

UNIVERSIDAD NACIONAL DE RIO CUARTO
Facultad de Ciencias Exactas Físico-Químicas y Naturales
Departamento de Química



DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES ORGÁNICOS CON APLICACIÓN EN TECNOLOGÍAS DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA

**TESIS DOCTORAL EN
CIENCIAS QUÍMICAS**



DANIELA MINUDRI

- 2018 -



UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO

Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales

Departamento de Química

Tesis para acceder al título de Doctorado en Ciencias Químicas

DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES ORGÁNICOS CON APLICACIÓN EN TECNOLOGÍAS DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA

Lic. Daniela Minudri

Director: Dr. Fernando G. Fungo

Co-director: Dr. Luis A. Otero

Río Cuarto, Córdoba, Argentina

Marzo. 2018

UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO

Facultad de Ciencias Exactas Físico-Químicas y Naturales

Departamento de Química

Lic. Daniela Minudri Firma..... Aclaración.....

Dr. Fernando G. Fungo Firma..... Aclaración.....

Dr. Luis A. Otero Firma..... Aclaración.....

COMISIÓN ASESORA y JURADO

Dra. Cristina E. Hoppe Instituto de investigación en Ciencia y
Tecnología de Materiales -Universidad Nacional
de Mar del Plata

Firma..... Aclaración.....

Dr. César A. Barbero Departamento de Química. Facultad de Cs.
Exactas Físico-Químicas y Naturales.
Universidad Nacional de Río Cuarto.

Firma..... Aclaración.....

Dr. Walter A. Massad Departamento de Química. Facultad de Cs.
Exactas Físico-Químicas y Naturales.
Universidad Nacional de Río Cuarto.

Firma..... Aclaración.....

DEFENSA ORAL y PÚBLICA

Lugar y fecha:.....

Calificación:.....



A mis Padres

A mis Hermanos



*“Todo lo que hagas en la vida será insignificante,
pero es muy importante que lo hagas,
porque nadie más lo hará.”*

M. Gandhi.



AGRADECIMIENTOS

A *mis padres* Nilda y Juan, por acompañarme en todo momento con un amor incondicional, por la vida que me dieron, por la educación que me brindaron y por darme la libertad de elegir cualquier camino teniendo la seguridad de que siempre cuento con su protección, contención y apoyo. A ellos les debo lo que soy y espero recompensarlos. Todos mis logros, los que alcancé y los que vendrán, son por y para ellos, no importa desde donde lo puedan ver. GRACIAS!

A *mis hermanos* Carolina, Guillermo y Eliana lo mejor que me dio la vida, la unión y la fuerza, mis segundos padres y el ángel que se quedó con nosotros 26 años en los que nos enseñó lo que significa el amor y la entrega sin pedir retribución. A mis sobrinos Salvador y Francesca que nos dan alegría y sentido a la vida todos los días. A mi compañero de vida, Federico, por ser mi soporte, acompañarme y contenerme en estos difíciles años. A mis cuñados César y Ainalén que me regalaron dos grandes motivos. A mis nonos, a mis tíos y primos. A toda mi familia Gracias.

A mis directores Fernando y Luis, por brindarme la oportunidad y el apoyo para poder realizar este doctorado. A los jurados de esta tesis Cristina, César y Walter por su buena predisposición en todo el seguimiento y sus fructuosas devoluciones. A todo el grupo de trabajo al que pertenezco por todos los momentos compartidos, especialmente a Lorena, Daniel y Luciana por el tiempo que me dedicaron y lo que aprendí de ellos.

A las hermosas personas que me regalaron tanto la carrera de grado como el doctorado, con quienes formé amistades sólidas que perduran con el tiempo a pesar de cualquier circunstancia. A mis amigos de la vida y de la secundaria que siempre me motivaron a continuar en los momentos que sentía cansancio y desánimo.

A todos mis compañeros con los que comparto la docencia tanto en la universidad como en la escuela, con los que vivo momentos que me enriquecen y enseñan



continuamente. A todos mis compañeros y amigos del súper gran becario por todo que compartimos estos años, la tolerancia y el respeto que construimos día a día.

A la Universidad Nacional de Río Cuarto por haberme dado la posibilidad de formarme como Licenciada y ahora culminar mi doctorado. A CONICET, por haberme ofrecido los medios y la financiación para realizar esta tesis. A los integrantes del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicoquímicas y naturales, de la Universidad Nacional de Río Cuarto, a los responsables y a los docentes del Doctorado en Ciencias Químicas por brindarme lo necesario para esta tesis.

A todas las personas que en mayor o menor medida me acompañaron en el transcurso de estos años. Sin ustedes no lo hubiera logrado...

Muchas Gracias!!!



RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se llevó a cabo el desarrollo y estudio de nuevos materiales orgánicos que presentan utilidad práctica en sistemas de conversión de energía. Concretamente en materiales fotoelectroactivos que tengan potencial aplicación es dispositivos optoelectrónicos.

Entre estos materiales, el desarrollo de esta tesis se centró en el material fotoactivo de un tipo particular de celdas solares, aquellas que funcionan bajo el principio de sensibilización espectral. Se diseñaron, sintetizaron y evaluaron sensibilizadores de simple y doble anclaje al óxido semiconductor nanoestructurado: que incluyen dos familias de compuestos derivados del grupo fluoreno, con estructuras del tipo D- π -A y A- π -D- π -A. Las mismas fueron estratégicamente funcionalizadas con grupos fluorados voluminosos determinándose que influyen favorablemente en la eficiencia del fotosensibilizador. También se analizó un tercer tipo de sensibilizador (D- π -A)₂ con la particularidad de poseer un centro con conformación spiro, el cual resultó prometedor para su aplicación en este tipo de dispositivos debido a las propiedades que le confiere dicha conformación.

Se generaron materiales con capacidad de transporte de carga en dispositivos optoelectrónicos, con estructuras moleculares estratégicamente diseñadas para la generación de películas delgadas sobre materiales semiconductores a través de la utilización del método de electrodeposición. Se estudiaron dos grandes familias de compuestos que fueron diseñadas y sintetizadas con los fines anteriormente establecidos. La primera corresponde a una familia de compuestos derivados del núcleo spirobiditiofeno del tipo (D- π -A)₂. En estos compuestos se fueron modificando sistemáticamente los grupos donores y aceptores y analizando el efecto que ello generaba en la electrodeposición y en las propiedades de las películas obtenidas. En este conjunto de sistemas se correlacionó la capacidad de electrodeposición y propiedades morfológicas y optoelectrónicas de las películas obtenidas con sus características estructurales. Las películas electrogeneradas poseen buena capacidad de transporte de carga y una movilidad de huecos similares a los materiales que se utilizan actualmente en dispositivos optoelectrónico, lo que indica que las películas poliméricas logradas poseen un elevado potencial para ser aplicadas en el diseño y construcción de dispositivos electroópticos orgánicos.



ABSTRACT

In this Thesis, the development and study of new organic materials useful in energetic conversion systems were made. Specifically, photoelectroactive materials with potential application in optoelectronic devices were studied.

One particular kind of solar cells based on photoactive materials that work under spectral sensitization principle was explored. Design, synthesis, and evaluation of simple and double sensitizer linked to the nanostructured semiconductor oxide were made. Determination of the effect generated by functionalization using large fluorinated groups derived from fluorine (D- π -A y A- π -D- π -A structures) was studied. Another kind of sensitizer (D- π -A)₂ containing a center with spiro conformation shown potential to be applied in Dye sensitized solar cells devices due to the properties given by the particular conformation.

Also, materials with capacity for transport of charge in optoelectronic devices were generated, with strategically designed molecular structures that allow their deposition in the form of films by means of electrochemical methods. In this sense, two compounds families were designed, synthesized and studied to obtain materials able to make electrodeposition process in thin film form. On one hand, we work using derivates from spirobidithiophene (D- π -A), making modifications with donor and acceptor groups. On another hand, conjugated dendrimers with redox centers were explored. In both cases, the electrodeposition capacity and morphological/optoelectronic properties of the obtained films are correlated to their structural characteristics. The electrogenerated films have good load carrying capacity and mobility of voids similar to the materials currently used in optoelectronic devices, which indicates that the polymer films achieved have a high potential to be applied in the design and construction of organic optoelectronic devices.



RESUMEN DEL CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

ASPECTOS EXPERIMENTALES

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES

REFERENCIAS



ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	i
ABSTRACT	vii
RESUMEN DEL CONTENIDO	viii
INTRODUCCIÓN	viii
OBJETIVOS	viii
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	viii
ASPECTOS EXPERIMENTALES	viii
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	viii
CONCLUSIONES	viii
REFERENCIAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
ÍNDICE DE ESQUEMAS	xx
ÍNDICE DE TABLAS	xxi
GLOSARIO DE ABREVIATURAS Y ACRONIMOS	xxii
CAPÍTULO I	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS	2
1.2 SISTEMAS DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA SOLAR	11
1.2.1 CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTE	12
1.3 MATERIALES TRANSPORTADORES DE HUECOS	22
1.3.1 ELECTRODEPOSICIÓN	23
1.3.2 SISTEMAS DENDRIMÉRICOS CON POTENCIAL DE FORMAR PELÍCULAS TRANSPORTADORAS DE CARGA A PARTIR DE ELECTRODEPOSICION.	26
1.3.3 SISTEMAS DE ESTUDIO	27



CAPITULO II	31
OBJETIVOS.....	31
2.1 OBJETIVOS GENERALES:	31
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
CAPÍTULO III	39
MARCO TEÓRICO	39
3.1 CELDAS SOLARES DE SENSIBILIZACION ESPECTRAL	39
3.1.1 EFECTO FOTOVOLTAICO, EVOLUCIÓN DE LA ENERGÍA FOTOVOLTAICA.....	39
3.1.2 ESPECTRO Y RADIACIÓN SOLAR:.....	41
3.1.3 ESTRUCTURA Y MECANISMO DE FUNCIONAMIENTO DE UNA DSSC43	
3.1.4 EFICIENCIA DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA DE UNA CELDA	45
3.1.5 EFICIENCIA DE FOTOCORRIENTE GENERADA POR FOTÓN INCIDENTE (IPCE)	47
3.1.6 CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE A DSSC	48
3.2 ELECTROQUIMICA Y ELECTRODEPOSICION	52
3.2.1 ELECTROQUÍMICA	52
3.2.2 ELECTRODEPOSICION	63
3.3. GAP DE POLÍMEROS CONDUCTORES	76
3.4 QUÍMICA DE DENDRÍMEROS	79
3.6 CONDUCTIVIDAD EN MATERIALES TRANSPORTADORES DE HUECOS ..	83
CAPITULO IV	89
MATERIALES Y MÉTODOS	89
4.1 TECNICAS ESPECTROSCÓPICAS.....	89
4.1.1 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE	89
4.1.2 ESPECTROSCOPIA DE EXCITACIÓN Y EMISIÓN	89



4.2 ELECTROQUÍMICA	90
4.2.1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA	90
4.2.2 ESPECTROELECTROQUIMICA	90
4.3 CÁLCULOS SEMIEMPÍRICOS.....	92
4. 4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	92
4.5 PREPARACIÓN DE CELDAS SOLARES DE SENSIBILIZACION ESPECTRAL	92
4.5.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE DSSC	95
4.6 ESPECTROSCOPIA FT-IR	96
4.7 FABRICACIÓN DE DISPOSITIVOS PARA MEDIDAS DE MOVILIDAD	97
CAPÍTULO V	101
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	101
5.1 CELDAS SOLARES DE SENSIBILIZACION ESPECTRAL	101
5.1.1 SISTEMAS D- π -A DERIVADOS DEL GRUPO FLUORENO	102
5.1.2 SISTEMAS A- π -D- π -A DERIVADOS DEL NUCLEO FLUORENO CON DOBLE ANCLAJE AL TiO ₂	119
5.1.3 SISTEMA (D- π -A) ₂ CON DOBLE ANCLAJE Y CONFORMACION SPIRO	135
5.2 ELECTRODEPOSICIÓN DE MATERIALES TRANSPORTADORES DE HUECOS.....	143
5.2.1 SISTEMAS DERIVADOS DE SCPDT SUSTITUIDOS CON TRIFENILAMINA.....	144
5.2.2 SISTEMAS DERIVADOS DE SCPDT SUSTITUIDOS CON GRUPOS TIOFENO.....	161
5.3 POLÍMEROS ELECTROGENERADOS A PARTIR DE DENDRÍMEROS DE CARBAZOL.....	176
5.3.1 DENDRÍMEROS MIM-115, MIM-106, MIM-128.....	176



5.3.2 POLÍMEROS ELECTROGENERADOS A PARTIR DE DENDRÍMEROS DE DI-CARBAZOL-TRIFENILAMINA	193
CAPITULO VI	209
CONCLUSIONES	209
REFERENCIAS	213



ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: Estructura básica de los dispositivos optoelectrónicos.....	4
FIGURA 2: a) Esquema general de funcionamiento general de una celda solar. b) Esquema representativo de distintos tipos de celdas.....	6
FIGURA 3: a) Principio básico de operación de un OLED. b) Diferentes OLEDs de configuración de multicapa.	7
FIGURA 4: Esquema general del funcionamiento de una DSSC adaptado de referencia 20	14
FIGURA 5: Representación esquemática típica de sistema D- π -A.	18
FIGURA 6: Representación esquemática típica de a) sistema D- π -A- π -D. b) sistema (D- π -A) ₂ con conformación spiro.....	20
FIGURA 7: Estructuras correspondientes a materiales que funcionan como HTM	23
FIGURA 8: Estructuras químicas de polímeros conductores obtenidos por electrodeposición.....	25
FIGURA 9: Estructura general de los sistemas electropolimerizables con capacidad de transporte de huecos estudiados.	27
FIGURA 10: Moléculas D- π -A con sustituyentes fluorados.	32
FIGURA 11: Estructura molecular de sensibilizadores del tipo A- π -D- π -A derivados de fluoreno, con dos grupos de anclaje a la superficie de TiO ₂	34
FIGURA 12: Estructura molecular de SCPDT1.....	34
FIGURA 13 Estructura molecular de SO1, SO2 y SO8.....	36
FIGURA 14: Estructuras derivadas de spirobidentiofeno con grupos tiofeno como sustituyentes donores de electrones.....	36
FIGURA 15: Estructura de los dendrímeros estudiados	37
FIGURA 16 Estructura molecular de los dendrímeros con dos unidades de CBZ unidas a una TPA en su periferia.....	38
FIGURA 17: precio del watt fotovoltaico como función de la eficiencia y del costo del material, para las diferentes generaciones de celdas solares	41
FIGURA 18: Radiación solar en función de la dirección con respecto a la tierra	42
FIGURA 19: Diagrama que muestra los principios básicos del funcionamiento de una celda del tipo DSSC, y sus niveles de energía más importantes.	43

FIGURA 20: Curva típica corriente-potencial	46
FIGURA 21: Circuito equivalente de una DSSC.....	49
FIGURA 22: Espectro de impedancia electroquímica de DSSC	49
FIGURA 23: Circuito equivalente más representativo de la DSSC.....	50
FIGURA 24: Efecto de las resistencias en serie (R_s) en la forma de las curvas I-V	51
FIGURA 25: Efecto de la resistencia "shunt" (R_{sh}) en la forma de las curvas I-V.....	51
FIGURA 26: Diagrama esquemático de una celda electroquímica tradicional.	53
FIGURA 27: Variables experimentales de importancia electroquímica.....	57
FIGURA 28: Voltamperometría de barrido lineal. a) Barrido de potenciales. b) Voltamperograma.....	61
FIGURA 29: Voltamperometría cíclica. a) Barrido de potenciales. b) Voltamperograma..	62
FIGURA 30: Monómeros electropolimerizables	65
FIGURA 31: Depósito potenciodinámico de una película de Polipirrol a partir de una solución acuosa de Pirrol 50 mM y 0.1 M LiClO ₄ Extraídas de referencia ⁸⁶	69
FIGURA 32 Formación del estado bipolarón bajo oxidación: durante el cargado de la cadena polimérica, los estados ionizados se estabilizan por una distorsión geométrica local desde una estructura benzóide a una estructura quinoide. De acuerdo con las predicciones teóricas, un bipolarón es termodinámicamente más estable que dos polarones a pesar de la repulsión de coulomb entre dos cargas similares. Figura tomada de referencia 91.	70
FIGURA 33. Ciclo voltamperograma teórico para una película de capa fina adsorbida sobre el electrodo.	73
FIGURA 34. Voltamperograma cíclico de la oxidación del poli(4,4'-dimetoxibitiofeno) en DCM/TBAHFF 0,1 M a 200 mV/s. Figura tomada de referencia 94.	73
FIGURA 35: Espectro de absorción y voltograma correspondientes al polímero poly (3-octyl- thiophene-2, 5-diyl) (P3OT). Imagen tomada de referencia ⁹⁶	78
FIGURA 36: Estructura general de un dendrímero.....	79
FIGURA 37: Esquema representativo de síntesis convergente y divergente.....	81
FIGURA 38: Niveles de energía HOMO y LUMO de materiales orgánicos, salto de electrones en el LUMO y de huecos en el HOMO.....	83
FIGURA 39: Representación esquemática de la inyección de electrones desde el metal al semiconductor orgánico	86
FIGURA 40: Curvas corriente potencial. Imagen tomada de referencia 109	87



FIGURA 41: Esquema de la celda utilizada en los estudios electroquímicos.....	91
FIGURA 42: Esquema de celda utilizada en los estudios espectroelectroquímicos	91
FIGURA 43: Kit comercial Solaronix utilizado para armar los dispositivos DSSC.....	94
FIGURA 44: Intensidad de lámpara en función de la longitud de onda	96
FIGURA 45: Diagrama de pasos para la fabricación de dispositivos que se utilizaron en medidas de conductividad	98
FIGURA 46: Esquema de equipo de elaboración y medida de dispositivos transportadores de cargas unipolares.....	99
FIGURA 47: Estructura molecular de colorantes D- π -A	103
FIGURA 48: Espectros de absorción (línea continua) y emisión (línea discontinua) normalizados de los colorantes estudiados en solución de DCE. Los espectros de emisión se midieron mediante excitación en la longitud de onda máxima de las respectivas bandas TIC. El espectro de emisión del colorante 2 se obtuvo en solución de Et ₂ O	106
FIGURA 49: Voltametría cíclica de los sensibilizadores medidos sobre electrodos de platino. Condiciones: DCE, 0.1M de TBAHfp, a una velocidad de 0.75v/s.	110
FIGURA 50: Diagrama de niveles de energía de derivados de fluoreno.	112
FIGURA 51: Optimización geométrica.....	113
FIGURA 52: Espectro de fotocorriente generada por fotón incidente (IPCE) de DSSCs con colorantes de fluoreno.	115
FIGURA 53: Curvas de fotocorriente-potencial de electrodos de TiO ₂ sensibilizados con los nuevos colorantes.....	116
FIGURA 54: Estructura molecular de sensibilizadores del tipo A- π -D- π -A	119
FIGURA 55: Espectros de absorción, fluorescencia, y excitación. En DCE representados en línea continua negra. Emisión en tolueno representada en línea verde. Emisión en acetonitrilo en línea azul. Espectros de excitación en línea punteada roja tomados en DCE.	123
FIGURA 56: Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los colorantes BG adsorbidos sobre TiO ₂ (línea negra) en comparación con los espectros en solución DCE (línea roja)	124
FIGURA 57 Voltametría cíclica de los sensibilizadores de doble anclaje utilizando como electrodo de trabajo un disco de Pt.....	126
FIGURA 58: Diagrama de niveles de energía para los sistemas A- π -D- π -A	127



