argon atmosphere and then cooled down to room temperature. Pure compound was obtained by reverse C18 column chromatography (50% AcNH₄, 20 mM in acetonitrile). Yield: dark violet solid (81 mg, 0.22 mmol; 55%).

Mp 162–163 °C. IR (KBr): cm⁻¹ 2214 (C≡N), 1664 (C=O), 1539 (C=C). ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆): δ (ppm) 7.87 (s, 1H), 7.53 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 6.81 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 6.52 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 6.01 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 5.66 (s, 1H), 1.33 (s, 9H), 1.26 (s, 9H). ¹³C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆): δ (ppm) 169.2, 167.0, 165.9, 164.6, 148.7, 138.4, 138.2, 128.6, 118.4, 113.2, 107.3, 103.1, 99.6, 91.1, 38.0, 37.3, 29.3, 29.2. HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd for [C₂₂H₂₆NO₄]⁺: 368.1856, found: 368.1847; calcd for [C₂₂H₂₅NO₄Na]⁺: 390.1676, found: 390.1655.

2.2.13. 3-(5-((2,6-Diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiazol-2-yl)-2-cyanoacrylic acid (14a)

To a solution of 5-((2,6-diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiazole-2-carbaldehyde **10a** (70 mg, 0.19 mmol) and 2-cyanoacetic acid (26 mg, 0.30 mmol) in chloroform (6 mL) was added piperidine (129 μL, 1.29 mmol). The mixture was refluxed for 3 days under argon atmosphere and then cooled down to room temperature. Pure compound was obtained by reverse C18 column chromatography (70% AcNH₄, 20 mM in acetonitrile). Yield: dark blue solid (60 mg, 0.14 mmol; 47%).

Mp 228–229 °C. IR (KBr): cm⁻¹ 2215 (C≡N), 1650 (C=O), 1578 (C=C). ¹H NMR (300 MHz, dms_o-d₆): δ (ppm) 8.23 (s, 1H), 8.19 (s, 1H), 7.91–7.86 (m, 4H), 7.55–7.48 (m, 6H), 7.08 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.04 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 6.40 (s, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, dms_o-d₆): δ (ppm) 163.2, 154.9, 152.5, 152.1, 144.7, 144.4, 143.6, 133.6, 131.6, 131.5, 130.6, 130.0, 129.0, 128.9, 125.0, 124.6, 116.1, 108.6, 103.8, 102.1, 100.7. HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd for [C₂₅H₁₇N₂O₃S]⁺: 425.0954, found: 425.0949.

2.2.14. 3-(5-((2,6-Di-*tert*-butyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiazol-2-yl)-2-cyanoacrylic acid (14b)

To a solution of 5-((2,6-di-*tert*-butyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiazole-2-carbaldehyde **10b** (124 mg, 0.39 mmol) and 2-cyanoacetic acid (52 mg, 0.61 mmol) in

chloroform (15 mL) was added piperidine (277 μL, 2.58 mmol). The mixture was refluxed for 4 days under argon atmosphere and then cooled down to room temperature. Pure compound was obtained by reverse C18 column chromatography (70% AcNH₄, 20 mM in acetonitrile). Yield: dark violet solid (100 mg, 0.26 mmol; 67%).

Mp 219–220 °C. IR (KBr): cm⁻¹ 2212 (C≡N), 1659 (C=O), 1542 (C=C). ¹H NMR (300 MHz, acetone-*d*₆): δ (ppm) 8.31 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 6.52 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 6.21 (s, 1H), 6.11 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 1.32 (s, 9H), 1.26 (s, 9H). ¹³C NMR (75 MHz, acetone-*d*₆): δ (ppm) 168.1, 165.0, 162.9, 152.4, 146.1, 145.1, 143.5, 136.1, 120.1, 115.9, 105.6, 101.2, 99.7, 87.4, 35.9, 35.4, 27.1, 27.0. HRMS (ESI⁺): *m/z* Calcd for [C₂₁H₂₅N₂O₃S]⁺: 385.1580, found: 385.1578. Calcd for [C₂₁H₂₄N₂O₃SNa]⁺: 407.1400, found: 407.1389.

2.2.15. 3-(2-((2,6-Diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiazol-5-yl)-2-cyanoacrylic acid (15a)

To a solution of 2-((2,6-diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiazole-2-carbaldehyde **11a** (120 mg, 0.33 mmol) and 2-cyanoacetic acid (44.5 mg, 0.52 mmol) in chloroform (10 mL) was added piperidine (222 μL, 2.22 mmol). The mixture was refluxed for 4 days under argon atmosphere and then cooled down to room temperature. Pure compound was obtained by reverse C18 column chromatography (50% AcNH₄, 20 mM in acetonitrile). Yield: dark red solid (75.5 mg, 0.18 mmol; 53%).

Mp 263–265 °C. IR (KBr): cm⁻¹ 2213 (C≡N), 1649 (C=O), 1545 (C=C). ¹H NMR (400 MHz, dms_o-d₆): δ (ppm) 8.57 (s, 1H), 8.49 (s, 1H), 8.45 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 7.95–7.89 (m, 4H), 7.61–7.52 (m, 6H), 7.15 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 6.37 (s, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, dms_o-d₆): δ (ppm) 173.3, 163.4, 156.5, 155.9, 154.4, 144.3, 138.3, 131.6, 131.4, 130.5, 130.2, 129.0, 128.9, 127.0, 125.1, 124.8, 116.4, 108.2, 104.5, 104.1, 97.6. HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd for [C₂₅H₁₇N₂O₃S]⁺: 425.0954, found: 425.0954; calcd for [C₂₅H₁₆N₂O₃SNa]⁺: 447.0774, found: 447.0776.

2.2.16. 3-(2-((2,6-Di-*tert*-butyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiazol-5-yl)-2-cyanoacrylic acid (15b)

To a solution of 2-((2,6-di-*tert*-butyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiazole-2-carbaldehyde **11b** (190 mg, 0.60 mmol) and 2-cyanoacetic acid (80 mg, 0.93 mmol) in chloroform (25 mL) was added piperidine (397 μL, 3.97 mmol). The mixture was refluxed for 4 days and a half under argon atmosphere and then cooled down to room temperature. Pure compound was obtained by reverse C18 column chromatography (70% AcNH₄, 20 mM in acetonitrile). Yield: red-pink solid (181.6 mg, 0.47 mmol; 79%).

Mp 198–202 °C. IR (KBr): cm⁻¹ 2214 (C≡N), 1660 (C=O), 1549 (C=C). ¹H NMR (300 MHz, acetone-*d*₆): δ (ppm) 8.45 (s, 1H), 8.44 (s, 1H), 7.83 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 6.19 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 6.12 (s, 1H), 1.32 (s, 9H), 1.29 (s, 9H). ¹³C NMR (75 MHz, acetone-*d*₆): δ (ppm) 168.8, 167.2, 163.3, 156.7, 144.7, 140.9, 126.8, 116.3, 106.2, 105.4, 102.2, 102.1, 97.2, 35.9, 35.6, 27.2, 27.1. HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd for [C₂₁H₂₅N₂O₃S]⁺: 385.1580, found:

384.1560; calcd for $[C_{21}H_{24}N_2O_3SNa]^+$: 407.1400, found: 407.1380.

2.3. Device preparation and characterization

The working and counter electrodes consisted of TiO_2 and thermalized platinum films, respectively, and were deposited onto F-doped tin oxide (FTO, Pilkington Glass Inc., with $15 \Omega \text{ sq}^{-1}$ sheet resistance) conducting glass substrates. DSC devices were made using $8 \mu\text{m}$ thick films consisting of 20 nm TiO_2 nanoparticles (Dyesol® paste) and a scattering layer of $4 \mu\text{m}$ of 400 nm TiO_2 particles (Dyesol® paste). Prior to the deposition of the TiO_2 paste, the conducting glass substrates were immersed in a solution of $TiCl_4$ (40 mM) at 70°C for 30 min and then dried. The TiO_2 nanoparticle paste was deposited onto a conducting glass substrate using the screen-printing technique. The TiO_2 electrodes were gradually heated under airflow at 325°C for 5 min, 375°C for 5 min, 450°C for 15 min and 500°C for 15 min. The heated TiO_2 electrodes were immersed again in a solution of $TiCl_4$ (40 mM) at 70°C for 30 min and then washed with ethanol. The electrodes were heated again at 500°C for 30 min and cooled before dye adsorption. The active area for devices was 0.16 cm^2 . The counter electrode was made by spreading a 5 mM solution of H_2PtCl_6 in isopropyl alcohol onto a conducting glass substrate containing a small hole to allow the introduction of the liquid electrolyte using vacuum, followed by heating at 390°C for 15 min. Films were sensitized in 0.3 mM dye solutions in dichloromethane containing 0.2 mM for 3 h at room temperature. Finally, the working and counter electrodes were sandwiched together using a thin thermoplastic (Surlyn) frame that melts at 100°C . The electrolyte for all devices measured was the LP1 as described later on this work.

The IV characteristics of cells were measured using a Sun 2000 Solar Simulator (150 W, ABET Technologies). The illumination intensity was measured to be 100 mW/m^2 with a calibrated silicon photodiode. The appropriate filters were utilized to faithfully simulate the AM 1.5G spectrum. The applied potential and cell current were measured with a Keithley 2400 digital source meter. The IPCE (Incident Photon to Current conversion Efficiency) was measured using a homemade set up consisting of a 150 W Oriel Xenon lamp, a motorized monochromator and a Keithley 2400 digital source meter.

Transient photovoltage and charge extraction measurements were carried out on a home-built system. In charge extraction, white light from a series of LEDs was used as the light source. When the LEDs are turned off the cell is immediately short circuited and the charge is extracted allowing electron density in the cells to be calculated. By changing the LEDs intensity the electron density can be estimated as a function of cell voltage. In transient photovoltage measurements, in addition to the white light applied by the LEDs, constant background voltage is applied to the cells and again, a diode pulse (660 nm, 10 mW) is then applied to the sample inducing a change of 2–3 mV within the cell. The resulting photovoltage decay transients are collected and the τ values are determined by fitting the data to the equation $\exp(-t/\tau)$.

2.4. Computational details

Theoretical calculations were performed using Gaussian 09 [20] and the default parameters provided by this software package. Solvent effects were estimated using a Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM) [21]. Equilibrium geometries in solution were obtained using the M06-2x hybrid meta-GGA exchange correlation functional [22] and the medium size 6-31G* basis set [23] both for ground and first excited states. Excitation energies were calculated by time-dependent single point calculations using the M06-2x/6-311+G (2d,p) model chemistry. Absorption spectra were calculated from the vertical excitations at the optimized ground state geometry, emission spectra from the vertical excitations at the optimized excited state geometry and adiabatic excitation energies (E_{0-0}) were calculated subtracting the ground state energy from the excited state energy both calculated at their optimized geometry. Molecular Orbital contour plots were obtained using the Avogadro software [24] at 0.04 isosurface value.

3. Results and discussion

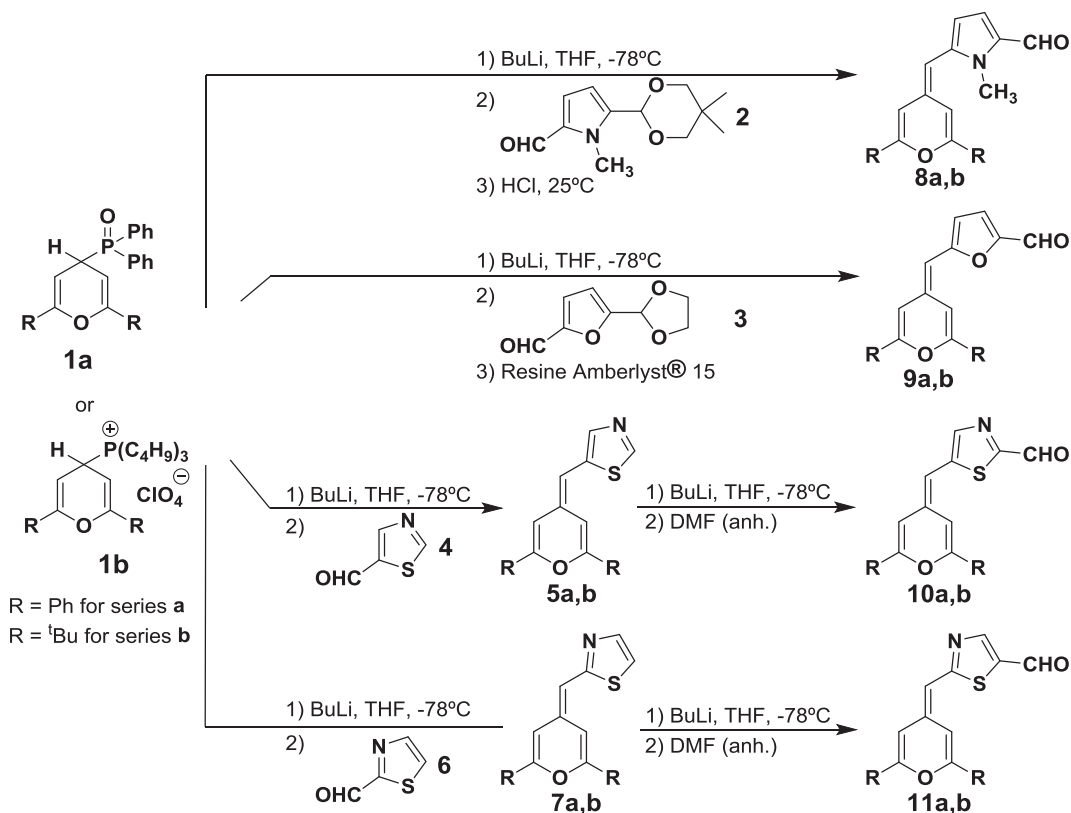
3.1. Synthesis and structural characterization

Aldehydes (**8–9a**) were prepared by a Horner reaction of (2,6-diphenyl-4H-pyran-4-yl)diphenylphosphine oxide **1a** [25] with the reported monoprotected aldehydes **2** [26] and **3** [27] respectively. Thiazole aldehydes **10a** and **11a** were prepared from a procedure previously reported in our laboratory [19] (see Scheme 1).

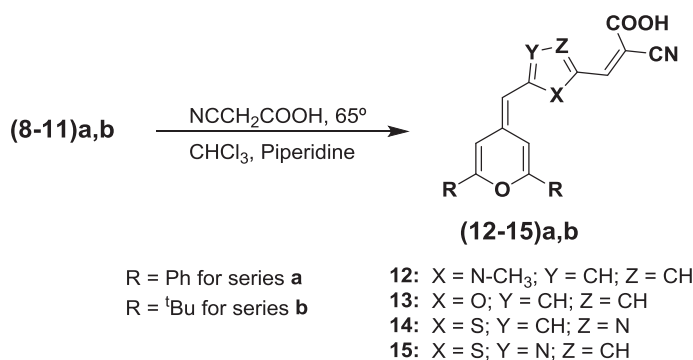
Tert-butyl aldehydes **8b**, **9b** were obtained by a Wittig reaction from the phosphonium salt **1b** [28] and the corresponding monoprotected aldehydes as described before. Concerning aldehydes bearing a matched **10b** or a mismatched thiazole ring **11b**, they were also prepared in two steps from phosphonium salt **1b** with the commercially available thiazolecarbaldehydes **4** or **6** and then, followed by lithiation and reaction with anhydrous DMF. Finally, the desired dyes (**12–15a,b**) were obtained by Knoevenagel condensation of the aforementioned aldehydes with 2-cyanoacetic acid in the presence of piperidine as shown in Scheme 2. All intermediates and the final organic dyes have been confirmed by ^1H NMR, ^{13}C NMR and HRMS.

3.2. Optical properties

The absorption spectra of the dyes in CH_2Cl_2 are shown in Fig. 2 and the photophysical data are collected in Table 1. In order to compare with the new systems we are also included in this study data of the previously reported dyes with a thiophene ring in the π -spacer (**16a,b**) [13] (Fig. 1). All dyes exhibit a strong and broad band ranging from 450 to 650 nm that can be assigned to an ICT process. The energy of the ICT band is dependent on the heterocycle employed as spacer and does not follow a general rule. All dyes have molar extinction coefficients (ϵ) ranging from 24600 to $52,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, higher than those of standard



Scheme 1. Synthesis of aldehydes (8–11)a,b.



Scheme 2. Synthesis of 4H-pyranylidene organic dyes (12–15)a,b.

ruthenium dyes N3 [29] and N719 [30] ($13,900$ and $14,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ respectively) except the compound **15a** with a molar extinction coefficients around $11,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. It is interesting to note that compound **15b** has the highest molar extinction coefficient of all the series ($51,929 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

When the dyes are attached to TiO_2 surface, the maximum absorption peaks are blue-shifted (in some cases more than 50 nm) as compared to those in solution. In general, the blue shifts of the absorption spectra on TiO_2 could be ascribed to deprotonation and formation of H-aggregates (extended head to tail stacking) [31] of the dyes on

the TiO_2 surface, as it was described for other organic molecules [17d,32].

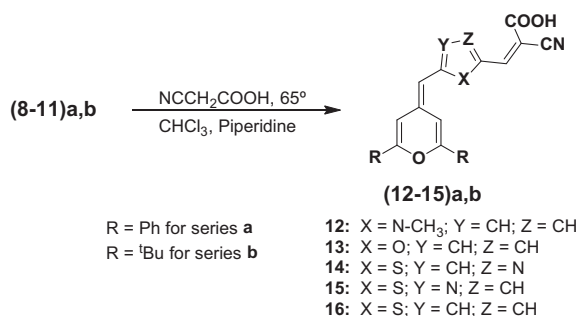
3.3. Theoretical calculations

In order to get further insight in the electronic and optical properties of the studied compounds, theoretical calculations using TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theory) and the CPCM (Conductor-like Polarizable Continuum Model) solvation method have been made. Calculations were first performed at the ground state geometry to obtain the ground state dipole moments (μ_0), orbital

Table 1

Optical and electrochemical properties of the dyes.

Dye	λ_{abs} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) ^a	λ_{abs} , nm ^b	λ_{em} , nm ^c	E_{ox} ^d , V (vs NHE)	E_{0-0} ^e , eV	$E_{\text{ox}}^{*,f}$, V (vs NHE)
12a	514 (37067)	463	587	0.75	2.22	-1.45 (-1.26)
12b	515 (45550)	481	571	0.77	2.27	-1.49 (-1.37)
13a	568 (31194)	491	651	0.77	1.99	-1.22 (-1.10)
13b	538 (26761)	507	621	0.83	2.08	-1.24 (-1.19)
14a	566 (24679)	506	660	0.94	1.98	-1.02 (-0.89)
14b	573 (27785)	508	646	0.97	2.00	-1.02 (-0.95)
15a	533 (10934)	467	611	0.95	2.12	-1.16 (-1.13)
15b	531 (51929)	461	589	1.10	2.19	-1.10 (-1.33)
16a	553 (41071)	487	655	0.81	2.00	-1.19 (-1.17)
16b	544 (33558)	497	588	0.86	2.16	-1.19 (-1.22)

^a Absorption maxima in CH_2Cl_2 solution.^b Absorption maxima on TiO_2 films (4 μm).^c Emission spectra were recorded in CH_2Cl_2 .^d First oxidation potentials were measured from a three electrode electrochemical cell in CH_2Cl_2 containing 0.1 M TBAPF_6 . A glassy carbon, Ag/AgCl (KCl 3 M), and Pt were used as working, reference, and counter electrode respectively.^e Zeroth-zeroth transition energies estimated from the intersection of normalized absorption and emission spectra in CH_2Cl_2 solution.^f Excited-state oxidation potentials of the dyes obtained from $E_{\text{ox}} - E_{0-0}$.**Fig. 1.** Molecular structures of studied organic dyes **12–15** and analogues **16a,b** previously reported[13].

energies and topologies, absorption wavelengths (λ_{abs}) and oscillator strengths (f), and then, the first excited state geometries were optimized to obtain the emission wavelength (λ_{em}) and the adiabatic excitation energy (E_{0-0}). The results of these calculations are gathered in Table 2. Compared to experimental results, theoretical calculations provide a reasonable accuracy with mean absolute errors of 18 nm (0.09 eV) in λ_{abs} , 12 nm (0.04 eV) in λ_{em} and 0.10 eV in E_{0-0} , and reproduce the experimental trends.

According to the calculations, the first excited state is mainly contributed from a one electron HOMO to LUMO transition. The topology of these orbitals (Fig. 3) accounts for an ICT from the 4*H*-pyranylidene donor to the cyanoacrylic acid acceptor. There is however a large HOMO-LUMO spatial overlap that is responsible for the high oscillator strengths (f) and molar extinction coefficients (ϵ). In good agreement with the experimental trend, the highest excitation energies corresponds to pyrrole derivatives **12** which also display the largest HOMO-LUMO gap followed by the matched thiazole derivatives **15**.

Theoretical calculations also provide useful information on the changes of the geometry and charge distribution when passing from the ground to the first excited state. The studied compounds can be represented by using two limiting resonance structures (Fig. 4) displaying a neutral or a zwitterionic charge distribution.

As previously mentioned, the lowest excitation involves an ICT and therefore, it is expected an increased contribution from the zwitterionic structure on passing from the ground to the first excited state. These changes are not only responsible for a change in charge distribution but also in structural parameters. The excited state displays a more aromatized 4*H*-pyranylidene ring, a more quinoidal heterocyclic spacer and changes in the alternation of single and double bond lengths. If we take compound **15b** as an example, the sum of Mulliken charges at the donor, the spacer and the acceptor are +0.476, -0.388 and -0.087 respectively in the ground state and +0.674, -0.413 and -0.260 in the excited state and the bond lengths are those depicted in Fig. 5. As expected, both the charge distribution and the changes in bond lengths point to a larger contribution of the zwitterionic structure to the first excited state.

3.4. Electrochemical properties

The electrochemical properties of dyes adsorbed on TiO_2 films were studied by using differential pulse voltammetry (DPV) methods. Representative voltammograms were performed under argon, in CH_2Cl_2 using 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate as the supporting electrolyte, a glassy carbon working electrode, a Pt counter electrode and a Ag/AgCl reference electrode. The relevant electrochemical data are listed in Table 1 and in order to establish a comparison we have also included parameters for the previously reported dyes with a thiophene ring [13].

The electronic nature of the heteroaromatic rings in the conjugated spacer affects significantly to the oxidation potential values. It is interesting to note that dyes with a more electron rich ring like pyrrole are the easier oxidized in both phenyl and *tert*-butyl series. The stronger electron-donating ability of this system resulted in a higher HOMO energy level (estimated from its first oxidation potential). Thus, the HOMO energy decreased (more positive E_{ox}) in the order: E_{ox} (pyrrole) < E_{ox} (furan) < E_{ox} (thiophene) < E_{ox} (thiazole matched) < E_{ox} (thiazole mismatched). A more positive value for de E_{ox} could show a

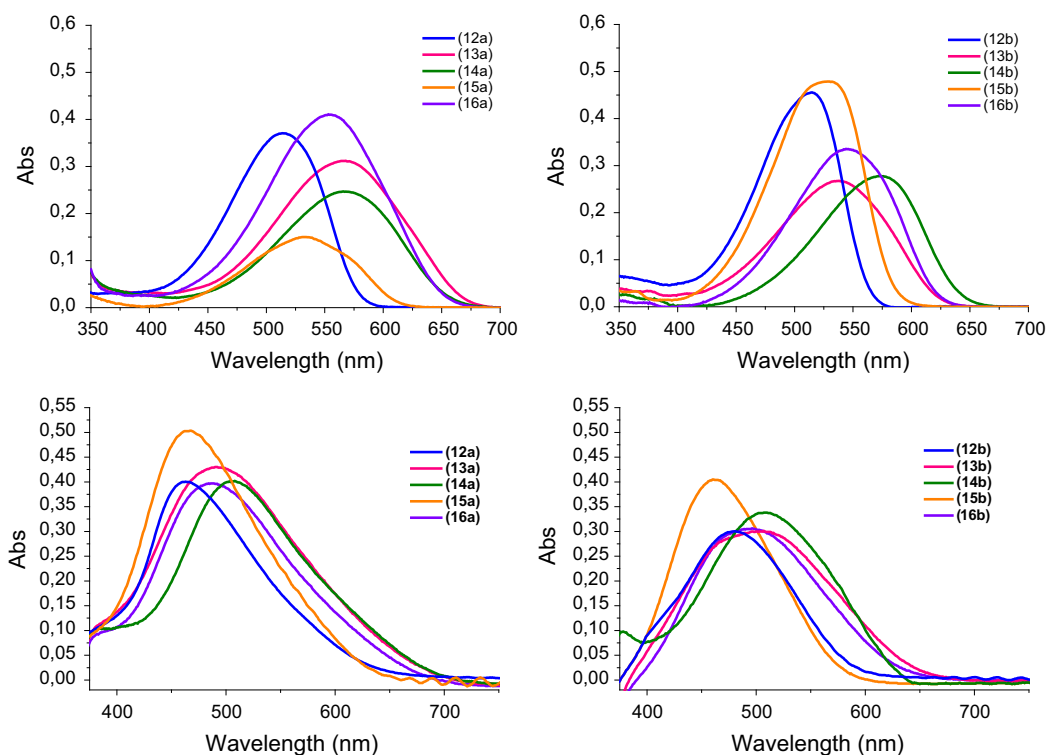


Fig. 2. Absorption spectra of organic dyes (12–16)a,b in CH_2Cl_2 (top) and on TiO_2 transparent films (bottom).

Table 2

Results of DFT Calculations in dichloromethane solution.^a

Dye	μ_0^b	λ_{abs}^c	f	E_{HOMO}^d	E_{LUMO}^d	λ_{em}^c	E_{0-0}^d
12a	14.5	483 (2.57)	1.79	-6.39	-1.91	615 (2.01)	1.95
12b	15.5	477 (2.60)	1.59	-6.33	-1.80	569 (2.18)	2.38
13a	8.4	545 (2.28)	0.94	-6.39	-2.18	651 (1.91)	2.03
13b	8.0	528 (2.35)	0.80	-6.34	-2.01	595 (2.09)	2.21
14a	9.2	568 (2.18)	1.24	-6.52	-2.50	673 (1.84)	2.00
14b	10.1	553 (2.24)	1.14	-6.48	-2.38	634 (1.96)	2.08
15a	8.1	521 (2.38)	1.30	-6.69	-2.37	612 (2.03)	2.20
15b	8.8	502 (2.47)	1.20	-6.67	-2.23	569 (2.18)	2.32
16a	9.8	550 (2.25)	1.29	-6.43	-2.30	652 (1.90)	2.08
16b	10.5	533 (2.33)	1.19	-6.39	-2.15	603 (2.06)	2.18

^a M06-2x/6-311+G(2p,d)//M06-2x/6-31G^{*} model chemistry using the CPCM solvation model.

^b In Debye.

^c In nm with parenthesized energy in eV.

^d eV.

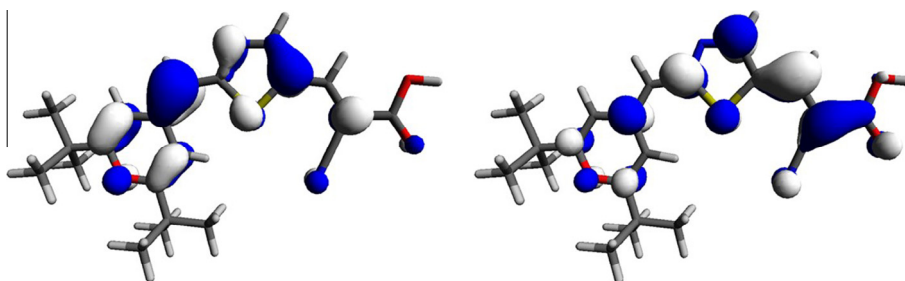


Fig. 3. Contour plot of the HOMO (left) and LUMO (right) of compound 15b.

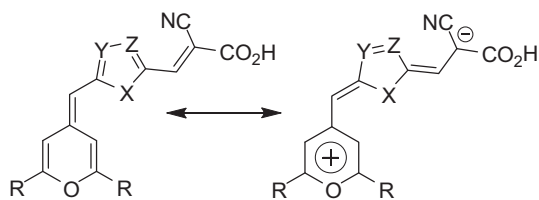


Fig. 4. Resonance structures of compounds **12–16**.

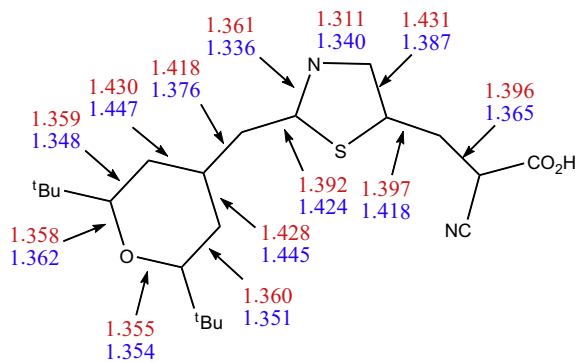


Fig. 5. Selected Bond lengths of compound **15b** in the ground (Blue) and first excited (Red) states. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

better performance of the device because of its higher difference with the iodide/triiodide redox couple (+0.42 vs NHE) and then, a better regeneration of the oxidized dye after electron injection into the conduction band of TiO_2 . Concerning the thiazole dyes, oxidation potential values for the mismatched ones are slightly higher than their matched isomers, in agreement with the previous results [19]. These results are fairly consistent with the theoretical calculations using a polarizable continuum model. The excited state potential (E_{ox}^*) was deduced from the expression ($E_{ox} - E_{0-0}$), where the band gap energies (E_{0-0}) were estimated from the intercept of the normalized absorption and emission spectra (Table 2). The E_{ox}^* values were in all cases sufficiently more negative than the energy conduction band edge energy level of TiO_2 (−0.5 V vs NHE) which can indicate that the electrons can be efficiently injected into the TiO_2 from the excited dyes. These results are probably related with the delocalization energies of the heterocyclic rings (furan 16 Kcal mol^{-1} , pyrrole 21 Kcal mol^{-1} and thiazole 25 Kcal mol^{-1}).

3.5. Photovoltaic properties of DSSCs

The device performance (with an effective area of 0.16 cm^2) were measured under sun-simulated AM 1.5 G irradiation (100 mW/cm^2). The open-circuit photovoltage (V_{oc}), short-circuit photocurrent density (J_{sc}), fill factor (ff), and solar-to-electrical energy conversion efficiencies (η) are listed in Table 3. Moreover, current density–voltage (J – V) curves and incident photon-to-current conversion efficiencies (IPCE) of devices based on these dyes are shown in Figs. 6 and 7, respectively. The optimized

Table 3

Photovoltaic properties of DSSCs constructed using the dyes (**12–16**)a,b.

Dye	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	ff	η (%)
12a	3.10	0.564	65	1.13
12b	5.44	0.554	70	2.13
13a	6.48	0.544	72	2.52
13b	9.06	0.609	72	4.00
14a	2.93	0.569	70	1.16
14b	4.89	0.609	76	2.28
15a	2.11	0.569	60	0.72
15b	10.51	0.689	73	5.35
16a	8.91	0.594	68	3.62
16b	12.06	0.654	74	5.85

conditions for these dyes are determined to be 0.3 mM of dye in dichloromethane solution, 2 h of immersion and LP1 (0.5 M BMII/0.05 M I_2 /0.5 M TBP/0.1 M LiI in acetonitrile) as electrolyte.

As it can be seen, the IPCE performance of the DSSCs with bulky *tert*-butyl groups in the donor system is higher than those with phenyl groups (Fig. 6). It should be noted that for dyes **15b** and **16b** the IPCE is roughly constant (70–78%) in the range of 400–600 nm, while for the rest of compounds a maximum can be observed around 450 nm. Surprisingly, the performance of the IPCE spectrum of dye **15a** (solar cell efficiency, $\eta = 0.72\%$) is much lower than **15b** (solar cell efficiency $\eta = 5.35\%$). This result was not observed when comparing the other couples of a,b compounds. This result can be explained in terms of the lower molar extinction coefficient of the phenyl system (**15a**: $10950 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ vs **15b**: $51929 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) as well as the presence of aggregates of type H (see figure S-53 in supporting information) in the TiO_2 loading conditions for **15a**, despite the use of the chenoxcholic acid as co-adsorbent. Our hypothesis has been confirmed by the measurement of the absorption at different concentrations of both dyes. Thus, whereas **15b** is linear in the range of measured concentrations (10^{-4} M) **15a** do not show Lambert-Beer behaviour from relatively low concentrations (0.3×10^{-4} M) (Fig. 8). Finally, it can be noted that electrodes from dye **15a** were quickly discolored, even in presence of the electrolyte, which indicates certain instability of the dye **15a** on the TiO_2 surface.

As listed in Table 3, the *tert*-butyl series give higher energy conversion efficiencies than the corresponding phenyl ones. In general, devices from *tert*-butyl substituents in the 4H-pyranylidene ring showed a higher open-circuit voltage than their phenyl equivalents. The improvement of V_{oc} can be attributed to the reduction of the charge recombination processes between the photo-injected electrons at the TiO_2 and the oxidized electrolyte. The presence of sterically hindered *tert*-butyl groups reduces the aggregation phenomena and also block the approach of I^- to the TiO_2 surface due to the improved molecular packing of the molecules at the surface of the semiconductor metal oxide as reported in other literature examples [33].

In contrast, the lower performances of DSSCs based on the phenyl dyes are mostly due to the lower J_{sc} values compared to *tert*-butyl series.

It is well established that in a DSSC, the V_{oc} is determined by the energy difference between the quasi-

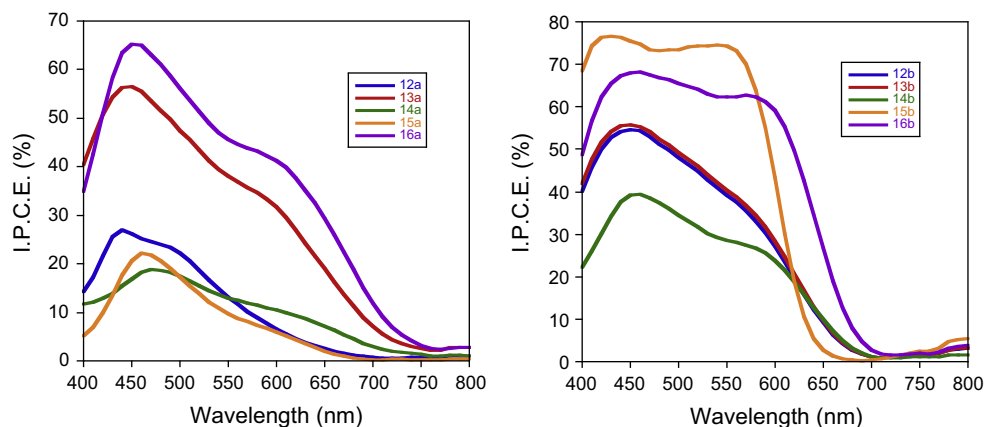


Fig. 6. Photocurrent action spectra of the TiO₂ electrodes sensitized: phenyl series (a), *tert*-butyl series (b).

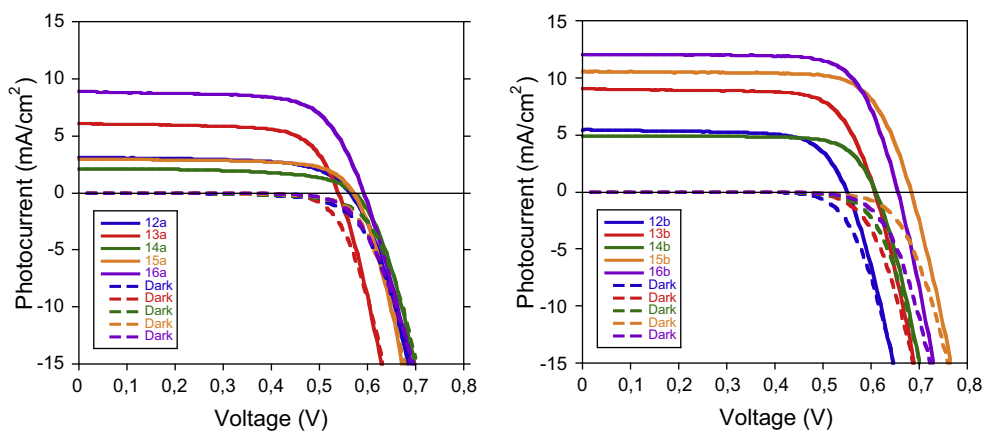


Fig. 7. *I/V* curves recorded under AM 1.5G illumination and in the dark for DSC devices.

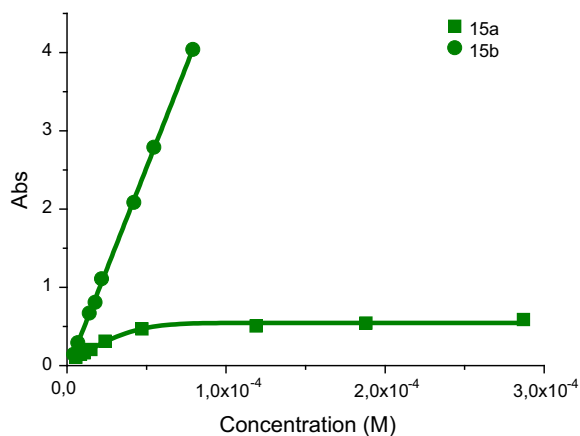


Fig. 8. Absorption vs concentration for dyes **15a** and **15b**.

Fermi-level of the metal oxide semiconductor, which is correlated with its conduction band (CB) edge and the electron density, and the oxidation potential of the electrolyte used. The electron density is itself dependent on rate of recombination between the photo-injected electrons at

the semiconductor metal oxide and the oxidized electrolyte species. To investigate the difference in voltage for these devices, charge extraction and transient photovoltage measurements were conducted. Both techniques have been widely used in the study of the limiting interfacial charge transfer reactions in DSSC due to the fast data acquisition which prevents the degradation of the devices during the measurement period. In fact, the use of both techniques implies no more than 20 min for each device. As can be seen in Fig. 9, the experimental data showed a shift for the electron density vs light bias (the solar cell photovoltage when illuminated at different light intensities) of the exponential curve. The shift is more pronounced for the **12a** with almost 50 mV when compare to devices made using **16a**. This shift corresponds to a change on the position of the TiO₂ conduction band-edge but does not explain by itself the observed differences in V_{oc} (Table 3). Taking into account that all devices are prepared under the same conditions and using the same solvent and electrolyte the shift can only be attributed to the differences on surface molecular dipole promoted by the sensitizers at the surface of the semiconductor nanoparticles. This is in good agreement with the calculated

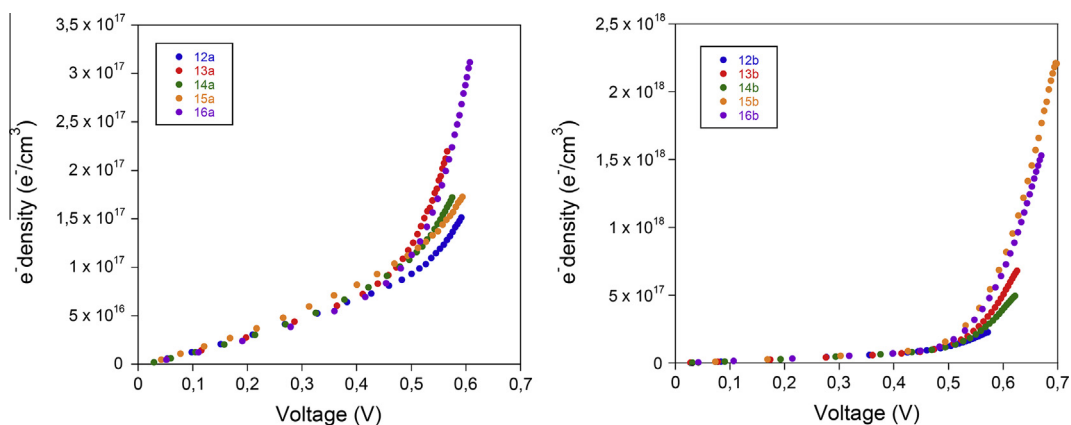


Fig. 9. Electron density as a function of cell voltage.