FIGURA 59: Optimización geométrica de los colorantes BG en el estado fundamental y excitado y su configuración espacial.....	128
FIGURA 60 Espectros FT-IR de BG69 disperso en KBr (arriba) y adsorbidos sobre nanopartículas de TiO ₂ (abajo).....	129
FIGURA 61: Curvas de fotocorriente-potencial de las DSSCs de sistemas A- π -D- π -A...	131
FIGURA 62: Espectros IPCE de las DSSC fabricadas con sensibilizadores fluorados del tipo A- π -D- π -A.	133
FIGURA 63: Estructura molecular de sensibilizadores SCPDT1.....	135
FIGURA 64: Optimización geométrica del sensibilizador SCPDT1.....	137
FIGURA 65: Espectros de absorción de SCPDT1 en solución de DCE, etanol y adsorbido sobre el TiO ₂	138
FIGURA 66: A) Voltametría de pulso diferencial de SCPDT1 sobre electrodo de Pt en solución de ACN con 0.1 M de TBAPF ₆ , $v = 40 \text{ mVs}^{-1}$. B) Diagrama correspondiente a los niveles de energía HOMO y LUMO de SCPDT1.....	139
FIGURA 67: a) Espectro de eficiencia de fotocorriente de SCPDT1 medido en una celda solar de sensibilización espectral DSSC. b) densidad de fotocorriente vs potencial para DSSC funcionalizadas con SCPDT1 bajo simulación solar A.M 1.5G (100 mW cm ²). ...	141
FIGURA 68: Estructura molecular de compuestos derivados de SCPDT: SO1, SO2 y SO8.....	144
FIGURA 69: (a) Espectro de absorción de SO1 en tolueno (línea negra) y emisión (línea negra: tolueno, rojo: cloroformo, azul: acetonitrilo). (b) Espectro de absorción de SO2 en tolueno (línea negra) y emisión (línea negra: tolueno; rojo: cloroformo, azul: acetonitrilo). (c) Espectro de absorción de SO8 en tolueno (línea negra) y emisión (línea negra: tolueno; rojo: cloroformo, azul: acetonitrilo).	148
FIGURA 70: Optimización geométrica (cálculos semiempíricos AM1 en software Hyperchem) de estructuras moleculares SO.....	149
FIGURA 71: (a) voltagramas cíclicos de SO1 ($7,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) sobre electrodo de Pt en DCE con 0,1 M de TBAHFP, $v = 0,1 \text{ VS}^{-1}$, (b) voltagramas cíclicos repetitivos. $V = 0,1 \text{ VS}^{-1}$, área del electrodo = $3,14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$	150
FIGURA 72 A) voltagramas cíclicos de la película electrodepositada a partir de SO1 sobre un electrodo de Pt en DCE con 0,1 M de TBAHFP a diferentes velocidades de barrido (b)	



Corriente de pico anódica y catódica en función de la velocidad de barrido .área del electrodo = $3,14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$	151
FIGURA 73: Voltagrama cíclico de SO_2 ($6.8 \times 10^{-4} \text{ M}$) sobre electrodo de Pt en DCE con 0,1 M de TBAP, $V = 0,1 \text{ vs}^{-1}$, área del electrodo = $3,14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$	152
FIGURA 74 :Ciclovoltograma de SO_8 a) primer ciclo (línea roja), ciclovoltograma repetitivo línea negra, b) Ciclovoltograma de la película depositada sobre Pt. Condiciones: DCE con 0,1 M of TBAHPP, $v = 0,075 \text{ V/s}$	153
FIGURA 75: a) Voltagramas cíclicos de la película electrodepositada a partir de SO_8 sobre un electrodo de Pt en DCE con 0,1 M de TBAHFP a diferentes velocidades de barrido (b) Corriente de pico anódica y catódica en función de la velocidad de barrido .área del electrodo = $3,14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$	155
FIGURA 76: a) Espectros de absorción de la película electrodepositada de molécula SO_1 sobre un electrodo ITO en DCE con 0,1 M de TBAP aplicando distintos potenciales. (b) espectro graficado como ΔAbs vs longitud de onda. (c) trazas de absorción a longitudes de onda seleccionadas en función del barrido directo e inverso de la voltametría cíclica	157
FIGURA 77:a)Espectros de absorción de la molécula de SO_2 en capa fina en DCE con 0,1 M de TBAP a distintos potenciales aplicados. (b) Espectro graficado como Δabs vs longitud de onda.(c) trazas de absorción a longitudes de onda seleccionadas en función del barrido directo e inverso de la voltametría cíclica	159
FIGURA 78: Estructura molecular de los sistemas derivados de SCPDT sustituidos con grupos tiofeno.....	161
FIGURA 79: Espectros de absorción en DCE línea negra, espectros de excitación en DCE línea cortada fucsia y espectros de emisión en solventes de diferente polaridad, línea roja en tolueno, línea verde en acetato de etilo, línea negra en DCE y línea azul en tolueno. .	164
FIGURA 80: Ciclovoltograma de SO_4 a) Primer ciclo (línea roja), ciclovoltograma repetitivo línea negra, b) Ciclovoltograma de la película depositada sobre Pt. Condiciones: DCE con 0,1 M en TBAHPP, $v = 0,075 \text{ V/s}$. C) Corriente de pico anódico y catódico en función de la velocidad de barrido	167
FIGURA 81: ciclovoltograma de SO_5 a) primer ciclo (línea roja)ciclovoltograma repetitivo (línea negra). b) ciclovoltograma en solución libre de monómero.....	168
FIGURA 82: Ciclovoltograma de SO_6 a) primer ciclo (línea roja), ciclovoltograma repetitivo línea negra, b) ciclovoltograma de la película depositada sobre Pt. condiciones:	

DCE con 0,1 M en TBAHPP, $v = 0,075$ V/s. c) corriente de pico anódico y catódico en función de la velocidad de barrido	169
FIGURA 83: Ciclovoltograma de SO7 a) primer ciclo (línea roja), ciclovoltograma repetitivo línea negra, b) ciclovoltograma de la película depositada sobre Pt. Condiciones: DCE con 0,1 M en TBAHPP, $v = 0,075$ V/s. c) corriente de pico anódico y catódico en función de la velocidad de barrido	170
FIGURA 84: a) Espectros de absorción de la película electrodepositada de molécula I) SO4 y II) SO7. Sobre un electrodo ITO aplicando distintos potenciales. b) trazas de absorción a λ seleccionadas en función del barrido directo e inverso de la voltametría cíclica de las películas I) SO4 y II) SO7.	173
FIGURA 85: Imágenes SEM de las películas electrodepositadas de SO4, SO6 y SO7	174
FIGURA 86: Estructura molecular de dendrímeros con carbazol.	177
FIGURA 87: Estructura molecular de MIM-104	177
FIGURA 88 Absorción normalizada (—) y emisión (- - -) los espectros de (a) mim-115, (b) MIM-106, (c) MIM-104 y (d) MIM-128 tomados en DCE (negro) y TOL (azul). En (b) con línea de trazos de color rojo (- - -) se mostró el espectro de excitación de MIM-106 en solución DCE medido a 505 nm	180
FIGURA 89: a) primer (azul) y segundo (rojo) ciclo. Voltagrama cíclico repetitivo de la solución MIM-115 9×10^{-4} mM en DCE con 0,1 M de TBAHFP sobre un electrodo de Pt, $v = 0,1$ vs^{-1} . b) voltagrama cíclico de la película electrodepositada sobre Pt en DCE sin presencia de monómero. Los puntos superpuestos sobre el voltagrama corresponden al potencial aplicado en estudio de electroquímica.....	183
FIGURA 90 a) Primer (azul) y segundo (rojo) ciclo. Voltagrama cíclico repetitivo de la solución MIM-106 $8,3 \times 10^{-4}$ M en DCE con 0,1 M de TBAHFP sobre un electrodo de Pt, $v = 0,1$ vs^{-1} . b) voltagrama cíclico de la película electrodepositada en Pt Los puntos superpuestos sobre el voltagrama corresponden al potencial aplicado en electroquímica.....	185
FIGURA 91 a) Primer ciclo (azules) de voltagramas cíclicos repetitivos de una solución 1×10^{-3} mM de mim-128 en DCE con 0,1 M de TBAHPP en un Pt a una velocidad de barrido de $v = 0,1$ vs^{-1} . El recuadro muestra en la línea negra el voltagrama hasta el primer pico de oxidación y en azul el primer ciclo de oxidación. b) Voltagrama cíclico de la película electrodepositada	186



FIGURA 92: Espectros de absorción UV-Visible de películas electrodepositadas sobre un electrodo de ITO en función de los potenciales aplicados: (a) MIM-115 y (b)MIM-106. El potencial aplicado a los espectros señalados en color corresponde a los puntos superpuestos sobre los voltogramas mostrados en la FIGURA 85b y FIGURA 86b con el mismo color.188

FIGURA 93: Polimerización electroquímica de dendrímeros 189

FIGURA 94: a) Película sobre un electrodo ITO con diferentes potenciales aplicados. b) Cambios de transmitancia al cambiar el potencial entre 0 y 1.25 V. c) Corriente generada por los potenciales aplicados al sistema. Correspondientes a MIM-115..... 191

FIGURA 95: a) Película sobre un electrodo ITO con diferentes potenciales aplicados. b) Cambios de transmitancia al cambiar el potencial entre 0 y 1,25 V. c) Corriente generada por los potenciales aplicados al sistema. Correspondientes a MIM-106..... 191

FIGURA 96: Imágenes SEM de películas poliméricas electrodepositadas correspondientes a : a) MIM-115 y b) MIM-106. 192

FIGURA 97 Estructura molecular de los dendrímeros electropolimerizados 193

FIGURA 98 espectros de absorción y emisión de cada uno de los dendrímeros en estudio tomados en 1,2-dicloroetano y tolueno..... 197

FIGURA 99: Voltamogramas cíclicos de monómeros y polímeros de (a) D1, (b) D2 y (c) D3. I) Primer ciclo de voltametría (rojo) II) Primeros ciclos de voltametría (rojo), segundo (azul) y subsecuente (negro). III) Voltamogramas cíclicos de la película depositada en Pt. Condiciones: DCE con 0,1 M de TBAHPP, $v = 0,075 \text{ V / s}$ 201

FIGURA 100 Espectroelectroquímica de películas delgadas electrodepositadas sobre electrodos de ITO con diferentes potenciales aplicados de: (a) D1, (b) D2 y (c) D3. I) Espectroelectrogramas. Las fotografías muestran el color de los electrodos en diferentes estados redox. II) Trazas de absorción a longitudes de onda seleccionadas. 204

FIGURA 101: Imágenes SEM correspondientes a D1, D2 y D3 respectivamente. 205

FIGURA 102: Densidad de corriente (■) vs. potencial aplicado, curvas medidas a temperatura ambiente de ITO / películas de dendrímero / Ag dispositivos de una sola capa. Valores J-V calculados (●) del modelo SCLC . Espesor de la película: D1 191 nm, D2 394 nm y D3 169 nm 207



ÍNDICE DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1: Tipos de dispositivos con funciones optoelectricas.	3
ESQUEMA 2: Esquema representativo de los dos materiales de estudio con aplicación optoelectrónica.	10
ESQUEMA 3: Representación general del proceso de electropolimerización	67
ESQUEMA 4. Carga-descarga de polímeros conductores con formación de σ -acoplamientos intercadena. Esquema tomado de referencia 91.	75
ESQUEMA 5: Síntesis de sensibilizadores derivados de fluoreno, con sustituyentes alquil-fluorados.	104
ESQUEMA 6: Síntesis de precursores diarilamino fluorados	104
ESQUEMA 7: Síntesis de los cuatro sensibilizadores derivados de fluoreno con doble anclaje al TiO_2	120
ESQUEMA 8: Esquema de síntesis de SCPDT1	136
ESQUEMA 9: Síntesis de SO1 y SO2	145
ESQUEMA 10: Mecanismo de polimerización propuesto para SO1	158
ESQUEMA 11: Proceso de síntesis de moléculas SO	162
ESQUEMA 12: Síntesis de los núcleos	178
ESQUEMA 13 síntesis de los dendrones	179
esquema 14: Mecanismo de electropolimerización de carbazol	189
ESQUEMA 15: síntesis de los grupos funcionales que van a ser núcleos de las moléculas dendríméricas	194
ESQUEMA 16: síntesis de los dendrones utilizados para obtener los dendrímeros objetivo	195
ESQUEMA 17: Mecanismo de dimerización de CBZ bajo oxidación	200



ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1: Absorción y emisión características de los colorantes estudiados.	108
TABLA 2: Potenciales de oxidación y band-gap de los colorantes	111
TABLA 3: Datos de rendimiento de DSSC sensibilizadas con los nuevos colorantes	117
TABLA 4: Longitudes de onda correspondientes a los máximos de absorción y emisión de la familia de sensibilizadores BGs en solventes de distinta polaridad, y coeficientes de extinción molar obtenidos a su correspondiente longitud de onda para cada colorante....	124
TABLA 5: Potenciales de media onda correspondientes a la oxidación de los colorantes estudiados.	126
TABLA 6: Datos de rendimiento de DSSC sensibilizadas con los colorantes del tipo A- π -D- π -A.....	132
TABLA 7: Propiedades ópticas y electroquímicas de SCPDT1	140
TABLA 8: longitudes de onda de absorción y emisión de las moléculas SO en solventes de diferente polaridad.....	165
TABLA 9: Potenciales "onset" de la películas formadas a partir de la electropolimerización de las moléculas SO.....	171
TABLA 10: propiedades ópticas y electroquímicas de los dendrímeros mim-115, mim-106, mim-104 y mim-128.....	181
TABLA 11: Longitudes de onda correspondientes a los máximos de absorción y emisión de los dendrímeros estudiados, en 1,2-Dicloroetano y Tolueno.....	197
TABLA 12: Potenciales de oxidación y reducción de los monómeros MIM, Potenciales "onset" de la películas electrodepositadas.	202



GLOSARIO DE ABREVIATURAS Y ACRONIMOS

h ν : Energía del fotón.

η : Eficiencia.

A: Aceptor.

ACN: Acetonitrilo.

AM1: Austin Model 1.

BC: Banda de conducción.

BV: Banda de Valencia.

CdSe: Seleniuro de Cadmio.

D: Donor.

DCE: 1.2-Dicloroetano.

DCM: Diclorometano.

DPA: Difenilamina.

DMF: Dimetilformamida.

DSSC: Dye Sensitized Solar Cells, Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante.

EIS: Espectroscopía de impedancia electroquímica

Et: Etanol.

ETL: *Electron Transport Layer*, capa transportadora de electrones

FF: *Fill Factor*, Factor de forma o factor de llenado.

FTO: *Fluorin-Tin Oxide*, Oxido de Estaño dopado con Flúor.

HTL: *Hole Transport Layer*, Capa transportadora de huecos

HTM: *Hole Transport Material*, Material transportador de huecos

TBAHFP: Hexafluor fosfato de tetrabutyl amonio.

HOMO: *High Occupied Molecular Orbital*, Orbital Molecular más alto Ocupado.

IPCE: Eficiencia en corriente por fotón incidente.

ITO: *Indium- Tin Oxide*, Oxido de Estaño dopado con Indio.

J_{sc}: Densidad de corriente de cortocircuito.



LED: Diodo emisor de luz

LUMO: *Low Occupied Molecular Orbital*, Orbital Molecular más bajo Desocupado.

N3: Cis-bis (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil -4,4'- dicarboxilato)- rutenio II.

N719: (di-tetrabutilamonio cis-bis (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil- 4,4'- dicarboxilato) rutenio II.

NHE: Electrodo Normal de Hidrógeno.

Pt: Platino.

STC: Condiciones de prueba standard

TCO: *Transparent Conducting Oxide*, Óxido conductor transparente.

TEM: Microscopía de Transmisión Electrónica.

TiO₂: Óxido de titanio.

TOL: Tolueno.

UV-Vis: Espectroscopia Ultravioleta-Visible.

VC: Voltametría cíclica.

V_{oc}: Voltaje de circuito abierto.

ZnO: Óxido de Zinc.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La demanda energética que se presenta actualmente a nivel mundial, impulsó la generación de numerosas investigaciones para perfeccionar e incrementar el desarrollo de nuevos sistemas de conversión de energía que utilicen y aprovechen los recursos renovables. En este sentido, el crecimiento poblacional como consecuencia de la creciente actividad humana y el desarrollo/consumo de nuevos productos ha aumentado dicha demanda energética lo que genera un fuerte impacto en la huella ecológica de la humanidad. En el presente el mundo se encuentra en un periodo de reestructuración energética, y dentro de algunos años la producción mundial de petróleo convencional empezará a disminuir al haber alcanzado su límite de obtención. Se espera que la demanda de petróleo alcance su pico aproximadamente en el año 2040, esto tiene el potencial de forzar a nuevos productores a tratar de abastecer la demanda energética a partir de los recursos renovables.¹

En lo que concierne al vertiginoso crecimiento del uso de energías renovables, particularmente en el sector eléctrico, es impulsado por diversos factores: aumento de la rentabilidad de las tecnologías renovables; iniciativas de políticas aplicadas al desarrollo de tecnologías de conversión de energía; seguridad energética y cuestiones de medioambiente; demanda creciente de energía en economías en desarrollo o emergentes; y la necesidad de acceso a una energía modernizada a nivel mundial. La Agencia Internacional de Energía (AIE) reporta que en el año 2014, las fuentes de energía renovable generaron un estimado del 19.2% en el consumo mundial; y en el 2015 el crecimiento en capacidad y generación de energía continuó aumentando. Durante dicho período, el incremento fue de aproximadamente 147 gigavatios (GW) de capacidad de energía renovable y, por otra parte, la producción total de biocombustibles continuó en alza. Sin embargo, a pesar de que el desarrollo y la obtención de energía a partir de fuentes renovables se va optimizando, el consumo de petróleo sigue teniendo los mayores porcentajes a nivel mundial.²

Argentina no es un país ajeno a esta problemática mundial es por ello que a mediados de 2006 en la legislación argentina se decreta la ley N° 26.190 "Régimen de Fomento Nacional para el Uso de Fuentes Renovables de Energía Destinada a la Producción de Energía Eléctrica", que establece que a partir de 10 años de promulgada la

ley se debe cumplir la meta de lograr que el 6% de la electricidad consumida en el país sea aportada por sistemas que utilicen energías renovables.³

La Ley 26.190 fue modificada posteriormente y se promulgó la Ley 27.191, en la misma, se establece el objetivo de lograr una contribución de las fuentes de energía renovables hasta alcanzar el ocho por ciento (8%) del consumo de energía eléctrica nacional al 31 de diciembre de 2017. Además se constituyó la segunda etapa del Régimen con objetivos definidos hasta diciembre de 2025. Se creó el Fondo Fiduciario para el Desarrollo de Energías Renovables (FODER). Durante el año 2016 se llevaron a cabo dos licitaciones RenovAR 1 y RenovAR 1,5 que adjudicaron aproximadamente 60 proyectos entre las dos; la mayoría fueron referidos a energía eólica y solar fotovoltaica.⁴ Además, El plan "Argentina Innovadora 2020" es el plan nacional que establece los lineamientos para los próximos años en materia de ciencia, tecnología e innovación. Con él se aspira a dar continuidad al crecimiento y consolidación de áreas consideradas puntales estratégicos del desarrollo nacional. Las energías renovables son consideradas un tema estratégico, el plan promueve el desarrollo de las mismas, mejorando la calidad de vida de la población, en un marco de desarrollo sustentable.

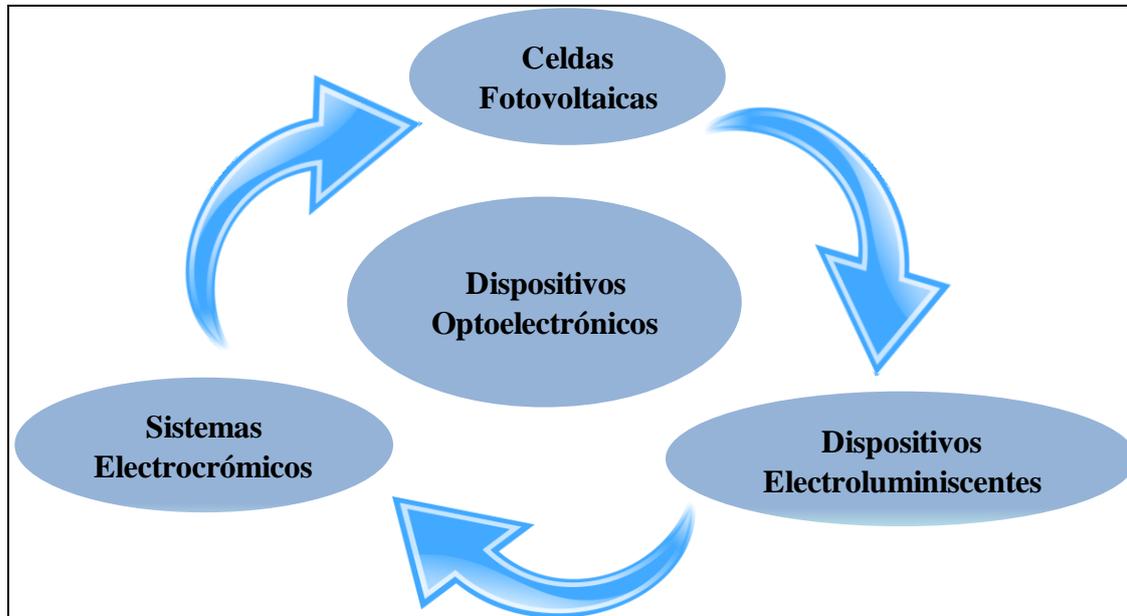
Por lo tanto, el desarrollo de sistemas de conversión de energía de alta eficiencia y bajo impacto ambiental es un área crítica en el avance tecnológico actual del país. Una estrategia a nivel mundial es diversificar progresivamente la producción de energía con el uso de tecnologías que utilicen diversas fuentes de energías renovables, tales como la solar, eólica, hidráulica etc.

1.1 DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS

En el marco de esta elevada necesidad de desarrollar nuevas tecnologías, con capacidad de producir y utilizar energía en forma más racional y limpia que las tecnologías actuales, la optoelectrónica es un área de estudio que ha crecido en los últimos años debido a su elevado potencial de aplicación real. Las limitaciones (prácticas y medioambientales) insalvables que poseen las fuentes tradicionales (combustibles fósiles y energía nuclear), incrementan las motivaciones para llevar a cabo investigaciones y desarrollo en el área de la optoelectrónica y le proporcionan mayor trascendencia a las proyecciones futuras.

Los sistemas optoelectrónicos (**ESQUEMA 1**) son aquellos capaces de transducir señales electrónicas en ópticas o viceversa; a modo de ejemplo de estos dispositivos se pueden mencionar las celdas fotovoltaicas (dispositivos capaces de convertir la energía

lumínica en energía eléctrica), los electroluminiscentes (que operan en forma inversa convirtiendo la electricidad en luz),⁵ y los sistemas electrocrómicos (capaces de modular la intensidad y distribución espectral de la luz que los atraviesa por medio de modificaciones en sus propiedades ópticas cuando su estado redox es modificado).⁶



ESQUEMA 1: Tipos de dispositivos con funciones optoelectrónicas.

El principio general de funcionamiento de los dispositivos opto-eléctricos subyace básicamente en el proceso de recolección de luz (para el caso de las celdas fotovoltaicas) y emisión de luz (para los diodos emisores de luz LEDs)⁷. En la **FIGURA 1** es posible observar que ambos dispositivos poseen una estructura conformada por dos electrodos, uno de ellos (el ánodo) habitualmente es un óxido conductor transparente o semitransparente (TCO) tal como óxido de Indio dopado con Estaño (ITO) u óxido de Estaño dopado con Flúor (FTO). El otro electrodo (el cátodo) es un metal de baja función trabajo con respecto al ánodo, los más comúnmente utilizados son Aluminio, Calcio, Magnesio, Plata, Platino u Oro. Y el centro del dispositivo está constituido por un material (orgánico o inorgánico) fotoelectroactivo que, dependiendo del tipo de dispositivo, va a estar formado por compuestos que deben cumplir funciones específicas de transporte de carga. El funcionamiento general de los dispositivos mostrados en la **FIGURA 1** se puede exponer de manera simplificada del siguiente modo: para el caso de celdas solares, el material fotoelectroactivo absorbe luz y este proceso genera una transferencia de carga en el material que permite la inyección de electrones en el cátodo, estos electrones viajan por el

circuito externo hacia la fuente, el material fotoelectroactivo es regenerado por los electrones brindados desde el ánodo. De esta manera queda cerrado el circuito y la corriente colectada por la fuente es la que se va a utilizar o almacenar. Por otra parte, los diodos emisores de luz captan la corriente de una fuente lo que hace que se inyecten en el material fotoelectroactivo huecos que provienen del ánodo y electrones que provienen del cátodo, cuando este par hueco-electrón se recombina en el material fotoelectroactivo se produce la emisión de luz por parte del mismo. Ambos son dispositivos de inyección de doble carga, es decir requieren el suministro equilibrado de electrones (e^-) y huecos (h^+) al material fotoelectroactivo presente entre los dos electrodos.

Para que un material sea utilizado en dispositivos optoelectrónicos debe poseer determinadas características tales como: capacidad de transporte de carga, fuerte interacción con la luz (absorción y/o emisión), capacidad de formar películas delgadas, estabilidad química, etc. Idealmente se desea tener un único material orgánico fotoelectroactivo que pueda cumplir con todos los requerimientos mencionados y que el dispositivo funcione. Sin embargo en la práctica, encontrar estos materiales es complejo y en general no proporcionan un óptimo funcionamiento del dispositivo. Es por ello que, a lo largo de los años, la búsqueda constante de optimizar estos dispositivos de conversión de energía, conlleva a generar diversas estructuras de los mismos, integrados generalmente por más de un material entre el ánodo y el cátodo.

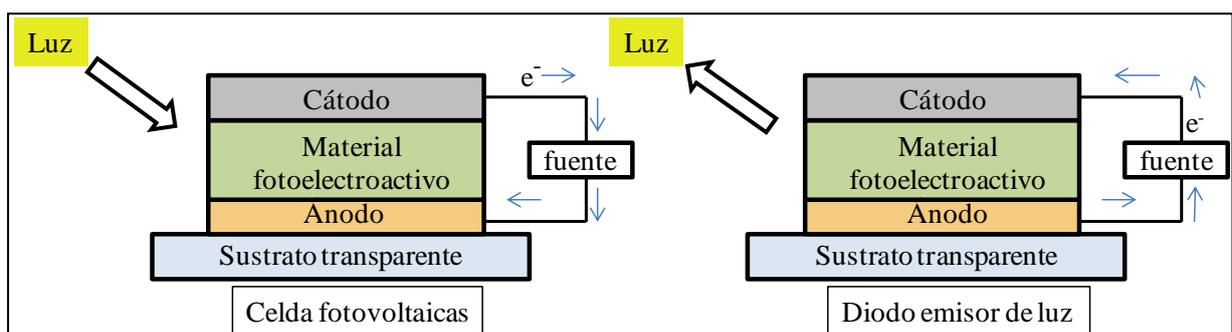


FIGURA 1: Estructura básica de los dispositivos optoelectrónicos.

En este marco, se pueden exponer tres características principales deseadas a la hora de desarrollar materiales que permitan mejorar las eficiencias de los dispositivos optoelectrónicos.

1. Buena capacidad de inyección y transporte tanto de huecos como de electrones.
2. Materiales que posean la aptitud de emitir luz para el caso de OLED y absorber luz para el caso de celdas solares.

3. Una adecuada estabilidad química.

Lo anteriormente expuesto evidencia que el desempeño de todos estos dispositivos puede ser mejorado mediante el diseño de nuevos materiales, nuevos compuestos electroactivos, que sean capaces de generar estados de separación de carga fotoinducidos o capaces de emitir luz y con buena capacidad de transporte de cargas, nuevos materiales conductores o semiconductores para optimizar el funcionamiento de los electrodos que componen el dispositivo, entre otros.

En lo que respecta a celdas solares, en la **FIGURA 2 a** se muestra un diagrama del dispositivo que permite comprender el funcionamiento general y simplificado del mismo. Para la construcción de celdas solares se utilizan materiales semiconductores. Cuando sobre ellos se hace incidir luz solar, algunos de los electrones de la banda de valencia (BV) absorben energía de los fotones y pasan a la banda de conducción (BC) donde son colectados por un contacto selectivo y pueden ser llevados fácilmente a un circuito externo generando por tanto una corriente eléctrica. Así pues, los electrones libres en la banda de conducción están separados de la banda de valencia por el band gap. Al pasar a la banda de conducción electrones, provocan en el material “huecos”, considerados como una partícula de signo positivo, los cuales también se “mueven” como una corriente en sentido opuesto a la electrónica. La celda solar es restaurada por un segundo contacto selectivo, que devuelve a la banda de valencia al estado inicial.⁸

En la **FIGURA 2 b** se muestran distintos tipos de celdas solares (orgánicas, inorgánicas e híbridas). Todas ellas están constituidas por diversos materiales entre los electrodos que cumplen funciones específicas en el funcionamiento del dispositivo. Algunos de los materiales son capas transportadoras de huecos (HTL), capas transportadoras de electrones (ETL), compuestos orgánicos que funcionan como donores o aceptores de electrones, Silicio dopado tipo p o tipo n, polímeros conductores etc.

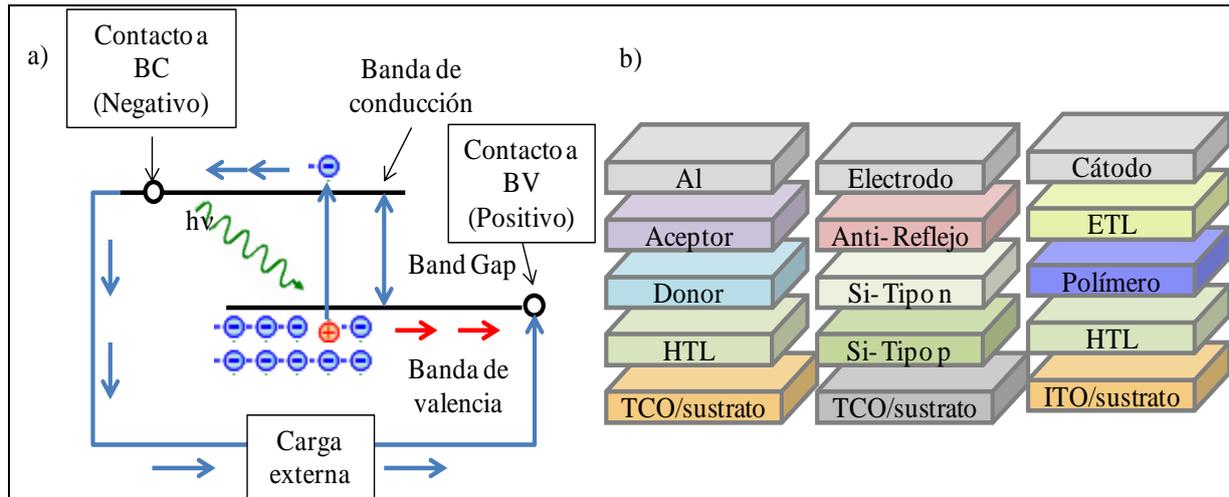


FIGURA 2: a) Esquema general de funcionamiento general de una celda solar. b) Esquema representativo de distintos tipos de celdas.

Por otra parte, un diodo orgánico de emisión de luz es un dispositivo que se basa en una capa electroluminiscente formada por películas de compuestos orgánicos que reaccionan a una determinada estimulación eléctrica, generando y emitiendo luz por sí mismos. La configuración del dispositivo y el principio de funcionamiento del mismo consiste en una secuencia de capas orgánicas entre dos electrodos, un ánodo (semitransparente y de alta función trabajo) para la inyección de huecos y un cátodo (metal de baja función trabajo) para la inyección de electrones, respectivamente. La **FIGURA 3 a** muestra esquemáticamente la estructura básica de un OLED.

Bajo una corriente de polarización positiva, los huecos son inyectados desde el ánodo y los electrones desde el cátodo. Los portadores de carga se mueven a través de las capas de transporte (mediante un mecanismo de *hopping*) y se encuentran en la capa de emisión, donde se forman excitones (estados neutros excitados o pares electrón-hueco enlazados) que presentan una cierta probabilidad de decaer radiativamente

La capa orgánica depositada sobre el ánodo debe ser un material transportador de huecos de manera que facilite el transporte y la inyección de huecos desde dicho electrodo al material electroluminiscente. Similarmente la capa orgánica en contacto con el cátodo debe ser un material transportador de electrones de manera de facilitar la inyección y transporte de electrones desde el metal al material orgánico.

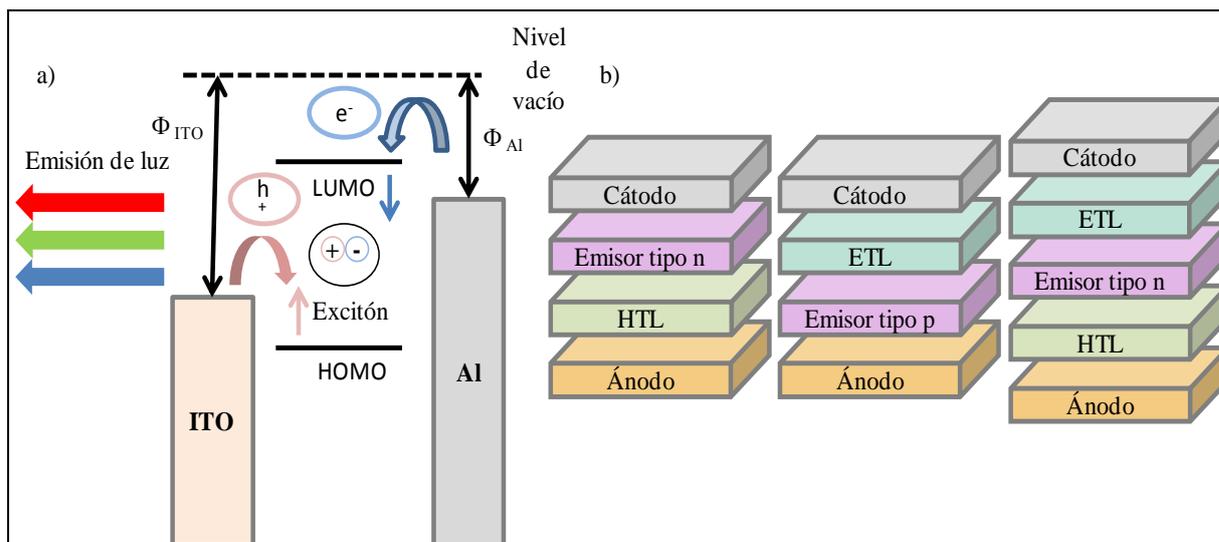


FIGURA 3: a) Principio básico de operación de un OLED. b) Diferentes OLEDs de configuración de multicapa.

En el caso de dispositivos electroluminiscentes para obtener una unidad eficiente con la configuración de capa simple (como se muestra en la **FIGURA 1**), el material orgánico fotoelectroactivo debería tener un alto rendimiento cuántico de luminiscencia y ser capaz de facilitar la inyección y el transporte de huecos y electrones, es decir todas las propiedades requeridas en un mismo material. Como ya se mencionó, este requerimiento de capacidades multifuncionales en un único material orgánico es muy difícil de encontrar. La mayoría de materiales orgánicos altamente fluorescentes de interés en OLEDs poseen una única característica de transporte de carga, ya sea, transportadores de huecos (tipo p) o transportadores de electrones (tipo n). Como consecuencia, los dispositivos de configuración más simples, presentan una muy pobre eficiencia y brillo.⁹

El uso de dos o más materiales diferentes para realizar las funciones requeridas de emisión eficiente de luz y adecuado transporte de electrones y huecos ha permitido mejorar el desempeño y la eficiencia de los dispositivos en órdenes de magnitud. Esto es lo que se conoce como dispositivos de configuración de multicapas (ver **FIGURA 3 b**). Este concepto o configuración permite la optimización independiente de materiales para el transporte de cargas y emisión de luz.

La introducción de una o más capas (transportadoras de huecos o transportadoras de electrones) al emisor orgánico provee un poderoso control en cuanto a la inyección, transporte y recombinación de cargas en OLEDs. Es conveniente resaltar, además, que la movilidad de los huecos es mayor que la de los electrones en la mayoría de los semiconductores orgánicos emisores.¹⁰ Es por ello que la presencia de una capa de ETL

puede reducir dramáticamente la corriente de huecos en los diodos.¹¹ Similarmente una capa HTL en combinación con un emisor *tipo n* (por ejemplo el AlQ₃ o poliquinolina), pueden mejorar significativamente el funcionamiento de un OLED. En este caso la HTL facilita la inyección y transporte de huecos y bloquea a los electrones.

De manera que, si se dirige la atención a los materiales fotoelectroactivos que componen estos dispositivos, es de gran interés desarrollar estrategias de funcionalización de los mismos que les otorguen propiedades físicas, químicas, electroquímicas y ópticas mejoradas para su utilización en la construcción de los dispositivos. Es aquí donde la síntesis orgánica brinda una enorme versatilidad para obtener nuevos materiales diseñados para que posean propiedades optoelectrónicas definidas y optimizadas para la aplicación requerida, es decir, valiéndose de la síntesis orgánica, las estructuras de los compuestos electroactivos pueden modificarse mediante la incorporación de diferentes grupos funcionales con el fin de obtener materiales para una función específica.

Por otra parte, un aspecto central a la hora de la construcción de un dispositivo optoelectrónico es la formación y deposición de películas delgadas (del orden de nanómetros) del material orgánico entre dos electrodos. En el presente, las dos principales técnicas utilizadas para la deposición de películas de materiales orgánicos son, fundamentalmente, la evaporación térmica de materiales sólidos y las metodologías de recubrimiento a partir de soluciones. La primera de ellas, la evaporación térmica, puede producir películas con buena homogeneidad y un adecuado control del espesor, sin embargo el rendimiento de deposición es bajo e involucra costosos sistemas de vacío. Además, requiere de materiales con capacidad de sublimación adecuada y estabilidad térmica, propiedades que son difíciles de alcanzar en compuestos orgánicos.¹² Por otro lado, las técnicas de recubrimiento que utilizan soluciones, como por ejemplo las técnicas de “Spin-Coating, Dip-Coating, Doctor-Blade y Drop-Coating”,¹³ usualmente producen películas de buena calidad. Sin embargo, poseen ciertas desventajas, requieren materiales con alta solubilidad intrínseca, su proceso de deposición implica pérdidas de gran cantidad de material, y las capas de material depositado suelen presentar pobres propiedades de adherencia sobre el sustrato.¹³ En este contexto, y a pesar de la exhaustiva investigación en el área, pocos estudios han sido llevados a cabo en la formación y deposición de películas utilizando la técnica electroquímica como método de construcción de dispositivos optoelectrónicos; y este método de electrodeposición es uno de los puntos centrales de esta Tesis.