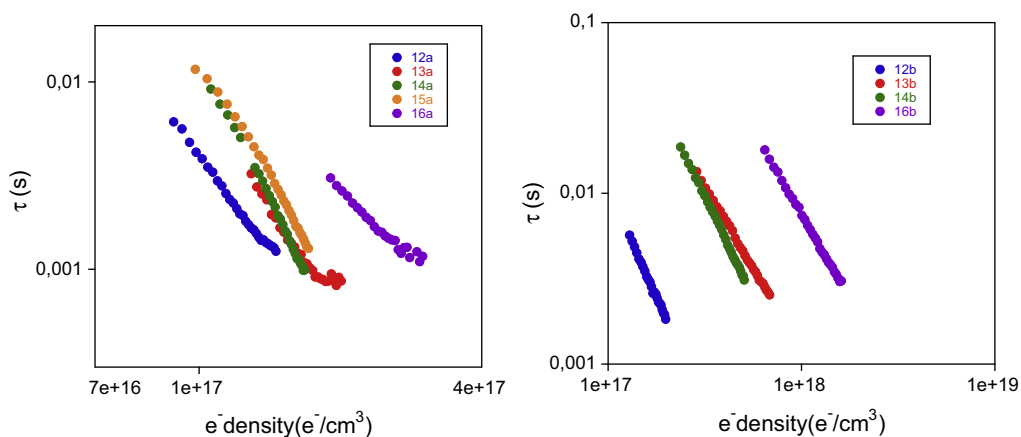


Fig. 10. Device electron lifetime τ as function of charge density (e⁻/cm³).

molecular dipole moments of these dyes (Table 2) larger for compounds **12** compared to **16**. Moreover, as depicted in Fig 10, the slower recombination kinetics by the devices made using the sensitizer **16a** also influences the different photovoltage observed. Furthermore, it is worthy to mention that in all cases the **b** series shows slower recombination with the electrolyte than the **a** series as measured by TPV, in good agreement with the better molecular packing of the **b** series that includes bulky groups in each structure acting as an effective barrier preventing the contact between the oxidized electrolyte and the TiO₂ nanoparticles surface.

4. Conclusions

In summary, we have designed and prepared eight new Ruthenium-free dyes with a 4*H*-pyranilidene ring as the donor moiety to evaluate the effects of several aromatic π linkers (pyrrol, furan, thiazole and thiophene) on the electrochemical and photovoltaic properties of DSSCs in D- π -A systems. The most effective bridge has to be found the thiophene, followed by the mismatched-oriented thiazole. These systems lead to a higher recombination

resistance and V_{oc} . The observed values can be attributed to the presence of sterically hindered *tert*-butyl groups and to the differences on molecular dipoles of the sensitizer at the TiO₂ surface. Matched orientation of a thiazole ring in the π -bridge leads to sensitizers less efficient. The lower performance measured for pyrrol derivatives could be due to the higher HOMO energy values for dyes containing this heterocycle.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the financial support from the Spanish Ministry of Science and Innovation, MICINN-FEDER (project CTQ2011-22727) and the Gobierno de Aragón-Fondo Social Europeo (E39). A predoctoral fellowship to R. Pérez Tejada (CSIC, JAE 2011) is also acknowledged.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2014.09.003>.

References

- [1] B.E. Hardin, H.J. Snaith, M.D. McGehee, The renaissance of dye-sensitized solar cells, *Nat. Photon.* 6 (2012) 162–169.
- [2] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, M.K. Nazeeuruddin, M. Gratzel, B.F.E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, *Nat. Chem.* 6 (2014) 242–247.
- [3] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L.C. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6595–6663.
- [4] S.M. Feldt, E.A. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, Design of organic dyes and cobalt polypyridine redox mediators for high-efficiency dye-sensitized solar cells, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 16714–16724.
- [5] H. Qin, S. Wenger, M. Xu, F. Gao, X. Jing, P. Wang, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel, An organic sensitizer with a fused dithienothiophene unit for efficient and stable dye-sensitized solar cells, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 9202–9203.
- [6] J.N. Clifford, M. Planells, E. Palomares, Advances in high efficiency dye sensitized solar cells based on Ru(II) free sensitizers and a liquid redox electrolyte, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 24195–24201.
- [7] (a) Y. Wu, W. Zhu, Organic sensitizers from D- π -A to D-A- π -A: effect of the internal electron-withdrawing units on molecular absorption, energy levels and photovoltaic performances, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2039–2058;
(b) S.P. Singh, M.S. Roy, A. Thomas, K. Bhanuprakash, G.D. Sharma, Effect of linker used in D-A- π -A metal free dyes with different π -spacers for dye sensitized solar cells, *Org. Electron.* 13 (2012) 3108–3117.
- [8] R. Chen, X. Yang, H. Tian, X. Wang, A. Hagfeldt, L. Sun, Effect of tetrahydroquinoline dyes structure on the performance of organic dye-sensitized solar cells, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4007–4015.
- [9] (a) Z.J. Ning, Q. Zhang, W.J. Wu, H.C. Pei, B. Liu, H. Tian, Starburst triarylamine based dyes for efficient dye-sensitized solar cells, *J. Org. Chem.* 73 (2008) 3791–3797;
(b) S. Namuangruk, R. Fukuda, M. Ehara, J. Meeprasert, T. Khanasa, S. Morada, T. Kaewin, S. Jungsuttiwong, T. Sudyoadsuk, V. Promarak, D- π -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, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 25653–25663.
- [10] H.J. Chen, H. Huang, X.W. Huang, J.N. Clifford, A. Forneli, E. Palomares, X.Y. Zheng, L.P. Zheng, X.Y. Wang, P. Shen, B. Zhao, S.T. Tan, High molar extinction coefficient branchlike organic dyes containing di(p-tolyl)phenylamine donor for dye-sensitized solar cells applications, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 3280–3286.
- [11] Z.J. Ning, H. Tian, Triarylamine: a promising core unit for efficient photovoltaic materials, *Chem. Commun.* (2009) 5483–5495.
- [12] (a) R. Andreu, L. Carrasquer, S. Franco, J. Garín, J. Orduna, N. Martínez de Baroja, R. Alicante, B. Villacampa, M. Allain, 4H-Pyran-4-ylidenes: strong proaromatic donors for organic nonlinear optical chromophores, *J. Org. Chem.* 74 (2009) 6647–6657;
(b) R. Andreu, E. Galán, J. Orduna, B. Villacampa, R. Alicante, J.T.L. Navarrete, J. Casado, J. Garín, Aromatic/proaromatic donors in 2-dicyanomethylenethiazole merocyanines: from neutral to strongly zwitterionic nonlinear optical chromophores, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 826–838.
- [13] S. Franco, J. Garín, N. Martínez de Baroja, R. Pérez-Tejada, J. Orduna, Y. Yu, M. Lira-Cantú, New D- π -A-conjugated organic sensitizers based on 4H-pyran-4-ylidene donors for highly efficient dye-sensitized solar cells, *Org. Lett.* 14 (2012) 752–755.
- [14] D. Casanova, The role of the π linker in donor- π -acceptor organic dyes for high-performance sensitized solar cells, *ChemPhysChem* 12 (2011) 2979–2988.
- [15] (a) J.T. Lin, P.C. Chen, Y.S. Yen, Y.C. Hsu, H.H. Chou, M.C.P. Yeh, Organic dyes containing furan moiety for high-performance dye-sensitized solar cells, *Org. Lett.* 11 (2009) 97–100;
(b) S.H. Kim, H.W. Kim, C. Sakong, J. Namgoong, S.W. Park, M.J. Ko, C.H. Lee, W.I. Lee, J.P. Kim, Effect of five-membered heteroaromatic linkers to the performance of phenothiazine-based dye-sensitized solar cells, *Org. Lett.* 13 (2011) 5784–5787;
(c) S. Eu, S. Hayashi, T. Umeyama, A. Oguro, M. Kawasaki, N. Kadota, Y. Matano, H. Imahori, Effects of 5-membered heteroaromatic spacers on structures of porphyrin films and photovoltaic properties of porphyrin-sensitized TiO₂ cells, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 3528–3537.
- [16] (a) Y.S. Yen, Y.C. Hsu, J.T. Lin, C.W. Chang, C.P. Hsu, D.J. Yin, Pyrrole-based organic dyes for dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 12557–12567;
(b) Q. Li, J. Shi, H. Li, S. Li, C. Zhong, F. Guo, M. Peng, J. Hua, J. Qin, Z. Li, Novel pyrrole-based dyes for dye-sensitized solar cells: from rod-shape to “H” type, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 6689–6696;
(c) H. Li, L. Yang, R. Tang, Y. Hou, Y. Yang, H. Wang, H. Han, J. Qin, Q. Li, Z. Li, Organic dyes incorporating N-functionalized pyrrole as conjugated bridge for dye-sensitized solar cells: convenient synthesis, additional withdrawing group on the π -bridge and the suppressed aggregation, *Dyes Pigm.* 99 (2013) 863–870;
(d) Q. Li, L. Lu, C. Zhong, J. Huang, Q. Huang, J. Shi, X. Jin, T. Peng, J. Qin, Z. Li, New pyrrole-based organic dyes for dye-sensitized solar cells: convenient syntheses and high efficiency, *Chem-Eur. J.* 15 (2009) 9664–9668;
(e) Q. Li, L. Lu, C. Zhong, J. Shi, Q. Huang, X. Jin, T. Peng, J. Qin, Z. Li, New indole-based metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 14588–14595.
- [17] (a) R. Li, X. Lv, D. Shi, D. Zhou, Y. Cheng, G. Zhang, P. Wang, Dye-sensitized solar cells based on organic sensitizers with different conjugated linkers: furan, bifuran, thiophene, bithiophene, selenophene, and biselenophene, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 7469–7479;
(b) B.H. Kim, H.S. Freeman, Structure-photovoltaic performance relationships for DSSC sensitizers having heterocyclic and benzene spacers, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 20403–20409;
(c) J. Zhang, H.-B. Li, S.-L. Sun, Y. Geng, Y. Wu, Z.-M. Su, Density functional theory characterization and design of high-performance diarylamine-fluorene dyes with different π spacers for dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 568–576;
(d) P. Shen, X. Liu, S. Jiang, Y. Huang, L. Yi, B. Zhao, S. Tan, Effects of aromatic π -conjugated bridges on optical and photovoltaic properties of N,N-diphenylhydrazone-based metal-free organic dyes, *Org. Electron.* 12 (2011) 1992–2002.
- [18] (a) C.H. Chen, Y.C. Hsu, H.H. Chou, K.R.J. Thomas, J.T. Lin, C.P. Hsu, Dipolar compounds containing fluorene and a heteroaromatic ring as the conjugating bridge for high-performance dye-sensitized solar cells, *Chem-Eur. J.* 16 (2010) 3184–3193;
(b) J. He, W. Wu, J. Hua, Y. Jiang, S. Qu, J. Li, Y. Long, H. Tian, Bithiazole-bridged dyes for dye-sensitized solar cells with high open circuit voltage performance, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 6054–6062;
(c) R. Menzel, D. Ogermann, S. Kupfer, D. Weiss, H. Goerls, K. Kleinermanns, L. Gonzalez, R. Beckert, 4-Methoxy-1,3-thiazole based donor-acceptor dyes: Characterization, x-ray structure, DFT calculations and test as sensitizers for DSSC, *Dyes Pigm.* 94 (2012) 512–524;
(d) J. He, F. Guo, X. Li, W. Wu, J. Yang, J. Hua, New bithiazole-based sensitizers for efficient and stable dye-sensitized solar cells, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 7903–7915.
- [19] E. Galán, R. Andreu, J. Garín, L. Mosteo, J. Orduna, B. Villacampa, B.E. Diosdado, Influence of thiazole regioisomerism on second-order nonlinear optical chromophores, *Tetrahedron* 68 (2012) 6427–6437.
- [20] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven Jr, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09 Revision A.02: Gaussian Inc., Wallingford CT 2009, 2009.
- [21] (a) V. Barone, M. Cossi, Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 1995–2001;
(b) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model, *J. Comput. Chem.* 24 (2003) 669–681.
- [22] Y. Zhao, D.G. Truhlar, 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 functionals, *Theor. Chem. Acc.* 120 (2008) 215–241.

- [23] P.C. Hariharan, J.A. Pople, Influence of polarization functions on MO hydrogenation energies, *Theor. Chim. Acta* 28 (1973) 213–222.
- [24] M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonié, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison, Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform, *J. Cheminf.* 4 (2012) 17.
- [25] V.T. Abaev, I.V. Karsanov, Z.K. Urtaeva, A.F. Blinokhvatov, A.A. Bumber, O.Y. Okhlobystin, Preparation and properties of (4H-pyran-4-yl)diphenylphosphine oxides, *Zh Obshch Khim* 60 (1990) 1012–1019.
- [26] C.E. Loader, H.J. Anderson, Pyrrole chemistry. Part XX: synthesis of pyrrole acetals, *Synthesis* (1978) 295–297.
- [27] B.L. Feringa, R. Hulst, R. Rikers, L. Brandsma, Dimetalation of furans and thiophenes. One-pot procedures for furan-2,5- and thiophene-2,5-dicarboxaldehyde, *Synthesis* (1988) 316–318.
- [28] G.A. Reynolds, C.H. Chen, Some reactions of 4H-pyrylium salts with tributylphosphine and with tertiary amines, *J. Heterocycl. Chem.* 18 (1981) 1235–1237.
- [29] T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, Highly-efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells, *Chem. Commun.* (2003) 3036–3037.
- [30] P. Wang, C. Klein, R. Humphry-Baker, S.M. Zakeeruddin, M. Graetzel, A high molar extinction coefficient sensitizer for stable dye-sensitized solar cells, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 808–809.
- [31] F. Nüesch, M. Grätzel, 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, *Chem. Phys.* 193 (1995) 1–17.
- [32] A. Eisfeld, J.S. Briggs, The J- and H-bands of organic dye aggregates, *Chem. Phys.* 324 (2006) 376–384.
- [33] T. Etienne, L. Chbib, C. Michaux, E.A. Perpete, X. Assfeld, A. Monari, All-organic chromophores for dye-sensitized solar cells: a theoretical study on aggregation, *Dyes Pigm.* 101 (2014) 203–211.

Novel 4*H*-Pyranilidene Organic Dyes for Dye- Sensitized Solar Cells: Effect of Different Heteroaromatic Rings on the Photovoltaic Properties.

Raquel Pérez Tejada^a, Laia Pellejà^b, Emilio Palomares*^{b,c}, Santiago Franco*^a, Jesús Orduna^a, Javier Garín^a, Raquel Andreu^a

^a *Departamento de Química Orgánica-Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza-CSIC, E-50009 Zaragoza, Spain.*

^b *Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ). Avda. Països Catalans, 16. Tarragona. E-43007. Spain.*

^c *ICREA. Passeig Lluís Companys, 23. Barcelona. E-08010. Spain.*

* Corresponding author. Tel.: +34 976762283; *E-mail address:* sfranco@unizar.es

TABLE OF CONTENTS

General experimental methods	page 2
Figures S-1 to S-2 (NMR spectra of compound 5b)	(Ver CD)
Figures S-3 to S-5 (NMR spectra of compound 7b)	(Ver CD)
Figures S-6 to S-8 (NMR spectra of compound 8a)	(Ver CD)
Figures S-9 to S-11 (NMR spectra of compound 8b)	(Ver CD)
Figures S-12 to S-14 (NMR spectra of compound 9a)	(Ver CD)
Figures S-15 to S-17 (NMR spectra of compound 9b)	(Ver CD)
Figures S-18 to S-20 (NMR spectra of compound 10b)	(Ver CD)
Figures S-21 to S-22 (NMR spectra of compound 11b)	(Ver CD)
Figures S-23 to S-25 (NMR spectra of compound 12a)	(Ver CD)
Figures S-26 to S-28 (NMR spectra of compound 12b)	(Ver CD)
Figures S-29 to S-32 (NMR spectra of compound 13a)	(Ver CD)
Figures S-33 to S-36 (NMR spectra of compound 13b)	(Ver CD)
Figures S-37 to S-39 (NMR spectra of compound 14a)	(Ver CD)
Figures S-40 to S-42 (NMR spectra of compound 14b)	(Ver CD)
Figures S-43 to S-46 (NMR spectra of compound 15a)	(Ver CD)
Figures S-47 to S-48 (NMR spectra of compound 15b)	(Ver CD)
Figures S-49 (Normalized UV-vis absorption of compounds 12a-16a)	(Ver CD)
Figures S-50 (Normalized UV-vis absorption of compounds 12b-16b)	(Ver CD)
Figures S-51 (UV-vis absorption of compounds 12a-16a on TiO ₂)	(Ver CD)
Figures S-52 (UV-vis absorption of compounds 12b-16b on TiO ₂)	(Ver CD)
Figures S-53 (UV-vis absorption of compounds 15a and 15b at different concentrations)	(Ver CD)
Calculated molecular geometries and energies	(Ver CD)

General Experimental Methods:

Infrared measurements were carried out in KBr using a Perkin-Elmer Fourier Transform Infrared 1600 spectrometer. Melting points were obtained on a Gallenkamp apparatus in open capillaries and are uncorrected. ^1H - and ^{13}C -NMR spectra were recorded on a Bruker ARX300 or a Bruker AV400 at 300 or 400 MHz and 75 or 100 MHz respectively; δ values are given in ppm (relative to TMS) and J values in Hz. The apparent resonance multiplicity is described as s (singlet), br s (broad singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet) and m (multiplet). ^1H - ^1H COSY and ^1H - ^{13}C -HSQC experiments were recorded on a Bruker ARX300 or a Bruker AV400 at 300 or 400 MHz in order to establish peaks assignment and spatial relationships. Electrospray mass spectra were recorded on a Bruker MicroToF-Q spectrometer; accurate mass measurements were achieved using sodium formate as external reference. UV-Visible spectra were recorded with an UV-Vis UNICAM UV4 spectrophotometer. Pulse differential voltammetry measurements were performed with a μ -Autolab type III potentiostat using a glassy carbon working electrode, Pt counter electrode, and Ag/AgCl reference electrode. The experiments were carried out under argon in CH_2Cl_2 , with Bu_4NPF_6 as supporting electrolyte (0.1 mol L^{-1}). Scan rate was 0.01 V s^{-1} , modulation amplitude 0.025 V and modulation time 0.05 s^{-1} .



Organic sensitizers bearing a trialkylsilyl ether group for liquid dye sensitized solar cells



Raquel Pérez-Tejada^a, Natalia Martínez de Baroja^a, Santiago Franco^{a,*}, Laia Pellejà^{b,**}, Jesús Orduna^a, Raquel Andreu^a, Javier Garín^a

^a Departamento de Química Orgánica, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), Universidad de Zaragoza – CSIC, E50009 Zaragoza, Spain

^b Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), Avda Països Catalans 16, Tarragona E-43007, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 June 2015

Received in revised form

16 July 2015

Accepted 22 July 2015

Available online 30 July 2015

Keywords:

Dye-sensitized solar cells

4*H*-pyranylidene

Trialkylsilyl ether

Push–pull system

Triarylamine (TPA)

Dithiafulvene

ABSTRACT

In this work we present the synthesis, optical characterization and performance of five metal-free sensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSC). All dyes include, for the first time, a trialkylsilyl ether group in the π -conjugated bridge (a thiophene ring). The influence of different donor unities, like triarylamine (TPA), 4*H*-pyranylidene and dithiafulvene has been evaluated in DSSC with a liquid I_3/I^- electrolyte, obtaining the best results with the 4*H*-pyranylidene moiety. The size and the position of the bulky group have a great importance in the efficiency of the final devices.

In order to explain the recombination processes and electron life-time, charge extraction (CE) and transient photovoltage (TPV) experiments have been carried out.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Solar energy offers a clean, well-spread and inexhaustible energy source. Although the market is dominated by silicon-based photovoltaic devices, in recent years the interest on alternatives more environment-friendly has increased, specially focused on reducing mass during cell manufacture processes and the thickness of the final device.

Organic Photovoltaic Cells (OPVs) [1,2] and particularly Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs) [3,4] constitute an interesting alternative due to their low manufacturing cost, flexibility of molecular design, light-weight and great esthetic features, like color and transparency. The key element in a DSSC device is probably the sensitizer dye and over the last years, thousands of new dyes have been investigated. The most efficient organic sensitizers are based on Donor– π spacer–acceptor (D– π –A) structures [5], a type of push–pull systems which lead to effective photoinduced intramolecular charge-transfer (ICT). In these systems small variations

in the different parts of the molecule (mostly in the donor and the π -bridge) may result in significant changes in the photovoltaic properties. Triphenylamine (TPA)-based metal free organic dyes are one of the most common donor groups in DSSCs [6,7], as it presents several advantages, like a non-planar structure, which suppresses the formation of aggregates. Furthermore, the physical properties can be easily modulated by introduction of bulky or donor groups [8–13]. Recently, proaromatic systems like 4*H*-pyranylidene [14–17] and dithiafulvene [18–20] have been introduced as alternative and efficient donor unities in DSSCs, but no studies comparing their properties have been reported.

When designing a new sensitizer, one important factor to take into account is related to the minimization of aggregates by π – π stacking. This may be performed by using additives, such as deoxycholic acid (DCA) [21,22] or by the introduction of bulky groups both, in the donor or in the π -bridge [12,23–26]. However, it is relatively difficult to synthesize dyes with bulky chains in the conjugated spacer, requiring tedious and multiple reaction steps.

Silicon-based dyes have been very promising for DSSCs due to its photo and thermal stability [27,28]. Examples of organic sensitizers bearing a dithienosilole (DTS) as a π -linker have been reported with high efficiencies [29–34]. However, to the best of our knowledge, organic dyes featuring a trialkylsilyl ether

* Corresponding author. Tel.: +34 976762283.

** Corresponding author.

E-mail address: sfranco@unizar.es (S. Franco).

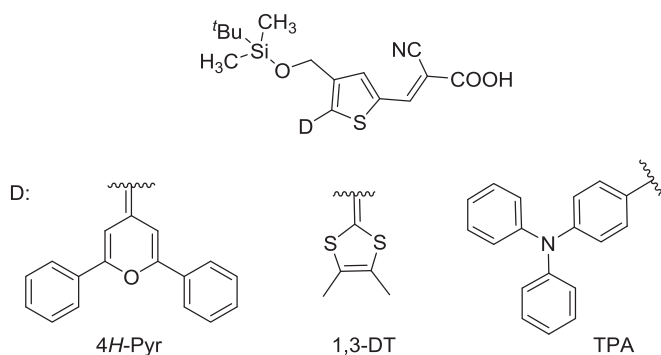


Fig. 1. Molecular structures of TBDMS organic sensitizers.

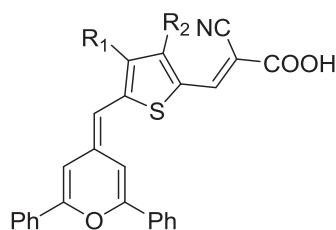


Fig. 2. Molecular structures of 4H-pyranylidene organic sensitizers.

($R_1R_2R_3\text{SiO}-$) were never used to preclude the π -aggregation on the TiO_2 in DSSCs. This popular protecting group can be easily introduced from alcohols [35] and the overall size and the stability depend on the nature of the R_1 , R_2 or R_3 . Moreover, the silyl ether group greatly enhances the solubility of the sensitizer that facilitates its adsorption on the TiO_2 surface.

In the present work, a series of five new metal-free organic sensitizers for DSSCs with a trialkylsilyloxy group have been designed, synthesized and characterized. In order to evaluate the donor influence on the photovoltaic properties a TPA and two proaromatic donor unities (4H-pyranylidene and dithiafulvene) have been used (Fig. 1).

The influence of the size and the relative position on the heterocyclic linker of two bulky groups, *tert*-butyldimethyl (TBDMS) or *tert*-butyldiphenyl silyl ether (TBDPS) is also studied (Fig. 2). Finally, the photophysical properties, molecular orbital calculations and the performance of DSSCs based on these organic dyes are reported.

2. Experimental section

2.1. General information

Infrared measurements were carried out in KBr or neat using a Perkin–Elmer Fourier Transform Infrared 1600 spectrometer. Melting points were obtained on a Gallenkamp apparatus in open capillaries and are uncorrected. ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker ARX300 or a Bruker AV400 at 300 or 400 MHz and 75 or 100 MHz respectively; δ values are given in ppm (relative to TMS) and J values in Hz. The apparent resonance multiplicity is described as s (singlet), d (doublet), and m (multiplet). $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY and $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ -HSQC experiments were recorded on a Bruker ARX300 or a Bruker AV400 at 300 or 400 MHz in order to establish peak assignment and spatial relationships. Electrospray mass spectra were recorded on a Bruker Microtof-Q spectrometer; accurate mass measurements were achieved using sodium formate as external

reference. UV–Visible spectra were recorded with a UV–Vis UNICAM UV4 spectrophotometer. Pulse differential voltammetry measurements were performed with a μ -Autolab type III potentiostat using a glassy carbon working electrode, Pt counter electrode, and Ag/AgCl reference electrode. The experiments were carried out under argon in CH_2Cl_2 , with Bu_4NPF_6 as supporting electrolyte (0.1 mol L^{-1}). Scan rate was 0.01 V s^{-1} , modulation amplitude 0.025 V and modulation time 0.05 s^{-1} .

2.2. Synthesis

2.2.1. 4-((*tert*-Butyldimethylsilyloxy)methyl)-5-((2,6-diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiophene-2-carbaldehyde (7)

A solution of 2,6-diphenyl-(4H-pyran-4-ylidene)-diphenylphosphine oxide **5** (680 mg, 1.56 mmol) in anhydrous THF (12 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78°C . To this solution, *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (1.2 mL, 2.08 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 15 min. Then 3-((*tert*-butyldimethylsilyloxy)methyl)thiophene-2-carbaldehyde **4** (472 mg; 1.84 mmol) in anhydrous THF (5 mL) was added dropwise and the mixture was warmed to 0°C for 3 h (TLC monitoring using 10% EtOAc in hexanes). Saturated NH_4Cl solution was added to quench the reaction and the solvent was evaporated under reduced pressure. The organic layer was extracted with EtOAc ($2 \times 25 \text{ mL}$) and dried over anhydrous MgSO_4 . After the removal of the solvent, the residue was dissolved in EtOAc/hexanes (3/97) and filtered over silica gel to give the crude *tert*-butyl((2-((2,6-diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiophen-3-yl)methoxy)dimethylsilane **6** as an intermediate. Then, a solution of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (0.27 mg, 1.58 mmol) in THF (8.4 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78°C . To this solution, $^t\text{BuLi}$ (1.7 M in pentane) (1.01 mL, 1.71 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 1 h and then a solution of **6** (676.0 mg, 1.41 mmol) in THF (33.6 mL) was added. The resulting mixture was stirred for an additional hour, DMF (0.28 mL, 3.70 mmol) was added dropwise and the mixture was warmed to -30°C . The reaction was quenched by the addition of saturated NH_4Cl solution and the solvent was evaporated under reduced pressure. The organic layer was extracted with EtOAc ($2 \times 20 \text{ mL}$) and dried over anhydrous MgSO_4 . After the removal of the solvent, the aldehyde **7** was purified by silica gel column chromatography (6% EtOAc in hexanes). Yield: red oil (583.0 mg, 1.16 mmol; 82%).

IR (neat): cm^{-1} 1648 (C=O), 1573 (C=C). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 9.81 (s, 1H), 7.90–7.76 (m, 4H), 7.69 (s, 1H), 7.55–7.43 (m, 6H), 7.29 (d, $J = 2.0 \text{ Hz}$, 1H), 6.55 (d, $J = 2.0 \text{ Hz}$, 1H), 6.07 (s, 1H), 4.75 (s, 2H), 0.96 (s, 9H), 0.14 (s, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 182.1, 155.3, 152.6, 146.6, 139.0, 137.9, 137.0, 132.8, 132.5, 132.5, 130.2, 129.7, 128.9, 128.8, 125.3, 124.7, 109.0, 104.7, 102.9, 59.7, 26.0, 18.4, -5.2 . HRMS (ESI $^+$): m/z calcd for $[\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{SSi}]^+$: 501.1914, found: 501.1914 $[\text{M} + \text{H}]^+$; calcd for $[\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{NaO}_3\text{SSi}]^+$: 523.1734, found: 523.1721 $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

2.2.2. 4-((*tert*-Butyldimethylsilyloxy)methyl)-5-((4,5-dimethyl-1,3-dithiol-2-ylidene)methyl)thiophene-2-carbaldehyde (10)

A solution of tributyl(4,5-dimethyl-1,3-dithiol-2-yl)phosphonium hexafluorophosphate **8** (317.7 mg, 0.66 mmol) and 3-((*tert*-butyldimethylsilyloxy)methyl)thiophene-2-carbaldehyde **4** (131.0 mg, 0.51 mmol) in anhydrous THF (16 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78°C . To this solution, Et_3N (352.4 μL , 2.51 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 15 min. After the removal of the solvent, the residue was dissolved in EtOAc/hexanes (1:9) and filtered over neutral aluminum oxide to give compound **9** as an intermediate. Then, a solution of **9** in THF (10 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -45°C . To this solution, *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (0.53 mL, 0.85 mmol) was

added dropwise and the resulting mixture was stirred for 1 h. DMF (0.09 mL, 1.2 mmol) was added dropwise and then, the mixture was warmed to room temperature over 24 h. Saturated NH_4Cl solution was added to quench the reaction and the solvent was evaporated under reduced pressure. The organic layer was extracted with CH_2Cl_2 and dried over anhydrous MgSO_4 . After the removal of the solvent, the aldehyde **10** was purified by silica gel column chromatography (20% ethyl acetate in hexanes). Yield: red oil (136.2 mg, 0.34 mmol; 67%).

IR (neat): cm^{-1} 1649 (C=O), 1492 (C=C). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 9.80 (s, 1H), 7.65 (s, 1H), 6.82 (s, 1H), 4.69 (s, 2H), 2.09 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 0.92 (s, 9H), 0.09 (s, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 181.9, 146.6, 142.5, 137.9, 137.3, 135.8, 124.4, 123.4, 102.9, 59.6, 25.9, 18.3, 13.8, 13.1, -5.2. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $[\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{S}_3\text{Si}]^+$: 399.0937, found: 399.0961 [M + H]⁺; calcd for $[\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{NaO}_2\text{S}_3\text{Si}]^+$: 421.0756, found: 421.0784 [M + Na]⁺.

2.2.3. 4-(3-((tert-Butyldimethylsilyloxy)methyl)thiophen-2-yl)-N,N-diphenylaniline (**13**)

A solution of the stannyl derivative **12** (990.0 mg, 1.87 mmol) and compound **11** (668.2 mg, 1.87 mmol) in anhydrous toluene (24 mL) was prepared, purged with argon for 15 min before addition of $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (112.3 mg, 0.10 mmol). The reaction mixture was refluxed for 15 h under an argon atmosphere. After addition of water (30 mL), the mixture was extracted with toluene (2×30 mL). The organic phase was washed with a saturated aqueous solution of NH_4Cl (30 mL) and water (3×10 mL) and dried over anhydrous MgSO_4 . After the removal of the solvent, the compound was purified by silica gel column chromatography (2% diethyl ether in hexanes). Yield: light yellow oil (392.4 mg, 0.83 mmol; 44%).

IR (neat): cm^{-1} 1592 (C=C). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 7.39–7.33 (m, 2H), 7.32–7.24 (m, 4H), 7.21 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 7.15–7.02 (m, 9H), 4.68 (s, 2H), 0.89 (s, 9H), 0.05 (s, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 148.1, 148.0, 140.6, 137.6, 130.4, 130.3, 129.9, 128.4, 125.2, 123.7, 59.9, 26.3, 18.8, -5.02. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $[\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{NOSSi}]^+$: 472.2125, found: 472.2109 [M + H]⁺; calcd for $[\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{NNaOSSi}]^+$: 494.1944, found: 494.1930 [M + Na]⁺.

2.2.4. 4-((tert-Butyldimethylsilyloxy)methyl)-5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophene-2-carbaldehyde (**14**)

A solution of **13** (352.4 mg, 0.75 mmol) in anhydrous THF (17 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -30 °C. To this solution, $n\text{-BuLi}$ (1.6 M in hexanes) (0.78 mL, 1.25 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 1 h. Then, DMF (173 μL , 2 mmol) was added dropwise and the mixture was warmed to room temperature (TLC monitoring using 2% diethyl ether in hexanes). Saturated NH_4Cl solution was added to quench the reaction and the solvent was evaporated under reduced pressure. The organic layer was extracted with diethyl ether (15×3 mL) and dried over anhydrous MgSO_4 . After removal of the solvent, the aldehyde **14** was purified by column chromatography on silica gel (2% ethyl ether in hexanes). Yield: yellow oil (298.6 mg, 0.50 mmol; 80%).

IR (neat): cm^{-1} 1670 (C=O), 1445 (C=C). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 9.84 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.41–7.38 (m, 2H), 7.33–7.29 (m, 4H), 7.16–7.05 (m, 8H), 4.72 (s, 2H), 0.91 (s, 9H), 0.08 (s, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 183.2, 150.3, 149.4, 147.7, 141.0, 139.5, 139.2, 130.4, 130.0, 126.5, 125.7, 124.4, 122.7, 60.0, 26.3, 18.8, -4.5. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $[\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{NO}_2\text{SSi}]^+$: 500.2074, found: 500.2045 [M + H]⁺.

2.2.5. 3-(4-((tert-Butyldimethylsilyloxy)methyl)-5-((2,6-diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylic acid (**1**)

To a solution of aldehyde **7** (122 mg, 0.24 mmol) and 2-cyanoacetic acid (33 mg, 0.38 mmol) in chloroform (5 mL) was added piperidine (160 μL ; 1.62 mmol). The mixture was refluxed for

24 h under an argon atmosphere and then cooled down to room temperature. HCl (1 N) was added until pH = 3, the organic phase was dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. Then, hexane was added and a solid appeared. This compound was filtered under reduced pressure and washed with a mixture hexane/ CH_2Cl_2 (9/1) to afford **1** Yield: dark purple solid (134 mg, 0.24 mmol; 96%).

Mp 215–218 °C. IR (KBr): cm^{-1} 3100–2600 (COO–H), 2210 (C≡N), 1672 (C=O), 1652 (C=C). ^1H NMR (400 MHz, dmsO-d_6): δ (ppm) 8.33 (s, 1H), 8.02–7.89 (m, 4H), 7.86 (s, 1H), 7.63–7.45 (m, 6H), 7.37 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 7.11 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 6.37 (s, 1H), 4.76 (s, 2H), 0.90 (s, 9H), 0.11 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, dmsO-d_6): δ (ppm) 164.1, 154.8, 151.9, 145.7, 144.9, 139.3, 132.2, 131.6, 131.5, 130.5, 130.0, 129.9, 129.1, 128.9, 124.8, 124.5, 117.7, 109.1, 105.3, 102.4, 58.7, 25.7, 17.9, -5.4. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $[\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{NO}_4\text{SSi}]^+$: 568.1972, found: 568.1945 [M + H]⁺.

2.2.6. 3-(4-((tert-Butyldimethylsilyloxy)methyl)-5-((4,5-dimethyl-1,3-dithiol-2-ylidene)methyl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylic acid (**2**)

To a solution of aldehyde **10** (136.4 mg, 0.34 mmol) and 2-cyanoacetic acid (45.4 mg, 0.53 mmol) in chloroform (32 mL) was added piperidine (226.4 μL , 2.25 mmol). The mixture was refluxed for 85 h under an argon atmosphere and then cooled down to room temperature. The reaction crude was chromatographed on reverse C18 silica gel (50% AcONH_4 (20 mM) in acetonitrile). After the addition of acetic acid a solid appeared. This compound was filtered under reduced pressure to afford **2**. Yield: dark purple solid (68.7 mg, 0.15 mmol; 43%).

Mp 170–174 °C. IR (KBr): cm^{-1} 2211 (C≡N), 1673 (C=O), 1531 (C=C). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.21 (s, 1H), 7.68 (s, 1H), 6.84 (s, 1H), 4.69 (s, 2H), 2.14 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 0.92 (s, 9H), 0.09 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 169.1, 149.1, 146.5, 145.5, 139.8, 136.6, 130.9, 125.6, 124.5, 116.9, 103.1, 91.5, 59.5, 25.9, 18.3, 14.0, 13.1, -5.3. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $[\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{S}_3\text{Si}]^+$: 466.0995, found: 466.1040 [M + H]⁺. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $[\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NNaO}_3\text{S}_3\text{Si}]^+$: 488.0815, found: 488.0793 [M + Na]⁺.

2.2.7. 3-(4-((tert-Butyldimethylsilyloxy)methyl)-5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylic acid (**3**)

To a solution of aldehyde **14** (139.2 mg; 0.29 mmol) and 2-cyanoacetic acid (45.4 mg; 0.53 mmol) in chloroform (26 mL) was added piperidine (200.6 μL ; 1.90 mmol). The mixture was refluxed for 5 days under an argon atmosphere and then cooled down to room temperature. The reaction crude was chromatographed on reverse C18 silica gel (50% AcONH_4 (20 mM) in acetonitrile). After the addition of acetic acid a solid appeared. This compound was filtered under reduced pressure to afford **3**. Yield: pinkish solid (113.1 mg, 0.20 mmol; 70%).

Mp 196–200 °C. IR (KBr): cm^{-1} 2223 (C≡N), 1679 (C=O), 1566 (C=C). ^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6): δ (ppm) 8.42 (s, 1H), 8.05 (s, 1H), 7.58–7.53 (m, 2H), 7.39–7.33 (m, 4H), 7.18–7.11 (m, 6H), 7.11–7.06 (m, 2H), 4.83 (s, 2H), 0.91 (s, 9H), 0.11 (s, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone- d_6): δ (ppm) 167.8, 151.5, 150.9, 148.9, 148.3, 143.4, 140.7, 134.9, 131.8, 131.5, 127.4, 127.2, 126.0, 123.6, 117.8, 100.1, 60.9, 27.3, 19.8, -4.1. HRMS (ESI⁻): m/z calcd for $[\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_3\text{SSi}]^-$: 565.1987, found: 565.2014 [M - H]⁻.

2.2.8. 3-((tert-Butyldiphenylsilyloxy)methyl)thiophene-2-carbaldehyde (**18**)

A solution of *tert*-butyldiphenyl(thiophen-3-ylmethoxy)silane **17** (2.2 g, 6.2 mmol) in anhydrous diethyl ether (10 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -10 °C. To this solution, *t*-BuLi (1.7 M in pentane) (4 mL, 6.2 mmol) was added dropwise for a period of 20 min and the resulting mixture was stirred at -10 °C for 1 h. Then, DMF (0.75 mL, 9.6 mmol) was added dropwise and the

mixture was warmed to 0 °C and stirred at this temperature overnight (TLC monitoring using 20% hexanes in dichloromethane). Saturated NH₄Cl solution was added to quench the reaction and the solvent was evaporated under reduced pressure. The organic layer was extracted with diethyl ether (10 × 3 mL) and dried over anhydrous MgSO₄. After removal of the solvent, the aldehyde **18** was purified by silica gel column chromatography (20% hexanes in dichloromethane). Yield: yellow oil (454.9 mg, 1.20 mmol; 20%).

IR (neat): cm⁻¹ 1664 (C=O), 1588 (C=C). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 9.95 (d, *J* = 0.9 Hz, 1H), 7.68–7.66 (m, 5H), 7.48–7.37 (m, 6H), 7.25 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 5.06 (s, 2H), 1.08 (s, 9H). ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 182.9, 150.9, 138.1, 136.1, 134.5, 133.5, 130.5, 130.0, 128.5, 61.4, 27.2, 19.7. HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd for [C₂₂H₂₅O₂SSi]⁺: 381.1339, found: 381.1313 [M + H]⁺; calcd for [C₂₂H₂₄NaO₂SSi]⁺: 403.1158, found: 403.1139 [M + Na]⁺.