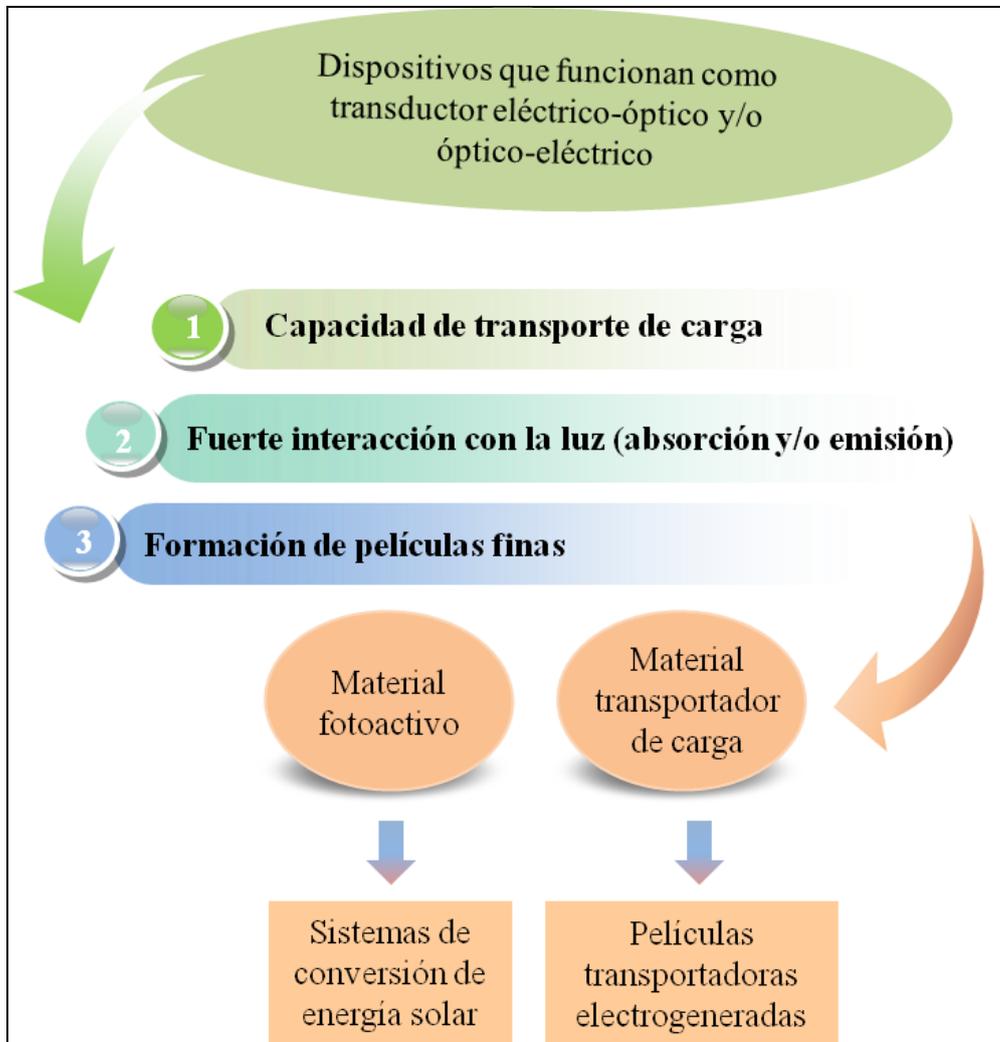
La electrodeposición de compuestos electroactivos es una técnica prometedora para la producción de películas poliméricas, y a su vez, es una alternativa atractiva para la construcción de dispositivos optoelectrónicos altamente eficientes, ya que dicha deposición tiene como grandes ventajas que permite la síntesis del polímero y la deposición de la película todo en un solo paso, requiriendo solamente que el monómero sea soluble. Además el procedimiento se lleva a cabo a temperatura ambiente. También posee otras ventajas tales como:¹⁴

- Se puede obtener un fino control sobre el espesor de la película regulando la cantidad de carga que pasa a través del dispositivo.
- Las películas electrodepositadas son estables y presentan excelentes propiedades de adherencia al electrodo.
- Es posible la formación de patrones sobre las películas.
- Se pueden controlar las características morfológicas y optoelectrónicas de las películas.

Todas estas propiedades son parámetros importantes en la manufactura de dispositivos orgánicos. A pesar del hecho que las técnicas electroquímicas poseen un gran número beneficios, tienen algunas desventajas por ejemplo: el mecanismo de formación de películas electrodepositadas puede afectar a las propiedades optoelectrónicas del material depositado (como el transporte de carga y/o interacción con la luz), así como también la morfología del mismo. Otra limitación que presenta esta técnica de deposición es su aplicación en sustratos de grandes áreas, comunmente el sustrato sobre el cual se realizan es el ITO, que tiene una resistencia significativamente mayor que los metales (como platino) y por lo tanto la electropolimerización sobre su superficie resulta en películas menos uniformes (en el caso de sustratos de gran superficie) debido a la caída de potencial a lo largo de la superficie desde el punto de aplicación del campo eléctrico. Es conocido que la morfología y topología de las películas influye fuertemente en el desempeño de los dispositivos.¹⁵ Afortunadamente, en muchas de las aplicaciones optoelectrónicas no es una condición limitante ya que para generar pixeles por ejemplo no se requieren grandes áreas. Por consiguiente, comprender cómo los parámetros electroquímicos afectan las propiedades mencionadas anteriormente es un punto clave al momento de usar los métodos de deposición electroquímica.

En base a lo anteriormente expuesto, en la presente tesis se expone el desarrollo y estudio de una variedad de materiales orgánicos con el objetivo de ser utilizados en

dispositivos optoelectrónicos de conversión de energía. Ver **ESQUEMA 2**. En este trabajo se trabaja particularmente con materiales orgánicos fotoelectroactivo con aplicación en celdas solares y que funcionan como material transportador de huecos en los dispositivos optoelectrónicos.



ESQUEMA 2: Esquema representativo de los dos materiales de estudio con aplicación optoelectrónica.

En el área de celdas fotovoltaicas, este trabajo centra su atención en un tipo particular de celdas solares: Las celdas solares que funcionan bajo el principio de sensibilización espectral, y particularmente en el diseño y estudio del fotosensibilizador que las compone. En lo que respecta a dispositivos que requieran materiales que transporten carga, este trabajo tesis centra su atención en los materiales transportadores de huecos que lo constituyen y, particularmente, en la implementación de la metodología de electrodeposición para llevar a cabo la síntesis y deposición de los mismos. Los detalles estructurales y de funcionamiento de dichos dispositivos serán detallados a continuación.

1.2 SISTEMAS DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA SOLAR

La mayor ventaja de la energía solar, en comparación con otras formas de energía, es que se puede suministrar con bajo impacto ambiental, es un recurso abundante y disponible en casi todas las regiones del mundo.

Como se mencionó anteriormente, los combustibles fósiles han suplido la mayor parte de nuestras necesidades energéticas, porque son mucho más baratos y convenientes en este aspecto que las fuentes de energía renovable, y hasta hace poco la contaminación ambiental no había sido un foco de preocupación. Sin embargo, en la actualidad se manifiesta una creciente conciencia de la necesidad del cuidado del medio ambiente y de la escasa disponibilidad de los combustibles fósiles como consecuencia del agotamiento de los mismos.

La energía solar recibida por la Tierra en una hora es más que la energía consumida por el mundo en un año. De manera que la recolección de una parte de la energía solar que incide en la tierra puede satisfacer la demanda de energía del mundo. Por lo tanto, los dispositivos que aprovechan este suministro de energía solar tienen un gran potencial para suplir esta gran necesidad de energía. Es por ello que los mismos han atraído considerablemente la atención de científicos e ingenieros durante la última década.

Tradicionalmente, los dispositivos destinados a utilizar la energía solar se dividen en dos clases principales según el método de su conversión: calor o electricidad, como colectores térmicos y módulos fotovoltaicos, respectivamente.¹⁶ Los colectores de energía solar son un tipo especial de intercambiadores de calor que colectan la radiación solar entrante y la transfiere a través de un fluido (generalmente aire, agua o aceite) para fines útiles. Generalmente, se utilizan como secador de aire / calentador para secar los productos agrícolas y / o aplicaciones de calefacción / refrigeración.¹⁶

Los dispositivos de conversión de energía fotovoltaicos (PV) son la forma más productiva de utilizar la energía solar ya que la convierten de modo directo en electricidad utilizando el efecto fotoeléctrico. Esta electricidad se puede utilizar de manera inmediata, o bien se puede almacenar en acumuladores para un uso posterior e incluso se puede introducir en la red de distribución eléctrica.

En cuanto a la evolución de los dispositivos fotovoltaicos se puede establecer una clasificación en función de los materiales constituyentes de cada tipo de celda, en los que se encuentran:

-
- Dispositivos inorgánicos,¹⁷ compuestos principalmente por Silicio en sus diferentes estados sólidos (cristalino, policristalino o amorfo). Las celdas solares basadas en materiales inorgánicos han mostrado un gran desarrollo, sin embargo, el alto costo de su producción ha imposibilitado su amplio uso.
 - Dispositivos orgánicos,⁷ que hacen uso de semiconductores orgánicos en sustitución del tradicional silicio. Algunos ejemplos de estos dispositivos son celdas solares de películas sólidas de estructura amorfa, conocidas como celdas OPVs (Organic Photovoltaics). Este tipo de celdas poseen la desventaja, frente a dispositivos inorgánicos, de generar menor eficiencia de conversión de energía y menor estabilidad química.
 - Dispositivos Híbridos (inorgánico-orgánico),¹⁶ en este tipo de celdas se aprovecha el hecho de que la gran mayoría de los semiconductores inorgánicos tienen bandas de conducción y valencia posicionadas de manera tal que si se combinan con semiconductores orgánicos funcionan como aceptores de electrones. Este tipo de interface se conoce como heterounión híbrida, con un dador de electrones orgánico y un aceptor de electrones inorgánico, y puede haber muchas combinaciones entre estos dos grupos de materiales.

Particularmente en este trabajo de tesis los estudios se centraron en las celdas solares híbridas, específicamente en un tipo particular de ellas que son las llamadas celdas solares de sensibilización espectral o sensibilizadas por colorante.

1.2.1 CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTE

En el área de celdas solares híbridas se han destacado, y son foco de una intensa investigación a nivel mundial, los dispositivos que funcionan bajo el principio de sensibilización espectral.¹⁸ "Dyes Sensitized Solar Cell" (DSSC)

Las DSSC constan de un electrodo base conductor y transparente (ITO o FTO) sobre el cual se deposita una capa de un semiconductor nanoestructurado, siendo el óxido de titanio (TiO_2) el más utilizado. Los depósitos se producen a partir de suspensiones coloidales de TiO_2 conteniendo partículas de un diámetro aproximado de 50 Å, lo que permite obtener grandes áreas activas para el proceso de conversión de energía. En relación a la respuesta espectral del TiO_2 , cabe mencionar que el material sólo es activo en la región ultravioleta cercana, debido a que su band-gap es elevado, se encuentra entre 3.02 y 3.24

(eV) en las estructuras cristalinas rutilo-anatasa. Por este motivo, solo es posible aprovechar alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de la luz solar. Para solucionar esta limitante se han desarrollado diversos métodos dentro de los que se pueden destacar el dopaje del TiO₂ con metales de transición como Cu, Co, Ni, Ru, Au y la sensibilización con colorantes.¹⁹

Esta es la razón por la cual la fabricación del fotoánodo concluye con la adsorción de un sensibilizador adecuado sobre las nanopartículas previamente sinterizadas. El sensibilizador es un colorante foto-catalizador estable, que absorben radiación en la región UV-visible y que posibilitan la generación de fotocorriente utilizando luz cuya energía sea menor que el “band-gap” del semiconductor debido a que estos colorantes actúan como dadores o aceptores de electrones en estado excitado.^{15,18} Para completar la celda se construye un contra-electrodo de ITO o FTO con una fina capa de platino, lo que favorece la electrocatálisis del sistema redox en solución (por ejemplo I⁻/I₃⁻) que actúa como reductor de sacrificio.

El funcionamiento general de las DSSCs se puede observar en la **FIGURA 4** y se lleva a cabo mediante los siguientes pasos: la luz entrante es absorbida por el sensibilizador (S), que está anclado a la superficie del semiconductor nanoestructurado. Luego de la absorción se produce la separación de carga, una vez que el colorante es excitado se produce la inyección fotoinducida de electrones desde el colorante excitado a la banda de conducción del TiO₂.

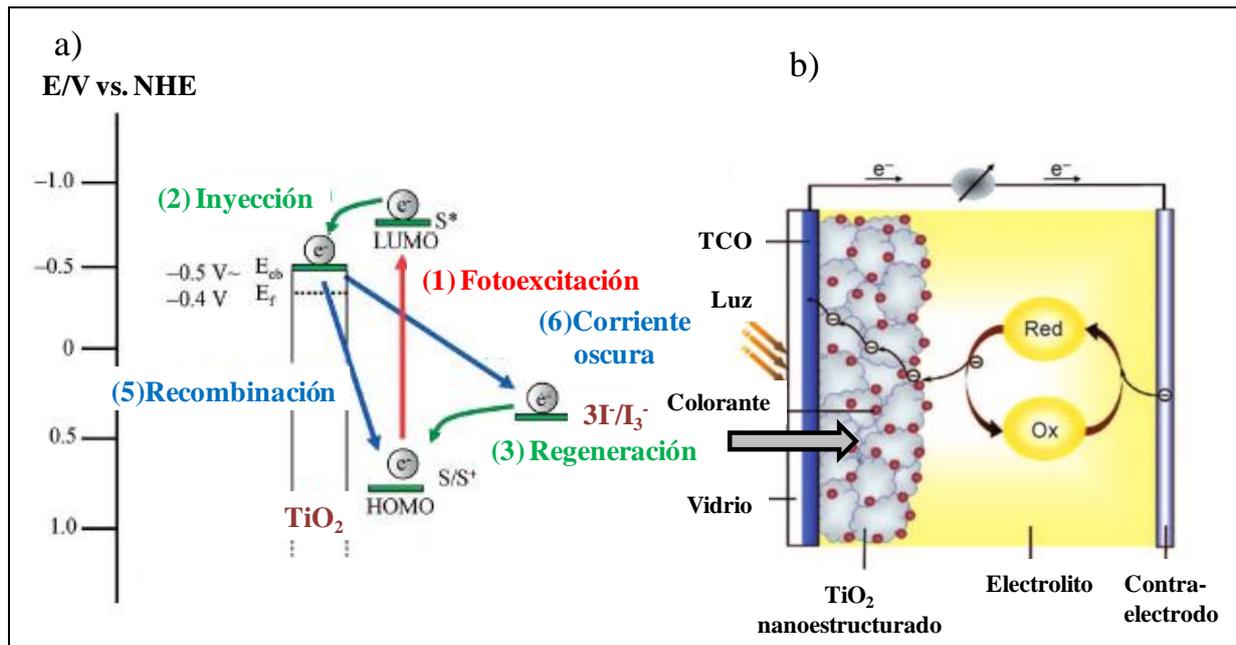
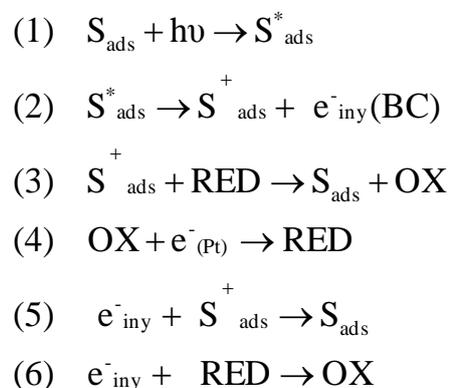


FIGURA 4: Esquema general del funcionamiento de una DSSC adaptado de referencia 20

El colorante se regenera mediante la reducción de la cupla redox de sacrificio, que a su vez, se regenera en el contraelectrodo mediante electrones cedidos a través de un circuito externo. El ciclo de operación puede ser resumido en la terminología química como se muestra a continuación:



El proceso de sensibilización comienza cuando la molécula adsorbida sobre el semiconductor (S_{ads}), es excitada a un nivel energético superior (S_{ads}^*) (1). La molécula excitada inyecta un electrón en la banda de conducción del óxido semiconductor (e^-_{iny} (BC)) (2), dejando la molécula en un estado oxidado S_{ads}^+ . Los electrones inyectados viajan al contraelectrodo a través del semiconductor y por último por el circuito externo. Mientras tanto, ocurre la reducción de la forma oxidada del sensibilizador (OX) por la transferencia electrónica de la forma reducida de la cupla de redox (RED) (3). El ciclo se cierra cuando el electrón en el contraelectrodo es transferido a la forma oxidada de la cupla redox para

generar la forma reducida (4). En general, la energía es generada sin que ocurran transformaciones químicas permanentes.^{18,21} Sin embargo, hay reacciones no deseadas que disminuyen la eficiencia del dispositivo, como los electrones inyectados que se combinan nuevamente con el sensibilizador oxidado (5) o con la cupla redox oxido-reducida en la superficie del TiO₂ (6).²²

En principio, para obtener DSSC eficaces, la regeneración del sensibilizador mediante un transportador de huecos debería ser mucho más rápida que la recombinación de los electrones de la banda de conducción con el sensibilizador oxidado. Además, el Orbital Molecular más alto Ocupado (HOMO) del colorante debe estar por debajo del nivel de energía del transportador de huecos, de modo que los colorantes oxidados formados después de la inyección de electrones en la banda de conducción de TiO₂ puedan regenerarse de manera efectiva aceptando electrones del electrolito redox.²⁰

El proceso de regeneración del sensibilizador oxidado mediante la implementación de un sistema redox de sacrificio es uno de los más importantes en las DSSCs. La cupla I⁻/I₃⁻ es el sistema redox de uso general, debido a que cumple los requerimientos electrónicos para estas celdas, sin embargo este electrolito posee algunas desventajas, en solución, el yoduro y el yodo del electrolito (provenientes del LiI e I₂) se encuentran disueltos generalmente en acetonitrilo el cual se evapora fácilmente, además al entrar en contacto con la superficie del semiconductor puede suceder que los electrones inyectados a partir de la excitación del colorante, se utilicen para regenerar el electrolito (paso 6 del ciclo de operación) y este es un efecto no deseado, que disminuye la eficiencia de conversión de energía. Para evitar este proceso, Henry Snaith, reemplazó el electrolito líquido por un electrolito en estado sólido (spiro-OMeTAD) para obtener de este modo DSSC en estado sólido, eliminando la causa de la rápida degradación.²³

Como ya se mencionó, para optimizar el funcionamiento de las DSSC se puede trabajar con cada componente en particular. En la presente tesis se fijaron algunas condiciones de trabajo para el armado de las celdas tales como: el electrodo de trabajo FTO fue recubierto con TiO₂ nanoestructurado, el electrolito redox utilizado contiene la cupla redox de sacrificio I⁻/I₃⁻, el contraelectrodo aplicado fué un FTO platinizado. De manera que los estudios se centraron en el desarrollo del sensibilizador.

La estructura molecular del sensibilizador juega un papel importante en las DSSC. Después de la absorción de la luz, la separación de carga generalmente se inicia en la interfaz entre el colorante unido a la superficie de TiO₂ y el material de la HTL. El

rendimiento de las DSSC generalmente depende de los niveles relativos de energía de los sensibilizadores y la cinética de los procesos de transferencia de electrones que se muestran en la **FIGURA 4 b**.

Algunos principios generales para diseñar y sintetizar un colorante eficiente y, por ende, mejorar el rendimiento de las DSSC son los siguientes:

1) El rango de absorción del colorante debe cubrir toda la región visible y parte del infrarrojo cercano, y su coeficiente de extinción molar debe ser lo más alto posible para permitir una absorción de luz eficiente aún teniendo capas delgadas de TiO₂ (absorción pancromática).

2) Para alcanzar una inyección electrónica eficiente en el ánodo, el Orbital Molecular más bajo Desocupado (LUMO) del colorante debe localizarse cerca del grupo de anclaje (generalmente un ácido carboxílico o fosfónico) y sobre la banda de conducción del semiconductor (típicamente TiO₂).

3) El nivel de energía HOMO del colorante debe estar por debajo del nivel de energía de la cupla redox de sacrificio para permitir la regeneración eficiente del colorante oxidado.

4) Para minimizar la recombinación de carga entre los electrones inyectados y el colorante oxidado resultante, la carga positiva resultante después de la inyección de electrones debe localizarse en la parte donora, que está más lejos de la superficie de TiO₂.^{24,25}

5) La periferia del colorante debe ser hidrofóbica para minimizar el contacto directo entre el electrolito y el ánodo, para evitar la desorción del sensibilizador inducida por el agua desde la superficie de TiO₂ y, en consecuencia mejorar la estabilidad a largo plazo.²²

Existen diferentes tipos de colorantes que pueden ser utilizados en DSSC, como los organometálicos, los orgánicos o inorgánicos puros. Los colorantes basados en complejos de rutenio como (di-tetrabutylamonio cis-bis (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil- 4,4'-dicarboxilato) rutenio II (conocido como N719)²⁶ y cis-bis (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil -4,4'- dicarboxilato)- rutenio II (conocido como N3)²⁶, son del tipo organometálicos, y son con los cuales se han obtenido los mejores resultados para las DSSC. Los complejos de rutenio cumplen con muchos de los requisitos para ser aplicados en DSSC. Sin embargo, presentan dos problemas fundamentales, un bajo coeficiente de absorción y un elevado costo. Un coeficiente de extinción relativamente pequeño (N719: 14000 M⁻¹ cm⁻¹) limita la cantidad de radiación que se puede captar de la luz solar, y por lo tanto la eficiencia que

se puede obtener. Respecto del costo de estos colorantes, debido a que el Rutenio es un metal raro, poco abundante y por lo tanto caro, se disminuye la viabilidad de la producción de celdas solares sensibilizadas espectralmente a gran escala.²⁷

Por otra parte, porfirinas, ftalocianinas y naftalocianinas, al igual que N719, son colorantes del tipo organometálico, con la ventaja de que están basados en metales abundantes tales como Zn, Cu, entre otros... y presentan interesantes características para su aplicación en DSSCs.^{15,28} Estos sensibilizadores poseen sistemas conjugados- π extendidos que les confieren distintas longitudes de onda de absorción, al mismo tiempo que presentan elevados coeficientes de extinción y excelente estabilidad tanto química como térmica frente a la luz solar. Además, la incorporación de diversos grupos funcionales situados en posiciones estratégicas permite la modificación de las diferentes propiedades que presentan estos colorantes.^{29,30} La aplicación de sensibilizadores inorgánicos, como puntos cuánticos coloidales de Seleniuro de Cadmio (QD-CdSe) como receptores de luz es de particular interés debido a la capacidad de sensibilizar distintas regiones del espectro solar. La utilización de QD-CdSe en DSSC ha sido ampliamente estudiada por diversos grupos de investigación debido a que poseen altos coeficientes de extinción y pueden generar múltiples portadores de carga por fotón incidente. Además la capacidad de sufrir cuantización por tamaño es una buena propiedad que permite modular el aprovechamiento de la radiación solar que llega a la tierra^{31,32}

En los últimos años el principal avance en esta área ha sido el desarrollo de colorantes puramente orgánicos que han logrado reemplazar los complejos derivados del rutenio con eficiencias similares,^{20,33,34} y se lograron obtener colorantes más económicos, alcanzando una conversión de energía cercana al 28% en la actualidad.³⁵

En este contexto es sencillo notar que el diseño del sensibilizador juega un rol fundamental en el avance de esta tecnología, aquellos que poseen la configuración donor-puente conjugado-aceptor (D- π -A) como se muestra en la **FIGURA 5**, tienen la capacidad de generar un estado de separación de cargas intramolecular bajo iluminación, lo cual los hace muy interesantes para aplicarlos en DSSC, debido a que este estado puede ser utilizado para generar efectos fotoeléctricos con alta eficiencia. Conjuntamente, el diseño de los colorantes puede ser tal que la parte aceptora de electrones se encuentre integrada al grupo de anclaje hacia el óxido semiconductor, mientras que la parte donora de electrones debe quedar alejada del fotoánodo para disminuir el proceso de recombinación de cargas una vez que el sensibilizador se encuentra fotooxidado.

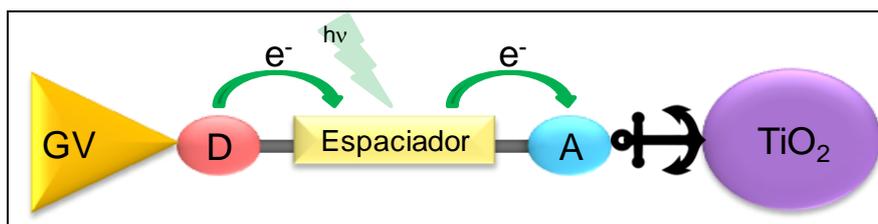


FIGURA 5: Representación esquemática típica de sistema D- π -A.

Como subunidad donora de electrones típica se utiliza el grupo trifenilamina (TPA) y se emplea generalmente en el diseño de colorantes orgánicos de alta eficiencia, ya que facilita la transferencia de carga intramolecular fotoinducida por ser un grupo muy rico en electrones y, también suprime la agregación de los colorantes por su estructura en forma de hélice.^{36,37} Estos donores de electrones pueden estar sustituidos con grupos voluminosos (GV), la discusión que a ello respecta se realiza al finalizar la presente sección.

En el extremo opuesto la subunidad ácido cianoacrílico se utiliza comúnmente como aceptor de electrones, a la vez que sirve como grupo de anclaje, debido a que el grupo carboxilo puede formar un enlace éster con la superficie de TiO_2 , proporcionando con ello un fuerte acoplamiento electrónico entre el colorante y la superficie.³⁸ Existen dos tipos de anclaje en la interface semiconductor/colorante: anclaje con ácido carboxílico o ácido fosfórico. Los sensibilizadores anclados con ácido fosfórico han demostrado una mejor estabilidad a largo plazo contra la humedad en el medio ambiente en comparación con el anclaje de ácido carboxílico que, por lo general, se degrada cuando es expuesto a la humedad. Sin embargo, la velocidad de inyección de electrones desde el colorante a través del grupo carboxílico se ha reportado que es casi el doble en comparación con la unión a través del grupo de anclaje fosfórico.³⁹ Es por ello que el grupo de anclaje comúnmente utilizado es el cianoacrílico.

Las subunidades D y A del sensibilizador están conectadas por un espaciador o puente conjugado, el cual ejerce un efecto muy importante sobre la eficiencia de conversión de energía. La conjugación π del puente tiene una profunda influencia en el rendimiento final del colorante ya que modula la absorción de luz solar y la capacidad de inyectar electrones a la banda de conducción de óxido de metal a partir de estados de transferencia de carga intramolecular fotoinducidos producidos tras la irradiación de la molécula dipolar.

Una estrategia común para lograr una eficiente recolección de energía solar es el uso de espaciadores π conjugados extensos, como bencenos, tiofenos, fluorenos, etc. De

modo tal que el espectro de absorción del sensibilizador se amplíe lo más al rojo posible.³⁸ Sin embargo, la presencia de sensibilizadores con estructuras largas puede generar dos efectos poco deseados en las DSSC: por un lado, se puede producir autoinhibición de las moléculas de colorante excitados debido a la formación de agregados, ocasionando una ineficiente inyección de electrones en el TiO₂,^{40,41} por otro parte, las moléculas de colorante pueden torsionarse debido a su extensa longitud permitiendo la interacción de la parte foto-oxidada con el óxido semiconductor.⁴² Si se observan los procesos representados en la **FIGURA 4b**, bajo las condiciones nombradas anteriormente se generarían las reacciones no deseadas (5) y (6).

Por otra parte, el diseño molecular D- π -A básico también tiene algunos inconvenientes, además de la tendencia de agregación inherente mostrada por muchos sensibilizadores D- π -A en forma de varilla⁴³, la presencia de un solo grupo aceptor/anclaje arroja como resultado una capacidad de transferencia de electrones interfacial reducida y una mayor predisposición a separarse de la superficie del semiconductor en condiciones operativas. Es por esto que el diseño de colorantes multi-ramificados, multi-anclaje es un área en desarrollo con mucho potencial para nuevas investigaciones sobre la optimización de los sensibilizadores.^{44,45}

Como ya se mencionó, los procesos de deterioro pueden ser evitados o suprimidos cuando las moléculas de colorante tienen estructuras que impiden la agregación y recombinación de los electrones. El diseño de sensibilizadores orgánicos que contengan dos grupos de anclaje en la misma molécula es una estrategia muy utilizada para minimizar los procesos de deterioro de las DSSC. Esto es debido a que la inyección de electrones desde colorante al semiconductor se ve más favorecida⁴⁶ y a que el ordenamiento espacial de las moléculas de sensibilizador minimiza la agregación, a pesar de permitir una alta carga de colorante sobre la superficie del semiconductor. Es decir, hay una buena cantidad de sensibilizador adsorbido pero se minimiza la agregación.

Dentro de este grupo de sensibilizadores con doble anclaje, aquellos que tienen una geometría fija se caracterizan por tener en su estructura molecular las partes dipolares D- π -A conectadas a través de un sistema conjugado fijo.⁴⁷ Básicamente, se pueden clasificar en dos subclases: una de ellas posee dos unidades aceptoras-puente conjugado, que están conectadas por un único grupo donador, como oligotiofeno, carbazol, porfirina o cualquier otro núcleo π -conjugado como se muestra en la **FIGURA 6 a**.

En este tipo de estructura la distancia entre las dos unidades de anclaje es un factor que puede modificar el rendimiento de las DSSC. Distancias grandes entre dos grupos de anclaje generalmente no funcionan bien a pesar de presentar mayor absorción debido a la extensión de la conjugación en cada unidad π -conjugada, esto es debido a que si los grupos están muy separados entre sí puede que no se unan simultáneamente y requieran grandes áreas de TiO_2 , haciendo que la carga de colorante sea reducida. Por el contrario, si la distancia entre dos unidades de anclaje es demasiado cercana, entonces puede exhibir interacciones estéricas intramoleculares que eviten que uno de los grupos se adhiera al TiO_2 .⁴²

Otra subclase de sensibilizadores bidentados o de doble anclaje posee los dos segmentos D- π -A conectados a través de un enlace con conformación spiro como se muestra en la **FIGURA 6 b**. Los compuestos de conformación spiro poseen en su estructura dos sistemas (iguales o diferentes) π -conjugados, que se encuentran conectados por un átomo común el cual tiene hibridización sp^3 . Este tipo de materiales son ampliamente estudiados en la actualidad para ser aplicados en el campo de la optoelectrónica,⁴⁸ ya que su estructura rígida, en forma de cruz, con dos mitades moleculares orientadas perpendicularmente, le otorga a la molécula propiedades beneficiosas para su aplicación

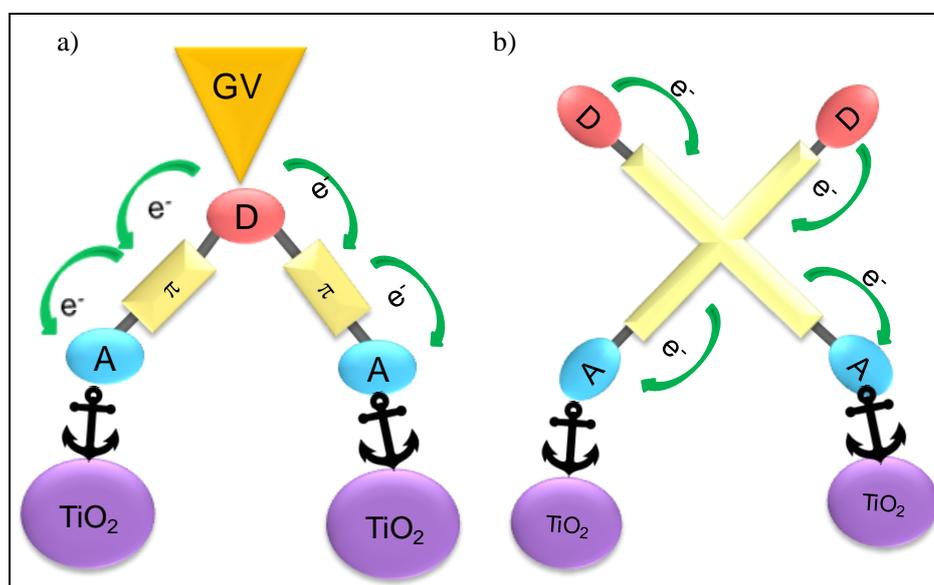


FIGURA 6: Representación esquemática típica de a) sistema A- π -D- π -A. b) sistema (D- π -A)₂ con conformación spiro

Algunas de las ventajas que presenta la conformación spiro son: las interacciones electrónicas entre las dos mitades de los compuestos spiro se reducen enormemente debido

a su disposición ortogonal, y los dos sistemas π se consideran generalmente independientes a pesar de la existencia de interacciones spiro específicas en los estados excitados.⁴⁹ Permite retener las propiedades electrónicas individuales de cada cromóforo, como lo son la absorción y la emisión. Presenta un elevado impedimento estérico, disminuyendo consecuentemente la tendencia a formar agregados. Posee rigidez estructural que impide el acercamiento, y por lo tanto la recombinación, del colorante foto-oxidado con el semiconductor. Permite un alto recubrimiento superficial, minimizando de esta forma la transferencia de electrones inyectados hacia la cupla redox. Los colorantes con doble anclaje se depositan con mayor orden, sin agregarse, y manteniendo la parte fotooxidada alejada del semiconductor, lo cual puede aumentar la eficiencia de conversión de energía del dispositivo.

El potencial de la conformación spiro en el diseño de fotosensibilizadores orgánicos para DSSC, focaliza su atención en la supresión de los procesos de autoinhibición inducidos por agregación. Para expandir aún más este campo de investigación, se buscan núcleos spiro alternativos al 9,9-spirobifluoreno que es el centro utilizado con mayor frecuencia; un núcleo prometedor para su reemplazo es el 4,4-spirobi [ciclopenta [2,1- b; 3,4-b] ditiofeno] (SCPDT) y es justamente el estudiado en esta tesis.

Finalmente es importante destacar que el hecho de que la periferia de los sensibilizadores debe ser hidrofóbica para minimizar el contacto directo con el electrolito es un requisito importante para el diseño de los sensibilizadores. En este marco se han propuesto recientemente compuestos orgánicos altamente fluorados como componentes activos en el campo fotovoltaico.^{50,51} Por ello, en las estructuras que van a ser presentadas en este trabajo de tesis, se introdujeron cadenas alquil-fluoradas con el objetivo de aumentar el cubrimiento de la superficie del óxido semiconductor y minimizar así el proceso de recombinación de cargas con el electrolito. Estas cadenas alquil-flouradas se introducen como grupos voluminosos (GV) en el grupo donador del sensibilizador como se muestra en la **FIGURA 5** para sensibilizadores del tipo D- π -A, y en la **FIGURA 6 a** para sensibilizadores de tipo A- π -D- π -A.

1.3 MATERIALES TRANSPORTADORES DE HUECOS

Como se señaló anteriormente, el presente trabajo de tesis centra su interés particularmente en el estudio de los materiales transportadores de huecos o HTM por sus siglas en inglés (*Hole Transport Material*). Y concretamente, en el método de electrodeposición para obtener películas que posean la capacidad de transportar huecos.

Pero ¿Cuál es la función de un material transportador de huecos en dispositivos optoelectrónicos? La función que tiene este material, como su nombre lo indica, es que debe facilitar el proceso de transferencia de carga (en este caso huecos) entre dos materiales, para ello es necesario que los HTM presenten algunas propiedades características tales como niveles de energía adecuados al "band gap" del dispositivo optoelectrónico donde va a ser utilizado. Deben ser estables con los ciclos de funcionamiento del dispositivo, una de las principales causas de la degradación rápida de dispositivos que utilizan HTM es la conversión del estado amorfo de HTM al estado cristalino. Es decir, cuando el dispositivo está operando incrementa su temperatura, si la temperatura de operación es mayor que la correspondiente a la temperatura de transición vítrea (T_g) del HTM, se favorece la transición del material al estado cristalino del mismo, como consecuencia de esto en la estructura se generan sitios donde puedan quedar atrapados los portadores de carga y finalmente el material pierde su función.⁵² Otras características que deben cumplir es tener bajos potenciales de ionización, en algunos casos dependiendo del método de deposición deben ser solubles, entre otras.

Existen numerosos sistemas π -Conjugados que funcionan clásicamente como materiales transportadores de huecos entre ellos podemos señalar: PEDOT:PSS (1),⁵² Spiro-OMeTAD (2)⁵³ (ver las estructuras en **FIGURA 7**) que como ya se expuso fue el primer HTM utilizado en DSSC como electrolito en estado sólido, la principal ventaja de Spiro-OMeTAD es que posee una gran solubilidad y una movilidad de huecos razonablemente grande. Sin embargo, los principales inconvenientes para su uso son los requisitos que presenta la molécula para poder aplicarle estrategias de dopaje, a fin de mejorar su movilidad de carga intrínseca. Compuestos que poseen el grupo carbazol en su estructura y/o sus derivados sustituidos, un compuesto que proviene del grupo carbazol comúnmente utilizado como HTM es el polímero de poli (4,40-bis (N-carbazolil) -1,10-bifenil) (PPN)(3) estos son compuestos prometedores para el reemplazo del Spiro-OMeTAD⁵⁴. Derivados de trifetilamina como por ejemplo diacetilida-trifenilamina (DATPA) (4), estas moléculas pueden formar películas a partir de reacciones de

dimerización, y tienen el beneficio de una síntesis mucho más fácil que Spiro-OMeTAD.⁵² Ftalocianinas, la ftalocianina de cobre (CuPc) (**5**) es una molécula orgánica pequeña muy conocida en el campo de los transistores orgánicos de efecto de campo (OFET) como un semiconductor de tipo p. Sin embargo, sigue siendo difícil de disolver en disolventes orgánicos comunes.⁵⁵

Todos estos sistemas π -conjugados, han sido estudiados en gran medida y son compuestos prometedores para ser aplicados como HTM, algunos de estos estudios fueron las bases teóricas que se tuvieron en cuenta para diseñar de modo estratégico las estructuras que se estudiaron en este trabajo de tesis.

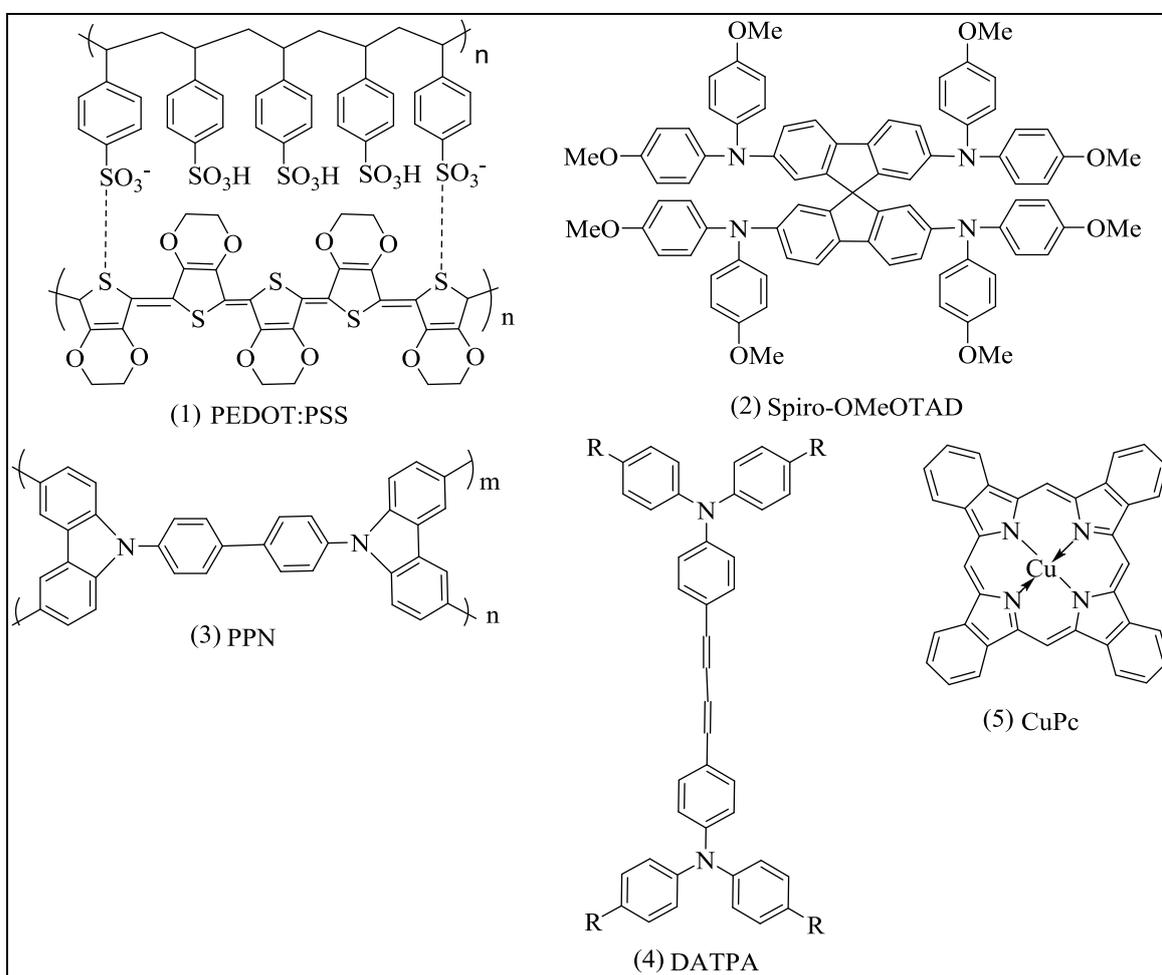


FIGURA 7: Estructuras correspondientes a materiales que funcionan como HTM

1.3.1 ELECTRODEPOSICIÓN

Una variedad de materiales orgánicos han sido investigados como componentes activos para optimizar el rendimiento del dispositivo. Como ya se mencionó, los

dispositivos optoelectrónicos orgánicos pueden sufrir modificaciones morfológicas durante la operación o el almacenamiento, lo que conduce a una rápida degradación del rendimiento del dispositivo. Para superar este problema, Salbeck et al.⁴⁸ reportaron materiales poliméricos basados en oligo (p-fenilenos) en cuya estructura poseen la conformación spiro que le confieren a la molécula estabilidad morfológica, transparencia, altas temperaturas de transición vítrea y propiedades isotrópicas.