2.2.9. 4-((*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)methyl)thiophene-2-carbaldehyde (**19**)

A solution of *tert*-butyldiphenyl(thiophen-3-ylmethoxy)silane **17** (1.6 g, 4.5 mmol) in anhydrous THF (39 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -10 °C. To this solution, *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (2.8 mL, 4.5 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred at -10 °C for 1 h and 30 min. Then, DMF (0.54 mL, 6.9 mmol) was added dropwise and the mixture was warmed to 0 °C and stirred at this temperature overnight (TLC monitoring using 20% ethyl acetate in hexanes). Saturated NH₄Cl solution was added to quench the reaction and the solvent was evaporated under reduced pressure. The organic layer was extracted with diethyl ether (15 × 2 mL) and dried over anhydrous MgSO₄. After removal of the solvent, the aldehyde **19** was purified by silica gel column chromatography (20% ethyl acetate in hexanes). Yield: white solid (465.3 mg, 1.22 mmol; 21%).

Mp 76–78 °C. IR (KBr): cm⁻¹ 1666 (C=O), 1466 (C=C). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 9.86 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 7.69–7.65 (m, 5H), 7.59–7.58 (m, 1H), 7.47–7.37 (m, 6H), 4.77 (d, *J* = 0.6 Hz, 2H), 1.08 (s, 9H). ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 183.5, 144.7, 144.5, 136.1, 135.8, 133.7, 130.8, 130.4, 128.4, 62.2, 27.1, 19.7. HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd for [C₂₂H₂₅O₂SSi]⁺: 381.1339, found: 381.1320 [M + H]⁺; calcd for [C₂₂H₂₄NaO₂SSi]⁺: 403.1158, found: 403.1144 [M + Na]⁺.

2.2.10. 4-((*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)methyl)-5-((2,6-diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiophene-2-carbaldehyde (**21**)

A solution of **5** (22.6 mg, 0.51 mmol) in anhydrous THF (5 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78 °C. To this solution, *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (0.32 mL, 0.51 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 20 min. Then 3-((*tert*-butyldiphenylsilyloxy)methyl)thiophene-2-carbaldehyde **18** (151.1 mg; 0.40 mmol) in anhydrous THF (5 mL) was added dropwise and the mixture was warmed to room temperature for 21 h (TLC monitoring using 10% dichloromethane in hexanes). Saturated NH₄Cl solution was added to quench the reaction and the solvent was evaporated under reduced pressure. The organic layer was extracted with hexanes (25 × 2 mL) and dried over anhydrous MgSO₄. After the removal of the solvent, the residue was dissolved in hexanes/CH₂Cl₂ (9/1) and filtered over silica gel to give the compound **20** as an intermediate. A solution of **20** in THF (10 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78 °C. To this solution, *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (0.36 mL, 0.58 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 1 h and 30 min. DMF (0.08 mL, 1.03 mmol) was added dropwise and the mixture stirred for 2 h. Saturated NH₄Cl solution was added to quench the reaction and the solvent was evaporated under reduced pressure. The organic layer was extracted with hexanes (15 × 2 mL) and dried over anhydrous MgSO₄. After the removal of the solvent, the

aldehyde **21** was purified by silica gel column chromatography (20% ethyl acetate in hexanes). Yield: red oil (136.4 mg, 0.22 mmol; 55%).

IR (neat): cm⁻¹ 1643 (C=O), 1518 (C=C). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 9.77 (s, 1H), 7.92–7.89 (m, 2H), 7.80–7.78 (m, 2H), 7.75–7.67 (m, 4H), 7.64 (s, 1H), 7.55–7.38 (m, 12H), 7.27 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.47 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.00 (s, 1H), 4.81 (s, 2H), 1.09 (s, 9H). ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 182.4, 155.8, 153.0, 147.1, 139.1, 138.5, 137.8, 136.2, 133.8, 133.2, 133.1, 133.0, 130.7, 130.4, 130.2, 129.4, 129.3, 128.4, 125.9, 125.2, 109.5, 105.4, 103.3, 60.9, 27.2, 19.7. HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd for [C₄₀H₃₇O₃SSi]⁺: 625.2227, found: 625.2235 [M + H]⁺.

2.2.11. 3-((*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)methyl)-5-((2,6-diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiophene-2-carbaldehyde (**23**)

A solution of 2,6-diphenyl(4H-pyran-4-ylidene)diphenylphosphine oxide **5** (222.6 mg, 0.51 mmol) in anhydrous THF (5 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78 °C. To the solution, *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (0.32 mL, 0.51 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 20 min. Then 4-((*tert*-butyldiphenylsilyloxy)methyl)thiophene-2-carbaldehyde **19** (150.0 mg; 0.39 mmol) in anhydrous THF (5 mL) was added dropwise and the mixture was warmed to room temperature for 21 h (TLC monitoring using 20% ethyl acetate in hexanes). Saturated NH₄Cl solution was added to quench the reaction and the solvent was evaporated under reduced pressure. The organic layer was extracted with EtOAc and dried over anhydrous MgSO₄. After the removal of the solvent, the residue was dissolved in EtOAc/hexanes (2:8) and filtered over silica gel to give the crude *tert*-butyl((5-((2,6-diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiophen-3-yl)methoxy)diphenylsilane **22** as an intermediate. A solution of **22** in THF (10 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78 °C. To this solution, *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (0.42 mL, 0.68 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 2 h. DMF (0.09 mL, 1.2 mmol) was added dropwise and the mixture stirred for 2 h. Saturated NH₄Cl solution was added to quench the reaction and the solvent was evaporated under reduced pressure. The organic layer was extracted with EtOAc (15 × 3 mL) and dried over anhydrous MgSO₄. After the removal of the solvent, the aldehyde **23** was purified by silica gel column chromatography (20% ethyl acetate in hexanes). Yield: dark red oil (138.9 mg, 0.22 mmol; 56%).

IR (neat): cm⁻¹ 1643 (C=O), 1579 (C=C). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 9.86 (s, 1H), 7.90–7.88 (m, 2H), 7.82–7.80 (m, 2H), 7.73–7.70 (m, 4H), 7.50–7.41 (m, 12H), 7.22 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.05 (s, 1H), 6.55 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 6.14 (s, 1H), 5.02 (s, 2H), 1.11 (s, 9H). ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 181.4, 155.6, 153.1, 151.5, 151.3, 136.1, 133.7, 133.5, 133.3, 133.2, 133.1, 130.7, 130.5, 130.2, 129.4, 129.3, 128.4, 127.8, 125.9, 125.3, 109.1, 107.6, 103.2, 61.2, 27.2, 19.7. HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd for [C₄₀H₃₇O₃SSi]⁺: 625.2227, found: 625.2244 [M + H]⁺.

2.2.12. 3-(4-((*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)methyl)-5-((2,6-diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylic acid (**15**)

To a solution of aldehyde **21** (97.9 mg, 0.157 mmol) and 2-cyanoacetic acid (20.8 mg, 0.24 mmol) in chloroform (16 mL) was added piperidine (109.9 μL, 1.04 mmol). The mixture was refluxed for 72 h under an argon atmosphere and then cooled down to room temperature. The reaction crude was chromatographed on reverse C18 silica gel (started 50% AcONH₄ (20 Mm) in acetonitrile and finished 30%). After the addition of acetic acid a solid appeared. This compound was filtered under reduced pressure to afford **15**. Yield: dark purple solid (83.4 mg, 0.12 mmol; 77%).

Mp 208–211 °C. IR (KBr): cm⁻¹ 2207 (C≡N), 1652 (C=O), 1539 (C=C). ¹H NMR (300 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) 8.29 (s, 1H), 8.01–7.98 (m, 2H), 7.88–7.85 (m, 2H), 7.79 (s, 1H), 7.76–7.70 (m, 4H),

7.59–7.32 (m, 13H), 6.76 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 6.12 (s, 1H), 4.87 (s, 2H), 1.09 (s, 9H). ^{13}C NMR (100 MHz, THF- d_8): δ (ppm) 164.9, 156.6, 153.8, 147.8, 146.1, 139.8, 139.8, 136.6, 134.3, 134.0, 133.7, 133.5, 131.9, 130.9, 130.6, 130.0, 129.7, 128.8, 126.2, 125.7, 117.9, 110.2, 106.2, 104.0, 96.6, 61.3, 27.4, 20.1. HRMS (ESI $^+$): m/z calcd for $[\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{NO}_4\text{SSi}]^+$: 692.2285, found: 692.2248 $[\text{M} + \text{H}]^+$; calcd for $[\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{NNaO}_4\text{SSi}]^+$: 714.2105, found: 714.2066 $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

2.2.13. 3-(3-((tert-Butyldiphenylsilyloxy)methyl)-5-((2,6-diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylic acid (**16**)

To a solution of aldehyde **23** (120.4 mg, 0.192 mmol) and 2-cyanoacetic acid (25.6 mg, 0.30 mmol) in chloroform (18 mL) was added piperidine (134.6 μL , 1.28 mmol). The mixture was refluxed for 20 h under an argon atmosphere, then cooled down to room temperature. The reaction crude was chromatographed on reverse C18 silica gel (started 50% AcONH_4 (20 mM) in acetonitrile and finished 33%). After the addition of acetic acid a solid appeared. This compound was filtered under reduced pressure to afford **16**. Yield: dark purple solid (86.0 mg, 0.12 mmol; 65%).

Mp 219–226 °C. IR (KBr): cm^{-1} 2209 (C \equiv N), 1651 (C=O), 1541 (C=C). ^1H NMR (400 MHz, THF- d_8): δ (ppm) 8.51 (s, 1H), 7.99–7.88 (m, 4H), 7.74–7.72 (m, 4H), 7.49–7.34 (m, 14H), 6.99 (s, 1H), 6.81 (br s, 1H), 4.92 (s, 2H), 1.08 (s, 9H). ^{13}C NMR (100 MHz, THF- d_8): δ (ppm) 164.9, 156.4, 154.0, 152.5, 151.7, 143.7, 136.6, 134.3, 134.0, 133.7, 133.5, 131.9, 131.2, 130.9, 130.7, 130.0, 129.8, 128.8, 128.1, 126.2, 125.8, 118.1, 109.8, 108.4, 103.9, 95.8, 61.3, 27.4, 20.0. HRMS (ESI $^+$): m/z calcd for $[\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{NO}_4\text{SSi}]^+$: 692.2285, found: 692.2313.

2.3. Device preparation and characterization

The working and counter electrodes consisted of TiO_2 and thermalized platinum films, respectively, and were deposited onto F-doped tin oxide (FTO, Pilkington Glass Inc., with $15 \Omega \text{sq}^{-1}$ sheet resistance) conducting glass substrates. Efficient DSC devices were made using 9 μm thick films consisting of 20 nm TiO_2 nanoparticles (Dyesol $^\circledast$ paste) and a scattering layer of 4 μm of 400 nm TiO_2 particles (Dyesol $^\circledast$ paste). Prior to the deposition of the TiO_2 paste, the conducting glass substrates were immersed in a solution of TiCl_4 (40 mM) for 30 min and then dried. The TiO_2 nanoparticle paste was deposited onto a conducting glass substrate using the screen printing technique. The TiO_2 electrodes were gradually heated under an air flow at 325 °C for 5 min, 375 °C for 5 min, 450 °C for 15 min and 500 °C for 15 min. The heated TiO_2 electrodes were immersed again in a solution of TiCl_4 (40 mM) at 70 °C for 30 min and then washed with ethanol. The electrodes were heated again at 500 °C for 30 min and cooled before dye adsorption. The active area for devices was 0.16 cm^2 . The counter electrode was made by spreading a 5 mM solution of H_2PtCl_6 in isopropyl alcohol onto a conducting glass substrate containing a small hole to allow the introduction of the liquid electrolyte using vacuum, followed by heating at 390 °C for 15 min. All films were sensitized in 0.3 mM dye solutions in dichloromethane for 2 h at room temperature (optimized dye loading conditions). The sensitized electrodes were washed with dichloromethane and dried under air. Finally, the working and counter electrodes were sandwiched together using a thin thermoplastic (Surlyn) frame that melts at 100 °C. Electrolyte LP1 was used: consisted of 0.5 M 1-butyl-3-methylimidazolium iodide (BMII), 0.1 M lithium iodide, 0.05 M iodine and 0.5 M *tert*-butylpyridine in acetonitrile.

The J/V curves of the cells were measured using a Sun 2000 solar simulator equipped with a 150 W xenon lamp. The illumination intensity was measured to be 100 mW cm^{-2} with a calibrated silicon photodiode. The appropriate filters were utilized to faithfully simulate the AM 1.5G spectrum. The applied potential and cell

current were measured using a Keithley 2400 digital source meter. The IPCE (incident photon to current conversion efficiency) was measured using a home-made set up consisting of a 150 W Oriol xenon lamp, a motorized monochromator and a Keithley 2400 digital source meter.

Transient photovoltage (TPV) and charge extraction (CE) measurements were carried out alike reported before [36]. In CE measurements, white light from a series of LEDs was used as the light source. When the LEDs are turned off, the cell is immediately short-circuited and the charge is extracted allowing the electron density in the cells to be calculated. By changing the intensity of the LEDs, the electron density can be estimated as a function of cell voltage. In TPV measurements, in addition to the white light applied by the LEDs, a diode pulse (660 nm, 10 mW) is applied to the sample inducing a change of 2–3 mV within the cell. The resulting photovoltage decay transients are collected and the τ values are determined by fitting the data to the equation $\exp(-t/\tau)$.

2.4. Computational details

Density Functional Theory (DFT) calculations were performed using Gaussian 09 [37] with the ultrafine integration grid. Solvent effects were estimated using a Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM) [38,39]. Equilibrium geometries were optimized using the M06-2x hybrid meta-GGA exchange correlation functional [40] and the medium size 6–31G* base [41]. Ground state geometries were characterized as minima by frequency calculations. Excitation energies were calculated by time-dependent single point calculations using the M06-2x/6–311 + G (2d,p) model chemistry. Absorption spectra were estimated through the calculation of vertical excitations at the ground state geometry and emission spectra, through the calculation of vertical excitations at the excited state geometry. Due to the large computational cost required to calculate excited state vibrational energies, E_{0-0} were approached to adiabatic excitation energies (E_{Adia}). Ground state oxidation potentials (E_{ox}) were calculated using the M06-2x/6–311 + G (2d,p) energies and calculating the thermal corrections to Gibbs free energy at the M06-2x/6–31G* level. Excited state oxidation potentials were estimated subtracting E_{0-0} from E_{ox} .

Molecular Orbital contour plots were obtained using the Avogadro software [42] at 0.04 isosurface value.

3. Results and discussion

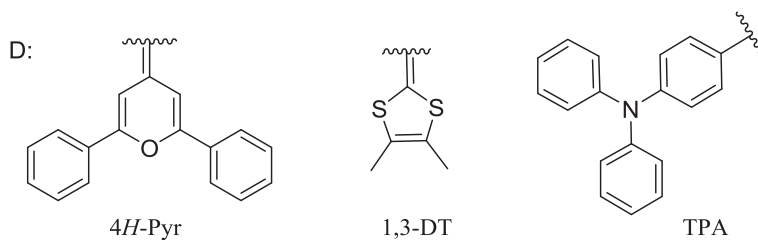
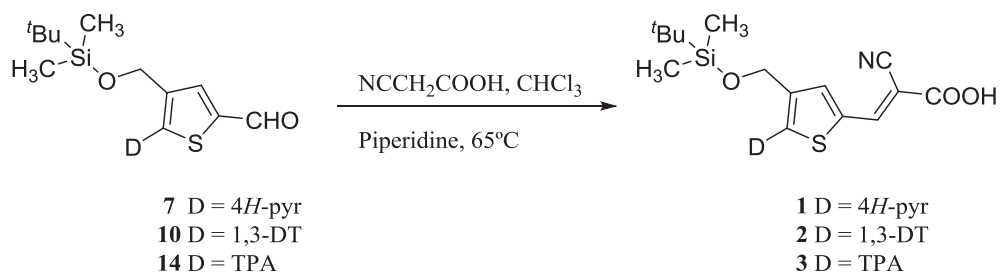
3.1. Synthesis

The target compounds **1**, **2**, and **3** were prepared via condensation of the corresponding aldehyde derivative (**7**, **10**, **14**) and cyanoacetic acid in the presence of piperidine (Scheme 1).

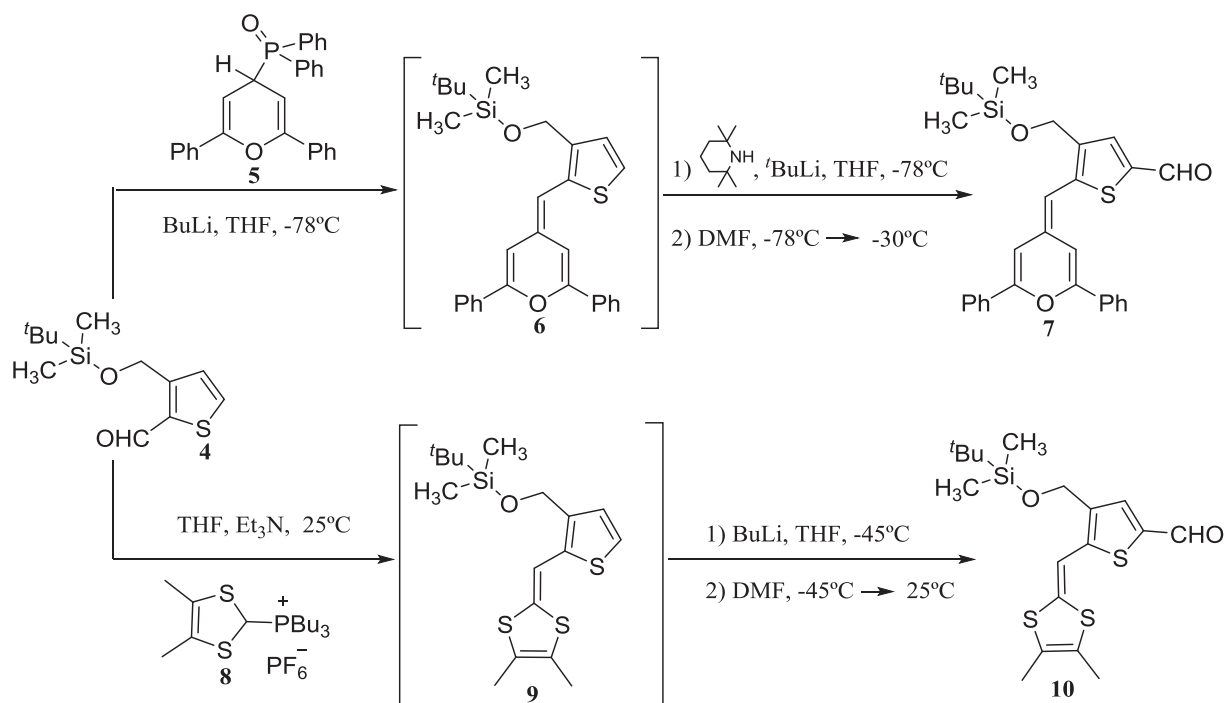
Aldehydes **7** and **10** were synthesized by a Wittig–Horner or Wittig reaction of the diphenylphosphine oxide **5** [43] or the phosphonium salt **8** [44] with aldehyde **4** [45], followed by lithiation of the resulting intermediates **6** and **9** and reaction with anhydrous DMF (Scheme 2). A different approach was adopted for the aldehyde **14** (Scheme 3) which was prepared through a Stille reaction between the stannane **12** [46] and the compound **11** [47], followed by lithiation and formylation with DMF.

3.2. Optical properties

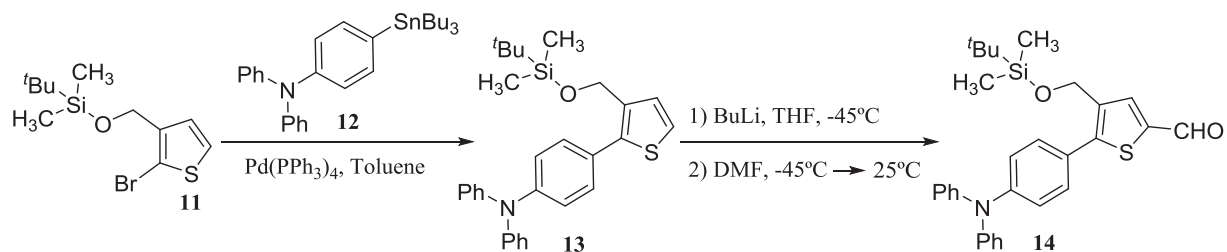
The absorption spectra of the synthesized dyes were studied in 10^{-5} M CH_2Cl_2 solution (Fig. 3) and the relevant optical data are listed in Table 1. Two absorption bands can be observed for all dyes, one between 300 and 400 nm assigned to a $\pi-\pi^*$ transition and the main band between 400 and 700 nm due to the ICT among the



Scheme 1. Synthesis of dyes 1–3.



Scheme 2. Synthesis of aldehydes 7, 10.



Scheme 3. Synthesis of aldehyde 14.

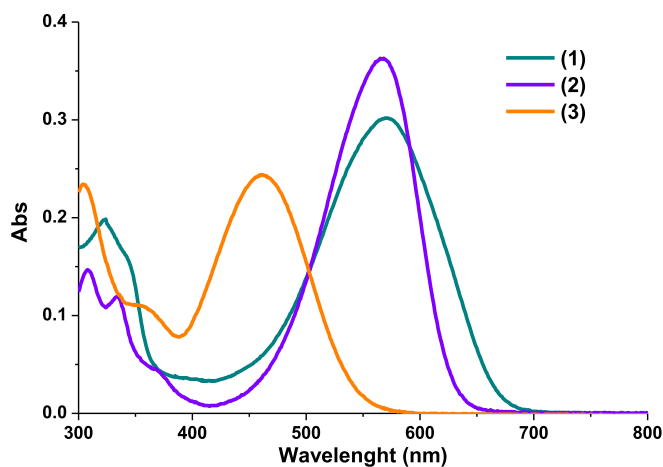


Fig. 3. Normalized UV-vis absorption of compounds 1–3.

donor and the acceptor units. The inclusion of a proaromatic donor like 4*H*-pyranylidene or dithiafulvene results in a red-shift of the absorption when compared to the triarylamine dye. The molar extinction coefficients of the dyes increase in the order triarylamine < 4*H*-pyranylidene < dithiafulvene, being for the last one $37,108 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. When the dyes are attached to TiO₂ surface, they present broader bands than in solution and the maximum absorption peaks are around 30 nm blue-shifted. In general, the blue shifts of the absorption spectra on TiO₂ are ascribed to the deprotonation of the carboxylic acid when anchored on the titanium surface and/or to the formation of *H*-aggregates [48].

3.3. Electrochemical properties

The oxidation potential (E_{ox}) of each dye was determined in solution by differential pulse voltammetry (DPV) methods. E_{ox}^* was estimated from $E_{\text{ox}} - E_{0-0}$ (Table 1, see also energy diagram shown in SI Fig. S-33).

The donor unit affects significantly the oxidation potential values, with an increase on the ease of oxidation in the order $3 < 2 < 1$, pointing to the superior donor ability of the 4*H*-pyranylidene moiety. The regeneration of the oxidized dye after electron injection into the conduction band of TiO₂ is guaranteed in all cases, as the E_{ox} values are more positive than the potential of the iodide/triiodide redox couple (+0.42 vs. NHE), indicating that the oxidized dyes formed after the electron injection into the TiO₂ electrode could thermodynamically accept electrons from I⁻ ions.

The resulting values for all the dyes were almost similar and sufficiently more negative than the energy conduction band edge energy level of TiO₂ (-0.5 V vs. NHE), indicating an efficient injection of electrons into the TiO₂ from the excited dyes.

Table 1
Optical and electrochemical properties of dyes 1–3.

Dye	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$, nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{b}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{c}}$ (nm)	E_{ox}^{d} , V (vs. NHE)	E_{0-0}^{e} (eV)	E_{ox}^{f} , V (vs. NHE)
1	570 (30,370)	522	659	0.87	1.97	-1.10
2	568 (37,108)	518	630	0.93	2.06	-1.12
3	460 (23,958)	432	611	1.22	2.29	-1.08

^a Absorption maxima in CH₂Cl₂ solution.

^b Absorption maxima on TiO₂ films.

^c Emission spectra were recorded in CH₂Cl₂.

^d First oxidation potentials were measured from three electrode electrochemical cell in CH₂Cl₂ containing 0.1 M TBAPF₆. A glassy carbon, Ag/AgCl (KCl 3 M), and Pt were used as working, reference, and counter electrode respectively.

^e Zeroth-zeroth transition energies estimated from the intersection of normalized absorption and emission spectra in CH₂Cl₂ solution.

^f Excited-state oxidation potentials of the dyes obtained from $E_{\text{ox}} - E_{0-0}$.

Table 2
Photovoltaic properties of DSSCs constructed using the dyes 1–3.

Dye	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	ff	η (%)
1	11.74	0.644	74	5.56
2	6.99	0.609	69	2.91
3	7.26	0.759	74	4.09

3.4. Photovoltaic properties of DSSCs

The device performance (with an effective area of 0.16 cm^2) were measured under sun-simulated AM 1.5 G irradiation (100 mW/cm^2). The optimized conditions for these dyes are determined to be 0.3 mM of dye in dichloromethane solution, 2 h of immersion and LP1 (0.5 M BMII/0.05 M I₂/0.5 M TBP/0.1 M LiI in acetonitrile) as electrolyte. The relevant photovoltaic parameters V_{oc} , J_{sc} , ff , and solar-to-electrical energy conversion efficiencies (η) are collected in Table 2. Moreover, current density–voltage (J – V) curves and incident photon-to-current conversion efficiencies (IPCE) of devices based on these dyes are represented in Fig. 4.

The IPCE tendencies of these dyes are in accordance with their UV-vis absorption spectra on the TiO₂ film. The onset of the IPCE spectra for dyes 1 and 2 are significantly broadened compared with the obtained for dye 3. These results confirm the higher J_{sc} value obtained for devices based on dye 1, with a broad and roughly constant photoresponse (~60%) in the range 450–600 nm. Dye 3 presents a maximum IPCE value of 93% at 475 nm and the highest V_{oc} value (0.759 V) of all the molecules studied, suggesting a decrease in the charge recombination processes for this molecule. However, its J_{sc} is 60% lower than obtained for compound 1, probably due to the narrower IPCE observed band.

Data in Table 2 indicate that the more efficient donor system is the 4*H*-pyranylidene ($\eta = 5.56\%$), followed by the triarylamine system ($\eta = 4.09\%$) and finally the 1,3-dithiole ($\eta = 2.91\%$).

3.5. Structural modification of the thiophene ring and physical properties

With the aim of understanding the influence of a different bulky silyl ether group and its position in the thiophene ring, dyes 15 and 16 were synthesized by a Knoevenagel condensation of the unreported aldehydes 21 and 23 with 2-cyanoacetic acid (Scheme 4). We have chosen the pyranylidene system as donor group due to the best results obtained in the previous section. These precursors were obtained in a three-step synthetic route starting in both cases from compound 17 [49]. Lithiation conditions (base and solvent) were finely tuned in order to activate position 2 (*tert*-BuLi, Et₂O) or position 5 (BuLi, THF) (Scheme 5). Finally, compounds 18 and 19 were obtained by reaction of the organolithium intermediates with DMF. Next, a Horner reaction of diphenylphosphine oxide 5 with 18 or 19 afforded the corresponding pyranylidene-thiophene derivatives 20

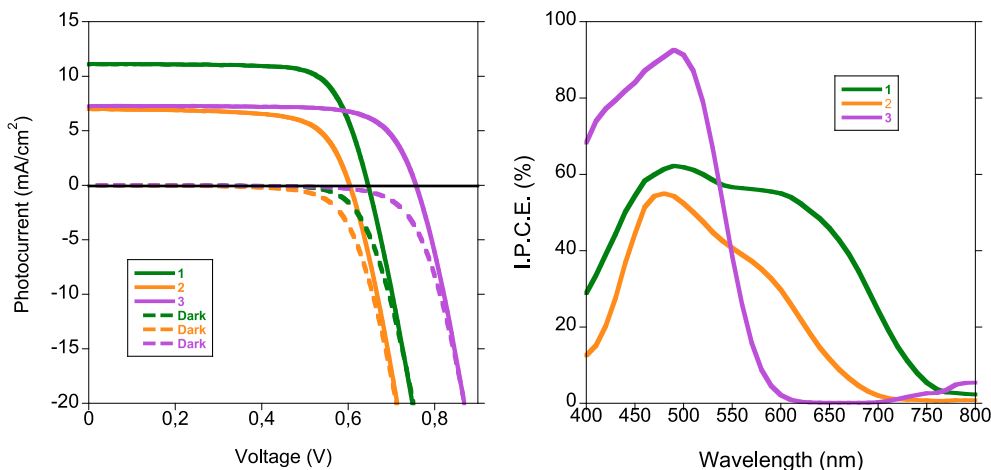
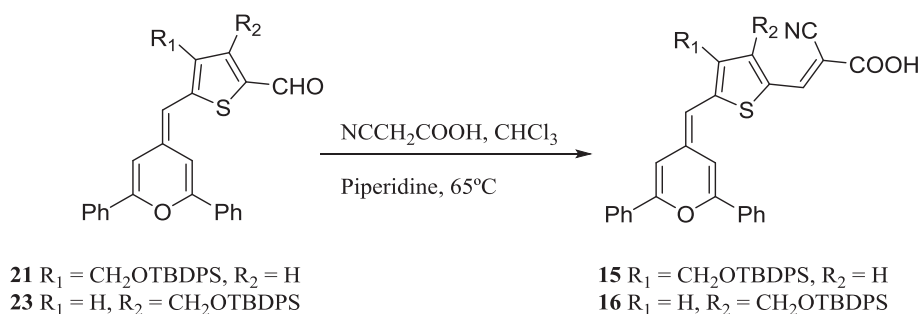


Fig. 4. J - V curves of compounds **1**–**3** (left) and IPCE curves of **1**–**3** (right).



Scheme 4. Synthesis of dyes **15**, **16**.

and **22**, which by lithiation and reaction with DMF yielded final aldehydes **21** and **23** respectively (Scheme 6).

The substitution of a TBDMS group (**1**) by a *tert*-butyldiphenylsilyl (TBDS) (**15**) does not change significantly the maximum absorption peak (570 nm for **1** and 573 nm for **15**). By contrast, the molar extinction coefficient (ϵ) is enhanced on passing from TBDMS to TBDS ($30,370 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (**1**) to $33,618 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (**15**)), probably due to the incorporation of two additional phenyl groups. Moreover, a bigger enhancement of the ϵ is found when the silyloxy substituent is located at the position 3 of the thiophene ring instead of the position 4 (from $33,618$ (**15**) to $39,963 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (**16**)).

Regarding the electrochemical properties, it has to be pointed that the E_{ox} values for systems **1**, **15** and **16** are very similar (+0.87, +0.90, and +0.88 V respectively, measured in conditions indicated in Table 1) and hence, the influence of the bulky substituent and its position is fairly null (see SI Fig. S-34).

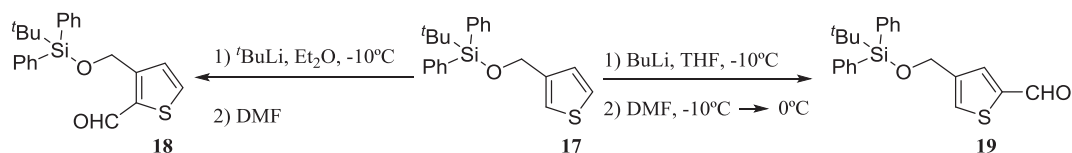
We have tested the photovoltaic response of dyes **15** and **16** (Fig. 5) in DSSCs and their results were compared with those of compound **1** (Table 3). The substitution of a TBDMS group (**1**) by the bulkier group (TBDS) (**15**) improves slightly the efficiency (from 5.56% to 5.86%), mostly due to a better value of the V_{oc} for the last

one. This result suggests that a TBDPS group retards the recombination of TiO_2 conduction band electrons with the electrolyte as it has been shown from charge extraction and transient photovoltage experiments (see below) [50].

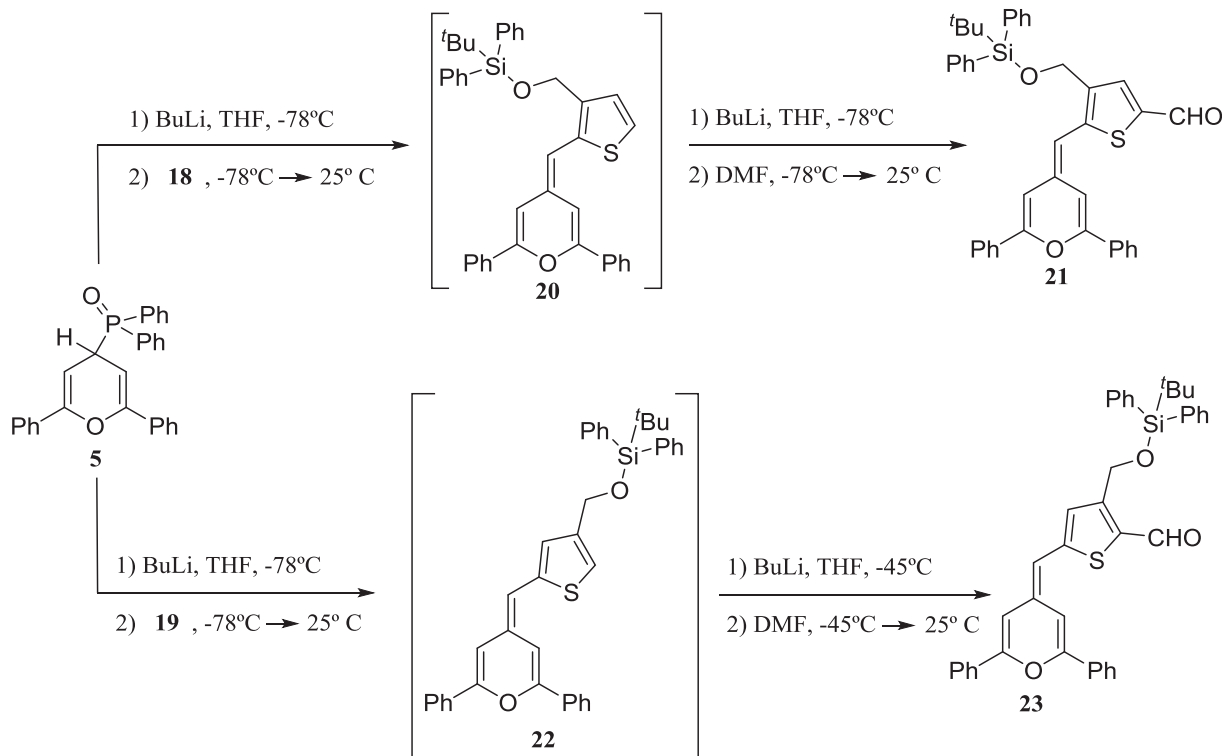
The influence of the position of the silyl ether group was also studied and we have found that the solar cell based on dye **16** (with a higher molecular extinction coefficient) shows an efficiency of 3.42%, 42% lower than that obtained for dye **15**. The decrease in the efficiency is mainly due to a lower J_{sc} and V_{oc} , to a lesser extent. The remarkable decrease of J_{sc} was attributed to the lower injection efficiency, probably affected by the amount of dye absorbed to the TiO_2 surface.

Desorption experiments (0.1 M NaOH, EtOH:H₂O (1:1)) determined that dye **16** is less adsorbed (106 nmol/cm^2) than dye **15** (140 nmol/cm^2) and this observation was attributed to the steric hindrance of the TBDS group which is closer to the anchor group. Moreover, a lower amount of dye adsorbed could result in higher concentration in the interface TiO_2 /electrolyte, increasing the recombination processes.

Fig. 6 illustrates the charge density (charge accumulated at the device under different light bias) and the charge lifetime at a given



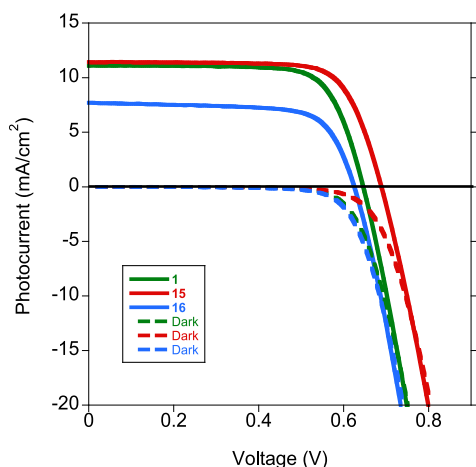
Scheme 5. Synthesis of thiophene-aldehydes **18**, **19**.

Scheme 6. Synthesis of aldehydes **21**, **23**.

charge. As it can be seen, the solar cells made using dye **15** have the slowest charge recombination under working conditions. Moreover, it is worthy to mention that a shift on the measured charge vs. voltage is observed for the solar cells made using dye **16**. This shift can be attributed to the lower coverage of dyes at the surface of the TiO_2 , which has as a consequence the lower concentration of protons at the surface of the TiO_2 . In fact, this is also in good agreement with the lower photocurrent measured.

3.6. Theoretical calculations

The electronic structures of the new synthesized compounds have been studied using density functional theory methods and the most relevant parameters derived from these calculations are gathered in Table 4. There is a good agreement with the

Fig. 5. J – V curves of compounds **1**, **15** and **16**.

experimental values described above, with estimated error of less than 0.25 eV in the excitation energies, less than 0.1 V in E_{ox} and less than 0.2 V in E_{ox}^* .

Calculations describe the first excited state as the consequence of a one-electron transition from the HOMO to the LUMO (see Fig. 7). Excitation involves some charge transfer from the donor to the cyanoacetic acid acceptor, with a large HOMO–LUMO overlap that gives rise to large oscillator strengths and therefore to great molar extinction coefficients.

Unfortunately, a direct correlation between the oscillator strengths (proportional to the peak area) and the molar extinction coefficients (related to peak height) is not possible for compounds giving rise to absorption bands of different width. Thus, compound **2** having the largest ϵ gives rise to the narrowest absorption band and also the lowest f .

4*H*-pyranilidene compounds **1**, **15** and **16** display similar HOMO and LUMO energies and therefore their excitation energies and oxidation potentials are also similar. Compound **2**, with a weak donor group has a lower HOMO energy compared to the other studied dyes and, therefore, displays higher excitation energies and E_{ox} .

4. Conclusions

A series of five new metal free sensitizers (D– π –A) for DSSC with a trialkylsilyl ether group in the spacer have been synthesized and characterized. Several donor unities have been studied,

Table 3
Photovoltaic properties of DSSCs constructed using the dyes **1**, **15** and **16**.

Dye	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	ff	η (%)
1	11.74	0.644	74	5.56
15	11.44	0.689	74	5.86
16	7.71	0.624	71	3.42

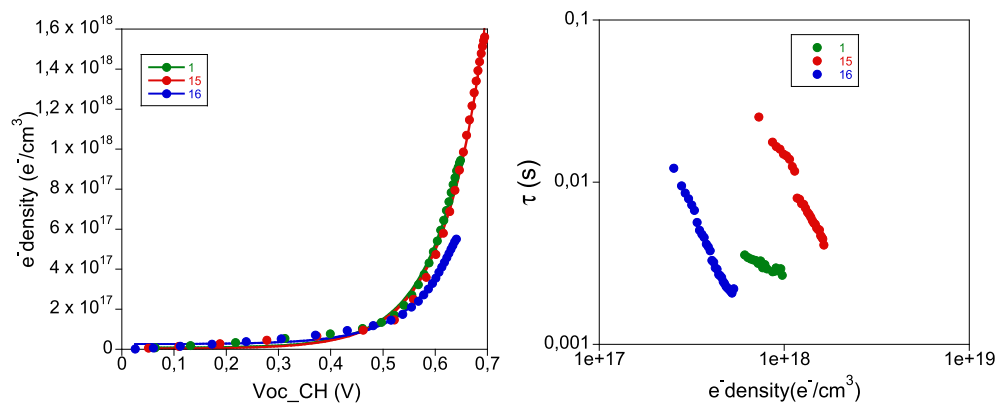


Fig. 6. Charge extraction (left) and transient photovoltage (right) curves of compounds **1**, **15** and **16**.

Table 4
Results of DFT calculations.

	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	λ_{Abs} (nm)	f^a	λ_{em} (nm)	E_{0-0} (eV)	E_{ox} , V (vs. NHE)	E_{ox}^* , V (vs. NHE)
1	-6.38	-2.29	558	1.24	666	2.03	0.95	-1.08
2	-6.38	-2.13	528	1.00	605	2.18	1.00	-1.18
3	-6.58	-2.11	431	1.23	565	2.50	1.24	-1.26
15	-6.39	-2.30	559	1.23	666	2.03	0.93	-1.10
16	-6.40	-2.33	564	1.25	663	2.03	0.95	-1.08

^a Oscillator strength.