Para el presente trabajo de tesis no solo es importante el estudio de grupos funcionales que permitan la generación de películas, sino también el hecho de que estos grupos tengan la capacidad de generar estos materiales a partir de electrodeposición, es decir que sean electroactivos. Con estas características se encuentran multiplicidad de investigaciones que reportan polímeros conductores obtenidos por electrodeposición. En la **FIGURA 8** se observan algunas de estas estructuras.⁵⁶ No obstante, resulta importante destacar el elevado uso de estructuras que tienen el grupo trifenilamina (TPA), este grupo como ya se dijo es conocido en la optoelectrónica por su capacidad de transportar huecos y por la reacción de dimerización que experimentan los cationes radicales de los grupos TPA que dan lugar a la formación de tetrafenilbencidina (TPB), la cual a su vez posee cationes radicales y dicaciones con absorción en región visible del espectro electromagnético.⁵⁷⁻⁵⁹

Por otra parte, la síntesis de estructuras poliméricas que poseen tanto un grupo donador (D) como un grupo Aceptor (A) de electrones en una misma cadena conjugada, han adquirido gran interés en el área de la optoelectrónica. De hecho el uso de un copolímero Dador-Aceptor utilizado como componente activo en una celda solar polimérica, puede aumentar la eficiencia de conversión de energía de la misma, debido a que tiene la capacidad de evitar deficiencias típicas que presentan las mezclas de polímeros tales como la segregación de fase el material donador y el aceptor que limita la movilidad de los portadores de carga y con ello la generación de corriente fotoinducida Además poseen una amplia variabilidad en la naturaleza y secuencia de las cadenas laterales, controlando de este modo el empaquetamiento y la interacción entre cadenas lo que le otorga propiedades interesantes para el control de la morfología de la mezcla⁶⁰

A pesar del elevado potencial que poseen los co-polímeros fotoactivos D-A para ser aplicados en dispositivos optoelectrónicos se han reportado limitados ejemplos de los mismos, esto puede deberse a dos grandes limitaciones que presenta el uso de polímeros orgánicos en el área de la optoelectrónica, por un lado la síntesis de este tipo de estructuras no es fácil de llevar a cabo. Por otra parte, la metodología de deposición de la película

polimérica sobre los electrodos conductores o semiconductores suele requerir condiciones específicas del material, como buena estabilidad térmica, elevada solubilidad, etc.

Las metodologías de recubrimiento a partir de soluciones, tales como "Dip o spin-coating", requieren materiales poliméricos con alta solubilidad intrínseca y, además, su proceso de deposición implica pérdidas de gran cantidad de material.¹³ Por el contrario, la electropolimerización de monómeros fotoelectroactivos permite la síntesis y la formación de películas poliméricas en un solo paso, con la posibilidad de tener control sobre la forma y el espesor de la película depositada, dos aspectos muy importantes en la implementación de procesos industriales.

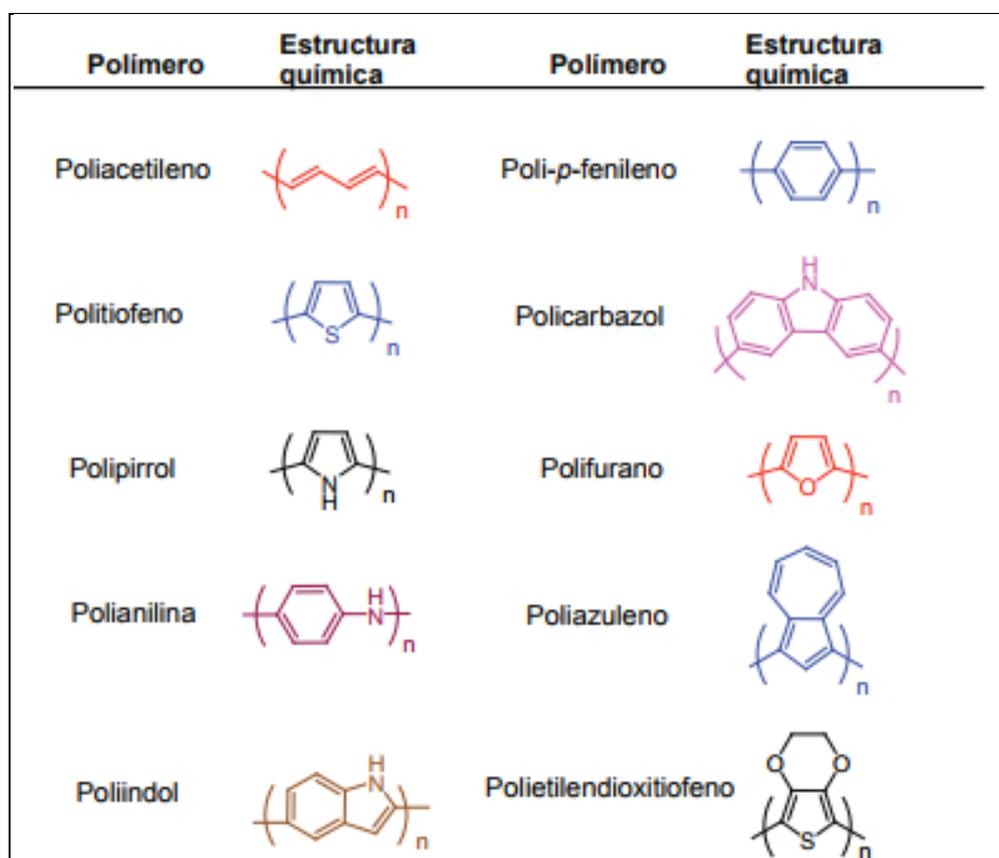


FIGURA 8: Estructuras químicas de polímeros conductores obtenidos por electrodeposición.

Existen numerosos antecedentes que demuestran que las películas electrodepositadas sobre sustratos sólidos conductores son muy estables.⁶¹ En este sentido, la metodología de síntesis electroquímica es una herramienta productiva y poco investigada para la formación de polímeros. En los últimos años se han desarrollado

materiales poliméricos producidos por métodos electroquímicos, donde ambos grupos donador y aceptor, se encuentran unidos por un centro π -conjugado, estos materiales exhiben propiedades fotovoltaicas y electrocrómicas⁶² y fueron aplicados en la construcción de dispositivos electroluminiscentes.⁵⁹

1.3.2 SISTEMAS DENDRIMÉRICOS CON POTENCIAL DE FORMAR PELÍCULAS TRANSPORTADORAS DE CARGA A PARTIR DE ELECTRODEPOSICION.

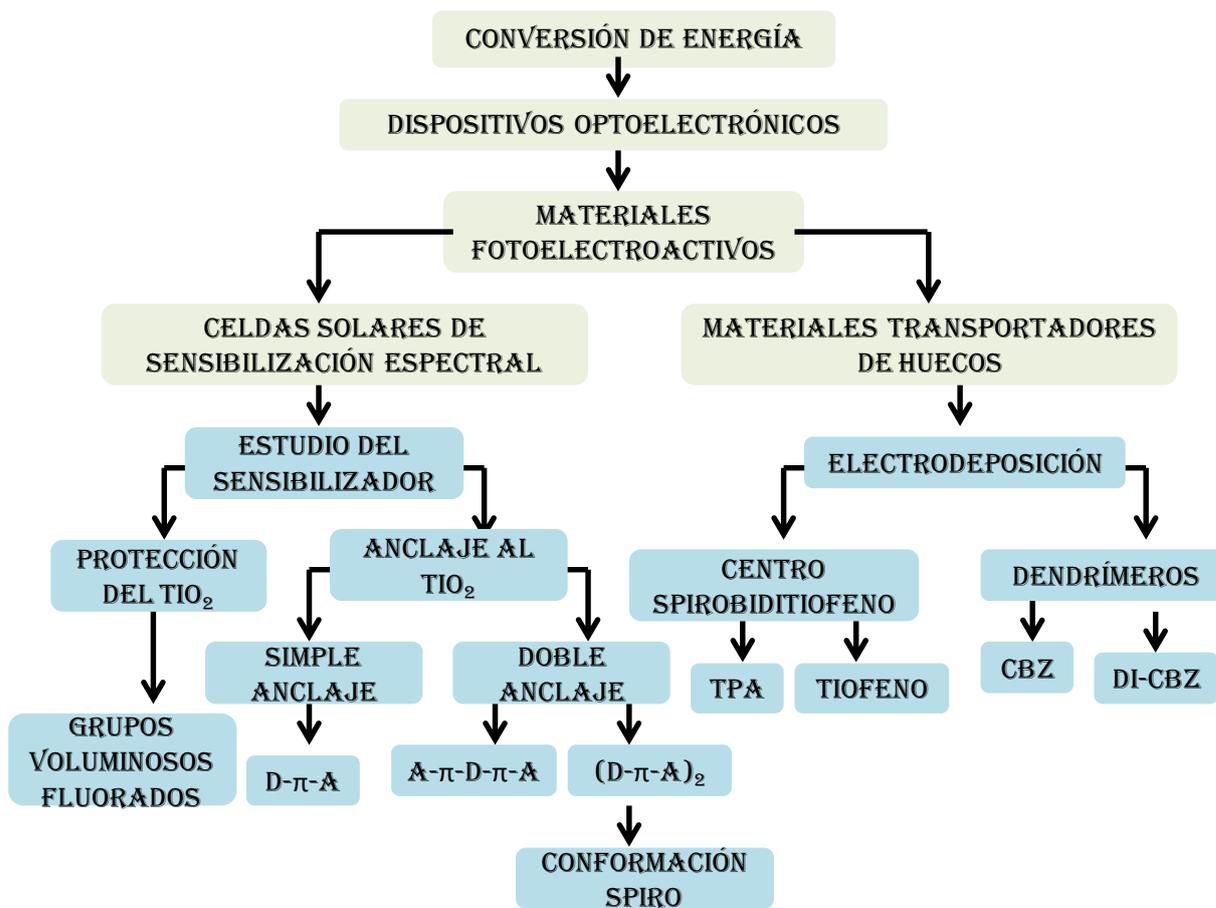
A partir de lo introducido se puede apreciar que los compuestos poliméricos tienen numerosas aplicaciones tecnológicas, lo que fomenta el continuo diseño de nuevas moléculas con propiedades mejoradas. En este marco, surge el desarrollo de un tipo de moléculas denominadas dendrímeros cuyas estructuras en forma de estrella dan lugar a la formación de algunos de los materiales de más reciente desarrollo usados como capa transportadora de huecos electrodepositados.⁶³

Los dendrímeros son moléculas tridimensionales, altamente ramificadas cuyo tamaño, forma y topología pueden ser precisamente controlados en el proceso de síntesis. A diferencia de lo que ocurre en los polímeros lineales, los dendrímeros presentan estructuras homogéneas y regulares con lo que la relación estructura-propiedades puede ser racionalizada de una manera más precisa. Estas estructuras dendriméricas, con arquitectura tridimensional altamente ramificada, presentan múltiples cadenas que emanan de un núcleo central.⁶⁴ Los dendrímeros son macromoléculas monodispersas, y pueden ser precisamente diseñadas con funcionalidades discretas para crear materiales multifuncionales. Sus estructuras y propiedades únicas hacen que estas macromoléculas posean un amplio rango de aplicaciones industriales y biomédicas. Además, recientemente, los dendrímeros conjugados han sido utilizados satisfactoriamente en el campo de la optoelectrónica como materiales para dispositivos electrónicos, como materiales fotoactivos y electroactivos en OLED, celdas solares,^{65,66} y transistores. Por otra parte, se han reportado dendrímeros “star-shape” con excelentes propiedades de transporte de carga y baja barrera energética para la inyección de huecos al ánodo y con la capacidad para bloquear la inyección de electrones.⁶⁷ Además, es de importancia resaltar que estas macromoléculas tienen una alta temperatura de transición vítrea (T_g), la cual es un factor muy importante para evitar la degradación por cambios morfológicos producidos por el calentamiento durante la operación.

En último lugar, es válido señalar que muchos de los materiales electrogenerados presentaron comportamientos electrocrómicos.

Un material electrocrómico es el que cambia de color de manera persistente pero reversible por una reacción electroquímica. Las bases teóricas explican que los espectros de absorción y emisión de determinados compuestos pueden presentar desplazamientos en sus bandas de absorción en cientos de nanómetros como consecuencia del cambio que se produce en el material al aplicarle potencial eléctrico. Este efecto se llama "electrocromismo", es decir, es el cambio reversible y visible en la transmitancia y / o la reflectancia que está asociado con una reacción de oxidación-reducción inducida electroquímicamente. Es el resultado de la generación de diferentes bandas de absorción electrónica de la región visible al conmutar entre estados redox. El cambio de color suele ser entre un estado transparente ("blanqueado") y un estado coloreado, o entre dos estados coloreados. En caso de que existan más de dos estados redox electroquímicamente disponibles, el material electrocrómico puede exhibir varios colores y puede denominarse polielectrocrómico o se puede decir que posee electrocromismo multicolor. Los materiales electrocrómicos entonces, son capaces de modular la intensidad y distribución espectral de la luz que los atraviesa, por medio de alteraciones en sus propiedades ópticas cuando su estado redox es modificado⁶⁸.

Finalmente, en el diagrama que se muestra a continuación se presenta un esquema representativo e integrador de la estructura general de la tesis, que permite visualizar la vinculación de los temas trabajados y el orden en el que se van a mostrar los resultados obtenidos.



CAPITULO II

OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GENERALES:

La finalidad de este trabajo de tesis es el diseño y evaluación de diferentes materiales orgánicos que pueden ser aplicados en dispositivos optoelectrónicos de conversión de energía.

El objetivo general es diseñar, sintetizar y evaluar el desempeño nuevos sistemas orgánicos en dispositivos, que presenten características que los tornen de utilidad práctica en el campo de la conversión de energía, con alta eficiencia y bajo impacto ambiental.

Se propone, en este marco, desarrollar sistemas de conversión de energía solar basados en el proceso de sensibilización espectral de óxidos semiconductores nanoestructurados. Por otra parte, generar materiales electropolimerizables para la formación de películas con capacidad de transporte de cargas aplicables en dispositivos optoelectrónicos en general (celdas solares, electroluminiscentes y electrocromicas). Para cumplimentar con dicho objetivo se propusieron diversos objetivos específicos que se mencionan a continuación.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Celdas Solares de Sensibilización Espectral:

- Desarrollar y caracterizar sistemas de conversión de energía solar basados en el proceso de sensibilización espectral de óxidos semiconductores nanoestructurados.
- Diseñar, sintetizar y evaluar, distintas familias de sensibilizadores modificados sistemáticamente, con el fin de estudiar sus propiedades fotovoltaicas y su variación con la estructura de los mismos.
- Determinar cómo la presencia de un grupo voluminoso fluorado influye en el rendimiento del sensibilizador. Para este objetivo se realizó, en una primera instancia del trabajo de tesis, la síntesis, caracterización fotofísica y electroquímica, y el estudio del comportamiento como sensibilizadores en DSSC, de una serie de sensibilizadores del tipo D- π -A (**FIGURA 10**), que poseen en su estructura un núcleo de fluoreno y sustituyentes alquilfluorado en diferentes posiciones.

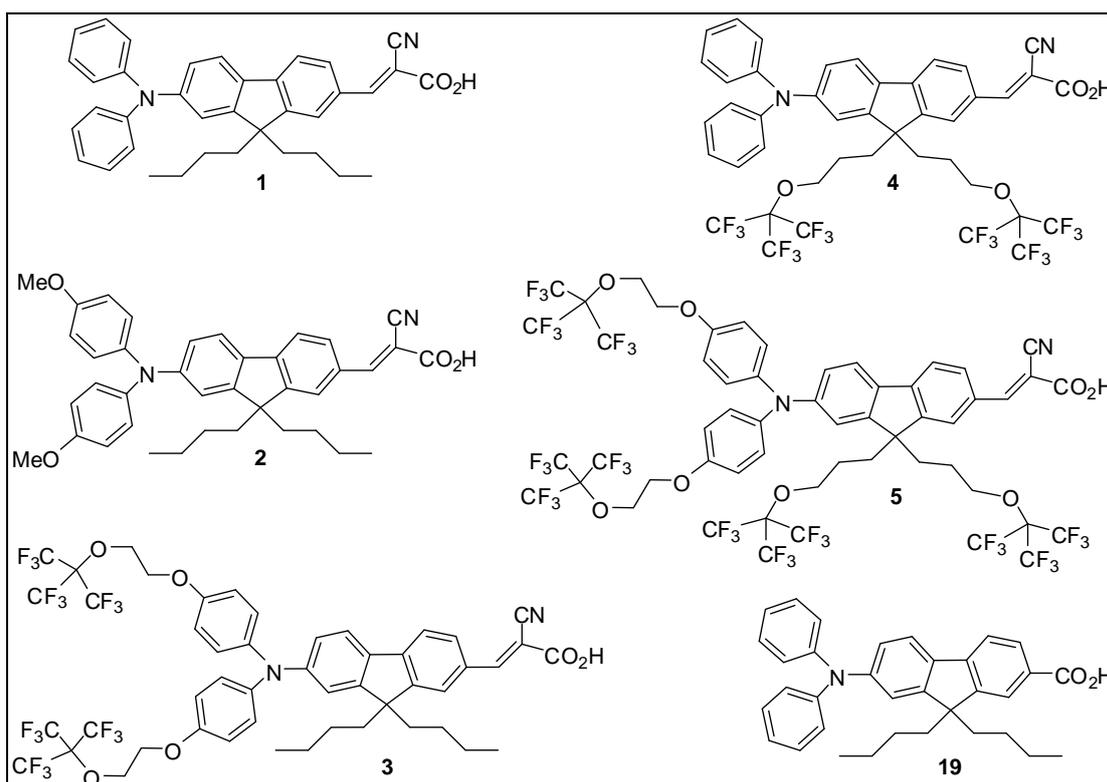


FIGURA 10: Moléculas D- π -A con sustituyentes fluorados.

Los colorantes mostrados en la **FIGURA 10** poseen un anillo fluoreno como centro conjugado rígido que es sustituido con grupo trifenilamina (TPA) como donador (D) de electrones y grupos cianoacrílico como aceptores (A) de electrones. Se seleccionó el anillo fluoreno debido a que es un centro rico en electrones y a la facilidad que posee para ser

funcionalizado. Se espera que, bajo iluminación, estas estructuras posean la capacidad de generar un estado de separación de cargas, el cual puede ser utilizado para generar efectos fotoeléctricos con alta eficiencia. Por otra parte, en las estructuras se introducen además cadenas alquil-fluoradas con el objetivo de aumentar el cubrimiento de la superficie del óxido, a fin de minimizar el proceso de recombinación de cargas con el electrolito.

Con el fin de disminuir la tendencia de agregación inherente mostrada por muchos sensibilizadores D- π -A y los procesos no deseados de recombinación se propuso como objetivo.

- Analizar comparativamente el efecto de la presencia de más de un grupo de anclaje en el sensibilizador.
- Determinar como se ve favorecido el rendimiento fotovoltaico al aplicar nuevas arquitecturas moleculares que sean di-ramificadas y presenten doble anclaje sobre el TiO₂. Para ello se estudiaron dos tipos de sensibilizadores, que se describen a continuación.

Una familia de sensibilizadores derivados del centro fluoreno del tipo A- π -D- π -A cuyas estructuras son mostradas en la **FIGURA 11**. En el diseño de las mismas se mantuvieron los grupos donores (arilamina) y aceptores/grupo de anclaje (cianoacrílico) utilizados previamente en la familia de sensibilizadores dipolares del tipo D- π -A. Por otro lado, en estas estructuras se conservó también el grupo fluoreno como puente π -conjugado.