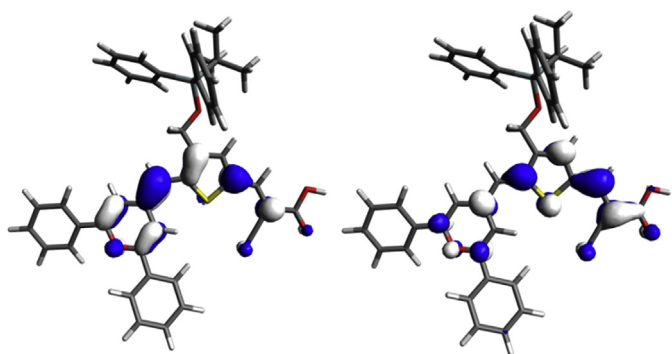


Fig. 7. HOMO (left) and LUMO (right) for compound **15**.

obtaining the best performances with 4*H*-pyranylidene, followed by triphenylamine (TPA) and dithiafulvene moieties respectively. Two trialkylsilyl ether groups (TBDMS and TBDPS) were compared in order to study the influence of their molecular size in the photovoltaic properties. The best efficiencies values were obtained for a TBDPS group at the position 4 of the thiophene ring. This observation indicates that trialkylsilyl ethers can be promising substituents for future more efficient sensitizers.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge the financial support from the Spanish Ministry of Science and Innovation, MICINN-FEDER (project CTQ2011-22727), MINECO (project CTQ2014-52331-R) and the Gobierno de Aragón-Fondo Social Europeo (E39). A predoctoral fellowship to R. Pérez-Tejada (CSIC, JAE 2011) is also acknowledged. The authors thank Prof. Emilio Palomares for the use of the equipment at ICIQ and the helpful comments on the results. Dr. Laia Pellejà thanks MICINN for the Severo Ochoa Excellence Accreditation 2014.2018 (SEV-2013-0319).

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.07.026>.

References

- [1] Ragoussi M-E, Torres T. New generation solar cells: concepts, trends and perspectives. *Chem Commun* 2015;51:3957–72.
- [2] Huang Y, Kramer EJ, Heeger AJ, Bazan GC. Bulk heterojunction solar cells: morphology and performance relationships. *Chem Rev* 2014;114:7006–43.
- [3] Hagfeldt A, Boschloo G, Sun LC, Kloo L, Pettersson H. Dye-sensitized solar cells. *Chem Rev* 2010;110:6595–663.
- [4] Hardin BE, Snaith HJ, McGehee MD. The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nat Phot* 2012;6:162–9.
- [5] Mishra A, Fischer MKR, Bäuerle P. Metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells: from structure:property relationships to design rules. *Angew Chem Int Ed* 2009;48:2474–99.
- [6] Ning ZJ, Tian H. Triarylamine: a promising core unit for efficient photovoltaic materials. *Chem Commun* 2009:5483–95.
- [7] Liang M, Chen J. Arylamine organic dyes for dye-sensitized solar cells. *Chem Soc Rev* 2013;42:3453–88.
- [8] Tang J, Hua J, Wu W, Li J, Jin Z, Long Y, et al. New starburst sensitizer with carbazole antennas for efficient and stable dye-sensitized solar cells. *Energy Environ Sci* 2010;3:1736–45.
- [9] Liang M, Lu M, Wang Q-L, Chen W-Y, Han H-Y, Sun Z, et al. Efficient dye-sensitized solar cells with triarylamine organic dyes featuring functionalized-truxene unit. *J Power Sources* 2011;196:1657–64.
- [10] Cai S, Hu X, Zhang Z, Su J, Li X, Islam A, et al. Rigid triarylamine-based efficient DSSC sensitizers with high molar extinction coefficients. *J Mater Chem A* 2013;1:4763–72.
- [11] Bonnier C, Machin DD, Abdi OK, Robson KCD, Koivisto BD. The effect of donor-modification in organic light-harvesting motifs: triphenylamine donors appended with polymerizable thienyl subunits. *Org Biomol Chem* 2013;11:7011–5.
- [12] Wang Z, Liang M, Wang H, Wang P, Cheng F, Sun Z, et al. Joint electrical, photophysical, and photovoltaic studies on truxene dye-sensitized solar cells: impact of arylamine electron donors. *ChemSusChem* 2014;7:795–803.
- [13] Kim SH, Choi J, Sakong C, Namgoong JW, Lee W, Kim DH, et al. The effect of the number, position, and shape of methoxy groups in triphenylamine donors on the performance of dye-sensitized solar cells. *Dyes Pigm* 2015;113:390–401.
- [14] Franco S, Garín J, Martínez de Baroja N, Pérez-Tejada R, Orduna J, Yu Y, et al. New D- π -A-conjugated organic sensitizers based on 4*H*-pyran-4-ylidene donors for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Org Lett* 2012;14:752–5.

- [15] Pérez-Tejada R, Pellejà L, Palomares E, Franco S, Orduna J, Garín J, et al. Novel 4*H*-pyranylidene organic dyes for dye-sensitized solar cells: effect of different heteroaromatic rings on the photovoltaic properties. *Org Electron* 2014;15: 3237–50.
- [16] Bolag A, Nishida J-i, Hara K, Yamashita Y. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells with novel 2,6-diphenyl-4*H*-pyranylidene dyes. *Org Electron* 2012;13:425–31.
- [17] Gauthier S, Caro B, Robin-Le Guen F, Bhuvanesh N, Gladysz JA, Wojcik L, et al. Synthesis, photovoltaic performances and TD-DFT modeling of push–pull diacetylide platinum complexes in TiO₂ based dye-sensitized solar cells. *Dalton Trans* 2014;43:11233–42.
- [18] Guo K, Yan K, Lu X, Qiu Y, Liu Z, Sun J, et al. Dithiafulvenyl unit as a new donor for high-efficiency dye-sensitized solar cells: synthesis and demonstration of a family of metal-free organic sensitizers. *Org Lett* 2012;14:2214–7.
- [19] Wan Z, Jia C, Duan Y, Chen X, Lin Y, Shi Y. Novel organic dye employing dithiafulvenyl-substituted arylamine hybrid donor unit for dye-sensitized solar cells. *Org Electron* 2013;14:2132–8.
- [20] Wan Z, Jia C, Duan Y, Chen X, Li Z, Lin Y. Novel organic sensitizers containing dithiafulvenyl units as additional donors for efficient dye-sensitized solar cells. *RSC Adv* 2014;4:34896–903.
- [21] Hara K, Dan-oh Y, Kasada C, Ohga Y, Shinpo A, Suga S, et al. Effect of additives on the photovoltaic performance of coumarin-dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells. *Langmuir* 2004;20:4205–10.
- [22] Ren XM, Feng QY, Zhou G, Huang CH, Wang ZS. Effect of cations in coadsorbate on charge recombination and conduction band edge movement in dye-sensitized solar cells. *J Phys Chem C* 2010;114:7190–5.
- [23] Choi H, Baik C, Kang SO, Ko J, Kang MS, Nazeeruddin MK, et al. Highly efficient and thermally stable organic sensitizers for solvent-free dye-sensitized solar cells. *Angew Chem Int Ed* 2008;47:327–30.
- [24] Xu M, Zhang M, Pastore M, Li R, De Angelis F, Wang P. Joint electrical, photophysical and computational studies on D–π–A dye sensitized solar cells: the impacts of dithiophene rigidification. *Chem Sci* 2012;3:976–83.
- [25] Cai L, Tsao HN, Zhang W, Wang L, Xue Z, Gratzel M, et al. Organic sensitizers with bridged triphenylamine donor units for efficient dye-sensitized solar cells. *Adv Energy Mater* 2013;3:200–5.
- [26] Shi J, Chai Z, Zhong C, Wu W, Hua J, Dong Y, et al. New efficient dyes containing tert-butyl in donor for dye-sensitized solar cells. *Dyes Pigm* 2012;95: 244–51.
- [27] Zhan X, Barlow S, Marder SR. Substituent effects on the electronic structure of siloles. *Chem Commun* 2009:1948–55.
- [28] Lu G, Usta H, Risko C, Wang L, Facchetti A, Ratner MA, et al. Synthesis, characterization, and transistor response of semiconducting silole polymers with substantial hole mobility and air stability. *Experiment and theory. J Am Chem Soc* 2008;130:7670–85.
- [29] Akhtaruzzaman M, Seya Y, Asao N, Islam A, Kwon E, El-Shafei A, et al. Donor-acceptor dyes incorporating a stable dibenzosilole π-conjugated spacer for dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem* 2012;22:10771–8.
- [30] Ko S, Choi H, Kang MS, Hwang H, Ji H, Kim J, et al. Silole-spaced triarylamine derivatives as highly efficient organic sensitizers in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *J Mater Chem* 2010;20:2391–9.
- [31] Lin LY, Tsai CH, Wong KT, Huang TW, Hsieh L, Liu SH, et al. Organic dyes containing coplanar diphenyl-substituted dithienosilole core for efficient dye-sensitized solar cells. *J Org Chem* 2010;75:4778–85.
- [32] Zeng WD, Cao YM, Bai Y, Wang YH, Shi YS, Zhang M, et al. Efficient dye-sensitized solar cells with an organic photosensitizer featuring orderly conjugated ethylenedioxythiophene and dithienosilole blocks. *Chem Mater* 2010;22:1915–25.
- [33] Minaev BF, Baryshnikov GV, Minaeva VA. Electronic structure and spectral properties of the triarylamine-dithienosilole dyes for efficient organic solar cells. *Dyes Pigm* 2012;92:531–6.
- [34] Park J, Lee E, Kim J, Kang Y. Dithienosilole based organic sensitizers for efficient dye-sensitized solar cells. *Bull Korean Chem Soc* 2013;34:979–82.
- [35] Wuts PGM, Greene TW. Protection for the hydroxyl group, including 1,2- and 1,3-diols. In: Greene's protective groups in organic synthesis. 4th ed. John Wiley & Sons, Inc.; 2006.
- [36] Zewdu T, Clifford JN, Hernandez JP, Palomares E. Photo-induced charge transfer dynamics in efficient TiO₂/CdS/CdSe sensitized solar cells. *Energy Environ Sci* 2011;4:4633–8.
- [37] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. Gaussian 09. Gaussian 09 revision A.02. Wallingford, CT, USA: Gaussian, Inc.; 2009.
- [38] Barone V, Cossi M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *J Phys Chem A* 1998;102: 1995–2001.
- [39] Cossi M, Rega N, Scalmani G, Barone V. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. *J Comput Chem* 2003;24:669–81.
- [40] Zhao Y, Truhlar DG. 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 functionals. *Theor Chem Acc* 2008;120:215–41.
- [41] Hariharan PC, Pople JA. Influence of polarization functions on MO hydrogeneation energies. *Theor Chim Acta* 1973;28:213–22.
- [42] Hanwell MD, Curtis DE, Lonie DC, Vandermeersch T, Zurek E, Hutchison GR. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J Cheminf* 2012;4:17.
- [43] Abaev VT, Karsanov IV, Urtaeva ZK, Blinokhvatov AF, Bumber AA, Okhlobystin OY. Preparation and properties of (4*H*-pyran-4-yl)diphenylphosphine oxides. *Zh Obshch Khim* 1990;60:1012–9.
- [44] Andreu R, Cerdán MA, Franco S, Garín J, Marco AB, Orduna J, et al. Decreased optical nonlinearities upon CF₃ substitution on tricyanofuran acceptors. *Org Lett* 2008;10:4963–6.
- [45] Posner GH, Li Z, White MC, Vinader V, Takeuchi K, Guggino SE, et al. 1 α ,25-Dihydroxyvitamin D₃ analogs featuring aromatic and heteroaromatic rings: design, synthesis, and preliminary biological testing. *J Med Chem* 1995;38: 4529–37.
- [46] Leliège A, Le Regent C-H, Allain M, Blanchard P, Roncali J. Structural modulation of internal charge transfer in small molecular donors for organic solar cells. *Chem Commun* 2012;48:8907–9.
- [47] Jen K-Y, Ma H, Liu S, Dalton LR. Nonlinear optical compounds and methods for their preparation [US20040135130A1]. 2004.
- [48] Einfeld A, Briggs JS. The J- and H-bands of organic dye aggregates. *Chem Phys* 2006;324:376–84.
- [49] Khatuya H, Pulito VL, Jolliffe LK, Li X, Murray WV. Novel thiophene derivatives for the treatment of benign prostatic hyperplasia. *Bioorg Med Chem Lett* 2002;12:2145–8.
- [50] Mori SN, Kubo W, Kanzaki T, Masaki N, Wada Y, Yanagida S. Investigation of the effect of alkyl chain length on charge transfer at TiO₂/dye/electrolyte interface. *J Phys Chem C* 2007;111:3522–7.

Organic sensitizers bearing a trialkylsilylether group for liquid dye sensitized solar cells

Raquel Pérez-Tejada^a, Natalia Martínez de Baroja^a, Santiago Franco^{*a}, Laia Pellejà^{*b}, Jesús Orduna^a, Raquel Andreu^a, Javier Garín^a,

^a *Departamento de Química Orgánica-Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), Universidad de Zaragoza-CSIC, E-50009 Zaragoza, Spain.*

^b *Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ). Avda. Països Catalans, 16. Tarragona. E-43007. Spain.*

* Corresponding author. Tel.: +34 976762283; *E-mail address:* sfranco@unizar.es

TABLE OF CONTENTS

General experimental methods	page S2
Figures S-1 to S-2 (NMR spectra of compound 7)	(Ver CD)
Figures S-3 to S-4 (NMR spectra of compound 10)	(Ver CD)
Figures S-5 to S-6 (NMR spectra of compound 13)	(Ver CD)
Figures S-7 to S-8 (NMR spectra of compound 14)	(Ver CD)
Figures S-9 to S-10 (NMR spectra of compound 1)	(Ver CD)
Figures S-11 to S-13 (NMR spectra of compound 2)	(Ver CD)
Figures S-14 to S-15 (NMR spectra of compound 3)	(Ver CD)
Figures S-16 to S-18 (NMR spectra of compound 18)	(Ver CD)
Figures S-19 to S-21 (NMR spectra of compound 19)	(Ver CD)
Figures S-22 to S-23 (NMR spectra of compound 21)	(Ver CD)
Figures S-24 to S-25 (NMR spectra of compound 23)	(Ver CD)
Figures S-26 to S-28 (NMR spectra of compound 15)	(Ver CD)
Figures S-29 to S-30 (NMR spectra of compound 16)	(Ver CD)
Figures S-31 (Normalized UV-vis absorption of compounds 1-3)	(Ver CD)
Figures S-32 (Normalized UV-vis absorption of compounds 1, 15 and 16)	(Ver CD)
Figures S-33 (Energy diagram of compounds 1-3)	(Ver CD)
Figures S-34 (Energy diagram of compounds 1, 15 and 16)	(Ver CD)
Calculated molecular geometries and energies	(Ver CD)

General Experimental Methods:

Infrared measurements were carried out in KBr or neat using a Perkin-Elmer Fourier Transform Infrared 1600 spectrometer. Melting points were obtained on a Gallenkamp apparatus in open capillaries and are uncorrected. ^1H - and ^{13}C -NMR spectra were recorded on a Bruker ARX300 or a Bruker AV400 at 300 or 400 MHz and 75 or 100 MHz respectively; δ values are given in ppm (relative to TMS) and J values in Hz. The apparent resonance multiplicity is described as s (singlet), d (doublet), and m (multiplet). ^1H - ^1H COSY and ^1H - ^{13}C -HSQC experiments were recorded on a Bruker ARX300 or a Bruker AV400 at 300 or 400 MHz in order to establish peaks assignment and spatial relationships. Electrospray mass spectra were recorded on a Bruker Q-ToF spectrometer; accurate mass measurements were achieved using sodium formate as external reference. UV-Visible spectra were recorded with an UV-Vis UNICAM UV4 spectrophotometer. Pulse differential voltammetry measurements were performed with a μ -Autolab type III potentiostat using a glassy carbon working electrode, Pt counter electrode, and Ag/AgCl reference electrode. The experiments were carried out under argon in CH_2Cl_2 , with Bu_4NPF_6 as supporting electrolyte (0.1 mol L^{-1}). Scan rate was 0.01 V s^{-1} , modulation amplitude 0.025 V and modulation time 0.05 s^{-1} .

3.5 Conclusiones

Con el objetivo de mejorar la respuesta fotovoltaica en sistemas D- π -A para su aplicación en DSSCs líquidas, se han llevado a cabo tres estudios donde se han realizado modificaciones tanto en el dador como en el espaciador de los sistemas estudiados.

En el **primero** de ellos se han sintetizados cuatro nuevos sistemas D- π -A que contienen una unidad **proaromática** en el dador (**4H-piranilideno**), un derivado de tiofeno en el espaciador y ácido cianoacético como aceptor. Se ha estudiado cómo afecta la **inclusión de sustituyentes** en la **unidad dadora** (*terc*-butilo o fenilo) y en el **espaciador** (cadenas alquílicas de seis átomos de carbono). Estas son las conclusiones obtenidas:

- El anillo de **4H-piranilideno** ha resultado ser efectivo como dador, ya que todas las moléculas sintetizadas han mostrado **actividad** como **fotosensibilizadores** en DSSCs.
- La sustitución de los anillos de fenilo por grupos ***terc*-butilo** supone un **incremento de la eficiencia** de la celda.
- Los grupos ***terc*-butilo** disminuyen los procesos de recombinación semiconductor-electrolito y la formación de agregados.
- La **incorporación de cadenas** en el anillo de tiofeno **incrementa** la **respuesta** fotovoltaica.
- La incorporación de **ambas modificaciones** en el esqueleto de la molécula **no** supone una **mejora** respecto a las modificaciones aisladas.

Con el **segundo** de los trabajos realizados se pretende comprender cómo afecta la **naturaleza** del **espaciador** en los sistemas D- π -A. Para conseguirlo se han sintetizado cinco parejas de compuestos que se diferencian entre sí en el heterociclo que incorporan en su estructura (*N*-metilpirrol, tiofeno, furano, tiazol con sus dos posibles orientaciones). Tras analizar los datos obtenidos se han llegado a las siguientes conclusiones:

- El dador con grupos ***terc*-butilo** genera valores de **eficiencia** más **altos** que su análogo con grupos **fenilo**.
- Las **eficiencias más altas** en ambas series (**a** y **b**), se consiguen con el anillo de **tiofeno**.

- La **tendencia en la eficiencia** según el heterociclo es la siguiente: **tiofeno** > **tiazol mismatched** > **furano** > **tiazol matched** > **pirrol**.
- La molécula que incluye **tiazol mismatched** y anillo de *4H*-piranilideno sustituido con grupos **fenilo**, forma **agregados** en las condiciones de sensibilización, dando lugar a una eficiencia muy baja.
- El anillo *N*-**metilpirrol** genera los colorantes con potenciales de oxidación (E_{ox}) más bajos, creando **problemas** en la **regeneración** del colorante por el electrolito y con ello peores respuestas fotovoltaicas.

Con el último de los trabajos se pretendía demostrar la **eficacia** del **grupo silil éter** para **mejorar** la **actividad** de los sistemas D- π -A y con este objetivo se sintetizaron cinco nuevas moléculas. En este sentido se ensayaron dos tipos de sustituyentes, el *terc*-butil dimetilsiléter (**TBDMS**) y el *terc*-butil difenilsiléter (**TBDPS**). También se estudió el comportamiento del derivado de **TBDMS** con tres grupos dadores diferentes: **TPA** y dos dadores proaromáticos (**4H-piranilideno** y **1,3-ditiol-2-ilideno**). Finalmente, se estudió la **influencia** de la **posición** del sustituyente dentro del anillo de **tiofeno**. Las conclusiones alcanzadas son las siguientes:

- La **incorporación** de derivados de **silil éter** en el espaciador π conjugado de las moléculas permite obtener colorantes más **eficientes** en **DSSC**.
- La **mejor repuesta** se obtuvo con el derivado de **4H-piranilideno**, seguido del derivado de **TPA** y el anillo de **1,3-ditiol-2-ilideno**.
- Los valores de **eficiencia** fueron **más altos** para el sustituyente más voluminoso (**TBDPS**).
- La **posición** en el heterociclo que genera **mejor repuesta** es la **más cercana** a la unidad **dadora**.

3.6 Bibliografía

- [1] a) M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol., C* **2003**, *4*, 145–153; b) L. M. Peter, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6601–6612; c) A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663; d) B. E. Hardin, H. J. Snaith, M. D. McGehee, *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 162–169; e) C.-P. Lee, R. Y.-Y. Lin, L.-Y. Lin, C.-T. Li, T.-C. Chu, S.-S. Sun, J. T. Lin, K.-C. Ho, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 23810–23825.
- [2] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- [3] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *164*, 3–14.
- [4] a) W. Zeng, Y. Cao, Y. Bai, Y. Wang, Y. Shi, M. Zhang, F. Wang, C. Pan, P. Wang, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1915–1925; b) D. Joly, L. Pellejà, S. Narbey, F. Oswald, J. Chiron, J. N. Clifford, E. Palomares, R. Demadrille, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4033–4039.
- [5] B. Liu, W. Zhu, Q. Zhang, W. Wu, M. Xu, Z. Ning, Y. Xie, H. Tian, *Chem. Commun.* **2009**, 1766–1768.
- [6] a) J. D. Anderson, E. M. McDonald, P. A. Lee, M. L. Anderson, E. L. Ritchie, H. K. Hall, T. Hopkins, E. A. Mash, J. Wang, A. Padias, S. Thayumanavan, S. Barlow, S. R. Marder, G. E. Jabbour, S. Shaheen, B. Kippelen, N. Peyghambarian, R. M. Wightman, N. R. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9646–9655; b) L.-H. Chan, R.-H. Lee, C.-F. Hsieh, H.-C. Yeh, C.-T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6469–6479; c) H. Yan, P. Lee, N. R. Armstrong, A. Graham, G. A. Evmenenko, P. Dutta, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3172–3183.
- [7] a) T. Yasuda, T. Suzuki, M. Takahashi, T. Tsutsui, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 1040–1041; b) D. Reitzenstein, T. Quast, F. Kanal, M. Kullmann, S. Ruetzel, M. S. Hammer, C. Deibel, V. Dyakonov, T. Brixner, C. Lambert, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6641–6655.
- [8] a) X. Ma, F. Ma, Z. Zhao, N. Song, J. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2975–2985; b) J. Wu, B. A. Wilson, D. W. Smith, Jr., S. O. Nielsen, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2591–2599.
- [9] Z. Ning, H. Tian, *Chem. Commun.* **2009**, 5483–5495.
- [10] B. Lim, Y.-C. Nah, J.-T. Hwang, J. Ghim, D. Vak, J.-M. Yun, D.-Y. Kim, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2380–2385.
- [11] T. Kitamura, M. Ikeda, K. Shigaki, T. Inoue, N. A. Anderson, X. Ai, T. Lian, S. Yanagida, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1806–1812.
- [12] D. P. Hagberg, T. Marinado, K. M. Karlsson, K. Nonomura, P. Qin, G. Boschloo, T. Brinck, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9550–9556.

- [13] W.-H. Liu, I. C. Wu, C.-H. Lai, C.-H. Lai, P.-T. Chou, Y.-T. Li, C.-L. Chen, Y.-Y. Hsu, Y. Chi, *Chem. Commun.* **2008**, 5152–5154.
- [14] M. Xu, R. Li, N. Pootrakulchote, D. Shi, J. Guo, Z. Yi, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19770–19776.
- [15] M. Akhtaruzzaman, Menggenbateer, A. Islam, A. El-Shafei, N. Asao, T. Jin, L. Han, K. A. Alamry, S. A. Kosa, A. M. Asiri, Y. Yamamoto, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 3444–3450.
- [16] M. Liang, J. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3453–3488.
- [17] E. Longhi, A. Bossi, G. Di Carlo, S. Maiorana, F. De Angelis, P. Salvatori, A. Petrozza, M. Binda, V. Roiati, P. R. Mussini, C. Baldoli, E. Licandro, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 84–94.
- [18] a) Z. Ning, Q. Zhang, W. Wu, H. Pei, B. Liu, H. Tian, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3791–3797; b) J. Tang, W. Wu, J. Hua, J. Li, X. Li, H. Tian, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 982–990; c) J. Tang, J. Hua, W. Wu, J. Li, Z. Jin, Y. Long, H. Tian, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1736–1745.
- [19] a) S. R. Marder, D. N. Beratan, L. T. Cheng, *Science* **1991**, *252*, 103–106; b) S. R. Marder, L. T. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry, J. Skindhøj, *Science* **1994**, *263*, 511–514; c) S. R. Marder, B. Kippelen, A. K. Y. Jen, N. Peyghambarian, *Nature* **1997**, *388*, 845–851.
- [20] a) M. Szablewski, P. R. Thomas, A. Thornton, D. Bloor, G. H. Cross, J. M. Cole, J. A. K. Howard, M. Malagoli, F. Meyers, J.-L. Brédas, W. Wenseleers, E. Goovaerts, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3144–3154; b) R. Andreu, M. J. Blesa, L. Carrasquer, J. Garín, J. Orduna, B. Villacampa, R. Alcalá, J. Casado, M. C. Ruiz Delgado, J. T. López Navarrete, M. Allain, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8835–8845; c) S. Inoue, S. Mikami, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Aso, *Heterocycles* **2007**, *71*, 253–268; d) Y.-L. Wu, F. Bureš, P. D. Jarowski, W. B. Schweizer, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, F. Diederich, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 9592–9605.
- [21] a) N. Faux, B. Caro, F. Robin-Le Guen, P. Le Poul, K. Nakatani, E. Ishow, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4982–4988; b) R. Andreu, L. Carrasquer, S. Franco, J. Garín, J. Orduna, N. Martínez de Baroja, R. Alicante, B. Villacampa, M. Allain, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6647–6657; c) R. Andreu, E. Galán, J. Orduna, B. Villacampa, R. Alicante, J. T. López Navarrete, J. Casado, J. Garín, *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 826–838; d) N. Martínez de Baroja, J. Garín, J. Orduna, R. Andreu, M. J. Blesa, B. Villacampa, R. Alicante, S. Franco, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4634–4644; e) A. B.

- Marco, N. Martínez de Baroja, S. Franco, J. Garín, J. Orduna, B. Villacampa, A. Revuelto, R. Andreu, *Chem. - Asian J.* **2015**, *10*, 188–197.
- [22] a) A. J. Moore, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, A. Green, J. A. K. Howard, A. McKerverey, P. McGuigan, I. Ledoux, E. Ortí, R. Viruela, P. M. Viruela, B. Tarbit, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1173–1184; b) R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3143–3146; c) R. Andreu, M. A. Cerdán, S. Franco, J. Garín, A. B. Marco, J. Orduna, D. Palomas, B. Villacampa, R. Alicante, M. Allain, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4963–4966; d) N. Martínez de Baroja, S. Franco, J. Garín, J. Orduna, B. Villacampa, P. Borja, R. Alicante, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 2953–2962.
- [23] S. Wenger, P.-A. Bouit, Q. Chen, J. Teuscher, D. Di Censo, R. Humphry-Baker, J.-E. Moser, J. L. Delgado, N. Martín, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5164–5169.
- [24] K. Guo, K. Yan, X. Lu, Y. Qiu, Z. Liu, J. Sun, F. Yan, W. Guo, S. Yang, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2214–2217.
- [25] A. Wada, J.-i. Nishida, M. M. Maitani, Y. Wada, Y. Yamashita, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 296–298.
- [26] a) Z. Wan, C. Jia, Y. Duan, X. Chen, Y. Lin, Y. Shi, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 2132–2138; b) Z. Wan, C. Jia, Y. Duan, X. Chen, Z. Li, Y. Lin, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 34896–34903.
- [27] G. Sorohhov, C. Yi, M. Grätzel, S. Decurtins, S.-X. Liu, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 1052–1059.
- [28] A. B. Marco, P. Mayorga Burrezo, L. Mosteo, S. Franco, J. Garín, J. Orduna, B. E. Diosdado, B. Villacampa, J. T. López Navarrete, J. Casado, R. Andreu, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 231–242.
- [29] a) J. H. Kim, H. Lee, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2270–2275; b) Q. Peng, Z.-Y. Lu, Y. Huang, M.-G. Xie, S.-H. Han, J.-B. Peng, Y. Cao, W. Huang, *Macromolecules* **2004**, *37*, 260–266.
- [30] a) L. Armelao, M. Pascolini, G. Bottaro, G. Bruno, M. M. Giangregorio, M. Losurdo, G. Malandrino, R. Lo Nigro, M. E. Fragala, E. Tondello, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 2911–2918; b) J. A. Mikroyannidis, D. V. Tsagkournos, S. S. Sharma, Y. K. Vijay, G. D. Sharma, *Org. Electron.* **2010**, *11*, 2045–2054.
- [31] S. G. Awuah, J. Polreis, J. Prakash, Q. Qiao, Y. You, *J. Photochem. Photobiol., A* **2011**, *224*, 116–122.
- [32] G. D. Sharma, K. R. Patel, M. S. Roy, R. Misra, *Org. Electron.* **2014**, *15*, 1780–1790.

- [33] A. Bolag, J.-i. Nishida, K. Hara, Y. Yamashita, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 510–511.
- [34] A. Bolag, J.-i. Nishida, K. Hara, Y. Yamashita, *Org. Electron.* **2012**, *13*, 425–431.
- [35] Y. Onganer, M. Yin, D. R. Bessire, E. L. Quitevis, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2344–2354.
- [36] R. S. Mulliken, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1271–1278.
- [37] R. D. Miller, V. Y. Lee, C. R. Moylan, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1023–1032.
- [38] P. K. Nandi, N. Panja, T. K. Ghanty, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4844–4852.
- [39] a) E. M. Breitung, C.-F. Shu, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1154–1160; b) Q. Li, J. Shi, H. Li, S. Li, C. Zhong, F. Guo, M. Peng, J. Hua, J. Qin, Z. Li, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6689–6696.
- [40] a) Z.-S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17011–17017; b) R. Katoh, A. Furube, S. Mori, M. Miyashita, K. Sunahara, N. Koumura, K. Hara, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 542–546; c) W. Zhu, Y. Wu, S. Wang, W. Li, X. Li, J. Chen, Z.-s. Wang, H. Tian, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 756–763.
- [41] a) J. O. Morley, D. Pugh, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3021–3025; b) I.-Y. Wu, J. T. Lin, J. Luo, C.-S. Li, C. Tsai, Y. S. Wen, C.-C. Hsu, F.-F. Yeh, S. Liou, *Organometallics* **1998**, *17*, 2188–2198.
- [42] J. T. Lin, P.-C. Chen, Y.-S. Yen, Y.-C. Hsu, H.-H. Chou, M.-C. P. Yeh, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 97–100.
- [43] a) B. Walker, A. B. Tamayo, X.-D. Dang, P. Zalar, J. H. Seo, A. Garcia, M. Tantiwivat, T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3063–3069; b) T. Umeyama, T. Takamatsu, N. Tezuka, Y. Matano, Y. Araki, T. Wada, O. Yoshikawa, T. Sagawa, S. Yoshikawa, H. Imahori, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10798–10806.
- [44] S. Qu, B. Wang, F. Guo, J. Li, W. Wu, C. Kong, Y. Long, J. Hua, *Dyes Pigm.* **2012**, *92*, 1384–1393.
- [45] D. P. Hagberg, T. Edvinsson, T. Marinado, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2006**, 2245–2247.
- [46] R. Li, X. Lv, D. Shi, D. Zhou, Y. Cheng, G. Zhang, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7469–7479.
- [47] F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720–10728.
- [48] S. H. Kim, H. W. Kim, C. Sakong, J. Namgoong, S. W. Park, M. J. Ko, C. H. Lee, W. I. Lee, J. P. Kim, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5784–5787.

- [49] J. Mao, F. Guo, W. Ying, W. Wu, J. Li, J. Hua, *Chem. - Asian J.* **2012**, *7*, 982–991.
- [50] Z. Zhang, B. Peng, B. Liu, C. Pan, Y. Li, Y. He, K. Zhou, Y. Zou, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1441–1447.
- [51] Y. Uemura, S. Mori, K. Hara, N. Koumura, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 872–873.
- [52] a) J. A. Mikroyannidis, D. V. Tsagkournos, P. Balraju, G. D. Sharma, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 4152–4161; b) B. H. Kim, H. S. Freeman, *Dyes Pigm.* **2013**, *96*, 313–318.
- [53] Q. Li, C. Lu, J. Zhu, E. Fu, C. Zhong, S. Li, Y. Cui, J. Qin, Z. Li, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4545–4551.
- [54] a) Q. Li, L. Lu, C. Zhong, J. Shi, Q. Huang, X. Jin, T. Peng, J. Qin, Z. Li, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 14588–14595; b) Q. Li, L. Lu, C. Zhong, J. Huang, Q. Huang, J. Shi, X. Jin, T. Peng, J. Qin, Z. Li, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 9664–9668.
- [55] Y.-S. Yen, Y.-C. Hsu, J. T. Lin, C.-W. Chang, C.-P. Hsu, D.-J. Yin, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12557–12567.
- [56] P. Shen, X. Liu, S. Jiang, Y. Huang, L. Yi, B. Zhao, S. Tan, *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1992–2002.
- [57] a) M. Velusamy, Y.-C. Hsu, J. T. Lin, C.-W. Chang, C.-P. Hsu, *Chem. - Asian J.* **2010**, *5*, 87–96; b) H.-H. Chou, C.-Y. Hsu, Y.-C. Hsu, Y.-S. Lin, J. T. Lin, C. Tsai, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 767–773; c) M. Shellaiiah, H.-P. Fang, Y.-L. Lin, Y.-C. Hsu, J.-T. s. Lin, H.-C. Lin, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 2124–2130.
- [58] C.-H. Chen, Y.-C. Hsu, H.-H. Chou, K. R. J. Thomas, J. T. Lin, C.-P. Hsu, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 3184–3193.
- [59] a) H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **1999**, *11*, 605–625; b) S. Braun, W. R. Salaneck, M. Fahlman, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2009**, *21*, 1450–1472.
- [60] W.-I. Hung, Y.-Y. Liao, T.-H. Lee, Y.-C. Ting, J.-S. Ni, W.-S. Kao, J. T. Lin, T.-C. Wei, Y.-S. Yen, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2152–2155.
- [61] a) A. Abbotto, N. Manfredi, C. Marinzi, F. de Angelis, E. Mosconi, J.-H. Yum, Z. Xianxi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1094–1101; b) N. Manfredi, B. Cecconi, A. Abbotto, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 7069–7086.
- [62] a) B.-S. Chen, Y.-J. Chen, P.-T. Chou, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4090–4094; b) J. He, W. Wu, J. Hua, Y. Jiang, S. Qu, J. Li, Y. Long, H. Tian, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6054–6062.
- [63] B. H. Kim, H. S. Freeman, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20403–20409.

- [64] a) A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, *334*, 629–634; b) T. Ripolles-Sanchís, B.-C. Guo, H.-P. Wu, T.-Y. Pan, H.-W. Lee, S. R. Raga, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, C.-Y. Yeh, E. W.-G. Diao, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4368–4370; c) S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242–247.
- [65] a) Z.-S. Wang, N. Koumura, Y. Cui, M. Takahashi, H. Sekiguchi, A. Mori, T. Kubo, A. Furube, K. Hara, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3993–4003; b) X.-F. Wang, O. Kitao, H. Zhou, H. Tamiaki, S.-i. Sasaki, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7954–7961.
- [66] Q. Feng, G. Zhou, Z.-S. Wang, *J. Power Sources* **2013**, *239*, 16–23.
- [67] A. Kay, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272–6277.
- [68] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, R. Charvet, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14336–14341.
- [69] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-baker, J. E. Moser, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2101–2104.
- [70] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2694–2696.
- [71] Z.-S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7224–7230.
- [72] S. Qu, W. Wu, J. Hua, C. Kong, Y. Long, H. Tian, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1343–1349.
- [73] a) J. He, G. Benkoe, F. Korodi, T. Polivka, R. Lomoth, B. Kermack, L. Sun, A. Hagfeldt, V. Sundstroem, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4922–4932; b) J. Li, W. J. Wu, J. B. Yang, J. Tang, Y. T. Long, J. L. Hua, *Sci. China: Chem.* **2011**, *54*, 699–706.
- [74] S. Y. Bang, M. J. Ko, K. Kim, J. H. Kim, I.-H. Jang, N.-G. Park, *Synth. Met.* **2012**, *162*, 1503–1507.
- [75] a) N. R. Neale, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, M. Grätzel, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23183–23189; b) M. Ikeda, N. Koide, L. Han, A. Sasahara, H. Onishi, *Langmuir* **2008**, *24*, 8056–8060.
- [76] B. Liu, Q. Liu, D. You, X. Li, Y. Naruta, W. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13348–13356.

- [77] a) N. Koumura, Z.-S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki, K. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14256–14257; b) G. Zhang, H. Bala, Y. Cheng, D. Shi, X. Lv, Q. Yu, P. Wang, *Chem. Commun.* **2009**, 2198–2200; c) W. Li, Y. Wu, X. Li, Y. Xie, W. Zhu, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1830–1837.
- [78] S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Pechy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2008**, 5194–5196.
- [79] a) Y. Liu, J. R. Jennings, Y. Huang, Q. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 18847–18855; b) J.-S. Ni, C.-Y. Hung, K.-Y. Liu, Y.-H. Chang, K.-C. Ho, K.-F. Lin, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *386*, 359–365; c) Y. Hua, J. He, C. Zhang, C. Qin, L. Han, J. Zhao, T. Chen, W.-Y. Wong, W.-K. Wong, X. Zhu, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 3103–3112; d) A. Orbelli Biroli, F. Tessore, V. Vece, G. Di Carlo, P. R. Mussini, V. Trifiletti, L. De Marco, R. Giannuzzi, M. Manca, M. Pizzotti, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2954–2959.
- [80] S.-B. Ko, A.-N. Cho, M.-J. Kim, C.-R. Lee, N.-G. Park, *Dyes Pigm.* **2012**, *94*, 88–98.
- [81] a) D. P. Hagberg, X. Jiang, E. Gabrielsson, M. Linder, T. Marinado, T. Brinck, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7232–7238; b) Y. Uemura, T. N. Murakami, N. Koumura, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 16749–16759.
- [82] a) Y. J. Chang, T. J. Chow, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 9626–9632; b) Y. J. Chang, P.-T. Chou, S.-Y. Lin, M. Watanabe, Z.-Q. Liu, J.-L. Lin, K.-Y. Chen, S.-S. Sun, C.-Y. Liu, T. J. Chow, *Chem. - Asian J.* **2012**, *7*, 572–581; c) T. N. Murakami, N. Koumura, T. Uchiyama, Y. Uemura, K. Obuchi, N. Masaki, M. Kimura, S. Mori, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 792–798.
- [83] G. Marzari, J. Durantini, D. Minudri, M. Gervaldo, L. Otero, F. Fungo, G. Pozzi, M. Cavazzini, S. Orlandi, S. Quici, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 21190–21200.
- [84] a) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, M. Grätzel, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 402–407; b) M. Pagliaro, R. Ciriminna, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4981–4991; c) G. Pozzi, S. Quici, M. C. Raffo, C. A. Bignozzi, S. Caramori, M. Orlandi, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3777–3788.
- [85] C. Baldoli, S. Bertuolo, E. Licandro, L. Viglianti, P. Mussini, G. Marotta, P. Salvadori, F. De Angelis, P. Manca, N. Manfredi, A. Abbotto, *Dyes Pigm.* **2015**, *121*, 351–362.
- [86] V. T. Abaev, I. V. Karsanov, Z. K. Urtaeva, A. F. Blinokhvatov, A. A. Bumber, O. Y. Okhlobystin, *Zh. Obshch. Khim.* **1990**, *60*, 1012–1019.
- [87] G. A. Reynolds, C. H. Chen, *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 1235–1237.

- [88] a) C. E. Loader, H. J. Anderson, *Synthesis* **1978**, 295–297; b) B. L. Feringa, R. Hulst, R. Rikers, L. Brandsma, *Synthesis* **1988**, 316–318.
- [89] E. Galán, R. Andreu, J. Garín, L. Mosteo, J. Orduna, B. Villacampa, B. E. Diosdado, *Tetrahedron* **2012**, 68, 6427–6437.



Capítulo 4

**Derivados de Fósforo:
Alternativa a los Ácidos Carboxílicos**

Capítulo 4

Derivados de Fósforo: Alternativa a los Ácidos Carboxílicos

4.1 Introducción

La adsorción molecular sobre la superficie de óxidos metálicos semiconductores es de gran interés en un gran número de aplicaciones como en electrónica orgánica y dispositivos ópticos,^[1] en biomateriales^[2] o en fotoelectroquímica.^[3] En este último campo tienen cabida las celdas solares sensibilizadas, cuya particularidad se basa en la interacción entre un semiconductor y un fotosensibilizador.

La estructura y las interacciones electrónicas entre los sustratos (óxidos metálicos) y los colorantes son de gran interés, debido a que son cruciales para asegurar una eficiente separación de cargas tras la fotoexcitación del colorante en el dispositivo.^[4]

Al mismo tiempo el anclaje del colorante al semiconductor debe ser lo suficientemente robusto para conseguir una larga vida útil del dispositivo. Esta interacción entre el colorante y la superficie del conductor ha sido estudiada tanto por cálculos teóricos como de manera experimental.^[5]

4.1.1 Fósforo como Grupo de Anclaje

Los mejores resultados obtenidos en celdas sensibilizadas se han conseguido utilizando óxido de titanio como semiconductor y colorantes que incorporan como grupo de anclaje ácidos carboxílicos.^[6] En las moléculas orgánicas se suele emplear ácido cianoacético como aceptor,^[7] el cual cumple una doble función, por un lado aporta un grupo de anclaje y por otro lado, un sustituyente aceptor de densidad electrónica, mientras que en los complejos de transición se emplean ácidos carboxílicos sin ningún sustituyente aceptor extra, ya que dominan los procesos de transferencia metal-ligando.^[8] La funcionalización con ácidos carboxílicos permite conseguir un solapamiento electrónico muy bueno sobre toda la superficie del TiO₂, mediante diferentes modos de interacción^[9] (Figura 4.1) presentados con anterioridad en el Capítulo 1.

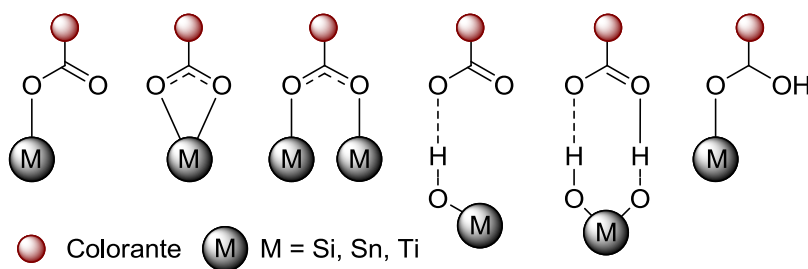


Figura 4.1 Modos de interacción entre el semiconductor y el grupo ácido carboxílico.

La unidad de ácido cianoacético, a pesar de ser muy efectiva en términos de solapamiento electrónico,^[10] suele presentar problemas de estabilidad a largo plazo, debido a la paulatina desorción del colorante en presencia de trazas de agua, o incluso por influencia del electrolito.^[11] La desorción de los sensibilizadores supone un grave problema en el funcionamiento del dispositivo, ya que las moléculas desorbidas actúan como un filtro de radiación disminuyendo el número de fotones incidentes sobre la celda y la eficiencia de la misma. Por esta razón y para intentar conseguir un mayor control

sobre el proceso de transferencia electrónica en la interfase colorante-semiconductor, una gran variedad de grupos de anclaje han sido estudiados, como ácido fosfónicos^[11-12] o sulfónicos^[13] (ver Tabla 4.1 página 184, donde se recogen diferentes grupos de anclaje con sus eficiencias máximas).

Desde mediados de los años 90, se han realizado varios estudios empleando derivados de ácido fosfónico como grupo de unión entre sensibilizadores orgánicos u organometálicos y la superficie de semiconductores inorgánicos.^[14] Los ácidos fosfónicos son una seria alternativa a los ácidos carboxílicos, ya que se caracterizan por proporcionar una unión más fuerte entre la superficie del semiconductor y el colorante, favoreciendo la estabilidad química. Los modos de unión más comunes entre los fosfonatos y los semiconductores son los siguientes: a) monodentado, b) y c) puente bidentado y d) puente tridentado (Figura 4.2).^[9, 15]

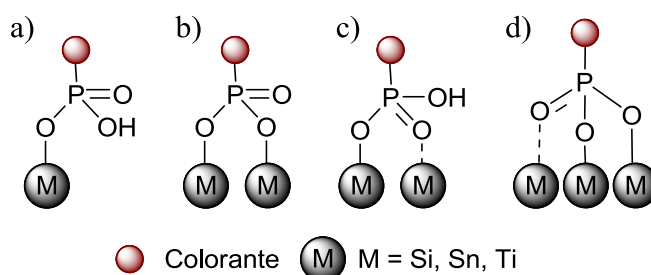


Figura 4.2 Modos de interacción entre el semiconductor y el grupo ácido fosfónico.

La fortaleza de la interacción se basa en que las uniones P-O-Metal presentan una mayor resistencia a la hidrólisis.^[11, 16] Las constantes de formación del aducto en la superficie del semiconductor (K_{ad}) son de uno a dos órdenes de magnitud superiores para los fosfonatos que para sus análogos carboxílicos.^[12c] De esta manera, al alcanzar el equilibrio, la cantidad de colorante anclado al semiconductor funcionalizado con ácidos fosfónicos es superior a la incorporada en el caso de ácido carboxílico. En general, unos valores de K_{ad} más altos suelen correlacionar con constantes de desorción más bajas,^[17] resultando en una mayor persistencia de colorante derivatizado con ácido fosfónico en la superficie del semiconductor bajo disolventes próticos. La funcionalización con este tipo de anclajes permite realizar la adsorción del colorante en un gran intervalo de valores de pH.

A continuación, se muestran algunos de los ejemplos más destacados de sistemas que incorporan derivados de fósforo como grupo de anclaje. La nomenclatura seguida para nombrar las moléculas, es la empleada por los autores en cada publicación.

Hasta la fecha, se han descrito pocos ejemplos experimentales en los que se comparen los derivados de fosfonatos con sus análogos de ácido carboxílico. Dentro de los complejos de rutenio, el primer caso de un fosfonato como grupo de anclaje fue descrito por Péchy y colaboradores en 1995^[14a] (Figura 4.3), al que siguieron diversos ejemplos de colorantes basados en metales y posteriormente de colorantes orgánicos basados en sistemas D- π -A.

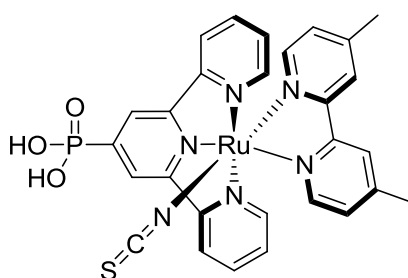
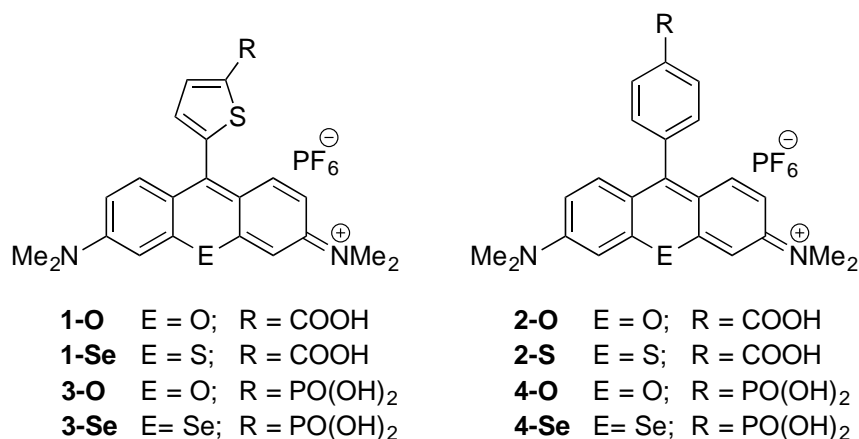


Figura 4.3 Primera molécula descrita que incorpora un ácido fosfónico como grupo de anclaje para su aplicación en DSSC.

Dentro de las moléculas orgánicas destaca el trabajo realizado por Mulhen^[12c] y colaboradores, con colorantes derivados de rodamina en el que el heteroátomo ha sido sustituido por diferentes calcógenos (O, S o Se). Sintetizaron compuestos equivalentes tanto con ácido carboxílico como fosfónico, como grupos de unión a la superficie del semiconductor (Figura 4.4). El cambio del grupo de anclaje apenas modificó la respuesta fotovoltaica del dispositivo. Sin embargo, la presencia de grupos fosfónicos mejoraba la fuerza de la unión entre el colorante y el TiO₂, particularmente después de la inmersión en CH₃CN acidificado. De hecho, mientras los colorantes funcionalizados con ácidos carboxílicos en condiciones de desorción (hidrólisis básica), se liberan en 30 minutos, sus equivalentes con fósforo eran capaces únicamente de desorberse del semiconductor del orden de un 10-20% después de dos días.



Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
1-O	3,03	293	0,36	0,61
1-Se	3,67	242	0,28	0,40
2-O	4,16	305	0,31	0,64
2-S	2,86	333	0,38	0,68
3-O	5,64	272	0,27	0,71
3-Se	4,10	326	0,37	0,80
4-O	4,03	311	0,34	0,79
4-Se	3,65	304	0,35	0,73

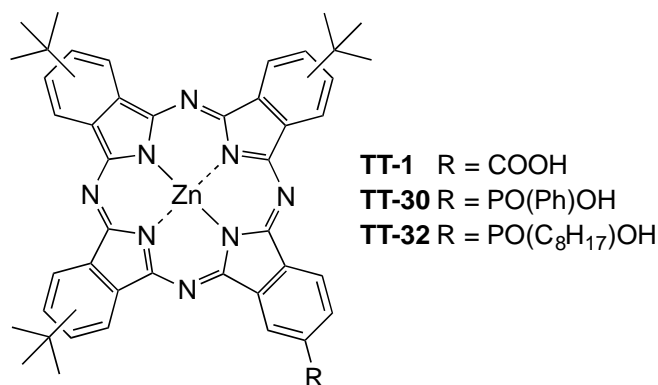
Celdas preparadas con un electrolito líquido. El electrolito está compuesto por: 0,05 M I₂, 0,5 M de LiI, 0,4 M de 4-TBP, 0,15 M de HCl usando como disolvente CH₃CN.

Figura 4.4 Estructuras y resultados de los derivados de rodamina estudiados por Mulhen.

En 2012 el grupo de Tomás Torres obtuvo una de las eficiencias más altas en moléculas que incorporan ácidos fosfóricos como grupo de anclaje.^[12b] Las moléculas estudiadas se recogen en la Figura 4.5, y se basaban en un núcleo de ftalocianina de cinc con diferentes sustituyentes de tipo ácido fosfónico, siendo comparadas con la ftalocianina equivalente con un grupo carboxílico previamente descrita.^[18] Los resultados obtenidos muestran valores de eficiencia más altos para el compuesto que incorpora ácido carboxílico. Este dato es explicado por una cobertura más eficiente de la superficie del semiconductor con el derivado **TT-1**, ya que para la concentración de trabajo con los otros dos compuestos (**TT-30** y **TT-32**) se observaba la formación de agregados.

Para prevenir los fenómenos de agregación, realizaron otro estudio comparativo adicionando ácido quenodesoxicólico (DCA) a las disoluciones de colorante (relación 10:1 DCA). En este caso observaron que los derivados de fósforo mejoraban

sustancialmente mientras que el de ácido carboxílico apenas variaba, debido a que la adición de DCA suponía una competencia por los centros activos del semiconductor con el colorante. Además, los derivados de ácido fosfónico mostraron enlaces de unión más fuertes, que mejoraron la durabilidad de los dispositivos.



Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
TT-1	6,89	519	0,72	2,57
TT-1 + DCA	6,43	557	0,75	2,75
TT-30	4,94	539	0,72	1,90
TT-30 + DCA	7,07	563	0,75	2,97
TT-32	6,03	544	0,73	2,39
TT-32 + DCA	4,02	635	0,76	3,24

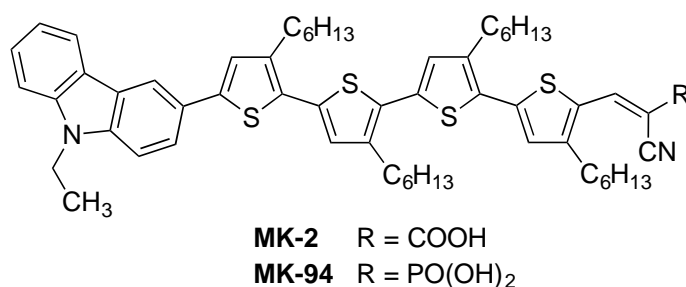
Celdas preparadas con un electrolito líquido. El electrolito está compuesto por: 0,6 M yoduro de 1-butil-3-metilimidazolio (BMII), 0,04 M I₂, 0,025 M de LiI, 0,05 M de tiocianato de guanidinio, 0,28 M de 4-TBP, usando como disolvente una mezcla valerónitrilo: CH₃CN (15:85).

Figura 4.5 Estructuras y resultados de los derivados de ftalocianina estudiados por Torres.

Hanson^[19] y colaboradores compararon las propiedades de desorción de complejos de [Ru^{II}(bpy)₃]²⁺ sustituidos con -COOH y con -PO(OH)₂ bajo diferentes condiciones (variaron el disolvente, el pH, el electrolito, el semiconductor y realizaron estudios con y sin presencia de O₂). Los colorantes con ácidos carboxílicos resultaron ser más susceptibles a la desorción, de 5 a 1000 veces más sensibles que los derivados de fósforo.

Koumura^[20] y colaboradores estudiaron la estabilidad a largo plazo de colorantes de derivados de carbazol con ácido fosfónico (Figura 4.6). Con estas estructuras se alcanzaron los valores más altos de eficiencia para sistemas D- π -A, con fosfonatos como grupo de anclaje. La sustitución del ácido carboxílico por el ácido fosfónico supone un

desplazamiento del espectro de absorción a menores longitudes de onda debido a la menor capacidad aceptora de densidad electrónica del ácido fosfónico. El derivado **MK-2** muestra una pérdida de eficiencia del 27% tras ser sometido a 85 °C durante 504 horas, mientras que el descenso de eficiencia para el compuesto **MK-94** es del 6%. Esta pérdida de eficiencia está relacionada con la alta solubilidad del compuesto en el disolvente del electrolito (3-metoxipropionitrilo). La velocidad de desorción para el compuesto derivado de ácido carboxílico en este disolvente (85 °C), es tres veces más alta que para el derivado **MK-94**.



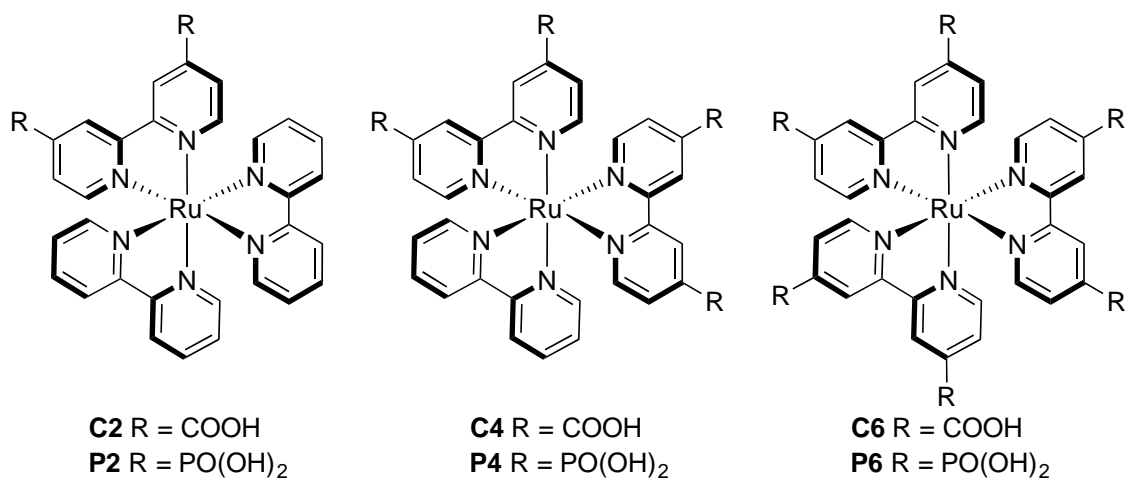
Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	ff	η (%)
MK-2	10,5	728	0,63	4,8
MK-2 (tras 504h a 85°C)	7,08	701	0,71	3,5
MK-94	6,90	755	0,64	3,4
MK-94 (tras 504h a 85°C)	6,02	743	0,72	3,2

Celdas preparadas con un electrolito líquido. El electrolito está compuesto por: 0,6 M yoduro de 1,2-dimetil-3-propilimidazolio (DMPII), 0,2 M I₂, 0,1 M de LiI, 0,5 M de 4-TBP, usando como disolvente 3-metoxipropionitrilo.

Figura 4.6 Estructuras y resultados de los derivados de carbazol estudiados por Komura.

Además de la naturaleza de la funcionalización, otro factor a tener en cuenta es el número de grupos de anclaje presentes en la molécula y que son capaces de interactuar con el semiconductor. Al aumentar los puntos de interacción, se disminuye la probabilidad de desorción.^[14f, g, 21] Con este objetivo se han estudiado diferentes sistemas que incorporan más de un grupo ácido carboxílico o fosfónico (Figura 4.7). En el caso de los ácidos derivados de fósforo, debido a la fuerza de la unión entre el aceptor y la superficie del semiconductor, la presencia de un único fosfonato es suficiente para asegurar una efectiva interacción.^[11] Por lo tanto, grupos de anclaje adicionales no aportan una adsorción significativamente más fuerte sobre el TiO₂. Además, en los compuestos de fósforo, la respuesta global del dispositivo depende en mayor medida del

coeficiente de absorción de la molécula, aumentando el valor de la eficiencia al aumentar el coeficiente de absorción, debido a una mayor captación de luz.



Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	ff	η (%)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)
C2	0,30	0,51	0,47	0,10	15500
C4	1,18	0,71	0,71	0,80	10400
C6	0,34	0,49	0,44	0,10	21200
P2	1,36	0,67	0,68	0,80	10200
P4	0,22	0,53	0,58	0,09	7740
P6	2,87	0,80	0,62	1,90	23900

Celdas preparadas con un electrolito líquido. El electrolito está compuesto por: 0,04 M I₂, 0,5 M de LiI, 0,02 M de piridina, 0,02 M triflato de piridinio, usando como disolvente CH₃CN.

Figura 4.7 Estructuras y propiedades fotovoltaicas de complejos de rutenio con varios grupos de anclaje.

Por otro lado, los ácidos fosfónicos cuentan con la ventaja de poder ser modificados químicamente, con anillos aromáticos o cadenas alquílicas, mientras preservan sus propiedades de coordinación a óxidos metálicos.^[12b] Estas modificaciones estructurales permiten reducir el número de agregados y las recombinaciones indeseadas.

Dos son los factores más importantes a la hora de evaluar un nuevo grupo de unión al semiconductor. Por un lado, la estabilidad a largo plazo del enlace entre el sensibilizador y el semiconductor y por otro lado, la transferencia electrónica en la interfase sensibilizador-semiconductor.

Desde el punto de vista de la estabilidad, los derivados de ácidos fósforónicos pueden ser considerados como una alternativa a los ácidos carboxílicos, sin embargo, la tasa de

inyección de carga para estos grupos es más baja debido al fósforo tetraédrico central y a la pérdida de conjugación.^[22]

Estudios experimentales llevados a cabo con derivados de perileno^[23] sobre TiO₂ sugieren que la inyección electrónica desde el derivado con grupos fosfonato es de alguna forma más lenta que en sus análogos de ácido carboxílico. Estos datos concuerdan con los obtenidos teóricamente para las mismas moléculas.

Ambrosio y colaboradores^[24] evaluaron computacionalmente el tiempo de inyección en función del modo de unión entre el colorante y el semiconductor empleando fosfonatos como aceptor. Los autores concluyen que el tiempo de inyección depende fuertemente de la geometría adoptada por el grupo de anclaje al unirse al semiconductor (fosfonato monodentado < ácido carboxílico < fosfonato bidentado), encontrándose la inyección más rápida para las geometrías bidentadas completamente disociadas.

Hasta la fecha, los resultados experimentales de eficiencias y valores de IPCE obtenidos para derivados de ácido fosfónico en DSSC son más bajos que los conseguidos con sus análogos de ácido carboxílico. Todos los ejemplos anteriormente mencionados se basan en DSSCs con electrolitos líquidos. Hasta ahora no se ha realizado ningún estudio en celdas DSSCs sólidas que empleen como sensibilizador un colorante orgánico que incorpore en su estructura grupos fosfónicos.

4.1.2 DSSCs Sólidas

Una DSSC convencional consiste en una monocapa autoensamblada de moléculas de colorante en la interfase entre un semiconductor mesoporoso, generalmente TiO₂, y un electrolito líquido.^[8, 25] El par redox más ampliamente empleado es el formado por la pareja I⁻/I₃⁻, en un disolvente orgánico. Sin embargo, este sistema tiene algunos inconvenientes,^[26] como un alto poder de corrosión, alta volatilidad y la capacidad para interaccionar con componentes metálicos o los materiales de sellado de la celda, además de presentar absorción en parte de la zona visible del espectro solar. Como consecuencia de estos fenómenos, la respuesta de la celda a largo plazo y su durabilidad se ven seriamente afectadas.^[27]

En este contexto se desarrollaron las celdas sensibilizadas por colorante en estado sólido (ss-DSSC). En estos nuevos dispositivos, se sustituye el electrolito líquido por un

material transportador de huecos, y se reduce el grosor de la capa de semiconductor (Figura 4.8 (a)).

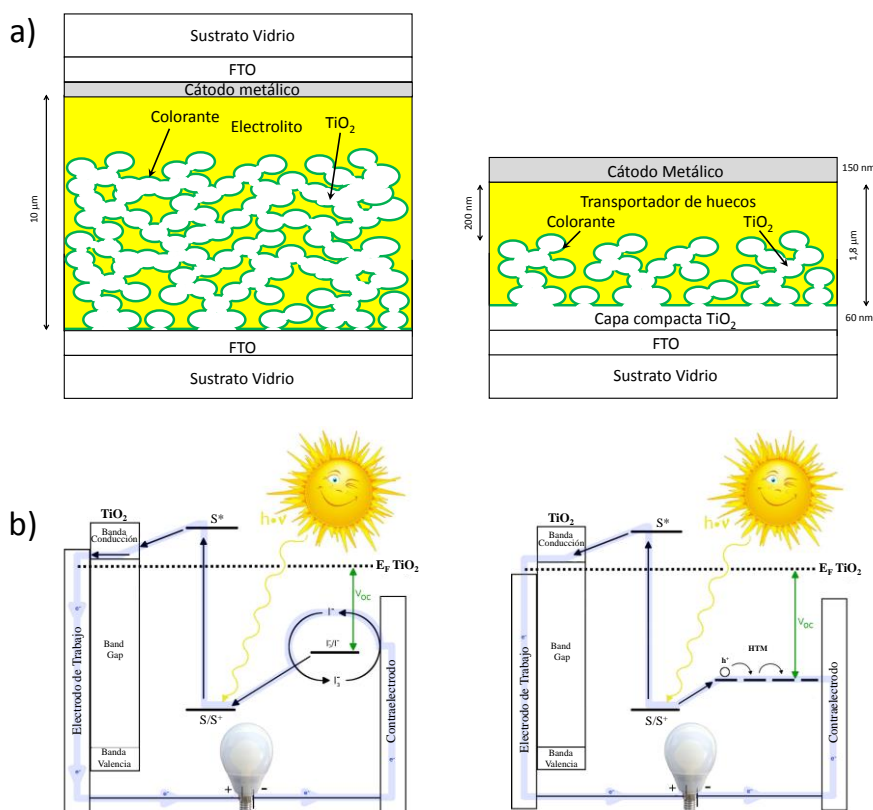


Figura 4.8 (a) Componentes de una DSSC líquida y de una DSSC sólida. (b) Representación del funcionamiento de una DSSC y de una ss-DSSC.

El funcionamiento de una ss-DSSC es equivalente al de una celda líquida en su mayor parte (Figura 4.8 (b)), diferenciándose únicamente en que el colorante en su forma oxidada, es regenerado por el transportador de huecos en lugar de por el par I^-/I_3^- . En una DSSC líquida las cargas se desplazan por difusión mientras que en una ss-DSSC lo hacen mediante saltos a través del material. Este tipo de desplazamiento es más lento que la difusión,^[28] de manera que el hueco resultante de la regeneración del colorante permanece más tiempo cerca de la superficie del semiconductor, favoreciendo los fenómenos de recombinación.

Las celdas sólidas presentan ciertas ventajas sobre los dispositivos basados en electrolitos líquidos:

- 1) No presentan ningún componente líquido en su estructura, lo que facilita la fabricación de dispositivos con mayor superficie activa. Además, la vida útil

del dispositivo es mayor, característica especialmente importante en lugares con climas cálidos.

- 2) En principio, la regeneración del colorante en ss-DSSC es más sencilla en comparación con el sistema I/I_3^- comúnmente utilizado en DSSC líquidas. En las DSSC líquidas se producen pérdidas de energía de entre 0,4–0,6 eV, debido a complejos procesos de transferencia de dos electrones. Como consecuencia, los voltajes de circuito abierto (V_{oc}) máximos son más altos para las DSSC sólidas en comparación con las DSSC tradicionales.^[29]
- 3) Ciertos sensibilizadores inorgánicos son capaces de absorber grandes cantidades de luz durante un amplio intervalo del espectro solar, generando altas densidades de corriente y potencia de salida en los dispositivos que los incorporan. Sin embargo, algunos de estos sensibilizadores, son solubles en los electrolitos de las DSSC tradicionales, lo que los hace, incompatibles con las celdas DSSCs líquidas, pero aplicables en ss-DSSC.
- 4) En las DSSC sólidas sólo se transportan cargas eléctricas (electrones y huecos), mientras que en las líquidas también se transportan iones. De esta forma las ss-DSSC no están limitadas por el tamaño de los iones o de las moléculas de las especies redox.
- 5) El empleo en ss-DSSC de colorantes con altos coeficientes de absorción permite la fabricación de dispositivos más delgados, requiriendo una menor cantidad de material activo, y reduciendo por lo tanto los costes de producción.

El primer ejemplo de una DSSC sólida fue descrito en l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) en 1998 alcanzando una eficiencia del 0,74%.^[30] En aquel ejemplo, se empleó por primera vez, como transportador de huecos la molécula de espiro-OMeTAD (Figura 4.9), y como sensibilizador un colorante de rutenio, $Ru(II)L_2(SCN)_2$ (donde L es un ligando derivado de 2,2'-bipiridina con las posiciones 4 y 4' sustituidas con sendos grupos carboxílicos).

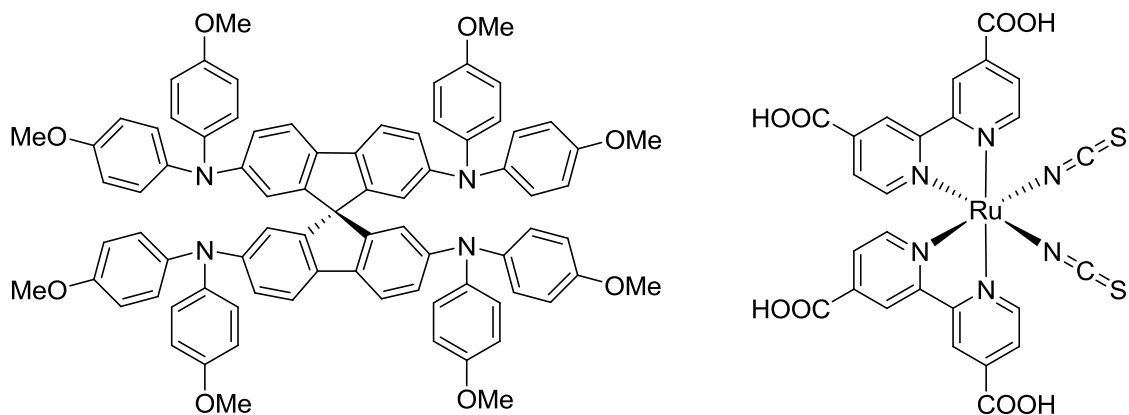


Figura 4.9 Estructura molecular del espiro-OMeTAD y del colorante Ru(II)L₂(SCN)₂.

El progreso en este tipo de dispositivos ha sido muy lento, debido sobre todo a que esta tecnología necesita una serie de requisitos más específicos que las DSSCs líquidas. Estos requisitos están relacionados con el procesado, el llenado de los poros del semiconductor con un sólido,^[31] la optimización del grosor de TiO₂ (el grosor óptimo está entorno a las 2 micras)^[28] y el empleo de colorantes con altos coeficientes de absorción, que sean compatibles con unas capas de semiconductor muy finas. Suprimir las recombinaciones de carga interfaciales es otro de los desafíos a los que tienen que hacer frente estos dispositivos,^[32] así como que exista una conductividad suficiente; lo que se puede conseguir mediante el dopado del material transportador de huecos.^[33]

Hasta hace relativamente poco tiempo, los mejores resultados obtenidos para este tipo de sistemas eran de un 7,2% de eficiencia y databan de 2011.^[34] En 2012 Henry Snaith y Mike Lee^[35] obtuvieron un récord de eficiencia del 10% con una DSSC sólida empleando como sensibilizador una perovskita de plomo (ABX₃, donde A = CH₃NH₃⁺, B = Pb²⁺ y X = Cl⁻ o I⁻), y superaron este valor sustituyendo el TiO₂ por Al₂O₃.

Este récord supuso una revolución en el campo de las celdas fotovoltaicas y el desplazamiento de la atención de los científicos hacia las celdas sólidas, en especial a las de perovskita. Sin embargo, los resultados de colorantes orgánicos en ss-DSSCs siguen siendo más bajos que los obtenidos con las mismas moléculas en DSSCs líquidas.

4.2 Resumen: Derivados de Fósforo en DSSCs Sólidas

4.2.1 Motivación

La eficiencia de una celda sensibilizada se ve influenciada por todos los componentes de la misma. Uno de los puntos clave en este tipo de sistemas es la estructura de la molécula fotosensible, encargada de captar la luz. Por este motivo, la relación entre la estructura molecular del colorante y la actividad fotovoltaica del mismo, es de especial interés.

Los compuestos D- π -A están formados por un dador de densidad electrónica, un espaciador conjugado y un aceptor de densidad electrónica. En este apartado nos centraremos únicamente en el aceptor, más concretamente, en el grupo funcional que actúa como punto anclaje al semiconductor.

Como hemos mencionado anteriormente en la introducción, el aceptor más empleado en moléculas orgánicas para DSSCs es el ácido cianoacético. Este grupo presenta tanto un punto de unión al semiconductor como una gran habilidad electroattractora gracias al grupo ciano presente en la estructura. Sin embargo, la unión entre los ácidos carboxílicos y el semiconductor no es muy fuerte, siendo susceptible a la hidrólisis en el ambiente de la celda, permitiendo la desorción del colorante. Por este motivo vamos a explorar el empleo de otros grupos funcionales para llevar a cabo la unión entre el sensibilizador y el semiconductor.

Dicho estudio se realizará empleando ss-DSSC, debido a la mayor estabilidad que muestran estos dispositivos al no incluir en su arquitectura ningún elemento líquido

4.2.2 Planteamiento y Objetivo

En general, las modificaciones estructurales en los compuestos D- π -A para su aplicación en DSSCs, se han centrado preferentemente en la unidad dadora y en el espaciador π -conjugado.^[8]

El estudio de nuevas unidades aceptoras que solventen los problemas asociados al uso de los derivados de ácido carboxílico (estabilidad unión ácido carboxílico-TiO₂), es relativamente reciente.

Entre los diferentes grupos evaluados destacan los derivados de piridina,^[36] de 2-hidroxibenzonitrilo,^[37] de 8-hidroxiquinolina,^[38] de *N*-óxidos de piridina,^[39] de

catecol,^[40] de hidroxamato,^[41] de acetilacetato,^[42] de ácido borónico,^[43] de ácido sulfónico,^[13b,c, 44] de ácido fosfónico^[45] y recientemente desde el año 2013, alcoxisilanos^[46] (Tabla 4.1).

Tabla 4.1 Eficiencias más altas obtenidas para cada aceptor en sistemas D- π -A^[9, 46b] en DSSCs Líquidas.

Aceptor	$\eta_{\max}(\%)$	Aceptor	$\eta_{\max}(\%)$
Piridina	4,02	Acetilacetato	1,05
2-hidroxibenzonitrilo	3,40	Ác. Borónico	---
8-hidroxiquinilina	1,56	Ác. Sulfónico	6,30
N-óxido piridina	3,72	Ác. Fosfónico	8,00
Catecol	1,30	Alcoxisilanos	12,50
Hidroxamato	0,09		

La incorporación de estos nuevos aceptores en las estructuras, altera sustancialmente el LUMO de las moléculas, variando las propiedades electrónicas de las mismas con respecto a sus equivalentes con ácido carboxílico. Por otro lado, el cambio del aceptor supone una modificación en el tipo de interacción entre el sensibilizador y el semiconductor.

Los mejores resultados en DSSCs líquidas para aceptores distintos a ácido carboxílico se han logrado recientemente con derivados de silicio (Tabla 4.1), sin embargo, no se han tenido en consideración como aceptores en este trabajo ya que su publicación ha sido posterior al desarrollo del mismo. Del resto de grupos funcionales que se pueden emplear para realizar la interacción con el TiO₂, los más prometedores son los derivados de fósforo, dado que con ellos se han alcanzado las eficiencias más próximas a la obtenidas con ácidos carboxílicos.^[45a]

Los ejemplos experimentales en los que se compara la respuesta fotovoltaica de la misma familia de compuestos variando sólo el aceptor: fosfonato o ácido cinaoacético, no son muy abundantes. Además, dichos ejemplos están basados en DSSC líquidas, no existiendo ningún caso de derivados de fósforo en ss-DSSC. Debido a esta falta de datos, los dispositivos evaluados en este Capítulo serán celdas sólidas.

Con el **objetivo** de determinar la idoneidad de los derivados de fósforo como grupo de anclaje, vamos a comparar estructuras análogas, que se diferencien únicamente en el

sustituyente encargado de la unión al semiconductor: ácido cianoacrílico y ácido cianovinilfosfónico (Figura 4.10). Así, al evaluar la eficiencia de estas moléculas como sensibilizadores, las diferencias serán causadas únicamente por la interacción entre el aceptor y el TiO_2 .

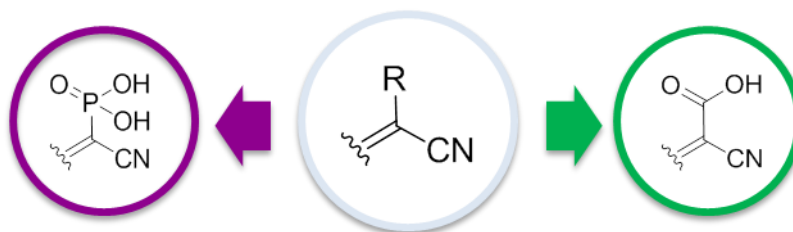


Figura 4.10 Representación de los aceptores objeto de estudio.

La nomenclatura seguida en este apartado es la siguiente:

- Los compuestos que han aparecido con anterioridad en la Memoria mantienen la nomenclatura con la que han sido nombrados.
- Los nuevos intermedios o reactivos de partida se han numerado en función del orden de aparición, empezando por **34**.
- Los compuestos finales o intermedios capaces de actuar como sensibilizadores, se han nombrado como **RPT** seguido de la página del cuaderno de laboratorio donde aparecen descritos.

Los sistemas empleados incorporan como grupo **dador** en todos los casos una unidad de **4H-piraniideno**. La decisión de emplear este anillo se basa en los resultados obtenidos al comparar este dador con otros como la TPA o la unidad de 1,3-ditioil en el Capítulo 3. Al igual que en el capítulo anterior, se sintetizaron derivados con grupos fenilo y *terc*-butilo en las posiciones 2 y 6 del anillo de piraniideno

Los **espaciadores** escogidos para el estudio han sido **tiofeno** y **tiazol** con orientación mismatched. Esta selección es debida a que en el capítulo anterior, donde se evaluaban los heterociclos de cinco miembros, los mejores resultados se alcanzaron con estos dos anillos.

Para conseguir el objetivo buscado se sintetizaron una serie de estructuras a partir de los aldehídos (**2**, **5**, **18** y **19**) previamente descritos en el Capítulo 3.

Los compuestos **RPT-616**, **RPT-618**, **34** y **35** se obtuvieron mediante una reacción de Koevenagel entre el aldehído correspondiente y cianometilfosfonato de dietilo en presencia de piperidina (Figura 4.11).

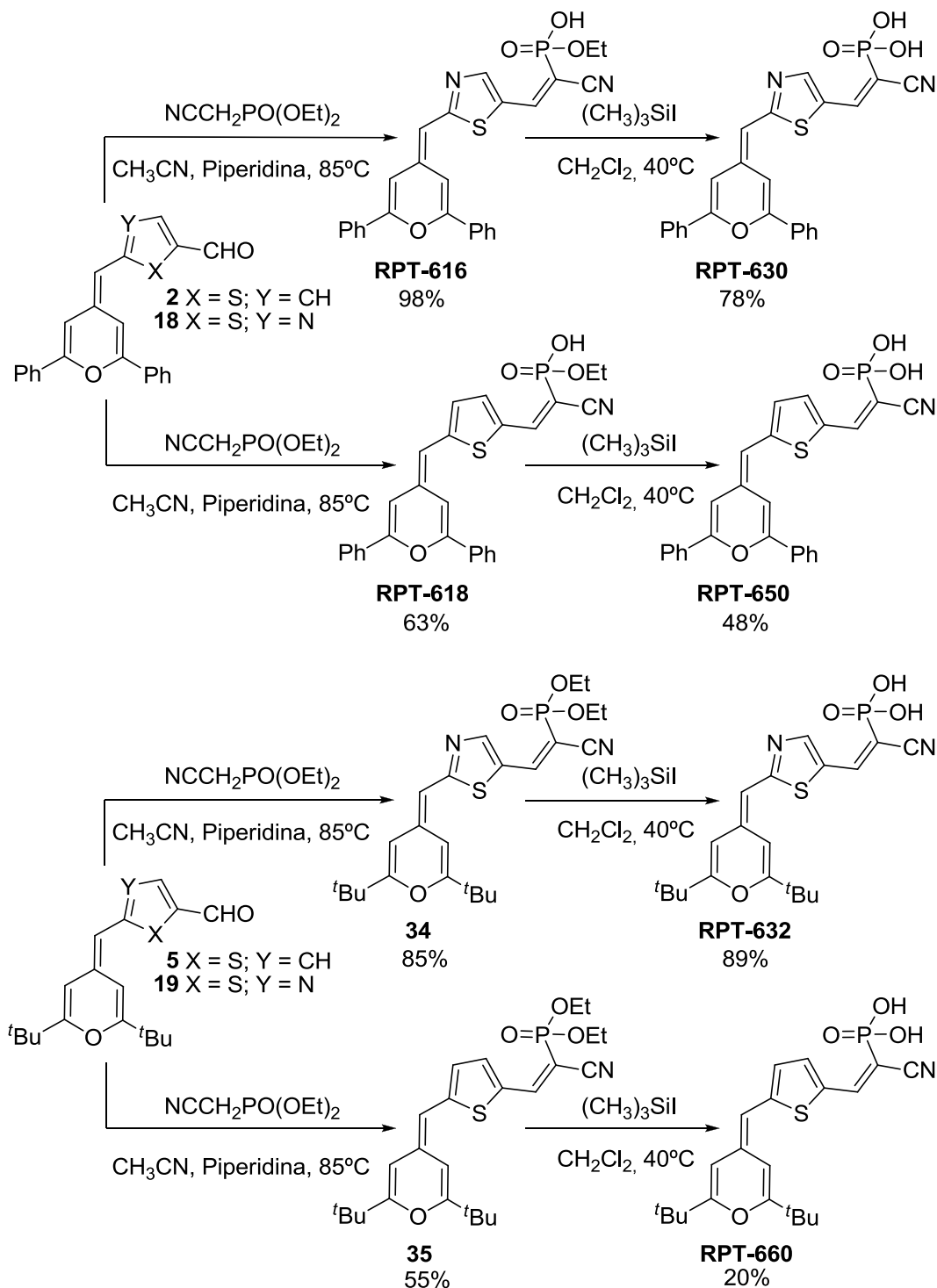


Figura 4.11 Síntesis de derivados de fósforo.