Además se propuso un segundo objetivo en el diseño de esta familia de sensibilizadores:

- Analizar cómo el rendimiento fotovoltaico de sensibilizadores di-ramificados se puede modificar mediante la introducción de sustituyentes fluorados lineales en la posición *para* del grupo donador trifenilamina. Para este objetivo se realizaron sustituciones con cadenas alquílicas y alquil-fluoradas con diferentes longitudes de cadena.

Por otra parte se estudio un sensibilizador de doble anclaje del tipo (D- π -A)₂ con la particularidad de que en su estructura posee la conformación spiro. Como se puede observar en **FIGURA 12**, la molécula SCPDT1 que tiene dos unidades trifenilamina como donador de electrones, dos unidades de ácido cianoacrílico como aceptor y grupo de anclaje, y como núcleo π -conjugado el grupo spirobidentiofeno.

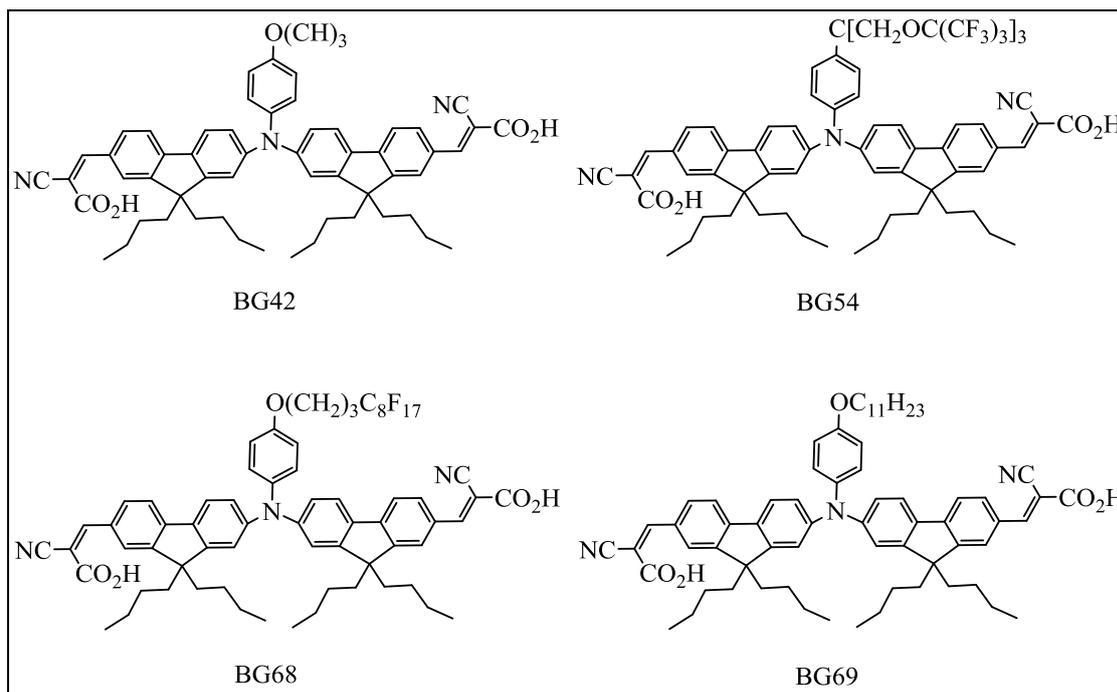


FIGURA 11: Estructura molecular de sensibilizadores del tipo A- π -D- π -A derivados de fluoreno, con dos grupos de anclaje a la superficie de TiO_2

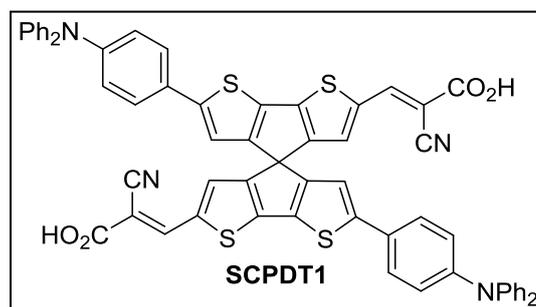


FIGURA 12: Estructura molecular de SCPDT1

Materiales Transportadores de huecos:

En esta etapa de tesis se propusieron como objetivos específicos:

- Generar materiales electropolimerizables para la formación de películas con capacidad de transporte de huecos aplicables en dispositivos optoelectrónicos (celdas solares, electroluminiscentes y electrocrómicas).
- Correlacionar las propiedades estructurales, fotofísicas y electroquímicas de los nuevos materiales sintéticos en su desempeño como material constitutivo de dispositivos optoelectrónicos, a los fines de alcanzar un mayor entendimiento de los procesos básicos involucrados en el proceso de deposición, y proyectar nuevas estructuras con propiedades mejoradas.
- Realizar estudios electroquímicos, fotoquímicos y espectroelectroquímicos en las películas generadas electroquímicamente

En esta línea de trabajo se estudiaron dos tipos de sistemas con capacidad de generar películas transportadoras de huecos mediante la técnica de electrodeposición. Por una parte se diseñaron y sintetizaron una serie de moléculas del tipo D- π -A a partir de compuestos derivados de 4,4'- Spirobi[ciclopenta[2,1-b:3,4-b']ditioleno] (SCPDT). Por otra parte, se estudió una familia de dendrímeros funcionalizados sistemáticamente con grupos electroactivos carbazol y trifenilamina.

En la **FIGURA 13** se pueden observar las estructuras de tres compuestos del tipo D- π -A. Su estructura molecular presenta dos segmentos alineados perpendicularmente mediante un carbono con hibridización sp^3 , cada una de las partes contiene una unidad de trifenilamina (TPA) como dador de electrones, un grupo ditioleno que hace las veces de puente π -conjugado y el grupo dicianovinileno o ciano como grupo aceptor de electrones. Estas moléculas se planificaron con el objetivo de lograr su polimerización a través de la dimerización de los cationes radicales TPA generados electroquímicamente. Además, se propuso:

- Conocer la influencia del grupo aceptor de electrones (Ciano o dicianovinileno) en la conducta global de la molécula. Para modular las propiedades ópticas y electrónicas.
- Se propuso el diseño, síntesis y caracterización de una serie de cuatro moléculas del tipo D- π -A (**FIGURA 14**), todas ellas poseen en su estructura dos segmentos alineados perpendicularmente mediante un carbono con hibridización sp^3 y un grupo ditioleno que hace las veces de puente π -conjugado, el grupo dicianovinileno como aceptor de electrones

y una unidad tiofeno libre (SO4) o sustituido por una cadena alquílica en las distintas posiciones del tiofeno (SO5, SO6, SO7), como grupo donador de electrones. Con el fin de lograr la electrodeposición a partir de los grupos tiofeno y analizar el efecto que produce la posición de la sustitución en dicho proceso.

•

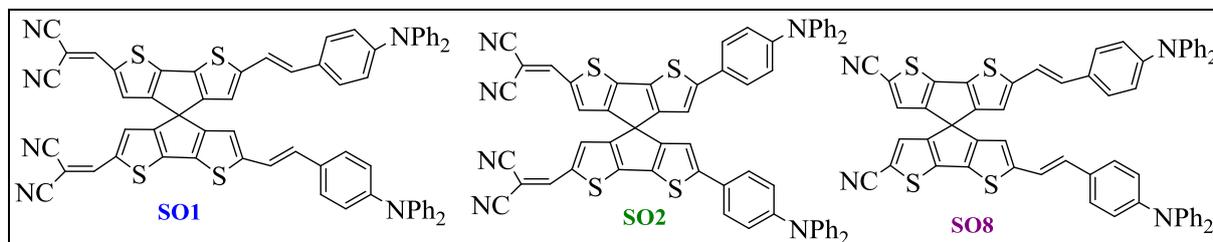


FIGURA 13 Estructura molecular de SO1, SO2 y SO8

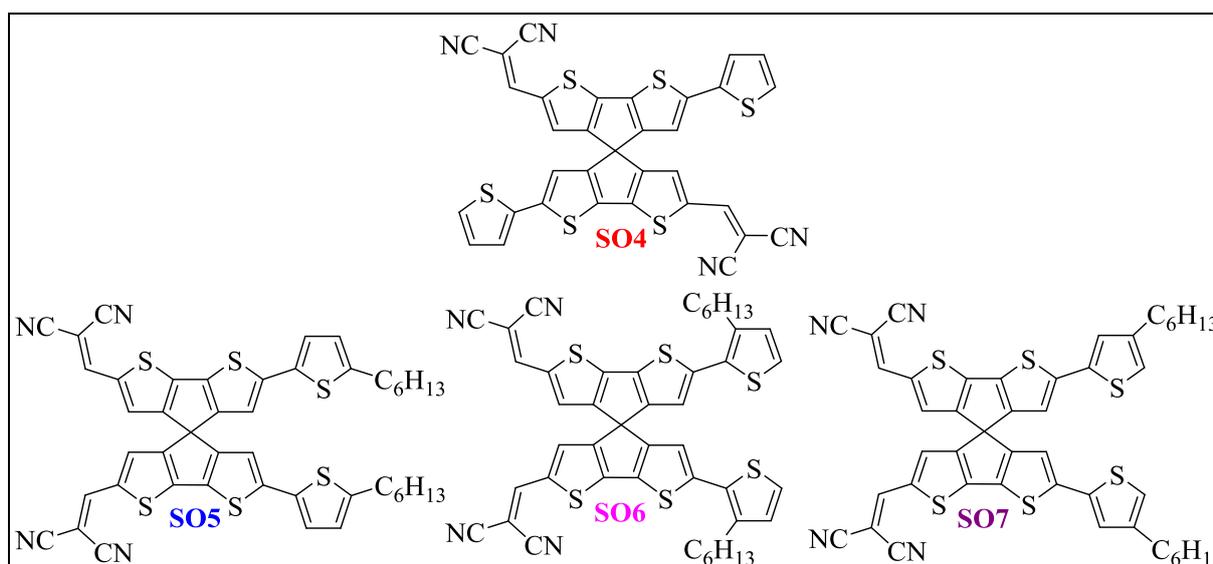


FIGURA 14: Estructuras derivadas de spirobifthaleno con grupos tiofeno como sustituyentes donores de electrones

En lo que respecta a las estructuras dendriméricas el objetivo estuvo centrado en el estudio de dos familias de dendrímeros funcionalizadas estratégicamente. Una familia cuyos grupos periféricos electroactivos eran unidades de carbazol (**FIGURA 15**). Dentro de este grupo, la macromolécula MIM-115 tiene como centro un anillo de benceno, mientras que los dendrímeros MIM-106 y MIM-128 poseen un núcleo redox electroactivo TPA. Finalmente, es importante resaltar que el compuesto MIM-128, es similar a MIM-106, salvo por el hecho que los dobles y triples enlaces de las ramas dendriméricas están completamente hidrogenadas.

La segunda familia de dendrímeros ideada se muestra en la **FIGURA 16**, ellos poseen grupos periféricos o terminales dos unidades carbazol unidos a un centro TPA. Dentro de este grupo, la macromolécula D2 tiene como centro un anillo de benceno, mientras que D3 posee un núcleo redox electroactivo trifenilamina. Este diseño tuvo como fin obtener dos unidades que permitan la electroerosión en cada rama del dendrímero, y estudiar los cambios tanto en morfología como en las propiedades fisicoquímicas que estas películas presenten.

- Por último, se estableció el objetivo de desarrollar e implementar una técnica que permita la caracterización del transporte de cargas de las películas electrodepositadas.

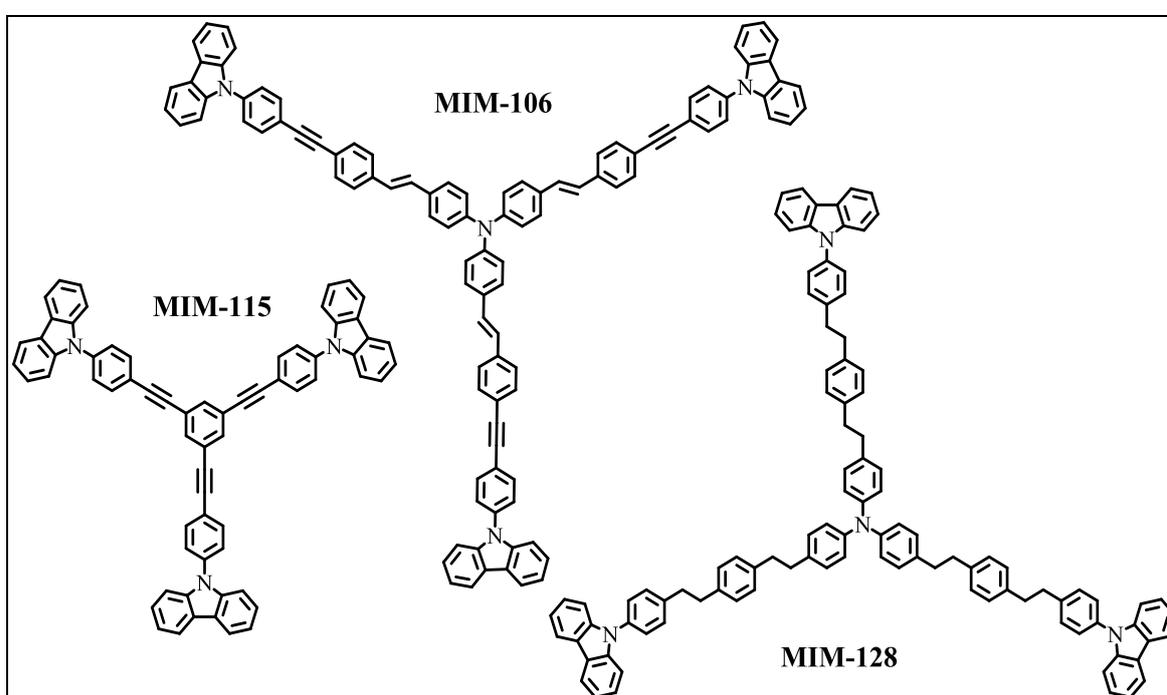


FIGURA 15: Estructura de los dendrímeros estudiados.

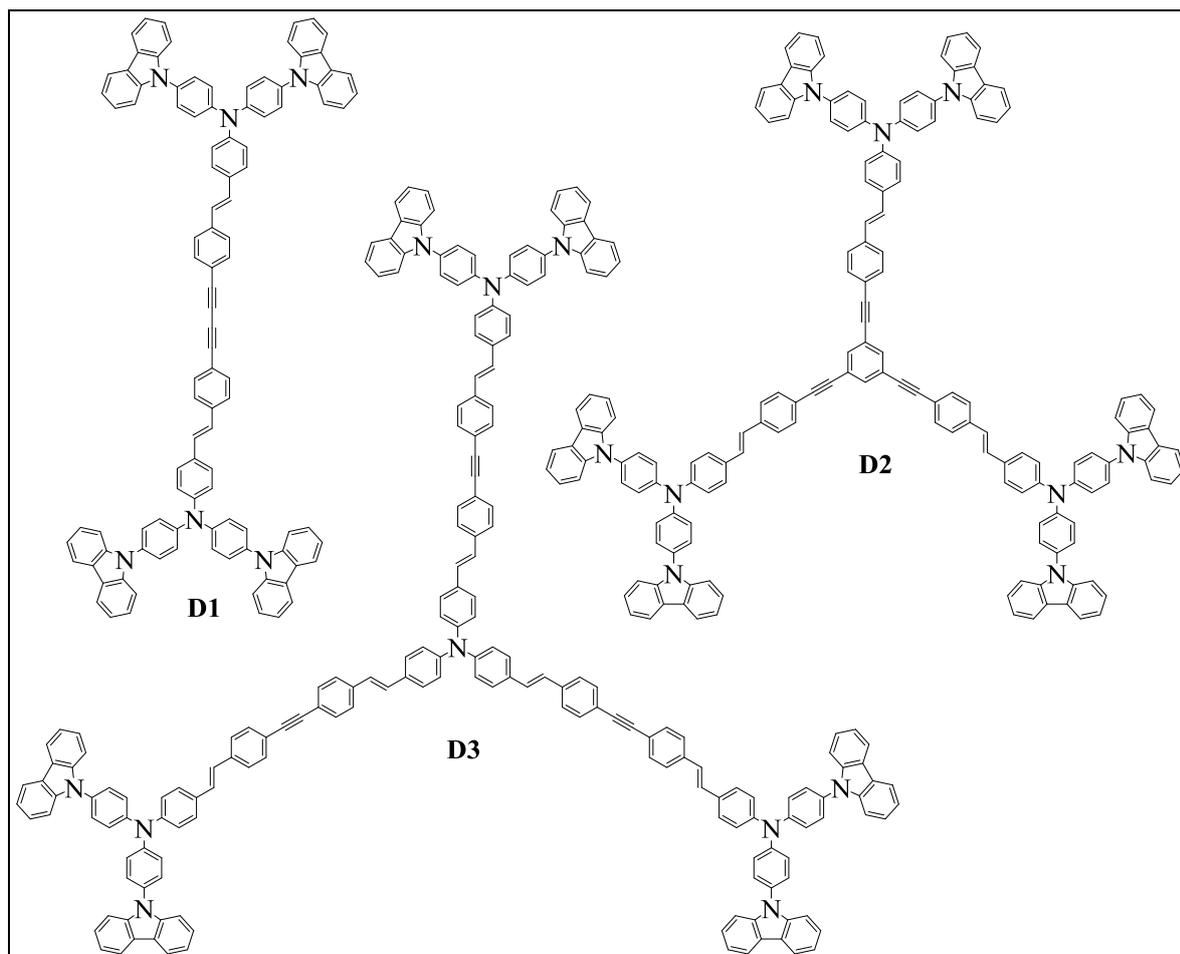


FIGURA 16 Estructura molecular de los dendrímeros con dos unidades de CBZ unidas a una TPA en su periferia.

CAPÍTULO III

MARCO TEÓRICO

3.1 CELDAS SOLARES DE SENSIBILIZACION ESPECTRAL

3.1.1 EFECTO FOTOVOLTAICO, EVOLUCIÓN DE LA ENERGÍA FOTOVOLTAICA

La generación de corriente eléctrica, en un material o en un dispositivo, a partir de la iluminación del mismo se conoce como el efecto fotovoltaico. Este fenómeno fue observado por primera vez en 1839 por el físico francés Becquerel mientras efectuaba experimentos con una pila electrolítica de dos electrodos sumergidos en una sustancia electrolítica. Esta pila aumentó su generación de electricidad al ser expuesta a la luz. Más tarde, a fines del siglo XIX científicos tales como W. Smith, W Adas y R. Day descubren la fotoconductividad del Selenio y construyen la primera celda experimental hecha de una oblea de Selenio. El desarrollo de dispositivos fotovoltaicos continuo creciendo, sin embargo recién en 1941 se construye un dispositivo de Selenio que tenía una eficiencia del 1 %. En 1954 M. Chapin y colaboradores desarrollaron una celda que reportaba una eficiencia de alrededor del 6%.⁶⁹ La compañía Western Electric fue la primera en comercializar las celdas solares en 1955.^{15,70}

Sin embargo, recién en 1991 M. Grätzel y B. O'Regan reportaron un importante incremento en la eficiencia de conversión de energía en celdas solares basadas en sensibilización espectral, donde alcanzaron una eficiencia de conversión de energía del 7%.⁷¹ Para esto utilizaron los complejos N719 y N3 adsorbido sobre electrodos semiconductores formados a partir de nanopartículas de TiO₂ (Diámetro promedio ~50 Å) y utilizaron como cupla redox un electrolito a base de Iodo debido a su adecuado potencial redox.

En general, el efecto fotovoltaico tiene lugar en dispositivos semiconductores en los que la exposición a la luz hace que los fotones se absorban en el material semiconductor, esto excita electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Tales electrones en la banda de conducción se conocen como electrones fotogenerados, y dejan en la banda de valencia los correspondientes huecos. Debido a que los electrones y los huecos tienen carga opuesta, tienen tendencia a recombinación, y este es un proceso no deseado por lo tanto busca evitarse en todos los dispositivos.