Como se puede comprobar en la Figura 4.11, cuando los correspondientes aldehídos reaccionan con cianometilfosfonato de dietilo, el producto obtenido varía en función de los sustituyentes presentes en el anillo de *4H*-piranilideno.

Cuando el anillo de *4H*-piranilideno está sustituido con dos grupos fenilo (aldehídos **2** y **18**), se observa que al aumentar el tiempo de reacción (de 2 a 24 horas), ésta evoluciona hacia el fosfonato monoprotegido, independientemente del espaciador empleado.

Este hecho se comprobó mediante cromatografía de capa fina: a la media hora de reacción se apreciaba claramente la aparición de un nuevo producto, correspondiente al intermedio diprotegido. Sin embargo, transcurridas dos horas el aldehído de partida desaparece y el derivado diprotegido se va transformando en un producto mucho más polar ($R_f = 0$). Como hemos mencionado anteriormente, al aumentar el tiempo de reacción hasta las 24 horas, todo el compuesto diprotegido se transforma en el derivado más polar (compuesto monoprotegido), siendo este último purificado mediante cromatografía de fase reversa (obtención de **RPT-616** y **RPT-618**).

Por el contrario, cuando el dador está sustituido con dos grupos *terc*-butilo (aldehídos **5** y **19**), la reacción con cianometilfosfonato de dietilo conduce únicamente al intermedio diprotegido (**34** y **35** respectivamente), e incluso aumentado el tiempo de reacción no se observa la formación de ninguna otra especie.

Finalmente, para obtener los fosfonatos con los dos hidroxilos libres, se hicieron reaccionar los compuestos **RPT-616**, **RPT-618**, **34** y **35** con yoduro de trimetilsilano en diclorometano a reflujo. Los derivados finales descomponen al intentar purificarlos por columna (tanto fase reversa como fase normal), por lo que se purificaron por lavado del sólido correspondiente obtenido con una mezcla que contiene entre el 0-2% de metanol en diclorometano.

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados mediante las técnicas habituales en química orgánica (RMN, MS e IR), sus propiedades ópticas y electroquímicas fueron evaluadas por UV-vis, DPV y cálculos teóricos, cumpliendo los requisitos para ser aplicados como sensibilizadores en DSSCs. Finalmente se estudiaron sus propiedades fotovoltaicas en colaboración con el grupo de investigación del Prof. Henry J. Snaith de la Universidad de Oxford.

En la Tabla 4.2, se recogen los datos obtenidos en un ensayo preliminar de las moléculas **RPT-616**, **RPT-630**, **RPT-618**, **RPT-650**, **RPT-632** y **RPT-660** en DSSCs sólidas, obteniéndose valores de eficiencia bastante bajos (0,13–0,43%) para todas las moléculas excepto para los derivados **RPT-616** y **RPT-630** (1,29% y 0,74% respectivamente).

Tabla 4.2 Resultados fotovoltaicos previos de los compuestos **RPT-616**, **RPT-630**, **RPT-618**, **RPT-650**, **RPT-632** y **RPT-660**.

Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	ff	η (%)
RPT-616	5,42	0,76	0,32	1,29
RPT-630	3,78	0,71	0,28	0,74
RPT-618	1,65	0,68	0,39	0,43
RPT-650	1,68	0,65	0,20	0,22
RPT-632	1,89	0,68	0,33	0,42
RPT-660	0,10	0,54	0,40	0,13

Celdas ss-DSSC preparadas empleando como transportador de huecos espiro-OMeTAD (ver su estructura en Figura 4.9).

Debido a los resultados obtenidos en el ensayo preliminar (Tabla 4.2), se seleccionaron las moléculas **RPT-616** y **RPT-630** (emplean un fosfonato como aceptor), junto con su equivalente derivado de ácido cianoacrílico (**RPT-265**) descrito en el Capítulo 3 (Figura 4.12), para un estudio más detallado y optimizado de los dispositivos.

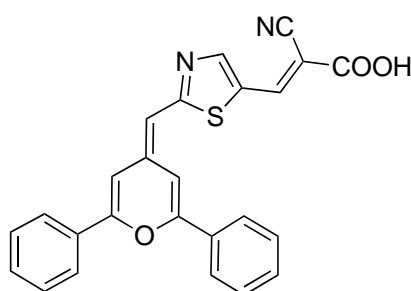


Figura 4.12 Estructura de la molécula **RPT-265**, derivada de ácido cianoacrílico, incluida en el estudio.

Por tanto, en el artículo “Phosphonic anchoring groups in organic dyes for solid-state solar cells” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 18780–18789, se recogen los resultados fotovoltaicos obtenidos para la familia que incorpora **tiazol** en el espaciador y el anillo de **4H-piranilideno** sustituido con grupos **fenilo** en el dador. El objetivo

principal es realizar una comparativa entre tres grupos de anclaje. De las tres moléculas estudiadas, una está funcionalizada con grupo ácido carboxílico y las otras dos con un grupo fosfónico, en un caso el derivado de fósforo posee ambos hidroxilos libres y en el otro uno de los hidroxilos está protegido (Figura 4.13).

Se ha estudiado cómo se modifican las propiedades electrónicas de la unión TiO_2 -colorante en función del grupo de funcionalización, así como su influencia en la respuesta fotovoltaica de los dispositivos a lo largo del tiempo.

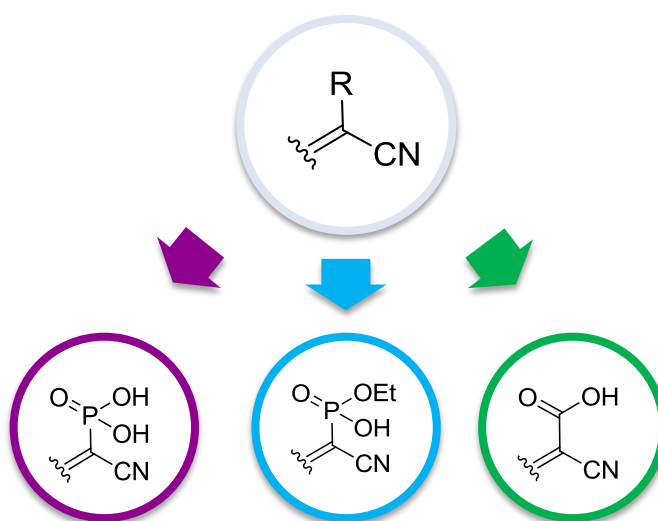


Figura 4.13 Grupos de anclaje estudiados en el artículo.

Hay que destacar que los datos fotovoltaicos presentados en el artículo (Tabla 4.4), son el resultado de una optimización del procedimiento de preparación de la celda realizado durante un periodo de seis meses. Los parámetros optimizados han sido: la concentración de la disolución de colorante para realizar la inmersión (0,1 mM), el tiempo de inmersión de los electrodos (tres horas), el grosor de la capa de TiO_2 mesoporoso (1,5 μm), la concentración de la disolución de espiro-OMeTAD (80 mM) y la composición de los aditivos añadidos a la misma (15 mM de bis(trifluorometilsulfonil)imina de litio y 70 mM de *tert*-butilpiridina).

Tabla 4.4 Resultados fotovoltaicos optimizados de los compuestos **RPT-616**, **RPT-630** y **RPT-265**.

Colorante	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	ff	η (%)
RPT-616	7,1	0,79	0,46	2,6
RPT-630	6,8	0,79	0,43	2,3
RPT-265	6,4	0,71	0,57	2,6

Celdas ss-DSSC preparadas empleando como transportador de huecos espiro-OMeTAD (ver su estructura en Figura 4.9).

Las eficiencias obtenidas para las tres moléculas son muy similares, en contraste con lo descrito en la bibliografía para derivados de fósforo en DSSCs líquidas: en dichos casos, los compuestos que incorporan como grupo de anclaje ácido carboxílico son más eficientes.

Se puede observar que el valor de densidad de corriente (J_{sc}) es más alto para ambas especies de fósforo (**RPT-616** y **RPT-630**) que para su análogo derivado de ácido carboxílico (**RPT-265**). Para investigar el origen de esta diferencia, mediante medidas de UV-vis en continuo, realizamos un estudio cinético de la adsorción de los colorantes sobre el electrodo de TiO₂ (Figura 4.14). La concentración del compuesto **RPT-630** desciende mucho más drásticamente que las de los otros compuestos, observándose una decoloración muy rápida de la misma. Este comportamiento lo asignamos a una posible inestabilidad del compuesto en disolución. En el caso del colorante **RPT-616**, la concentración desciende muy rápidamente durante los primeros 100 minutos y luego se estabiliza, indicando la saturación de la superficie del semiconductor. Por el contrario, en el caso de la molécula **RPT-265**, la concentración disminuye durante toda la ventana de observación. Este descenso continuo es indicativo de la formación de agregados sobre el semiconductor, y concuerda con el valor de densidad de corriente más bajo observado. El compuesto **RPT-265** compensa la disminución en el valor de la densidad de corriente (J_{sc}) con un valor de ff más alto, lo que ha dado lugar a un valor de eficiencia similar al obtenido para los otros compuestos estudiados.

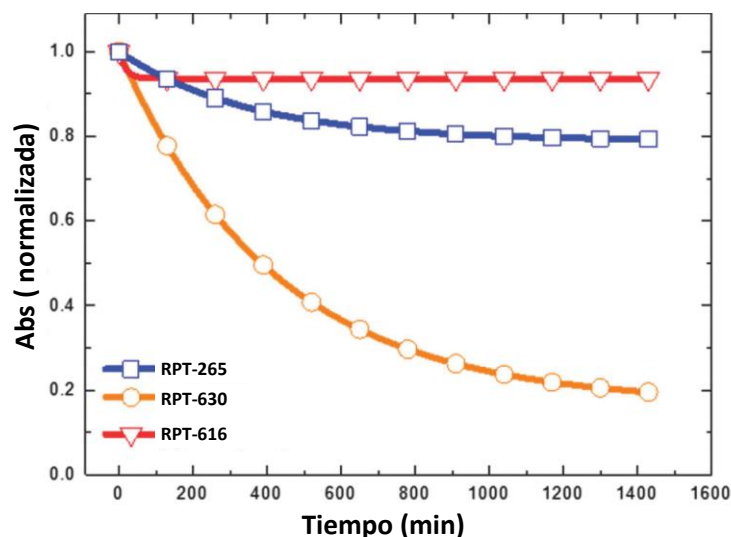


Figura 4.14 Evolución de la absorción con el tiempo de disoluciones de los compuestos **RTP-616**, **RPT-630** y **RPT-265**.

El voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de la celda depende de la diferencia energética entre la banda de conducción del semiconductor y el potencial del electrolito. En los derivados de fósforo este valor es mayor. Se comprobó mediante medidas de capacitancia-voltage que esta diferencia era debida a la modificación de la banda de conducción del TiO_2 . Las especies de fósforo generaban mayor número de vacantes de oxígeno en el TiO_2 dopando de esta manera el material.

La estabilidad de los dispositivos con el tiempo es de vital importancia en este tipo de aplicaciones, por ello, las celdas de los compuestos estudiados se irradiaron durante 95 horas en condiciones de circuito abierto y a $40\text{ }^\circ\text{C}$, registrando el valor de densidad de corriente (Figura 4.15). Tanto **RPT-265** como **RPT-616**, muestran una estabilidad similar, decayendo muy poco el valor de la densidad de corriente con el tiempo. Por el contrario, el comportamiento del derivado con los dos hidroxilos libres (**RPT-630**) se ve afectado con el tiempo, observándose una pérdida de color del dispositivo e indicando la inestabilidad del sistema.

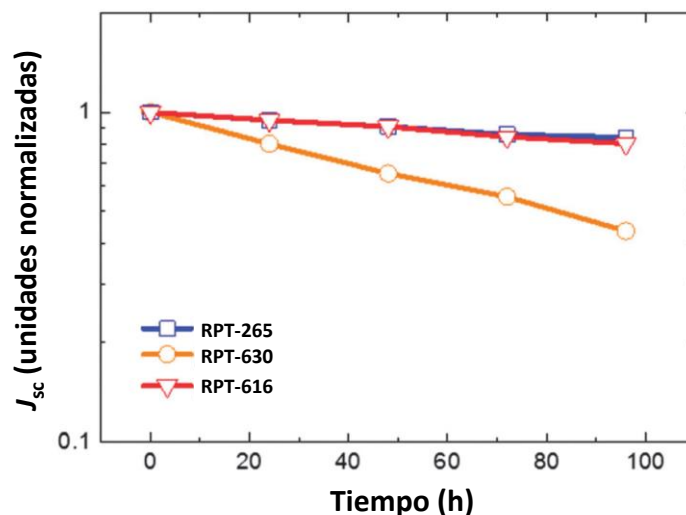


Figura 4.15 Densidad de corriente de cortocircuito en función del tiempo.

A pesar de que en cuanto a estabilidad y eficiencia las moléculas **RPT-265** y **RPT-616** mostraron un comportamiento similar, el modo de adsorción de **RPT-616** sobre el semiconductor es más eficiente, haciendo que el grupo $-\text{PO}(\text{OEt})\text{OH}$ sea una clara alternativa al ácido carboxílico.

Por otro lado, la particularidad de estudiar esta serie de compuestos en DSSC sólidas ha permitido obtener datos de la misma molécula, **RPT-265** (Figura 4.12), tanto en celdas líquidas como en sólidas. La respuesta conseguida para ambas arquitecturas con el mismo sensibilizador es muy diferente (Tabla 4.5).

Tabla 4.5 Resultados fotovoltaicos obtenidos para el derivado de ácido cianoacrílico **RPT-265** (Figura 4.12) en una DSSC líquida y una sólida.

Electrolito	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	ff	η (%)
Líquido	2,11	0,57	0,60	0,72
Sólido	6,40	0,71	0,57	2,6

Cuando este compuesto es empleado en una celda líquida (Capítulo 3), y en las condiciones empleadas para medir toda su serie, la respuesta fotovoltaica obtenida es muy baja (Tabla 4.5). Por el contrario, al incluir la molécula en una DSSC sólida su eficiencia aumenta significativamente.

En el Capítulo 3 se atribuía la baja respuesta de este compuesto a la formación de agregados en la disolución en la que se sumergían los electrodos. La concentración utilizada para ese trabajo era tres veces la empleada en el artículo del Capítulo 4. Esta diferencia puede ser la responsable de la discordancia entre los datos obtenidos en DSSC líquidas y en ss-DSSC.

Este hecho demuestra la dificultad que implica la optimización del proceso de construcción de la celda, debido principalmente a la gran cantidad de variables que influyen en el proceso fotovoltaico (concentración de la disolución del colorante, grosor de la capa de semiconductor, electrolito empleado, tiempo de inmersión de los electrodos...).

4.3 Metodología

El trabajo desarrollado en este Capítulo ha consistido en:

- 1) **Síntesis** de nuevos compuestos D- π -A derivados del **4H-piranilideno** con un derivado de fósforo como aceptor. Estos compuestos incorporan como espaciador un anillo de **tiofeno** o de **tiazol** con orientación “*mismatched*” y un aceptor funcionalizado con **ácido carboxílico** o **fosfonato** (con los dos hidroxilos libres y con un hidroxilo protegido).
- 2) **Evaluación** de las moléculas sintetizadas en función de la respuesta fotovoltaica, **optimización** de las condiciones de montaje de las celdas para las mejores estructuras y determinación de la **influencia** del grupo de **anclaje** del aceptor en las propiedades fotovoltaicas:
 - **Propiedades ópticas lineales:** evaluadas mediante experimentos de UV-vis.
 - **Propiedades electroquímicas:** evaluadas mediante experimentos de voltametría de pulso diferencial.
 - **Estimación del estado fundamental y excitado:** obtenidos experimentalmente a partir de los datos de voltametría de pulso diferencial, de los experimentos de UV-vis y de fluorescencia. También se determinaron de forma teórica empleando cálculos mecano-cuánticos basados en métodos computacionales.
 - **Propiedades fotovoltaicas y estabilidad a largo plazo:** evaluadas a partir de los datos de las curvas densidad de corriente frente a voltaje (J vs. V), IPCE y densidad de corriente frente a tiempo.

4.4 Artículo Publicado

- Antonio Abate, Raquel Pérez-Tejada, Konrad Wojciechowski, Jamie M. Foster, Aditya Sadhanala, Ullrich Steiner, Henry J. Snaith, Santiago Franco, Jesús Orduna. “Phosphonic anchoring groups in organic dyes for solid-state solar cells”. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 18780–18789.

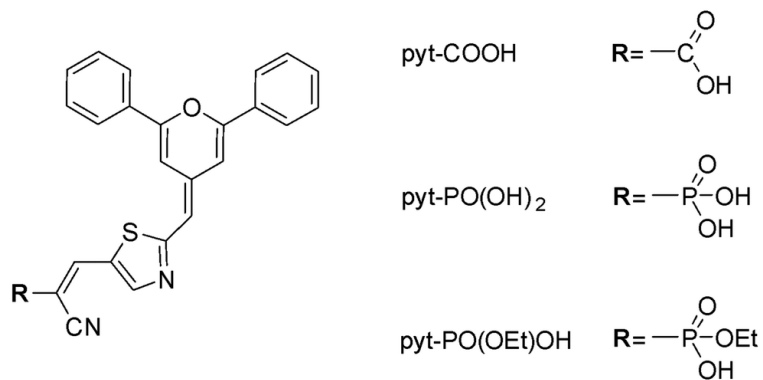


Figura 4.14 *Graphical Abstract* del trabajo.



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2015, **17**, 18780

Phosphonic anchoring groups in organic dyes for solid-state solar cells†

Antonio Abate,^{‡*ab} Raquel Pérez-Tejada,^c Konrad Wojciechowski,^a
Jamie M. Foster,^d Aditya Sadhanala,^b Ullrich Steiner,^b Henry J. Snaith,^{*a}
Santiago Franco^{*c} and Jesús Orduna^c

We report the synthesis and the optoelectronic characterization of three new 4*H*-pyran-4-ylidene and thiazole derivatives (pyt) as metal-free organic dyes for solid-state dye-sensitized solar cells (DSSCs). We investigate the performance and the long-term stability of devices employing pyt dyes functionalized with carboxylic and phosphonic acids as TiO₂ anchoring groups. In contrast to reports on liquid electrolyte DSSCs, we show that solid-state DSSCs prepared with phosphoric pyt derivatives can achieve similar power conversion efficiency to their carboxyl analogues. We make use of the Mott–Schottky analysis and equivalent circuit models to demonstrate that a phosphonic group induces a significant increase in built-in voltage at the TiO₂-hole transporter interface, which results in a higher open circuit voltage.

Received 8th May 2015,
Accepted 8th June 2015

DOI: 10.1039/c5cp02671g

www.rsc.org/pccp

Introduction

The growing energy demand and the necessity of sustainable energy generation will require harvesting electric power from renewable energy sources.^{1,2} The production of sustainable energy can either be concentrated where the renewable resource is most abundant or it can be directly produced where needed. The latter is preferred to avoid distribution losses and costs.³ Solar energy is the most abundant renewable source for distributed energy production, in particular because a number of different photovoltaic technologies are available that can match diverse requirements of energy generation.⁴ The sunlight to electric power conversion efficiency (PCE) and the cost per Watt are the figures of merit commonly used to characterize the performance of photovoltaic technologies. Among others, the recent organic–inorganic perovskite solar cells seem particularly promising to deliver high PCE at low cost.⁵ However, they still suffer from

insufficient lifetimes. Also, depending on the particular application, other criteria could be decisive when selecting the most appropriate technology. For example, differently coloured solar cells are commercially valuable for buildings, automotive applications and portable device integration.^{6,7} In these applications, dye-sensitized solar cells (DSSCs) are the most flexible photovoltaic technology, offering a potentially infinite choice of colours with reasonable PCE at low cost.^{8–11}

A typical DSSC consists of an electron-transporting layer of dye-sensitized TiO₂ nanoparticles, which are infiltrated with a redox electrolyte. They have been widely investigated over the last 20 years, since the first successful demonstration by O'Regan and Grätzel.¹² Beyond the effort to improve the PCE, much of the research activity has been focused on their long-term operational stability, which is now at a stage that allows the commercialisation of liquid electrolyte DSSCs.^{13–16} Several studies have indicated that dye desorption from the TiO₂ surface is one of the primary reasons of performance degradation.¹⁶ Carboxylic acids are the most commonly used anchoring groups to attach dye molecules to the TiO₂ surface, but they can be easily hydrolysed in the presence of water or under alkaline conditions, causing their desorption, thus compromising the device operation. Among several alternatives to carboxylic acids,^{17–20} phosphonic acids have been proposed as TiO₂ anchoring groups to improve device stability.^{21–23} Indeed, a number of reports showed that phosphonic acids tend to bind more strongly to metal oxide surfaces than carboxylic acids.^{24–27} However, these reports predicted a reduced electron injection efficiency from the photoexcited dye into the TiO₂ conduction band when phosphonic acid anchoring groups are used, potentially leading to a higher charge recombination. These theoretical predictions have recently been confirmed

^a Department of Physics, University of Oxford, Parks Road, Oxford, OX1 3PU, UK.
E-mail: antonioabate83@gmail.com, h.snaith1@physics.ox.ac.uk

^b Cavendish Laboratory, Department of Physics, University of Cambridge,
19 JJ Thomson Ave, Cambridge, CB3 0HE, UK

^c Instituto de Ciencia Materiales de Aragón, Departamento de Química Orgánica,
Universidad de Zaragoza-CSIC, Spain. E-mail: sfranco@unizar.es

^d Department of Mathematics & Statistics, McMaster University, Hamilton, Ontario,
L8S 4K1, Canada

† Electronic supplementary information (ESI) available: Computational details; NMR spectra; absorption and emission spectra in ⁴BuOH:CH₃CN (1:1); electrochemical characterisation; relative dye concentration on the TiO₂ surface; dye solution calibration curves; device performance parameters collected over 6 months of experiments. See DOI: 10.1039/c5cp02671g

‡ Present address: Department of Chemistry and Chemical Engineering, Swiss Federal Institute of Technology, Station 6, CH-1015 Lausanne, Switzerland.

in a systematic study of liquid electrolyte DSSCs by Brennan and co-workers.²¹ They showed a reduction in PCE by a factor of two for metal-complex based dyes functionalized with a phosphonic rather than with a carboxylic anchoring group. Several other publications also reported the use of phosphonic acid as a dye anchoring group in liquid electrolyte DSSCs,^{28–31} but a systematic comparison between carboxylic and phosphonic groups on device PCE and long-term stability is missing. In particular, metal-free organic dyes with phosphonic acid anchoring groups have not been reported. Compared to metal-complexes, metal-free organic dyes often achieve higher molar extinction coefficients,^{32,33} which are particularly important to fully absorb light in devices with short optical path lengths, for example in solid-state DSSCs (ss-DSSCs)³⁴ where a number of factors limit thickness of the absorbing layer to less than 3 μm .

Here, we report the synthesis and the optoelectronic characterization of three new 4*H*-pyran-4-ylidene and thiazole derivatives (pyt) as metal-free organic dyes. We investigate the device performance and the long-term stability of ss-DSSCs employing pyt dyes functionalized with carboxylic or phosphonic acids as TiO_2 anchoring groups. We show how the anchoring groups influence the electronic properties of the TiO_2 junction and how this impacts device operation. Finally, we demonstrate that organic dyes employing phosphonic acid anchoring groups achieve a similar PCE to that achieved by employing carboxylic acid analogues in ss-DSSCs.

Results and discussion

Synthesis and optoelectronic characterization

Fig. 1 shows the molecular structure of the conjugated organic compounds prepared for this study. The molecules consist of the same 4*H*-pyran-4-ylidene and thiazole unit (pyt), which is linked to 2-cyanovinylcarboxylic acid, pyt-COOH, cyanovinylphosphonic acid, pyt- $\text{PO}(\text{OH})_2$, and mono-protected cyanovinylphosphonic acid, pyt- $\text{PO}(\text{OEt})\text{OH}$. All compounds have been synthesized with a good yield by a three step procedure starting from (2,6-diphenyl-4*H*-pyran-4-yl)diphenylphosphine oxide. The synthetic protocol includes a Horner reaction, followed by a formylation and a final Knoevenagel condensation. Details on the synthetic

methods and the chemical characterization of the final compounds are given in the Experimental section.

Fig. 2 shows the distribution of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of pyt-COOH, pyt- $\text{PO}(\text{OH})_2$ and pyt- $\text{PO}(\text{OEt})\text{OH}$, with the corresponding energy levels and the excitation energies calculated from DFT, simulating dimethylformamide (DMF) as a solvent. In all the compounds, the HOMO is mainly distributed over the 4*H*-pyran-4-ylidene and in part on the thiazole unit, while the LUMO is mainly located on the thiazole and the cyanovinyl-carboxylic or the cyanovinylphosphonic units. With such a molecular orbital distribution, the HOMO–LUMO photoexcitation moves electron density from the 4*H*-pyran-4-ylidene unit, which acts as an electron donor moiety, towards the cyanovinylcarboxylic or the cyanovinylphosphonic units, which act as electron acceptors. Changing the electron acceptor moiety from a carboxylic to a phosphonic group marginally affects the HOMO, but has a strong impact on the LUMO energy. Indeed, the LUMO energy level of the phosphonic compounds is about 0.1 eV closer to vacuum and consequently the HOMO to LUMO excitation energy is larger than that in the carboxylic compound. We note that the level of theory used in this study did not predict any difference between the two phosphonic derivatives, pyt- $\text{PO}(\text{OEt})\text{OH}$ and pyt- $\text{PO}(\text{OH})_2$.

Table 1 lists the main electrochemical and optical parameters as measured by differential pulse voltammetry, UV-vis light absorption and emission spectra (see ESI† for details). The zero-zero transition energy (E_{0-0}) was estimated from the intersection of the absorption and emission spectra (see ESI†). The HOMO energy (E_{HOMO}) was extracted from the oxidation potentials (E_{ox}) versus a normal hydrogen electrode (NHE) according to the procedure described by Thompson and co-workers, using the formula E_{HOMO} (eV) = $-1.4E_{\text{ox}}$ (V) – 4.6.³² The LUMO energy was extracted using the formula $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_{0-0}$. Nevertheless, both computation and experiments show that replacing carboxylic with phosphonic acid has a minor effect on the HOMO, and, it moves the LUMO energy closer to the vacuum level. As a result E_{0-0} is higher for the phosphonic dyes. Furthermore, experimental data show that E_{0-0} for pyt- $\text{PO}(\text{OEt})\text{OH}$ is slightly lower (by less than 0.1 eV) than that for pyt- $\text{PO}(\text{OH})_2$.

Fig. 3 shows that all the compounds exhibit relatively broad absorption in the visible region, which matches with the spectra calculated for the intramolecular HOMO–LUMO transition (see ESI†). Both the phosphonic and the carboxylic compounds have a molar absorption higher than $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in the 450–550 nm spectral region.

Device performance and long-term stability

The results of the previous paragraph suggest that conjugated organic compounds based on 4*H*-pyran-4-ylidene and thiazole (pyt) can work as effective donor–acceptor organic dyes irrespective of their functionalization. The carboxylic acid group of pyt-COOH and the phosphonic acid groups of pyt- $\text{PO}(\text{OH})_2$ and pyt- $\text{PO}(\text{OEt})\text{OH}$ can act as anchoring groups linking the dye molecules to a TiO_2 surface.^{22,25} Here, the influence of different anchoring groups on device performance and the long-term stability of ss-DSSCs is explored.

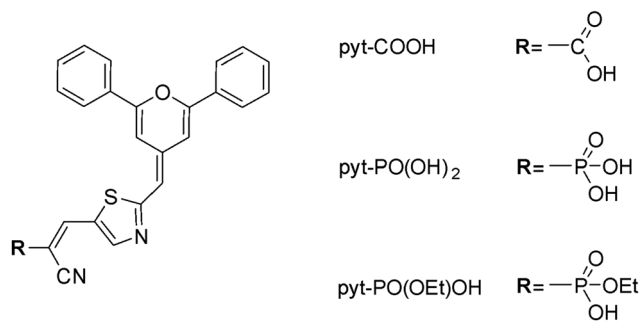


Fig. 1 Molecular structure of the compounds prepared for this study, where R is a carboxylic acid, pyt-COOH, a phosphonic acid, pyt- $\text{PO}(\text{OH})_2$, or mono-protected phosphonic acid, pyt- $\text{PO}(\text{OEt})\text{OH}$.

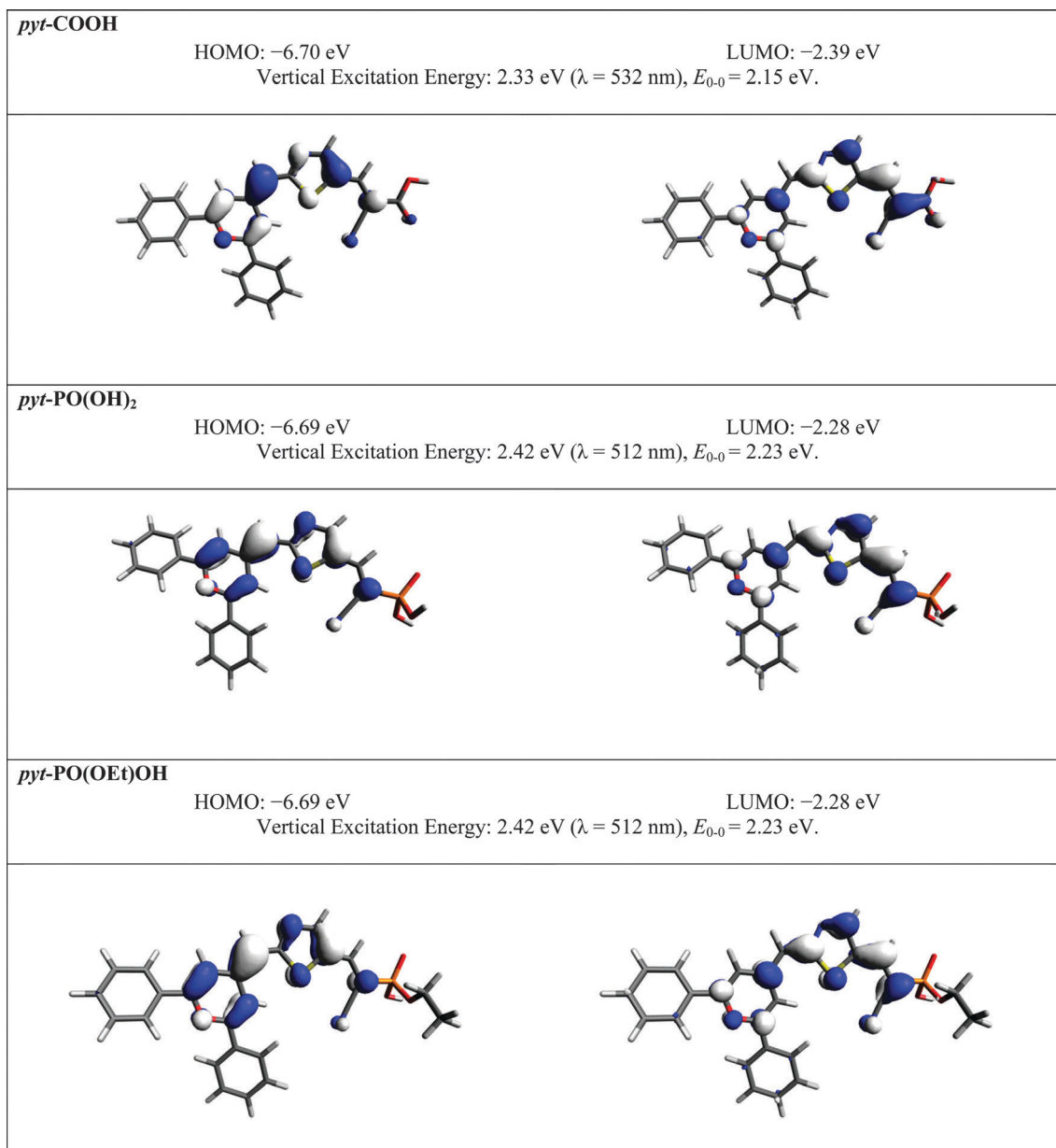


Fig. 2 Calculated molecular orbital distribution of HOMO (left), LUMO (right), relative energy levels, vertical excitation energy at the absorption maximum (λ) and adiabatic excitation energy (E_{0-0}), simulating DMF as a solvent at the TD-M06-2x/6-311+G(2d,p)//M06-2x/6-31G* level of theory.

Table 1 Electrochemical and optical parameters

	E_{0-0} (eV)	E_{ox} (V) vs. NHE	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
pyt-COOH	2.28	1.01	-6.01	-3.73
pyt-PO(OH) ₂	2.46	0.93	-5.90	-3.44
pyt-PO(OEt)OH	2.43	0.92	-5.89	-3.46

Devices were prepared by the sensitization of $1.5 \mu\text{m}$ thick mesoporous TiO_2 films with pyt-COOH, pyt-PO(OH)₂ and pyt-PO(OEt)OH, using 2,2'-7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD) as the hole transporting material (HTM),³⁴ adding the commonly used additive combination of lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Li-TFSI)

and 4-*tert*-butylpyridine (*tBP*).³⁵ Fig. 4 shows the device current-voltage (J - V) characteristics and external quantum efficiency (EQE) of the best performing devices, with the corresponding performance parameters summarized in Table 2. We note that the PCEs reported in Table 2 were achieved after the optimization of the device preparation procedure in several experiments over a period of 6 months (see ESI†). The overall PCE is similar for all three dyes, with pyt-PO(OH)₂ slightly lower than pyt-PO(OEt)OH and pyt-COOH. In particular the short circuit currents (J_{sc}) are quite similar, since we estimated an error of about 0.5 mA cm^{-2} . Owing to the lower molar absorption of pyt-PO(OH)₂ and pyt-PO(OEt)OH, a similar J_{sc} therefore suggests that the phosphonic anchoring groups provide a more efficient TiO_2 sensitization.

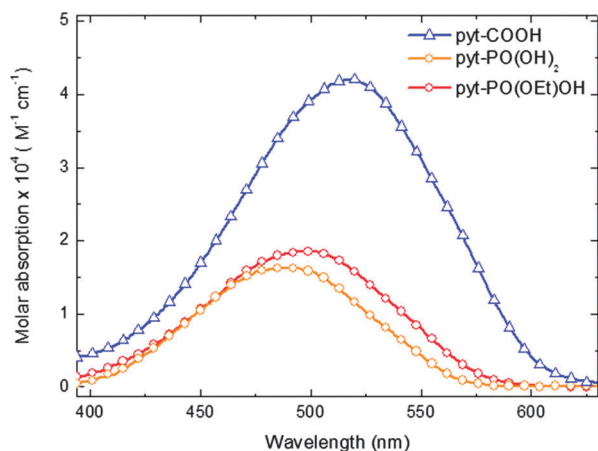


Fig. 3 UV-Vis molar absorption spectra for pyt-COOH, pyt-PO(OH)₂ and pyt-PO(OEt)OH in DMF.

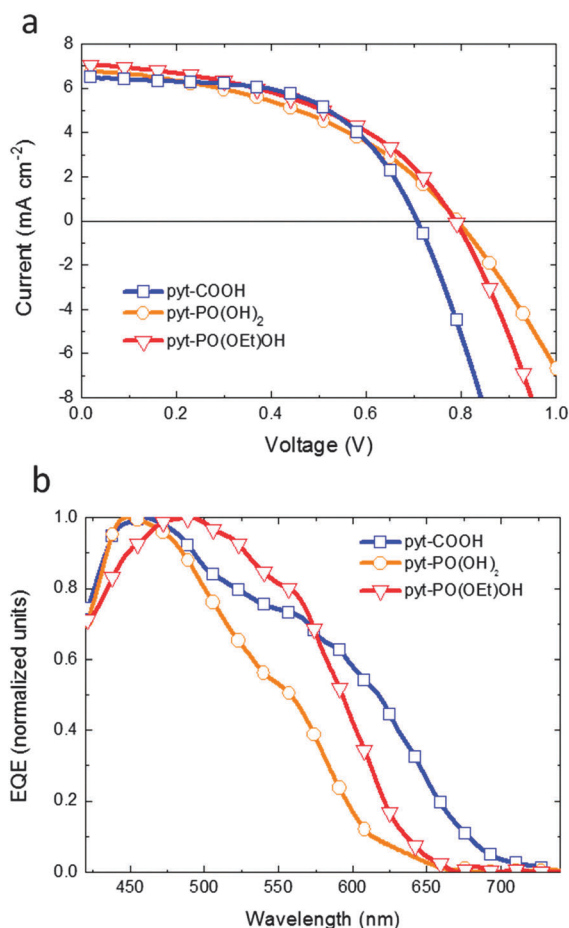


Fig. 4 (a) Current–voltage curves under forward bias for devices employing pyt-COOH, pyt-PO(OH)₂ and pyt-PO(OEt)OH under AM 1.5 simulated sunlight of 100 mW cm⁻² equivalent solar irradiance. (b) External quantum efficiency (EQE) spectra normalized at the peak value.

To investigate the origin of the relatively high J_{sc} values of TiO₂ sensitized with pyt-PO(OH)₂ and pyt-PO(OEt)OH, the kinetics of dye loading onto mesoporous TiO₂ films was monitored.

Table 2 Device performance parameters

	J_{sc} (mA cm ⁻²)	PCE (%)	V_{oc} (V)	FF
pyt-COOH	6.4	2.6	0.71	0.57
pyt-PO(OH) ₂	6.8	2.3	0.79	0.43
pyt-PO(OEt)OH	7.1	2.6	0.79	0.46

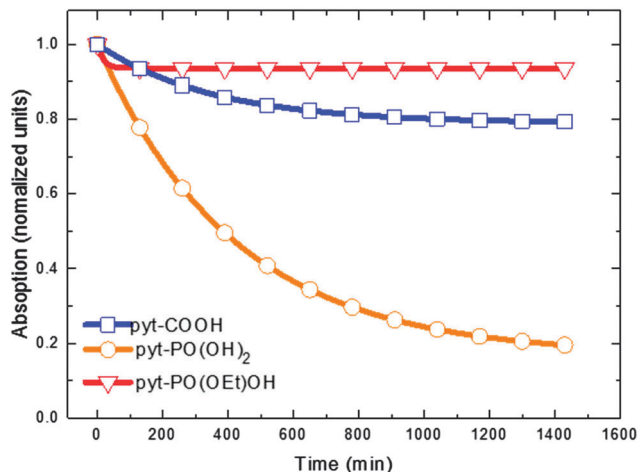


Fig. 5 Spectral absorption peak as function of the time during TiO₂ film sensitization in 0.1 mM dyeing solutions of pyt-COOH, pyt-PO(OH)₂ and pyt-PO(OEt)OH in ^tBuOH:CH₃CN (1:1 v/v). The lines are B-spline interpolations.

Fig. 5 shows the spectral absorption peak of the dyeing solution as function of the time. Note that pyt-PO(OH)₂ is not stable in ^tBuOH:CH₃CN, showing solution bleaching after only a few hours even in the absence of TiO₂ films. This is probably caused by a strong acidic environment induced by the free phosphonic acid group, which may be responsible for dye degradation in solution. The data in Fig. 5 can therefore not be used to extract information on pyt-PO(OH)₂ loading onto TiO₂. In contrast, the solutions of pyt-COOH and pyt-PO(OEt)OH are stable. The concentration of PO(OEt)OH in solution decreased rapidly during the first 100 minutes and then saturated. Surprisingly, the concentration of pyt-COOH kept decreasing over the entire time monitored window (about 24 hours). This trend may arise either from an extremely slow TiO₂ sensitization or from undesired dye aggregation at the TiO₂ surface.^{36,37} Since a number of previous studies have shown that the sensitization of thin TiO₂ mesoporous films (below 2 μm) with carboxylic organic dyes is completed within 3 hours,³⁸ pyt-COOH aggregation onto the first properly chemisorbed layer of molecules is the likely source of the data in Fig. 5. Notably, PO(OEt)OH does not show any evidence of this type of dye aggregation, which may be a partial cause for the relatively high J_{sc} despite a molar absorption which is lower than that of pyt-COOH.^{36,37}

Table 2 shows that the device open circuit voltage (V_{oc}) for the phosphonic dyes is 80 mV higher than the carboxylic analogue. The V_{oc} is produced by the splitting between the quasi-Fermi level for electrons in the TiO₂ and holes in the spiro-OMeTAD. One of the parameters that may affect this energy offset is the doping level of the two semiconductors.^{15,39,40} The doping of

the spiro-OMeTAD is mainly controlled by the concentration of Li-TFSI, which has been demonstrated to be an effective p-dopant in the presence of oxygen.³⁵ For TiO₂, the doping level strongly depends on the concentration of oxygen vacancy defects, which may be caused by atomic oxygen diffusing away from the lattice sites reducing Ti⁴⁺ ions to Ti³⁺ at the vacancy sites. Ti³⁺ ions within the TiO₂ lattice have been demonstrated to act as “shallow donors” or n-dopants.^{41–43} The concentration of Ti³⁺ ions, and thus the doping level, is strongly sensitive to the chemistry at the TiO₂ surface.⁴⁴

To study the impact of different dye anchoring groups on the doping level of TiO₂, we employed capacitance–voltage measurements, which are well-established tools for the determination of the doping density of p–n junctions.⁴⁵ Here, we realized a p–n junction with the spiro-OMeTAD (p-type material) in contact with a TiO₂ (n-type material) without dye sensitization. To mimic the effect of the dye anchoring groups without introducing additional donor or acceptor levels at the p–n junction caused by redox active dye molecules, benzoic and phenylphosphonic acid were adsorbed onto the surface of mesoporous TiO₂. Fig. 6 shows a so-called Mott–Schottky plot of inverse capacity squared C^{-2} versus applied voltage, which allows the extraction of the doping density (N_d) from the slope of a linear fit.⁴⁵ The fitted values of N_d in the table in Fig. 6 show that the doping levels are rather similar for the bare TiO₂ and the TiO₂ modified with benzoic acid, TiO₂-COOH. Interestingly, the phenylphosphonic acid, TiO₂-PO(OH)₂, slightly enhances N_d . This may suggest that phenylphosphonic acid induces a higher number of Ti³⁺ sites or oxygen vacancies at the TiO₂ surface.

The Mott–Schottky plot in Fig. 6 also allows the extraction of the built-in voltage (V_{bi}), which is related to the potential difference across the junction in thermal equilibrium.⁴⁵ The V_{bi} values in Fig. 6 show a clear increase from bare to COOH to PO(OH)₂ modified TiO₂. In particular, V_{bi} of TiO₂-PO(OH)₂ is 70 mV higher than TiO₂-COOH, which is in good agreement with the 80 mV

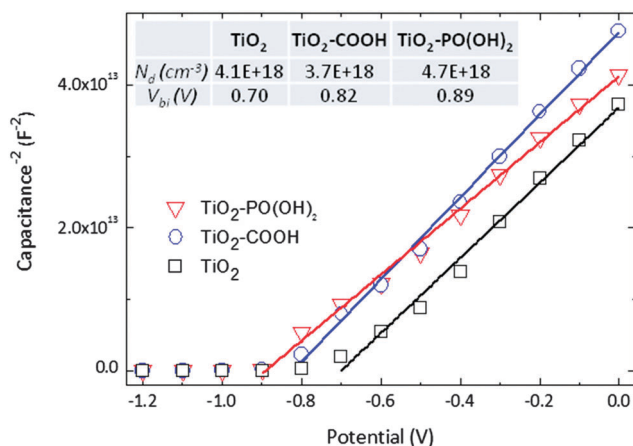


Fig. 6 Mott–Schottky plot for p–n junctions between spiro-OMeTAD (p-type material) and TiO₂ (n-type material) without dye sensitization. Benzoic and phenylphosphonic acid were used to mimic the effect of the COOH and PO(OH)₂ anchoring groups on TiO₂. The table lists the doping density (N_d) and the built-in voltage (V_{bi}) extracted from the linear fits.

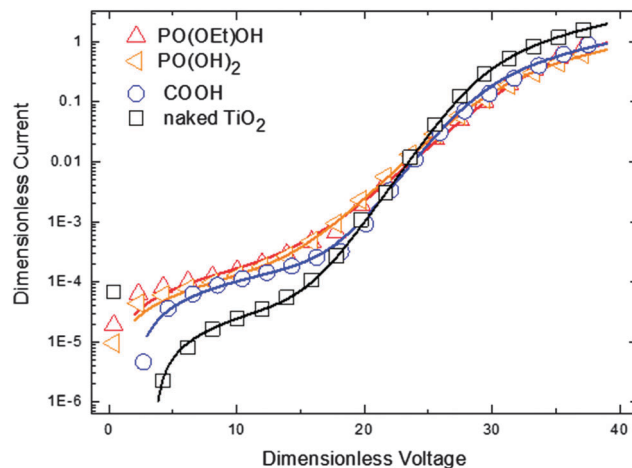


Fig. 7 Dimensionless current–voltage curves in the dark for devices employing pyt-COOH, pyt-PO(OH)₂ and pyt-PO(OEt)OH and without any TiO₂ sensitization (naked TiO₂). Experimental data (symbols) were fitted with the Shockley equivalent circuit of eqn (1) (lines). The dimensionless voltage is measured in units of the thermal voltage and the current density is measured in units of 10 mA cm⁻².

increase in V_{oc} found in ss-DSSCs employing the phosphonic anchoring group (see Table 2).

Fig. 7 shows the dimensionless current–voltage curves in the absence of illumination (in the dark) for devices sensitised with pyt-COOH, pyt-PO(OH)₂, pyt-PO(OEt)OH and without any TiO₂ sensitization (naked TiO₂). The current–voltage curves of each of these devices can be compared to the prediction by the well-known Shockley equivalent circuit⁴⁶ which consists of (i) a diode and (ii) a shunt resistor R_{shunt} in parallel, both in series with a second resistor R_s . Fitting was performed using dimensionless variables because it allows the determination of the ideality factor N of the diode. When the dimensionless current density is plotted on a log scale, the gradient of the linear portion of the current–voltage curve is $1/N$. In dimensionless variables, the Shockley equivalent circuit equation is

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{V - IR_s}{V_t N} - 1 \right) \right] + \frac{V - IR_s}{R_{shunt}} \quad (1)$$

where I , I_0 , V , R_s , N and R_{shunt} are all dimensionless. I is the total current density flowing through the circuit, I_0 is the reverse saturation current density of the diode, and V is the voltage across the device. The details on how these dimensionless quantities are related to their dimensional counterparts are given in the caption of Table 3. A fit of eqn (1) to the experimental data of devices sensitised with COOH, PO(OH)₂, PO(OEt)OH and the unsensitized device allows the extraction of the shunt and series resistances, the reverse saturation current density and the ideality factor of the diode. The fitting results are given in Fig. 7 and Table 3. The following trends are observed. First, all sensitized devices exhibit a decrease in R_{shunt} relative to the naked TiO₂. A decrease in the shunt resistance is usually attributed to an increase in the “leakage” of current across the p–n junction.^{47,48} It is therefore likely that the introduction of the dyes creates a small number of Ohmic shunting pathways across the interface

Table 3 Dimensionless fitting parameters: current density I_0 , ideality factor N , shunt and series resistances R_{shunt} and R_s . To recover these quantities in their dimensional form the current density I_0 has to be multiplied by I^* , and the shunt and series resistances have been multiplied by $V_t/(I^*A)$, where V_t is the thermal voltage (measured in Volts), A is the active area of the cell (measured in cm^2) and I^* is 10 mA cm^{-2}

	I_0	N	R_{shunt}	R_s
Naked TiO_2	9.5×10^{-10}	1.4	3×10^5	4
pyt-COOH	2.7×10^{-10}	1.4	9×10^4	8
pyt-PO(OH) ₂	1.6×10^{-7}	2.1	9×10^4	9
pyt-PO(OEt)OH	3.3×10^{-7}	2.3	7×10^4	5

that increases parasitic leakage. This effect however only impacts the device performance close to short-circuit conditions, and more importantly, it does not affect the performance of the devices near the maximum power point. Secondly, a marked increase in the ideality factor of the diode sensitized with phosphonic dyes was observed (in particular $N > 2$), indicating that these dyes introduce additional interfacial traps that can act as recombination centres. This supports our hypothesis that the phosphonic acid anchoring groups induce a higher number of oxygen vacancies at the TiO_2 surface (see Fig. 6). Note that ideality factors larger than 2 are not well described by the Shockley–Read–Hall (SRH) theory, which describes recombination through defects or bimolecular recombination dynamics only. Schenk *et al.* and Kirkpatrick *et al.* have developed two different models for charge carrier recombination that take into account not only one mid-gap trap state (which is assumed in SRH), but multiple mid-gap trap states.^{49,50} These models lead to ideality factors larger than 2, supporting our observation. Third, I_0 is appreciably increased in the phosphonic dye containing cells. Foster and co-workers have shown that the (pseudo-) band gap (*i.e.* the energy difference between the HOMO of the donor and LUMO of the acceptor) determines I_0 . While a direct comparison between our experiments and these theoretical results is difficult, our observation (see Fig. 6) that different dyes have a different effect on the (pseudo-) band gap at least partially explains the different I_0 values.

To study the impact of carboxylic and phosphonic anchoring groups on long-term operation, devices were sealed in air using an epoxy resin and then exposed to continuous illumination for 100 hours (see Experimental section for details). Note that this procedure is different from the typical procedure to estimate the long-term operation of ss-DSSCs, which includes the storage of unsealed devices in an inert atmosphere and occasional measurements of the current–voltage curve in air. We have demonstrated that this method does not reproduce realistic solar cell working conditions and thus does not measure the long-term operating behaviour of ss-DSSCs.^{15,40} In sealed devices, the PCE decreases significantly during the first 100 hours of light exposure mainly due to a reduction in J_{sc} , while V_{oc} and FF remain stable.¹⁵

In Fig. 8, J_{sc} is plotted as a function of time for the sealed devices employing pyt-COOH, pyt-PO(OH)₂ and pyt-PO(OEt)OH as sensitizers. Devices with the mono-protected phosphonic acid are significantly more stable compared to cells with the free phosphonic acid and are similar in performance to carboxylic dye containing devices. This is in agreement with Fig. 5 showing

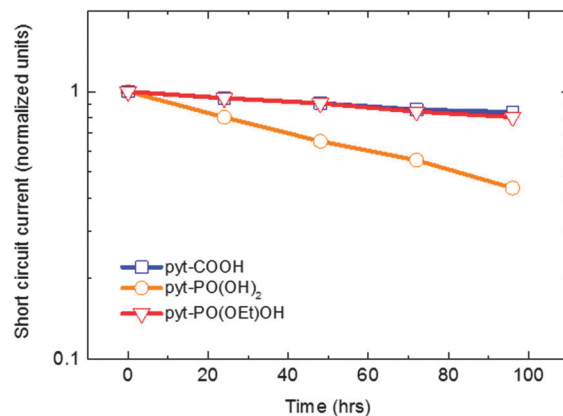


Fig. 8 Short circuit current (J_{sc}) as a function of time for sealed devices under continuous AM 1.5 simulated sunlight illumination of 100 mW cm^{-2} equivalent solar irradiance under open circuit conditions at 40°C .

that pyt-PO(OH)₂ in solution bleaches after a few hours, probably due to the strong acidic environment induced by the free phosphonic acid group. This dye was sufficiently stable in ss-DSSCs for a measurement of a few hours, but the devices discoloured during the entire period of the aging test.

Conclusions

We have synthesized three new 4*H*-pyran-4-ylidene and thiazole derivatives (pyt) as metal-free organic dyes that were successfully employed in ss-DSSCs. The same pyt dye functionalized with carboxylic and phosphonic acids as TiO_2 anchoring groups performed similarly in ss-DSSCs, in contrast to reports on liquid electrolyte DSSCs, where dyes employing phosphonic anchoring groups, always exhibited relatively low efficiencies. In particular, the lower fill factor of devices sensitized with phosphonic acid containing dyes was compensated by a higher V_{oc} . A Mott–Schottky analysis and equivalent circuit models demonstrate that the phosphonic group induces a significant increase in the built-in voltage at the TiO_2 -hole transporter interface, which is the cause for this high V_{oc} . Devices sensitized with pyt-PO(OH)₂ exhibited lifetimes comparable with devices employing the COOH-terminated dye. This work therefore demonstrates that PO(OH)₂ is a promising anchor group for metal-free organic dyes for use in ss-DSSCs. Our results also reiterate the fact that principles applied to design highly efficient dyes for liquid electrolyte DSSCs are not always directly applicable to solid-state devices.

Experimental section

Synthetic procedures

Aldehyde **4** was prepared through a two-step synthesis, as shown in Fig. 9. The Horner reaction of (2,6-diphenyl-4*H*-pyran-4-yl)-diphenylphosphine oxide **1** with the available aldehyde **2** yielded intermediate **3**, which, by lithiation followed by reaction with anhydrous DMF afforded the desired aldehyde **4**. The organic dye pyt-PO(OEt)OH was obtained with very good yield (98%) by a Knoevenagel condensation of aldehyde **4**, in the

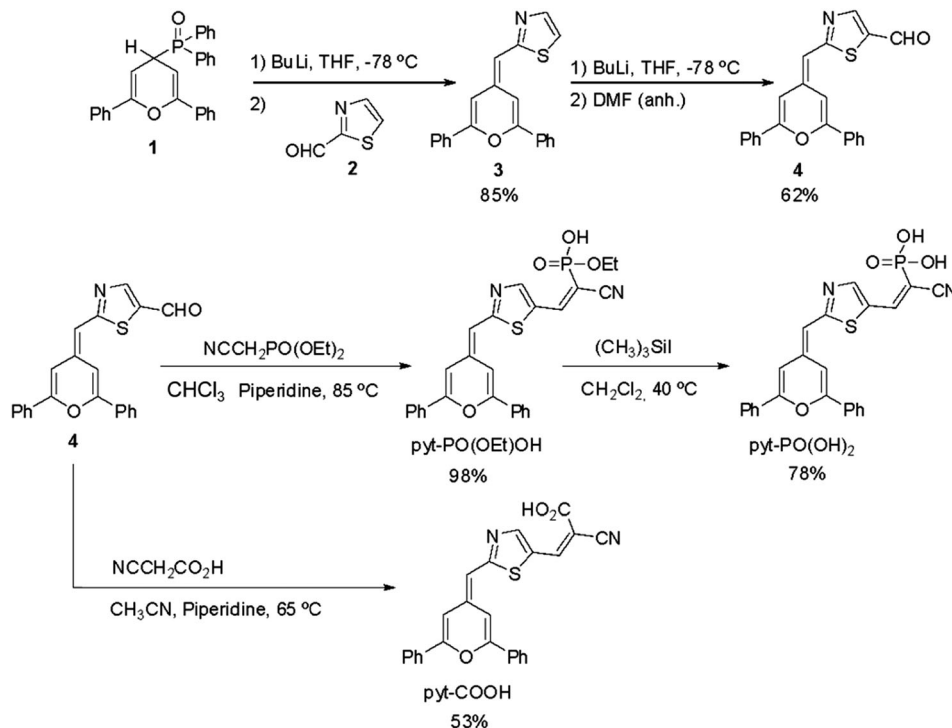


Fig. 9 Synthetic procedure scheme for pyt-COOH, pyt-PO(OH)₂ and pyt-PO(OEt)OH.

presence of piperidine, with diethyl cyanomethyl-phosphonate in acetonitrile. The complete deprotection of the phosphonate ester pyt-PO(OEt)OH was successfully achieved with trimethylsilane iodide in CH₂Cl₂. Dye pyt-COOH was prepared by a similar Knoevenagel condensation from aldehyde 4 and 2-cyanoacetic acid.

pyt-PO(OEt)OH. Ethyl hydrogen 1-cyano-2-((2,6-diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)thiazol-5-yl)vinylphosphonate.

Piperidine (307.6 μL, 2.92 mmol) was added to a solution of aldehyde 4 (157.3 mg, 0.44 mmol) and diethyl cyanomethyl-phosphonate (87.2 μL, 0.53 mmol) in 10 mL of anhydrous acetonitrile. The reaction mixture was heated to reflux for 24 hours in Ar. After removing the solvent the residue was purified by reversed C18 chromatography (CH₃CN/AcONH₄ 20 mM 1/1 as eluent) to give a red solid (210.0 mg, 98%).

Mp: 241–242 °C.

IR (KBr): cm⁻¹ 2197 (C≡N), 1652 (P=O), 1541 (C=C).

¹H NMR (400 MHz, dmsO-d₆): TM(ppm) 8.40 (s, 1H), 8.28 (s, 1H), 7.97–7.87 (m, 4H), 7.83 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 7.65–7.47 (m, 6H), 7.09 (s, 1H), 6.29 (s, 1H), 3.75–3.65 (m, 2H), 1.11 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H).

¹³C NMR (100 MHz, dmsO-d₆): TM(ppm) 169.6, 154.9, 153.2, 151.4, 141.7 (*J*_{C-P} = 7.0 Hz), 135.8, 131.9, 131.6, 130.5, 130.1, 129.8, 129.2, 129.0, 125.0, 124.7, 119.1 (*J*_{C-P} = 8.8 Hz), 107.9, 104.1, 104.1, 91.2 (*J*_{C-P} = 133.7 Hz), 59.6, 16.7.

HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd for [C₂₆H₂₂N₂O₄PS]⁺: 489.1032, found: 489.1011; *m/z* calcd for [C₂₆H₂₁N₂NaO₄PS]⁺: 511.0852, found: 511.0826.

pyt-PO(OH)₂. 1-Cyano-2-((2,6-diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)-methyl)thiazol-5-yl)vinylphosphonic acid.

Trimethylsilane iodide (185.6 μL, 1.26 mmol) was added (dropwise) to a solution of pyt-PO(OEt)OH (100 mg, 0.20 mmol) in 20 mL of CH₂Cl₂. After refluxing for 2 h, the mixture was cooled to r.t. and 6 mL of CH₃OH were added. After stirring for 30 minutes, the solvent was removed and the residue was washed with CH₂Cl₂ and dried, to give a dark red solid (72.4 mg, 78%).

Mp: 223–226 °C.

IR (KBr): cm⁻¹ 2197 (C≡N), 1646 (P=O), 1540 (C=C).

¹H NMR (400 MHz, dmsO-d₆): TM(ppm) 8.49 (s, 1H), 8.44 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H), 8.07 (d, *J* = 18.2 Hz, 1H), 7.99–7.87 (m, 2H), 7.64–7.51 (m, 6H), 7.13 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 6.35 (s, 1H).

¹³C NMR (100 MHz, dmsO-d₆): TM(ppm) 171.6, 155.5, 154.3, 153.9, 144.6 (*J*_{C-P} = 6.6 Hz), 137.3, 131.8, 131.5, 130.7, 130.4, 129.3, 129.1, 128.5 (*J*_{C-P} = 18.2 Hz), 125.2, 124.9, 117.4 (*J*_{C-P} = 10.1 Hz), 108.1, 104.4, 104.0, 100.6 (*J*_{C-P} = 187.0 Hz).

HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd for [C₂₄H₁₈N₂O₄PS]⁺: 461.0719, found: 461.0705.

pyt-COOH. 2-Cyano-3-((2,6-diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)-methyl)thiazol-5-yl)acrylic acid.

Piperidine (222 μL; 2.22 mmol) was added to a solution of aldehyde 4 (120 mg; 0.33 mmol) and 2-cyanoacetic acid (44.5 mg; 0.52 mmol) in 10 mL chloroform. The reaction mixture was heated to reflux for 3 days and 19 hours in Ar. After removing the solvent the residue was purified by reversed C18 chromatography (CH₃CN/AcONH₄ 20 mM 1/1 as an eluent) to give a dark red solid (75.5 mg, 53%).

Mp: 263–265 °C.

IR (KBr): cm⁻¹ 2213 (C≡N), 1649 (C=O), 1545 (C=C).

^1H NMR (400 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$): δ (ppm) 8.57 (s, 1H), 8.49 (s, 1H), 8.45 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.95–7.89 (m, 4H), 7.61–7.52 (m, 6H), 7.15 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 6.37 (s, 1H).

^{13}C NMR (100 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$): δ (ppm) 173.3, 163.4, 156.5, 155.9, 154.4, 144.3, 138.3, 131.6, 131.4, 130.5, 130.2, 129.0, 128.9, 127.0, 125.1, 124.8, 116.4, 108.2, 104.5, 104.1, 97.6.

HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $[\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}]^+$: 425.0954, found: 425.0954. Calcd for $[\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{SNa}]^+$: 447.0774, found: 447.0776.

Methods

Chemical characterization. Melting point (Mp) was recorded using a Gallenkamp apparatus. The Fourier transform infrared spectrum (IR) was recorded in KBr pellets using a Perkin-Elmer 1600. ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker AV400 spectrometer (400 MHz for ^1H and 100 MHz for ^{13}C). The deuterated solvents are indicated; chemical shifts (δ) are given in ppm, using the solvent residual signal as an internal standard (^1H , ^{13}C). Electrospray (ESI) mass spectra were recorded on a Bruker microTOF-Q spectrometer, accurate mass measurements (HRMS) were achieved using sodium formate as the external reference.

Electrochemical characterization. The electrochemical properties of the dyes were studied by using differential pulse voltammetry (DPV) with a step potential of 5 mV, a square wave amplitude of 25 mV, and a scan rate of 50 mV s^{-1} . Measurements were performed in argon, in anhydrous DMF (10^{-3} M solution) using 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) as the supporting electrolyte, a glassy carbon working electrode (3 mm diameter), a Pt counter electrode and a Ag/AgCl reference electrode. All measurements were carried out at room temperature using a $\mu\text{AUTOLAB}$ Type III potentiostat, driven by the electrochemical software NOVA v10.1.

Optical characterization. Solution UV-Visible absorption spectra were recorded using a UNICAM UV4 UV/Vis/NIR spectrophotometer. All samples were measured in a 1 cm cell at room temperature with anhydrous DMF as a solvent. A concentration of 10^{-5} M was used to collect the UV-Visible spectra. In order to assure that the dyes were completely protonated, we added several drops of HCl (1 N) to the DMF solution.

Computational details. Theoretical calculations were performed using Gaussian 09⁵¹ and the default parameters provided by this software package. Solvent effects were estimated using a Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM).^{52,53} Equilibrium geometries in solution were obtained using the M06-2x hybrid *meta*-GGA exchange–correlation functional⁵⁴ and the medium size 6-31G* basis set⁵⁵ both for ground and first excited states. Excitation energies were calculated by time-dependent single point calculations using the M06-2x/6-311+G(2d,p) model chemistry. Vertical excitation energies were calculated at the optimized ground state geometry, while adiabatic excitation energies (E_{0-0}) were calculated by subtracting the ground state energy from the excited state energy both calculated at their optimized geometry. Molecular orbital contour plots were obtained using the Avogadro software⁵⁶ at the 0.04 isosurface value.

Solar cell fabrication. The ss-DSSCs were prepared using a procedure similar to what we previously reported.³² All solvents used for device fabrication were reagent grade and anhydrous.

FTO substrates ($15 \Omega \square^{-1}$, Pilkington) were etched with zinc powder and HCl (2 M aqueous solution) to give the desired electrode patterning. The substrates were cleaned with Hellmanex (2% by volume in water), de-ionized water, acetone, and ethanol. The residual traces of organics were removed by a 10 minute oxygen plasma cleaning step. The FTO sheets were subsequently coated with a compact layer of TiO₂ (70 nm) by aerosol spray pyrolysis deposition at 270 °C, using oxygen as the carrier gas. Films of 1.5 μm thick mesoporous TiO₂ were then deposited by screen-printing a commercial paste (Dyesol 18NR-T) diluted in terpineol to obtain the desired thickness. The TiO₂ films were slowly heated to 500 °C and allowed to sinter for 30 min in air. Once cooled, the samples were immersed into a 15 mM TiCl₄ aqueous solution for 45 min at 70 °C and then heated to 500 °C for another sintering step of 45 min. After cooling to 70 °C, the substrates were immersed in about 0.1 mM solution of dye in 1:1 mixture of acetonitrile and *tert*-butyl alcohol for 3 hours. After the dyed films were rinsed in abundant acetonitrile, then the hole conductor matrix was applied by spin-coating at 1000 rpm for 45 s in air. The solutions for spin coating consisted of 80 mM of 2,2'-7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD), 15 mM of lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide salt (Li-TFSI) and 70 mM of 4-*tert*-butylpyridine (*t*BP) in anhydrous chlorobenzene. After drying overnight, 150 nm of silver back contacts were applied by thermal evaporation under high vacuum.

Solar cell performance⁵⁷. For measuring the device merit parameters, simulated AM 1.5 sunlight was generated using a class AAB ABET solar simulator calibrated to give simulated AM 1.5, 100 mW cm^{-2} irradiance, using an NREL-calibrated KG5 filtered silicon reference cell, with less than 1% mismatch factor; the current–voltage curves were recorded with a source-meter (Keithley 2400, USA). The solar cells were masked with a metal aperture defining the active area (0.065 cm^2) of the solar cells. All devices were stored in air and in dark for 24 hours prior to testing.

Photovoltaic action spectra were recorded (2400 Series SourceMeter, Keithley Instruments) under chopped incident monochromatic light, which were biased with white light-emitting diodes (LEDs) under an equivalent solar irradiance of 10 mW cm^{-2} . The monochromatic light intensity for the incident photon-to-electron conversion efficiency (EQE) was calibrated using a UV-enhanced silicon photodiode. The solar cells were masked with a metal aperture to define the active area which was typically 0.065 cm^2 and measured in a light-tight sample holder to minimize any edge effects.

Capacitance–voltage measurements were taken using FRA-equipped PGSTAT-302N from Autolab, 20 mV AC sinusoidal signal with the frequency ranging from 1 MHz to 0.1 Hz for each voltage bias (forward bias ranging from 0 V to 1.2 V). TiO₂ films were prepared using the same procedure we used for the preparation of solar cells. The TiO₂ surface was modified with benzoic and phenylphosphonic acids following the same procedure used for dye sensitization.

Long-term stability was performed by sealing the devices in air with epoxy resin and leaving them under open circuit

conditions under AM 1.5, 100 mW cm⁻² simulated sunlight at 40 °C, filtering the UV light. For measuring the device performance current–voltage curves under simulated full sunlight were collected as described in the previous paragraphs.

Acknowledgements

AA has received funding from the European Union's Seventh Framework Programme for research, technological development and demonstration under grant agreement no. 291771. We gratefully acknowledge the financial support from the Spanish Ministry of Science and Innovation, MICINN-FEDER (project CTQ2011-22727) and the Gobierno de Aragón-Fondo Social Europeo (E39). A predoctoral fellowship to RPT (CSIC, JAE 2011) is also acknowledged.

References

- 1 A. Aslani and K.-F. V. Wong, *Renewable Energy*, 2014, **63**, 153.
- 2 A. R. Milbrandt, D. M. Heimiller, A. D. Perry and C. B. Field, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2014, **29**, 473.
- 3 I. Batas Bjelic and R. M. Ciric, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2014, **39**, 79.
- 4 S. F. Chen, F. T. Lin, S. Zhao, J. F. Bai and R. M. Tong, *Adv. Mater. Res.*, 2014, **834**, 1110.
- 5 M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami and H. J. Snaith, *Science*, 2012, **338**, 643.
- 6 A. Cannavale, M. Manca, F. Malara, L. De Marco, R. Cingolani and G. Gigli, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 2567.
- 7 G. E. Eperon, V. M. Burlakov, A. Goriely and H. J. Snaith, *ACS Nano*, 2014, **8**, 591.
- 8 A. Fakharuddin, R. Jose, T. M. Brown, F. Fabregat-Santiago and J. Bisquert, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 3952.
- 9 L. Zhao, P. Wagner, A. B. Elliott, M. J. Griffith, T. M. Clarke, K. C. Gordon, S. Mori and A. J. Mozer, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 16963.
- 10 S.-W. Wang, C.-C. Chou, F.-C. Hu, K.-L. Wu, Y. Chi, J. N. Clifford, E. Palomares, S.-H. Liu, P.-T. Chou and T.-C. Wei, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 17618.
- 11 W. Cho, Y. R. Kim, D. Song, H. W. Choi and Y. S. Kang, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 17746–17750.
- 12 B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737.
- 13 A. Abate, A. Petrozza, V. Rofati, S. Guarnera, H. Snaith, F. Matteucci, G. Lanzani, P. Metrangolo and G. Resnati, *Org. Electron.*, 2012, **13**, 2474.
- 14 A. Abate, A. Petrozza, G. Cavallo, G. Lanzani, F. Matteucci, D. W. Bruce, N. Houbenov, P. Metrangolo and G. Resnati, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 6572.
- 15 S. K. Pathak, A. Abate, T. Leijtens, D. J. Hollman, J. Teuscher, L. Pazos, P. Docampo, U. Steiner and H. J. Snaith, *Adv. Energy Mater.*, 2014, **4**, 1301667.
- 16 S. H. Park, J. Lim, I. Y. Song, J. R. Lee and T. Park, *Adv. Energy Mater.*, 2014, **4**, 1300489.
- 17 Y. Ooyama, T. Sato, Y. Harima and J. Ohshita, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 3293.
- 18 P. Giannopoulos, A. Nikolakopoulou, A. K. Andreopoulou, L. Sygellou, J. K. Kallitsis and P. Lianos, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 20748.
- 19 L. Wang, X. Yang, X. Wang and L. Sun, *Dyes Pigm.*, 2015, **113**, 581.
- 20 L. Zhang and J. M. Cole, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 3427.
- 21 B. J. Brennan, M. J. L. Portolés, P. A. Liddell, T. A. Moore, A. L. Moore and D. Gust, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 16605.
- 22 S. P. Pujari, L. Scheres, A. Marcelis and H. Zuilhof, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 6322.
- 23 D. G. Brown, P. A. Schauer, J. Borau-Garcia, B. R. Fancy and C. P. Berlinguette, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 1692.
- 24 M. Nilsing, S. Lunell, P. Persson and L. Ojamäe, *Surf. Sci.*, 2005, **582**, 49.
- 25 M. Nilsing, P. Persson and L. Ojamäe, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **415**, 375.
- 26 R. Luschtinetz, J. Frenzel, T. Milek and G. Seifert, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 5730.
- 27 R. Luschtinetz, S. Gemming and G. Seifert, *Eur. Phys. J. Plus*, 2011, **126**, 1.
- 28 P. Wang, C. Klein, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, N.-L. Cevey-Ha, R. Charvet, P. Comte, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 17553.
- 29 T. N. Murakami, E. Yoshida and N. Koumura, *Electrochim. Acta*, 2014, **131**, 174.
- 30 K. Neuthe, F. Bittner, F. Stiemke, B. Ziem, J. Du, M. Zellner, M. Wark, T. Schubert and R. Haag, *Dyes Pigm.*, 2014, **104**, 24.
- 31 F. J. Malzner, S. Y. Brauchli, E. Schönhofer, E. C. Constable and C. E. Housecroft, *Polyhedron*, 2014, **82**, 116.
- 32 A. Abate, M. Planells, D. J. Hollman, S. D. Stranks, A. Petrozza, A. R. S. Kandada, Y. Vaynzof, S. K. Pathak, N. Robertson and H. J. Snaith, *Adv. Energy Mater.*, 2014, **4**, 1400166.
- 33 A. Dessì, M. Calamante, A. Mordini, M. Peruzzini, A. Sinicropi, R. Basosi, F. F. de Biani, M. Taddei, D. Colonna and A. Di Carlo, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 13952.
- 34 U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer and M. Grätzel, *Nature*, 1998, **395**, 583.
- 35 A. Abate, T. Leijtens, S. Pathak, J. Teuscher, R. Avolio, M. E. Errico, J. Kirkpatrick, J. M. Ball, P. Docampo and I. McPherson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 2572.
- 36 G. Marotta, M. G. Lobello, C. Anselmi, G. Barozzino Consiglio, M. Calamante, A. Mordini, M. Pastore and F. De Angelis, *ChemPhysChem*, 2014, **15**, 1116.
- 37 H. Matsuzaki, T. N. Murakami, N. Masaki, A. Furube, M. Kimura and S. Mori, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 17205.
- 38 A. Mishra, M. K. Fischer and P. Bäuerle, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 2474.
- 39 A. Abate, D. J. Hollman, J. Teuscher, S. Pathak, R. Avolio, G. D'Errico, G. Vitiello, S. Fantacci and H. J. Snaith, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 13538.
- 40 S. K. Pathak, A. Abate, P. Ruckdeschel, B. Roose, K. C. Gödel, Y. Vaynzof, A. Santhala, S. I. Watanabe, D. J. Hollman and N. Noel, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 6046.

- 41 A. Janotti, J. Varley, P. Rinke, N. Umezawa, G. Kresse and C. Van de Walle, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, **81**, 085212.
- 42 T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M. M. Lee and H. J. Snaith, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2885.
- 43 V. Sivaram, E. J. Crossland, T. Leijtens, N. K. Noel, J. Alexander-Webber, P. Docampo and H. J. Snaith, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 1821.
- 44 M. Kong, Y. Li, X. Chen, T. Tian, P. Fang, F. Zheng and X. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 16414.
- 45 T. Kirchartz, W. Gong, S. A. Hawks, T. Agostinelli, R. C. MacKenzie, Y. Yang and J. Nelson, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 7672.
- 46 J. Foster, J. Kirkpatrick and G. Richardson, *J. Appl. Phys.*, 2013, **114**, 104501.
- 47 L. Han, N. Koide, Y. Chiba, A. Islam, R. Komiya, N. Fuke, A. Fukui and R. Yamanaka, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**, 213501.
- 48 N. Koide, A. Islam, Y. Chiba and L. Han, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2006, **182**, 296.
- 49 A. Schenk and U. Krumbein, *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**, 3185.
- 50 J. Kirkpatrick, P. E. Keivanidis, A. Bruno, F. Ma, S. A. Haque, A. Yarstev, V. Sundstrom and J. Nelson, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 15174.
- 51 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 52 V. Barone and M. Cossi, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 1995.
- 53 M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani and V. Barone, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 669.
- 54 Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, 2008, **120**, 215.
- 55 P. Hariharan and J. A. Pople, *Mol. Phys.*, 1974, **27**, 209.
- 56 M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek and G. R. Hutchison, *J. Cheminf.*, 2012, **4**, 17.
- 57 H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 6513.

SUPPORTING INFORMATION

Phosphonic anchoring groups in organic dyes for solid-state solar cells

Antonio Abate,^{a,c,*} Raquel Pérez Tejada,^c Konrad Wojciechowski,^a Jamie M. Foster,^d Aditya Sadhanala,^b Ullrich Steiner,^b Henry J. Snaith,^{a,*} Santiago Franco,^{c,*} Jesús Orduna.^c

^a*Department of Physics, University of Oxford, Oxford, Parks Road, OX1 3PU, U.K.*

^b*Cavendish Laboratory, Department of Physics, University of Cambridge, 19 JJ Thomson Ave, Cambridge, CB3 0HE, UK*

^c*Instituto de Ciencia Materiales de Aragón, Departamento Química Orgánica, Universidad de Zaragoza-CSIC, Spain*

^d*Department of Mathematics & Statistics, McMaster University, Hamilton, Ontario, L8S 4K1, Canada.*

* Corresponding authors: AA antonioabate83@gmail.com, HJS h.snaith1@physics.ox.ac.uk, SF sfranco@unizar.es.

KEYWORDS. Organic dyes, solid-state dye-sensitized solar cells, phosphonic acid anchoring group

INDEX

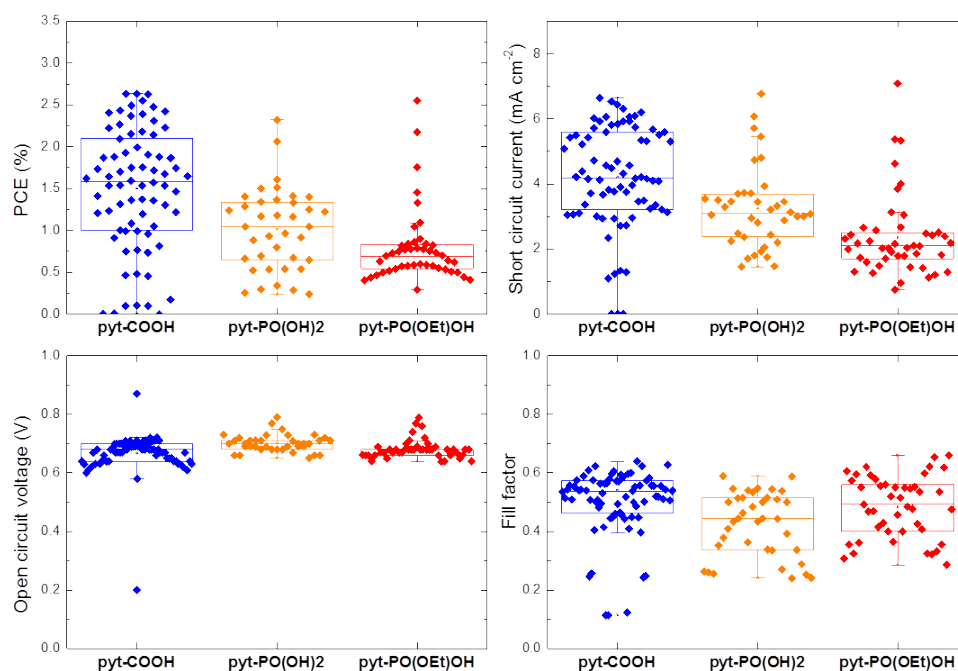
- Computational details *Xgt'EF +'
- NMR spectra *Xgt'EF +'
- Absorption and emission spectra in tBuOH:CH₃CN (1:1) *Xgt'EF +'
- Electrochemical characterisation *Xgt'EF +'
- Relative dye concentration on the TiO₂ surface 5
- Dye solution calibration curves *Xgt'EF +'
- Device performance parameters collected over 6 months of experiments 6

Relative dye concentration on the TiO₂ surface

To estimate the dye surface concentration on TiO₂ surface, we prepared three identical mesoporous TiO₂ films (thickness of the TiO₂ films 3 μm, area 0.36 cm²) and about 0.1 mM dyeing solutions in 1:1 mixture of acetonitrile and *tert*-butyl alcohol of pyt-COOH and pyt-PO(OEt)OH. Then we measured the absorption of the dyeing solutions before and after soaking for 3 hours the TiO₂ films and made use of dye calibration curves (see next paragraph) to calculate the number of dye molecules left in solution and thus to estimate the relative dye concentration on TiO₂. All the details of the calculation are reported in the table below. As discussed in the main text pyt-PO(OH)₂ is not stable in the dyeing solution, therefore we could not extract the relative dye concentration for this dye.

	pyt-COOH		pyt-PO(OEt)OH	
	before soaking	after soaking	before soaking	after soaking
Absorption maximum	1.74	1.59	1.75	1.62
Molarity (M)	1.02E-4	9.37E-5	9.87E-5	9.34E-5
Moles in solution	3.56E-7	3.28E-7	3.45E-7	3.27E-7
Moles adsorbed on TiO ₂ film	2.8E-8		1,9E-8	
Relative dye concentration on TiO ₂	1		0.7	

Device performance parameters collected over 6 months of experiments



Box plot of the device performance parameters extracted from the current voltage curves collected under AM 1.5 simulated sunlight of 100 mW cm^{-2} equivalent solar irradiance, for over 40 devices prepared for each dye over a period of 6 months in several different experiments. We did plot the device performance parameters of all the devices in a single graph, which showed a relative narrow and a significant more spread data distribution for pyt-COOH and pyt-PO(OEt)OH respectively. The origin of such large data distribution is due to the fact that the device preparation procedure was constantly changed to optimize the performances. The best performance was achieved after tuning the concentration dyeing solution, the soaking time in the dyeing solution, the mesoporous TiO_2 thickness, the Spiro-OMeTAD concentration and additive composition. We kept track of all these change and we reported the optimized procedure in the Experimental section.

4.5 Conclusiones

Se ha estudiado la **influencia** del grupo de **anclaje** del aceptor en sistemas **D- π -A** para celdas sensibilizadas por colorante sólidas (**ss-DSSC**). Para ello se han sintetizado dos nuevos compuestos que incorporan **fosfonatos** como grupo de anclaje y se han estudiado junto a su análogo derivado de **ácido carboxílico**. Las tres moléculas incorporan como dador un derivado de **4H-piranilideno** y como espaciador una unidad de **tiazol** con orientación "*mismatched*". Las conclusiones obtenidas del trabajo son las siguientes:

- Los compuestos estudiados en este trabajo en **DSSC sólidas** muestran una **eficiencia similar** indistintamente del grupo de anclaje empleado, **contrariamente** a lo observado en la bibliografía en **DSSCs líquidas**.
- Los **compuestos de fósforo** compensan la disminución del valor de factor de llenado (*ff*) con un **aumento del voltaje** (V_{oc}).
- Los **derivados de fosfonato** generan un aumento de vacantes de oxígeno en el semiconductor y con ello modifican su **banda de conducción** y aumentan el valor de V_{oc} .
- Monitorizando la **adsorción** de las moléculas sobre el electrodo con respecto al **tiempo** se comprobó que: el **fosfonato** con los **dos hidroxilos libres descompone** después de unas pocas horas, el **fosfonato con un hidroxilo libre** forma una **monocapa** y el derivado de **ácido carboxílico** forma **agregados**.
- La **estabilidad** con el tiempo de los dispositivos del derivado de **-COOH** y de **-PO(OEt)OH** es **similar**, y superior a la mostrada por **-PO(OH)₂**.
- De las tres especies estudiadas la que presenta mejores propiedades de eficiencia y estabilidad es el derivado con **-PO(OEt)OH** como aceptor.

4.6 Bibliografía

- [1] Y. Cho, W. Choi, C.-H. Lee, T. Hyeon, H.-I. Lee, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 966–970.
- [2] a) E. Topoglidis, B. M. Discher, C. C. Moser, P. L. Dutton, J. R. Durrant, *ChemBioChem* **2003**, *4*, 1332–1339; b) F. Meder, T. Daberkow, L. Treccani, M. Wilhelm, M. Schowalter, A. Rosenauer, L. Mädler, K. Rezwani, *Acta Biomater.* **2012**, *8*, 1221–1229.
- [3] M. Yagi, E. Tomita, S. Sakita, T. Kuwabara, K. Nagai, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21489–21491.
- [4] M. Nilsing, S. Lunell, P. Persson, L. Ojamäe, *Surf. Sci.* **2005**, *582*, 49–60.
- [5] a) P. Persson, S. Lunell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *63*, 139–148; b) A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1300–1306; c) W. Stier, O. V. Prezhdo, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8047–8054; d) E. Galoppini, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1283–1297; e) W. Stier, W. R. Duncan, O. V. Prezhdo, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 240–244.
- [6] a) W. Zeng, Y. Cao, Y. Bai, Y. Wang, Y. Shi, M. Zhang, F. Wang, C. Pan, P. Wang, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1915–1925; b) D. Joly, L. Pellejà, S. Narbey, F. Oswald, J. Chiron, J. N. Clifford, E. Palomares, R. Demadrille, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4033–4039; c) S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242–247.
- [7] M. Liang, J. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3453–3488.
- [8] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- [9] L. Zhang, J. M. Cole, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3427–3455.
- [10] J. Schnadt, P. A. Brühwiler, L. Patthey, J. N. O'Shea, S. Södergren, M. Odellius, R. Ahuja, O. Karis, M. Bäessler, P. Persson, H. Siegbahn, S. Lunell, N. Mårtensson, *Nature* **2002**, *418*, 620–623.
- [11] H. Park, E. Bae, J.-J. Lee, J. Park, W. Choi, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8740–8749.
- [12] a) F. Odobel, E. Blart, M. Lagrée, M. Villieras, H. Boujtita, N. El Murr, S. Caramori, C. A. Bignozzi, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 502–510; b) I. López-Duarte, M. Wang, R. Humphry-Baker, M. Ince, M. V. Martínez-Díaz, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, M.

- Grätzel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1895–1898; c) K. R. Mulhern, A. Orchard, D. F. Watson, M. R. Detty, *Langmuir* **2012**, *28*, 7071–7082.
- [13] a) T. Ma, K. Inoue, H. Noma, K. Yao, E. Abe, *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, *152*, 207–212; b) Z. Yan, S. Guang, X. Su, H. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 8894–8900; c) Z.-S. Wang, F.-Y. Li, C.-H. Huang, *Chem. Commun.* **2000**, 2063–2064; d) Z.-S. Wang, F.-Y. Li, C.-H. Huang, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9210–9217.
- [14] a) P. Péchy, F. P. Rotzinger, M. K. Nazeeruddin, O. Kohle, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 65–66; b) S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, F. P. Rotzinger, R. Humphry-Baker, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, V. Shklover, T. Haibach, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5937–5946; c) S. A. Trammell, J. A. Moss, J. C. Yang, B. M. Nakhle, C. A. Slate, F. Odobel, M. Sykora, B. W. Erickson, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3665–3669; d) S. G. Yan, J. S. Prieskorn, Y. Kim, J. T. Hupp, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10871–10877; e) I. Gillaizeau-Gauthier, F. Odobel, M. Alebbi, R. Argazzi, E. Costa, C. A. Bignozzi, P. Qu, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6073–6079; f) M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8981–8987; g) E. Bae, W. Choi, J. Park, H. S. Shin, S. B. Kim, J. S. Lee, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14093–14101.
- [15] S. P. Pujari, L. Scheres, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 6322–6356.
- [16] a) S. Pawsey, K. Yach, L. Reven, *Langmuir* **2002**, *18*, 5205–5212; b) M. Nilsing, P. Persson, L. Ojamäe, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 375–380; c) J. R. Mann, J. S. Nevins, G. R. Soja, D. D. Wells, S. C. Levy, D. A. Marsh, D. F. Watson, *Langmuir* **2009**, *25*, 12217–12228; d) I. Řehor, V. Kubíček, J. Kotek, P. Hermann, J. Száková, I. Lukeš, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1981–1989.
- [17] a) S. G. Yan, J. T. Hupp, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6867–6870; b) W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. G. Morin, L. Reven, *Langmuir* **1996**, *12*, 6429–6435.
- [18] J.-J. Cid, J.-H. Yum, S.-R. Jang, M. K. Nazeeruddin, E. Martínez-Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel, T. Torres, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8358–8362.
- [19] K. Hanson, M. K. Brennaman, H. Luo, C. R. K. Glasson, J. J. Concepcion, W. Song, T. J. Meyer, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 1462–1469.
- [20] T. N. Murakami, E. Yoshida, N. Koumura, *Electrochim. Acta* **2014**, *131*, 174–183.
- [21] a) V. Shklover, Y. E. Ovchinnikov, L. S. Braginsky, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2533–2541; b) A. Fillinger, B. A. Parkinson, *J. Electrochem.*

- Soc.* **1999**, *146*, 4559–4564; c) A. Fillinger, D. Soltz, B. A. Parkinson, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1146–A1156; d) K. Hara, H. Horiuchi, R. Katoh, L. P. Singh, H. Sugihara, K. Sayama, S. Murata, M. Tachiya, H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 374–379.
- [22] G. Guerrero, J. G. Alauzun, M. Granier, D. Laurencin, P. H. Mutin, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12569–12585.
- [23] R. Ernstorfer, L. Gundlach, S. Felber, W. Storck, R. Eichberger, F. Willig, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25383–25391.
- [24] F. Ambrosio, N. Martsinovich, A. Troisi, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2622–2629.
- [25] M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788–1798.
- [26] I. Chung, B. Lee, J. He, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2012**, *485*, 486–489.
- [27] S. Yanagida, Y. Yu, K. Manseki, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1827–1838.
- [28] P. Docampo, S. Guldin, T. Leijtens, N. K. Noel, U. Steiner, H. J. Snaith, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4013–4030.
- [29] S.-R. Jang, K. Zhu, M. J. Ko, K. Kim, C. Kim, N.-G. Park, A. J. Frank, *ACS Nano* **2011**, *5*, 8267–8274.
- [30] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature* **1998**, *395*, 583–585.
- [31] A. Abrusci, I. K. Ding, M. Al-Hashimi, T. Segal-Peretz, M. D. McGehee, M. Heeney, G. L. Frey, H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3051–3058.
- [32] a) H. J. Snaith, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3643–3647; b) F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, L. Cevey, P. Chen, M. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 558–562.
- [33] a) J. Kruger, R. Plass, L. Cevey, M. Piccirelli, M. Grätzel, U. Bach, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2085–2087; b) H. J. Snaith, M. Grätzel, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 262114–262116; c) U. B. Cappel, T. Daeneke, U. Bach, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4925–4931; d) A. Abate, T. Leijtens, S. Pathak, J. Teuscher, R. Avolio, M. E. Errico, J. Kirkpatrick, J. M. Ball, P. Docampo, I. McPherson, H. J. Snaith, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 2572–2579.
- [34] J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N.-L. Cevey-Ha, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18042–18045.
- [35] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science* **2012**, *338*, 643–647.

- [36] a) Y. Ooyama, S. Inoue, T. Nagano, K. Kushimoto, J. Ohshita, I. Imae, K. Komaguchi, Y. Harima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7429–7433; b) J. Mao, D. Wang, S.-H. Liu, Y. Hang, Y. Xu, Q. Zhang, W. Wu, P.-T. Chou, J. Hua, *Asian J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 153–160.
- [37] S.-F. Li, X.-C. Yang, M. Cheng, J.-H. Zhao, Y. Wang, L.-C. Sun, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 3425–3428.
- [38] H. He, A. Gurung, L. Si, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5910–5912.
- [39] L. Wang, X. Yang, S. Li, M. Cheng, L. Sun, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 13677–13680.
- [40] a) E. L. Tae, S. H. Lee, J. K. Lee, S. S. Yoo, E. J. Kang, K. B. Yoon, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22513–22522; b) Y. Ooyama, T. Yamada, T. Fujita, Y. Harima, J. Ohshita, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 8500–8511.
- [41] T. P. Brewster, S. J. Konezny, S. W. Sheehan, L. A. Martini, C. A. Schmuttenmaer, V. S. Batista, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6752–6764.
- [42] a) T. A. Heimer, S. T. D'Arcangelis, F. Farzad, J. M. Stipkala, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5319–5324; b) J. Warnan, V.-M. Guerin, F. B. Anne, Y. Pellegrin, E. Blart, D. Jacquemin, T. Pauporté, F. Odobel, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8652–8660.
- [43] S. Altobello, C. A. Bignozzi, S. Caramori, G. Larramona, S. Quici, G. Marzanni, R. Lakhmiri, *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *166*, 91–98.
- [44] Q.-H. Yao, L. Shan, F.-Y. Li, D.-D. Yin, C.-H. Huang, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1277–1283.
- [45] a) P. Wang, C. Klein, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, N.-L. Cevey-Ha, R. Charvet, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17553–17559; b) R. Stalder, D. Xie, A. Islam, L. Han, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 8715–8722.
- [46] a) K. Kakiage, T. Tokutome, S. Iwamoto, T. Kyomen, M. Hanaya, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 179–180; b) K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, T. Otsuka, T. Kyomen, M. Unno, M. Hanaya, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6379–6381.



Capítulo 5

Conclusiones Generales

Capítulo 5

Conclusiones Generales

En el trabajo recogido en la presente Memoria se ha estudiado la relación entre la estructura molecular de diversos sistemas D- π -A, también denominados “*push-pull*”, y sus propiedades fotovoltaicas

En el **Capítulo 3**, se han realizado modificaciones tanto en la unidad dadora como en el espaciador conjugado de diversos sistemas D- π -A, y se han evaluado sus propiedades fotovoltaicas en dispositivos DSSCs líquidos.

1. Se ha demostrado la **capacidad** del anillo de **4H-piraniideno** para generar **sistemas activos** para su aplicación en **DSSC**. Además, se ha observado que la **inclusión de sustituyentes voluminosos** (grupos *terc*-butilo) en la unidad dadora de 4H-piraniideno o de **cadenas alquílicas** en el espaciador heterocíclico (tiofeno) supone una **mejora** de la **respuesta** fotovoltaica. Sin

embargo, la inclusión de **ambas modificaciones** en la **misma molécula** no resulta en una **mejora** de las propiedades.

2. Se ha comprobado que **la respuesta fotovoltaica** de la celda está **relacionada** con la **naturaleza** del **espaciador** empleado, descendiendo la **eficiencia** en este orden: **tiofeno** > **tiazol** “*mismatched*” > **furano** > **tiazol** “*matched*” > **pirrol**.
3. La **incorporación de trialkilsililéteres** en el anillo de tiofeno, ha supuesto un **aumento** de la **respuesta** fotovoltaica, mostrando valores **más altos** de eficiencia al **aumentar** el **tamaño** el sustituyente y al posicionarlo más **próximo** a la unidad **dadora**.

En el **Capítulo 4**, se ha modificado la unidad aceptora de los sistemas “*push-pull*” para estudiar su influencia en la respuesta fotovoltaica en dispositivos DSSCs sólidos.

1. Se ha demostrado la **eficacia** de los **fosfonatos** para actuar como grupo de anclaje en **DSSC sólidas**, con eficiencias similares a las obtenidas para sus análogos con ácido carboxílico, en **contraposición** a lo observado en la bibliografía para **DSSCs líquidas**, donde los compuestos **derivados** de **fósforo** suelen ser **menos eficientes**.



Summary and General Conclusions

Summary

Design, Synthesis and Study of New Push-Pull Systems for their Application in Solar Devices

State of the art:

The growing worldwide energy demand and the environmental impact of the massive use of fossil fuels during the last decades have incentivised the search for alternative sources of energy.^[1] It is a fact that fossil fuels have a limited availability so they cannot continue to be the main energy source in the future. In this context the conversion of solar energy into electricity is likely to play a key role as one of the technologies that can replace fossil fuels as a source of energy supply.^[2] Cheaper solar energy technologies are therefore under intensive study, and in this context dye sensitized solar cells (DSSCs) have emerged as an important type of photovoltaic devices.^[3]

A DSSC is based on a photoactive working electrode and a counter electrode contacted by a redox electrolyte. The anode configuration is as follows: a glass of FTO on top of which a mesoporous oxide layer, generally composed of a network of TiO₂ nanoparticles, is deposited. The photoactive molecules are attached to the surface of the nanocrystalline film. Photoexcitation of the dye results in the injection of one electron into the conduction band of the oxide, leaving the dye in its oxidized state. The dye is restored to its ground state by electron transfer from the electrolyte, usually a I⁻/I₃⁻ redox system. The I₃⁻ ions formed by oxidation of I⁻, diffuse through the electrolyte to the platinum cathode, where is reduced to I⁻, completing the regenerative cycle.^[4]

The dye plays a key role in the proper functioning of the devices; it is responsible for the absorption of solar radiation and for its transformation into photocurrent.

^[1] N. Oreskes, *Science* **2004**, *306*, 1686–1686.

^[2] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 15729–15735.

^[3] a) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740; b) A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663; c) B. E. Hardin, H. J. Snaith, M. D. McGehee, *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 162–169.

^[4] a) F. Odobel, L. Le Pleux, Y. Pellegrin, E. Blart, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1063–1071; b) I. R. Perera, T. Daeneke, S. Makuta, Z. Yu, Y. Tachibana, A. Mishra, P. Bäuerle, C. A. Ohlin, U. Bach, L. Spiccia, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 3758–3762.

Several molecular structures have been tested as sensitizers for these cells,^[5] among which stand out donor- π -acceptor (D- π -A) systems.^[6] Such molecules have a donating group of electronic density, attached to an attractor moiety through a π -conjugated spacer. This particular arrangement allows a strong intramolecular charge transfer (ICT), thereby facilitating the electron transfer between the dye and the TiO₂ electrode.^[7] It is possible to modify any of the three fundamental parts of the sensitizer: donor, acceptor or π -spacer, changing with those modifications the photophysical properties of the dye.

Aim of the work:

The current Thesis focuses on the synthesis, characterization and study of the photovoltaic properties of new organic chromophores with donor- π -acceptor structure (D- π -A). These systems are synthesized to be applied as sensitizers in dye sensitized solar cells (DSSC). We will try to clarify the relationship between the molecular structure of the dye and the photovoltaic response of the cell.

The work has been organized in two sections: in the first section (**Chapter 3**), push-pull compounds are prepared for its implementation into photovoltaic devices, employing as a redox mediator a liquid electrolyte based on the couple I⁻/I₃⁻ (liquid DSSC). This Chapter is focussed on the donor and the spacer of D- π -A systems. We will study how the efficiency is affected when these two moieties are modified. This section includes three papers that are reported below. The second block, summarized in **Chapter 4**, focuses on the acceptor unit of D- π -A systems, studying different anchor groups. This study is conducted in DSSC devices with a solid electrolyte, a hole transporter known as spiro-OMeTAD. The fourth paper of the Thesis is included in this Chapter.

All synthesized systems were characterized by standard spectroscopic techniques used in organic chemistry (¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, MS, etc). Furthermore, the optical and the electrochemical properties of all the compounds were studied by UV-vis, fluorescence spectroscopy and differential pulse voltammetry (DPV). The corresponding solar cells were built and their response was evaluated by the characterization and

^[5] a) N. Robertson, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2338–2345; b) A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, *334*, 629–634; c) M. Urbani, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12330–12396.

^[6] a) H. J. Snaith, A. J. Moule, C. Klein, K. Meerholz, R. H. Friend, M. Grätzel, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3372–3376; b) G. K. Mor, S. Kim, M. Paulose, O. K. Varghese, K. Shankar, J. Basham, C. A. Grimes, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4250–4257.

^[7] A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474–2499.

measurement of their photovoltaic parameters. The parameters that characterize a DSSC are: the short-circuit current (J_{sc}), the open circuit voltage (V_{oc}), the fill factor (ff) and the efficiency (η).

Next, a summary is provided with the structures studied in both blocks.

Chapter 3: D- π -A Systems: Sensitizers in Liquid DSSCs

a) The 4H- pyranilidene ring as a donor in DSSCs

Dyes with the structure D- π -A generate broad absorption bands, which cover a wide range of the solar spectrum, due to ICT processes. Several structures that can act as electron density donors (triphenylamines (TPA), indoles, carbazoles...), have been described in the literature for DSSC. The use of proaromatic unities as the donor of the D- π -A systems, has been previously reported in other applications like non-linear optics (NLO),^[8] with excellent results. However, there are very few systems with proaromatic donors in their structure that have been employed in dyes for DSSC. Therefore, in this section the proaromatic donor 4H-pyranilidene ring has been used. Its proaromatic character is expected to improve the charge transfer process through the gain in aromaticity experienced by the donor fragment.

In DSSCs devices, there are two factors that can interfere with the operation principles of the cell: (i) the formation of dye aggregates on the surface of the semiconductor, (ii) the recombination of the charges injected into the metal oxide with the electrolyte.^[3b] A strategy widely used to avoid the phenomena of aggregation, is the incorporation of bulky groups or aromatic units in both the donor and the spacer, thus hindering the formation of the stacks. The inclusion of *tert*-butyl groups or branched alkyl chains are two of the most common modifications performed to avoid the formation of aggregates.^[9] Thus, we have used both types of substituents (*tert*-butyl groups and

^[8] a) M. Szablewski, P. R. Thomas, A. Thornton, D. Bloor, G. H. Cross, J. M. Cole, J. A. K. Howard, M. Malagoli, F. Meyers, J.-L. Brédas, W. Wenseleers, E. Goovaerts, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3144–3154; b) R. Andreu, M. J. Blesa, L. Carrasquer, J. Garín, J. Orduna, B. Villacampa, R. Alcalá, J. Casado, M. C. Ruiz Delgado, J. T. López Navarrete, M. Allain, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8835–8845; c) S. Inoue, S. Mikami, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Aso, *Heterocycles* **2007**, *71*, 253–268; d) Y.-L. Wu, F. Bureš, P. D. Jarowski, W. B. Schweizer, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, F. Diederich, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 9592–9605; e) R. Andreu, E. Galán, J. Orduna, B. Villacampa, R. Alicante, J. T. López Navarrete, J. Casado, J. Garín, *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 826–838; f) N. Martínez de Baroja, J. Garín, J. Orduna, R. Andreu, M. J. Blesa, B. Villacampa, R. Alicante, S. Franco, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4634–4644; g) A. B. Marco, N. Martínez de Baroja, S. Franco, J. Garín, J. Orduna, B. Villacampa, A. Revuelto, R. Andreu, *Chem. - Asian J.* **2015**, *10*, 188–197.

^[9] Y. Numata, A. Islam, H. Chen, L. Han, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8548–8552.

alkyl chains) in combination with 4*H*-pyranylidene as the donor, thiophene as the spacer and cyanoacetic acid as the acceptor and anchor group (Figure 1).

To know how the nature of the substituents (either in the donor or in the spacer) affects the photovoltaic process and minimizes the formation of aggregates, we have synthesized two pairs of compounds. On the one hand, compounds **RPT-9** and **NAT-440**, have the 4*H*-pyranylidene ring substituted with two phenyl groups (Figure 1). On the other hand, in compounds **SFO-346** and **NAT-622** (Figure 1), the positions 2 and 6 of the ring have been replaced by two *tert*-butyl groups, differing both structures only in the inclusion of hexyl chains in the thiophene ring.

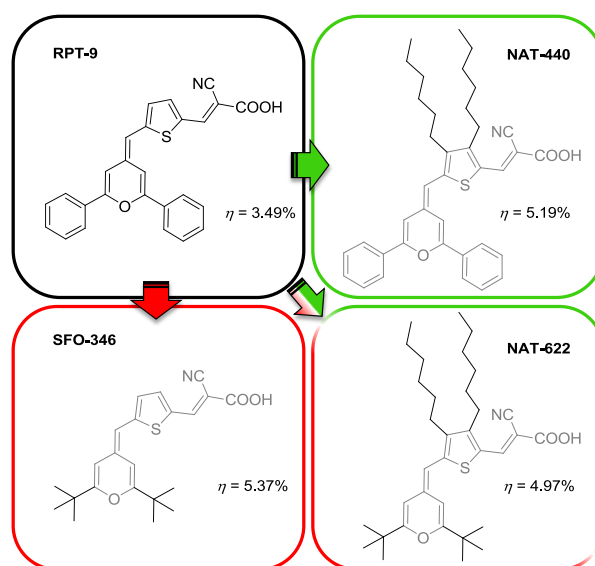


Figure 1

As a result of the study we conclude that the inclusion of bulky substituents in the donor (**SFO-346**) or in the spacer (**NAT-440**), increases the photovoltaic response of the device, reaching the values of 5.37% for **SFO-346** and 5.19% for **NAT-440**, whereas the efficiency for the simple molecule **RPT-9**, is 3.49%. However, when both modifications are included at the same time (**NAT-622**) the efficiency is smaller (4.97%) compared to the inclusion of each modification separately. This work is summarised in the paper: “New D– π –A Conjugated Organic Sensitizers Based on 4*H*-Pyran-4-ylidene Donors for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”. *Organic Letters* **2012**, *14*, 752–755.

b) Influence of the heterocyclic ring in the photovoltaic process

The π -conjugated spacer plays a determining role in D- π -A systems, given that the ICT throughout this fragment defines to a large extent the final properties in this type of compound. Olefinic spacers represent, in principle, the most effective way,^[10] to achieve charge redistribution between D and A groups, but they lead to poor thermal and chemical stability.^[11] The reverse situation characterizes the use of aryl fragments (high thermal and chemical stability and low ICT). The replacement of polyene-like spacers by heteroaromatic conjugated bridges, with aromatization energies lower than that of benzene (36 kcal / mol),^[12] offers a good balance between activity and stability.

In this sense, thiophene, furan or pyrrole, have been widely used with successful results.^[13] It is important to keep in mind that the inclusion of aromatic heterocycles in the D- π -A systems allows the tuning of the optical and the electronic properties of the molecule. On the one hand, the nature of the ring (rich or electron deficient) offers the possibility of acting as auxiliary donors or acceptors,^[14] and on the other hand, the position of the heteroatom inside the cycle, changes the orientation of the dipole moment of the ring.

In this context, two series of molecules in which the only variation is the spacer, keeping unchanged the donor (4*H*-pyranylidene) and the acceptor (cyanoacetic acid), have been synthesized (Figure 2). We have tried to determine which is the most effective heterocycle and seen how the electronic character of the ring affects the photovoltaic properties. In addition, the orientation of the thiazole ring was studied. The thiazole isomer, in which the donor is attached to the position 2 of the ring, is referred as mismatched, whereas when the donor binds to the position 5 is called matched.^[15]

^[10] T. Kitamura, M. Ikeda, K. Shingaki, T. Inoue, N. A. Anderson, X. Ai, T. Q. Lian, S. Yanagida, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1806–1812.

^[11] Y. Onganer, M. Yin, D. R. Bessire, E. L. Quitevis, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2344–2354.

^[12] R. S. Mulliken, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1271–1278.

^[13] a) Y. S. Yen, Y. C. Hsu, J. T. Lin, C. W. Chang, C. P. Hsu, D. J. Yin, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12557–12567;

b) J. T. Lin, P. C. Chen, Y. S. Yen, Y. C. Hsu, H. H. Chou, M. C. P. Yeh, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 97–100.

^[14] P. K. Nandi, N. Panja, T. K. Ghanty, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4844–4852.

^[15] E. M. Breitung, C.-F. Shu, R. J. McMahan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1154–1160.

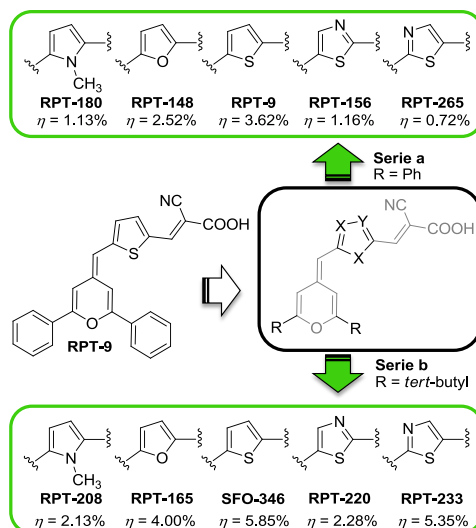


Figure 2

After checking the results obtained for each series, the best spacer has proved to be the thiophene ring (5.85%) followed by thiazole mismatched (5.35%). The worst results corresponded to *N*-methylpyrrole and thiazole matched derivatives, indicating that heterocycles with a strong electronic character, donor (pyrrole) or acceptor (thiazol-matched), disfavour the process. This part of the Thesis is published in the following paper: “Novel 4*H*-pyranylidene organic dyes for dye-sensitized solar cells: Effect of different heteroaromatic rings on the photovoltaic properties”. *Organic Electronics* **2014**, *15*, 3237–3250.

c) Inclusion of trialkylsilyl ethers in the spacer

We have previously reported that the recombination events can be avoided by the inclusion of bulky groups that protect the semiconductor surface.^[16] For this reason, the possibility of functionalizing the spacer with high steric hindrance groups is very interesting, but in general the inclusion of bulky groups in the spacer is not easy from a synthetic point of view.

In this sense, the idea of functionalizing the thiophene π -spacer with trialkylsilyl ether emerged. Depending on the substituents of the silicon derivative we can introduce more or less bulky groups. We have used two silicon groups: *tert*-butyldimethylsilyl ether

[16] a) N. Koumura, Z.-S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki, K. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14256–14257; b) G. Zhang, H. Bala, Y. Cheng, D. Shi, X. Lv, Q. Yu, P. Wang, *Chem. Commun.* **2009**, 2198–2200; c) W. Li, Y. Wu, X. Li, Y. Xie, W. Zhu, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1830–1837; d) B. Liu, Q. Liu, D. You, X. Li, Y. Naruta, W. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13348–13356.

(TBDM) and *tert*-butyldiphenylsilyl ether (TBDP). Furthermore, this strategy has never been used before for improving the efficiency of a DSSC.

The donor group not only affects ICT, but also contributes to adjust the energy levels of the dye. Therefore, the choice of a suitable donor for the D- π -A systems is critical. In order to discern which unit is most effective as a donor in such systems, we have synthesized similar structures that differ from each other only in this unit: a TPA (**RPT-586**), a 1,3-dithiole unit (**RPT-418**) and a 4*H*-pyranylidene ring (**NAT-416**) (Figure 3). After the evaluation of the donor we studied the influence of the size and the position of the trialkylsilyl ether (**RPT-493** y **RPT-483**).

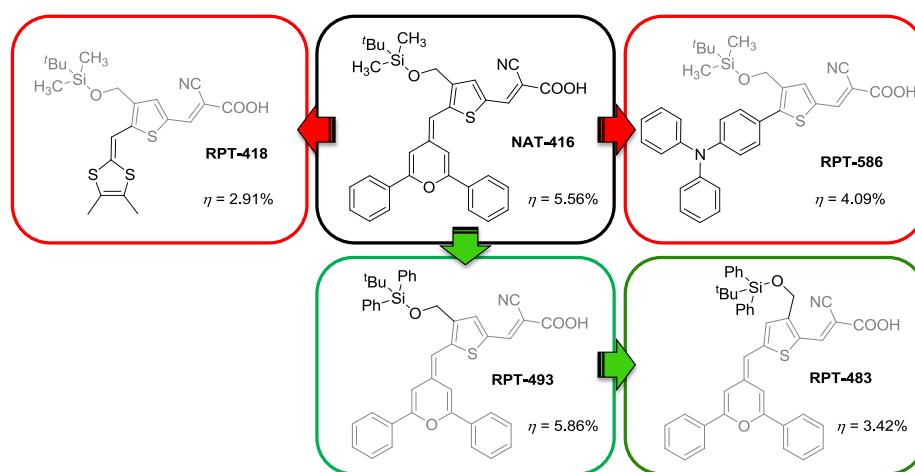


Figure 3

The best results were achieved with the 4*H*-pyranylidene ring (**NAT-416**, $\eta = 5.56\%$) followed by TPA moiety (**RPT-586**, $\eta = 4.09\%$) and the 1,3-dithiole unit (**RPT-418**, $\eta = 2.91\%$).

Concerning the two silicon groups tested, the greatest efficiency (**RPT-493**, $\eta = 5.86\%$) has been reached with the bulkier substituent (TBDP). On the other hand, referring to the position, the higher data was obtained when the substituent was closer to the donor moiety (**RPT-493**). These results indicate that the trialkylsilyl ether group is a useful substituent for improving the performance of a DSSC. This work can be found in: “Organic sensitizers bearing a trialkylsilyl ether group for liquid dye sensitized solar cells”. *Dyes and Pigments* **2015**, *123*, 293–303.

Chapter 4: Phosphorus Derivatives: Alternative to Carboxylic Acids

The structure and electronic interactions between the substrates (metal oxides) and the dyes are very important, because they are crucial to ensure efficient charge separation after photoexcitation of the dye in the device.^[17] At the same time, the anchoring of the dye to the semiconductor must be sufficiently robust to ensure a long life time of the device.^[18]

The best results obtained in DSSC have been achieved by using titanium oxide as semiconductor and dyes featuring carboxylic acids as anchor groups.^[19] Several studies have indicated that dye desorption from the TiO₂ surface is one of the primary reasons of performance degradation, compromising the device operation.

Although carboxylic acids are very effective in terms of electronic overlap,^[20] they tend to present problems of long-term stability due to the gradual desorption of the dye in the presence of traces of water, alkaline conditions or even influence by the electrolyte.^[21] In order to solve this issue, phosphonic acids have been proposed as an alternative anchoring group to improve device stability.

We have synthesized a series of compounds with the 4*H*-pyranilydene moiety as donor, thiazole mismatched as spacer, and different anchor groups: carboxylic acid, phosphonic acid or phosphonic ester (Figure 4).

We have studied the photovoltaic response of the molecules synthesized in solid DSSCs (ss-DSSC). This architecture has been chosen because, although the efficiency is lower than for a liquid cell, its lifetime is larger.

^[17] M. Nilsing, S. Lunell, P. Persson, L. Ojamäe, *Surf. Sci.* **2005**, 582, 49–60.

^[18] a) P. Persson, S. Lunell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, 63, 139–148; b) A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 1300–1306; c) W. Stier, O. V. Prezhdo, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 8047–8054; d) E. Galoppini, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1283–1297; e) W. Stier, W. R. Duncan, O. V. Prezhdo, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 240–244.

^[19] a) D. Joly, L. Pellejà, S. Narbey, F. Oswald, J. Chiron, J. N. Clifford, E. Palomares, R. Demadrille, *Sci. Rep.* **2014**, 4, 4033–4039; b) S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **2014**, 6, 242–247.

^[20] J. Schnadt, P. A. Brühwiler, L. Patthey, J. N. O'Shea, S. Södergren, M. Odelius, R. Ahuja, O. Karis, M. Bäessler, P. Persson, H. Siegbahn, S. Lunell, N. Mårtensson, *Nature* **2002**, 418, 620–623.

^[21] H. Park, E. Bae, J.-J. Lee, J. Park, W. Choi, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 8740–8749.

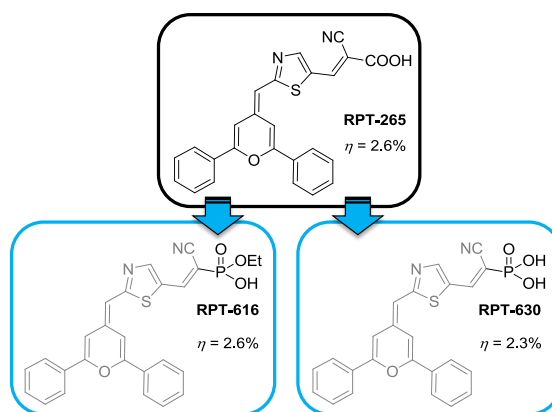


Figure 4

The three systems, (**RPT-265**, **RPT-616** and **RPT-630**), show similar photovoltaic responses. This result differs from the ones obtained in DSSCs with liquid electrolytes for the phosphorous derivatives that, in general, exhibit relatively low efficiencies.^[22]

In particular, the fill factor (ff) is lower in the devices that incorporate **RPT-616** and **RPT-630**, but they compensate these data with a higher V_{oc} value, resulting in a similar activity. Therefore, we have demonstrated that phosphonic acids are promising anchor groups for solid DSSCs. Our results also reiterate the fact that principles applied to design highly efficient dyes for liquid electrolyte DSSCs are not always directly applicable to solid-state devices. This work is published in: “Phosphonic anchoring groups in organic dyes for solid-state solar cells”. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 18780–18789.

^[22] L. Zhang, J. M. Cole, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3427–3455.

General Conclusions

New D- π -A compounds for their application as sensitizers in Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) have been synthesized, characterized and studied. The relationship between the molecular structure of the dye and the photovoltaic response of the cell has been evaluated. In general, the donor moiety employed during the work has been the proaromatic 4*H*-pyranylidene ring, except in two cases where it has been switched by a TPA or a 1,3 dithiole unit.

In **Chapter 3**, the **donor** and the **spacer** of the D- π -A systems have been **modified**. These new molecules were tested as sensitizers in **liquid** Dye Sensitized Solar Cells. The conclusions we achieved are the followings:

- The **4*H*-pyranylidene ring** is able to generate **active systems** for its use in **DSSC**. Furthermore, it has been observed that the inclusion of **bulky substituents** like *tert*-butyl groups instead of phenyl groups in the **donor** unit (4*H*-pyranylidene) or **alkyl chains** in the heterocyclic **spacer** (thiophene) results in an **improvement** of the photovoltaic **response**. However, the inclusion of **both modifications at the same time** does **not improve** the response.
- Secondly, we have demonstrated that the **device performance** is clearly **influenced by** the **nature** of the heterocyclic **spacer**. **Best results** are obtained with the molecules that include a **thiophene ring** in their structure. The **efficiency decrease** in this order: **thiophene > thiazole mismatched > furan > thiazole matched > pyrrole**.
- Finally, it has been shown for the **first time** that the **incorporation of a trialkylsilyl ether** in the **thiophene ring increases the efficiency** of the final device. Moreover, the **position** and the **size** of the silyl ether group are **crucial**, reaching a **better response** when the **bulkier substituent** is located **closer to the donor** unit.

In **Chapter 4**, the study has been focused on the **acceptor** of D- π -A systems. Molecules with a **phosphonate group** as the **anchoring moiety** instead of a carboxylic acid have been synthesized, and the compounds tested in **solid state** Dye Sensitized Solar Cells (ss-DSSC). The conclusions reached are presented below:

- It has been demonstrated that **the phosphonate group** is an interesting **alternative** to other common **acceptor** groups in **DSSCs**. The compounds with this anchoring group have shown **similar efficiencies** to the equivalent bearing a **carboxylic acid** as acceptor. These results achieved in solid state DSSC are **in contrast** to those observed in the **literature** for **liquid DSSCs**, where **phosphorus derivatives** are often **less efficient**.



Apéndices

Según la normativa específica para la presentación de Tesis Doctorales como compendio de publicaciones (**Artículos 12, 13 y 14 del R.D. 99/2011 de 28 de enero** (BOE de 10 de febrero) y **Título IV, Capítulo III del Acuerdo de 20 Diciembre de 2013**, del Consejo de Gobierno de la Universidad de Zaragoza, (BOUZ 10/01/2014)), se presentan a continuación los siguientes apartados:

- 1. Áreas temáticas y factor de impacto de las revistas donde se ha publicado el trabajo realizado.**
- 2. Justificación de la contribución del Doctorando.**



1. Áreas temáticas y factor de impacto de las revistas donde se ha publicado el trabajo realizado.

Organic Letters. Área Temática (Subject Category): Organic Chemistry. Factor de impacto de la revista en el año 2012: 6,142. Factor de impacto medio de la revista de los últimos 5 años: 5,849.

Organic Electronics. Áreas Temáticas (Subject Categories): Multidisciplinary Materials Science, Applied Physics. Factor de impacto de la revista en el año 2014: 3.827. Factor de impacto medio de la revista de los últimos 5 años: 3.971.

Dyes and Pigments. Áreas Temáticas (Subject Categories): Applied Chemistry, Chemical Engineering, Textil Materials Science. Factor de impacto de la revista en el año 2014: 3.966. Factor de impacto medio de la revista de los últimos 5 años: 3.700.

Physical Chemistry Chemical Physics. Áreas Temáticas (Subject Categories): Physical Chemistry, Atomic Molecular and Chemical Physics. Factor de impacto de la revista en el año 2014: 4.493. Factor de impacto medio de la revista de los últimos 5 años: 4.219.

2. Justificación de la contribución del Doctorando.

El **Dr. SANTIAGO FRANCO ONTANEDA** y la **Dra. RAQUEL ANDREU SOLANO**, directores de la presente Tesis Doctoral,

CERTIFICAN

Que **D^a RAQUEL PÉREZ TEJADA** ha participado activamente en todos los trabajos incluidos en esta memoria como ejecutora principal. La realización de las tareas y la interpretación de los resultados han estado a su cargo, exceptuando el montaje y las medidas de las propiedades fotovoltaicas en dispositivos DSSC sólidos que han sido desarrollados en colaboración con el Departamento de Física de la Universidad de Oxford, así como la construcción de los dispositivos y la interpretación de las propiedades fotovoltaicas en dispositivos DSSC líquidos realizadas en el Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (CIN2-CSIC), de Barcelona. Los cálculos teóricos han sido llevados a cabo por el Investigador Científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Jesús Orduna, miembro del grupo de investigación en donde se ha desarrollado la presente Tesis Doctoral.

Y para que conste, adjuntamos el presente certificado

En Zaragoza, a 4 de Diciembre de 2015

Fdo. Santiago Franco Ontaneda

Fdo. Raquel Andreu Solano