Las celdas solares están diseñadas y preparadas de modo tal que los electrones y los huecos fotogenerados se muevan en direcciones opuestas, y sean recogidos en los electrodos. La acumulación de portadores de carga fotogenerados en los electrodos, en lados opuestos del semiconductor provoca el desarrollo de una fuerza electromotriz, o una fotovoltaica, a través del dispositivo. Si un circuito electrónico está conectado al dispositivo, una corriente eléctrica pasaría a través del circuito y de esta manera la energía de la luz se convierte en electricidad.

El desarrollo de la tecnología fotovoltaica fue evolucionando durante las siguientes décadas, se realizaron experimentos con otros materiales y esto dio lugar a las siguientes generaciones de celdas solares.

Primera generación: Celdas solares cristalinas y policristalinas basadas en Si, pero también incluye GaAs e InGaP y se conocen como celdas solares convencionales.

Segunda generación: Celdas compuestas por películas delgadas de Si (a-Si) amorfo, diselenuro de galio indio y cobre (CIGS) y telurio de cadmio (CdTe). Celdas solares de película delgada.

Tercera generación Celdas solares multifuncionales y tecnologías fotovoltaicas emergentes, como las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC), las celdas solares orgánicas (OSC) y las celdas solares de puntos cuánticos (QDSC).

Cuarta generación: La nueva generación de celdas o "tecnologías emergentes" está compuesta por celdas solares híbridas orgánica-inorgánica, y celdas solares de perovskita de haluros organometálicos.¹⁷

En la **FIGURA 17** muestra el precio del watt fotovoltaico (no con el barril costando \$100 dólares) que puede obtenerse como función de la eficiencia y del costo por área del material con que se producen las celdas solares. Es posible notar que la primer generación de celdas (grupo I) constituido por las celdas solares en base a Si volumétrico mono y policristalino, con eficiencias cercanas al 20% y costos del material del orden de \$350 dólares, permite alcanzar precios del watt fotovoltaico por debajo de los \$3.50 dólares, es decir, era de elevados costos y baja eficiencia, esto se optimizó con el correr de los años. En el grupo II (correspondiente a la segunda generación de celdas) poseen un costo menor por área, al utilizar menos material, y aunque poseen una eficiencia menor que las del grupo I, el costo del watt fotovoltaico puede llegar a disminuir hasta 1 dólar. Las prometedoras celdas de alta eficiencia constituyen el grupo III, con las cuales se esperan costos de alrededor de 0,20 dólares por watt fotovoltaico, hasta llegar a las celdas más

actuales de cuarta generación que permiten la mejor relación costo/eficiencia de conversión de energía.

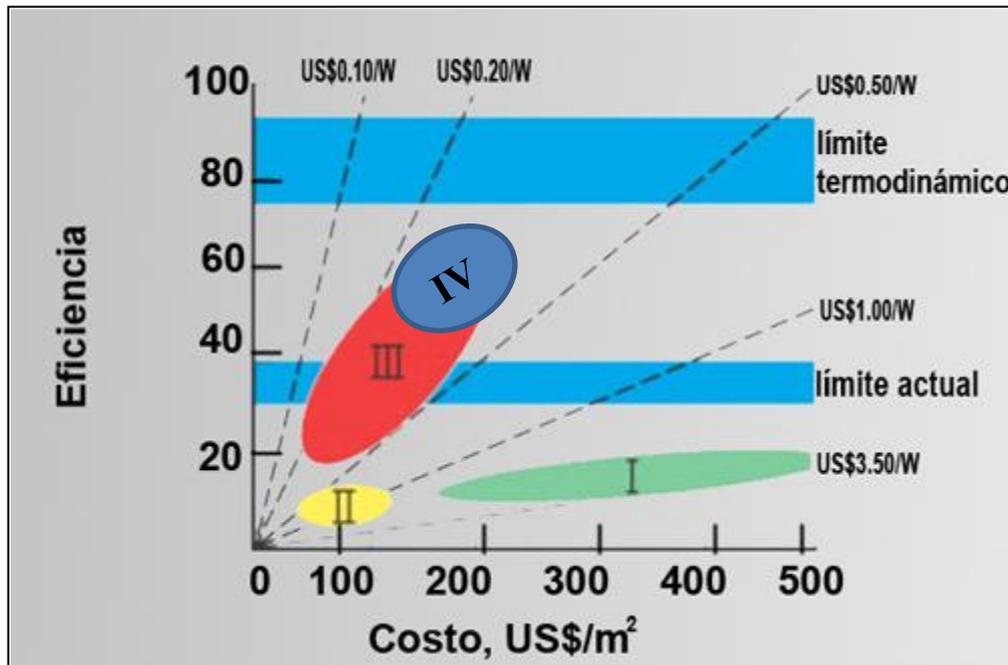


FIGURA 17: precio del watt fotovoltaico como función de la eficiencia y del costo del material, para las diferentes generaciones de celdas solares

3.1.2 ESPECTRO Y RADIACIÓN SOLAR:

La luz, sea ésta de origen solar, o generada por un foco incandescente o fluorescente, está formada por un conjunto de radiaciones electromagnéticas de muy alta frecuencia, que están agrupadas dentro de un cierto rango, llamado espectro luminoso. Las ondas de baja frecuencia del espectro solar (infrarrojo) proporcionan calor, las de alta frecuencia (ultravioleta) hacen posible el proceso de fotosíntesis o el bronceado de la piel. Entre esos dos extremos están las frecuencias que forman la parte visible de la luz solar.

La intensidad y frecuencia del espectro luminoso generado por el sol sufre alteraciones cuando la luz atraviesa la atmósfera. Ello se debe a la absorción, reflexión y dispersión que tiene lugar dentro de ésta. Los gases presentes en la capa atmosférica actúan como filtros para ciertas frecuencias, las que ven disminuidas su intensidad o son absorbidas totalmente. El proceso fotovoltaico responde a un limitado rango de frecuencias dentro del espectro visible, de manera que es importante definir el espectro de radiación de la fuente luminosa que se utiliza para evaluar la celda fotovoltaica, esto se hace especificando un parámetro denominado *masa de aire*. La posición relativa del sol respecto a la horizontal del lugar determina el valor de la masa de aire. Cuando los rayos solares

caen formando un ángulo de 90° respecto a la horizontal, se dice que el sol ha alcanzado su zenit

La radiación solar fuera de la atmósfera de la Tierra se conoce como masa de aire cero (AM0), lo que significa que no hay atmósfera ni desviación del espectro solar original, **FIGURA 18**. Este espectro se puede equiparar con el de un cuerpo negro a 5800 K, y es importante para el análisis del rendimiento de las celdas solares de satélites y vehículos espaciales. Cuando el sol está irradiando de manera directa a la tierra, es decir con un ángulo zenit de 0° , el espectro solar en la superficie se conoce como AM1, y la radiación solar es de aproximadamente 1050 W/m^2 . Este espectro es importante para el análisis de celdas solares ubicadas en regiones ecuatoriales.

Para un ángulo zenit de 60° o 70° , los espectros solares están representados por AM2 y AM3, respectivamente. Los espectros AM2 y AM3 son útiles para estimar el rendimiento de las celdas solares ubicadas en regiones cercanas a los polos. Para las latitudes medias, se requiere un número de AM que pueda representar la condición promedio general anual y para ese propósito se utiliza AM1.5 La condición AM1.5 también se muestra en la **FIGURA 18**. AM1.5 corresponde a un ángulo de 48.2° .

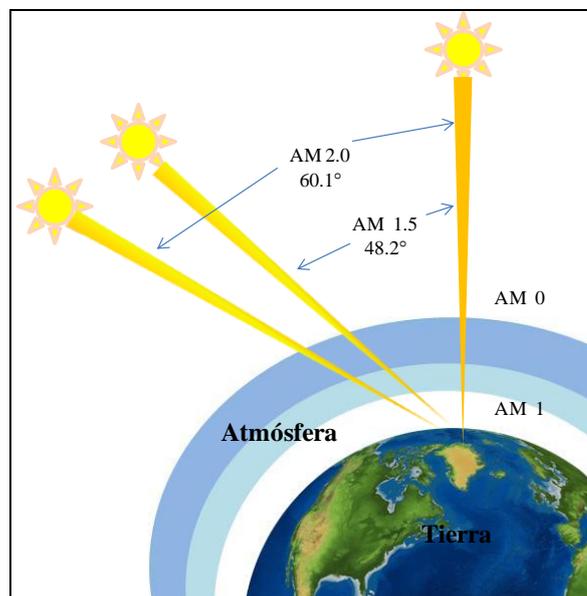


FIGURA 18: Radiación solar en función de la dirección con respecto a la tierra

Es importante tener en cuenta que para una comparación precisa del rendimiento de diferentes tecnologías en celdas solares, debe haber algunas condiciones de prueba estándar para la evaluación. En general, para testear una celda solar existen tres condiciones de prueba estándar (STC): temperatura de la celda (25°C), intensidad de iluminación (1000 W/m^2) y valores de masa de aire (AM1.5).

3.1.3 ESTRUCTURA Y MECANISMO DE FUNCIONAMIENTO DE UNA DSSC

Los principales procesos que ocurren cuando una celda solar esta en funcionamiento se muestran en la **FIGURA 19**, y se describen a continuación, ellos son:

- 1: Absorción de radiación.
- 2: Inyección de electrones.
- 3: Flujo eléctrico.
- 4: Proceso redox en el contra electrodo.
- 5: Regeneración del colorante foto-oxidado.

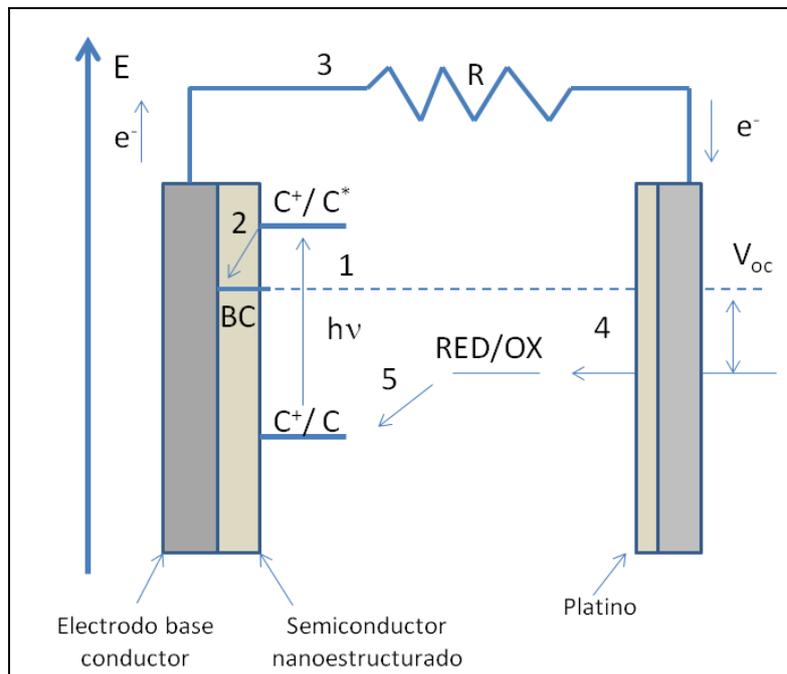


FIGURA 19: Diagrama que muestra los principios básicos del funcionamiento de una celda del tipo DSSC, y sus niveles de energía más importantes.

El funcionamiento está basado en los procesos de absorción de luz y el transporte de carga en diferentes materiales. El fotoánodo absorbe la energía solar incidente, cuando este proceso ocurre los electrones del sensibilizador pasan del estado fundamental al estado excitado, debido a la diferencia en los niveles de energía, los electrones del estado excitado se inyectan a la banda de conducción del semiconductor y difunden hacia el colector. Como resultado el colorante se oxida.

El electrolito, que está en contacto con el sensibilizador, funciona como cupla redox de sacrificio y regenera al colorante, para ello generalmente se utiliza la cupla I^-/I_3^- , posteriormente el electrolito difunde hacia el contraelectrodo donde restablece su estado inicial, aceptando electrones del circuito externo.

Además de estos procesos de transferencia de carga, los procesos de transferencia de carga inverso también ocurren y reducen drásticamente la eficiencia de los DSSC. Ellos son: la transferencia de electrones del semiconductor hacia el colorante oxidado, la recombinación de electrones inyectados con el electrolito (corriente oscura) y la transferencia de electrones del colorante en su estado excitado hacia su estado fundamental.⁷²

Para reducir estos procesos que generan efectos adversos, la energía del orbital molecular desocupado más bajo del fotosensibilizador debe ser más negativo que la banda de conducción del semiconductor y, el orbital molecular más alto ocupado debería ser más positivo que el potencial redox del electrolito⁷³ y la inyección de electrones al semiconductor debería ser más rápida que el decaimiento a su estado fundamental⁷⁴

Las DSSC son construidas con sustratos semitransparentes (transparencia > 80%) y de buena conductividad eléctrica tales como FTO (óxido de estaño dopado con flúor) e ITO (óxido de indio dopado con estaño). Sobre el cual se deposita un semiconductor, generalmente TiO₂ nanocrystalino, que proporciona la superficie para la adsorción del colorante, acepta electrones del fotosensibilizador excitado y los conduce a la circuito externo para producir la corriente eléctrica.⁷⁵ En el semiconductor nanoestructurado se adsorbe el sensibilizador, cuya función es absorber luz y transferir electrones a la banda de conducción del semiconductor, y además está unido químicamente a la superficie porosa del TiO₂

Para que el fotosensibilizador sea eficiente debe cumplir con ciertos requisitos como tener una intensa absorción en la región visible (400 nm a 700 nm), poseer un alto coeficiente de extinción, ser estable en su forma oxidada lo que le permite la posterior reducción por un electrolito, que su LUMO sea más negativo que la banda de conducción del semiconductor y su HOMO más positivo que el potencial redox del electrolito y tener una buena adhesión a la superficie del semiconductor. Además, el rendimiento de las DSSC depende en gran medida en la estructura molecular de los sensibilizadores.⁷⁶

La función del electrolito es regenerar el fotosensibilizador después de que inyecta electrones en la banda de conducción del semiconductor, el electrolito también actúa como un medio de transporte de carga para transferir cargas positivas hacia el contraelectrodo.

El contraelectrodo se usa para regeneración del electrolito, para ello se requiere un catalizador para acelerar la reacción de reducción, y se utiliza platino (Pt) debido a su alta densidad de corriente, buena actividad catalítica y transparencia.¹⁸

3.1.4 EFICIENCIA DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA DE UNA CELDA

La eficiencia de conversión de energía de una celda solar (PCE o η) define su capacidad para convertir la luz incidente en electricidad. Está dada por la relación de la potencia eléctrica generada por la celda (P_{\max}) sobre la potencia óptica incidente (P_{inc}) en ella. Como se muestra en la ecuación (1).

$$(1) \quad \eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{inc}}}$$

En general, cuando una celda solar está expuesta a la luz, no todos los fotones incidentes son absorbidos por la celda. Los fotones con energía inferior a la energía de banda prohibida del semiconductor no se absorben. Por lo tanto, la banda prohibida del semiconductor establece un límite para el PCE de la celda solar. La absorción del fotón genera un par hueco-electrón, que debe separarse y transportarse en la dirección opuesta para causar una corriente eléctrica.

El proceso de separación y recolección de carga puede ser diferente en diferentes celdas solares, pero el principio básico de generación de corriente eléctrica sigue siendo el mismo. Después de la separación, los electrones y los huecos se transportan y recolectan en el cátodo y el ánodo, en ese momento los electrodos desarrollan una diferencia de potencial entre ellos. Si una carga se conecta a través de los dos electrodos, una corriente eléctrica pasaría a través de ella. No todos los portadores de carga fotogenerados alcanzan los electrodos, ya que algunos de ellos se recombinan. La recombinación de portadores de carga reduce la eficiencia de la celda.

Si la celda está en condición de circuito abierto no se observa corriente y la diferencia de potencial desarrollada entre los dos electrodos bajo iluminación es máxima, se conoce como voltaje de circuito abierto (V_{oc}). Si los dos electrodos de la celda están en cortocircuito, una corriente eléctrica pasa a través del cortocircuito y es la máxima corriente posible que puede generar la celda para la intensidad de luz dada. Esta corriente se conoce como corriente de cortocircuito (I_{cc}). En condiciones de cortocircuito, el voltaje en la celda se vuelve cero.

Para calcular el PCE o η , es importante conocer las curvas características corriente-voltaje (I-V) de la celda medidas bajo iluminación. En la **FIGURA 20** se muestra esquemáticamente una curva I-V y se indican los parámetros obtenidos a partir de ella.

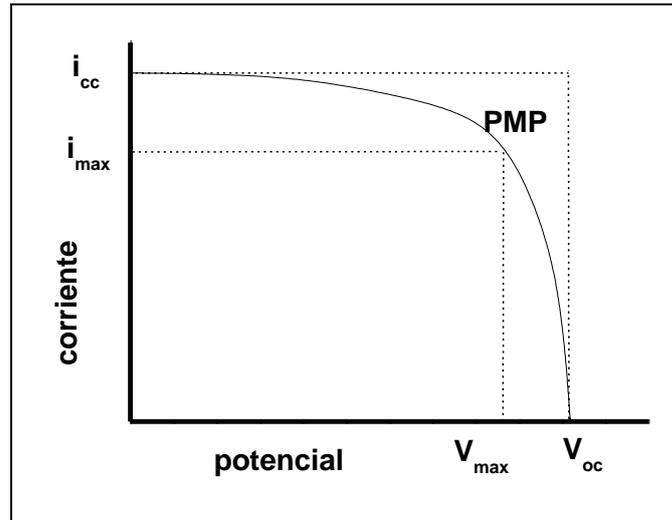


FIGURA 20: Curva típica corriente-potencial

La i_{cc} y el V_{oc} se miden directamente a partir de las curvas I-V como la corriente en voltaje cero y el voltaje en corriente cero, respectivamente. El punto en la curva, al cual se obtiene el máximo valor del producto de la corriente por el voltaje (I_{max} , V_{max}) es denominado el punto de máxima potencia (PMP).

Ahora el PCE (η) de una celda se obtiene a partir de la ecuación (2)

$$(2) \quad \eta = \frac{P_{m\acute{a}x}}{P_{inc}} = \frac{I_{max} V_{max}}{P_{inc}}$$

Otra importante característica de la celda solar es el factor de forma (*fill factor*, FF), el cual está definido por:

$$(3) \quad FF = \frac{i_{max} V_{max}}{i_{cc} V_{oc}}$$

FF es la medida de la calidad de la celda y define la forma de las curvas. Un valor cercano a 1 de FF indica menos pérdidas por recombinación y alta eficiencia de la celda. Idealmente, el valor máximo de FF puede ser 1, pero debido a las pérdidas por recombinación siempre es menor que 1. Usando el FF , la potencia máxima obtenida está dada por:

$$(4) \quad P_{max} = V_{oc} i_{cc} FF$$

Combinando las ecuaciones (2) y (4), la expresión para η puede ser escrita como:

$$(5) \quad \eta = \frac{V_{oc} i_{cc} FF}{P_{inc}}$$

Y el porcentaje de eficiencia de una celda solar se calcula a partir de:

$$(6) \quad \% \eta = \frac{V_{oc} i_{cc} FF}{P_{inc}} \times 100$$

3.1.5 EFICIENCIA DE FOTOCORRIENTE GENERADA POR FOTÓN INCIDENTE (IPCE)

También conocida como Eficiencia Cuántica Externa (EQE), está relacionada con la respuesta espectral de la celda solar que, además, depende del coeficiente de absorción del semiconductor, el cual está intrínsecamente relacionado a la longitud de onda de la luz incidente. El IPCE de una celda puede ser deducido por medio del siguiente razonamiento:

$$(7) \quad IPCE(\%) = \frac{N^{\circ} \text{ de electrones colectados}}{N^{\circ} \text{ de fotones incidentes}} \times 100$$

Si las expresiones correspondientes al número de electrones colectados y al número de fotones incidentes son las siguientes:

$$(8) \quad N^{\circ} \text{ de electrones colectados} = \frac{I_{cc} \cdot N_A}{F}$$

$$(9) \quad N^{\circ} \text{ de fotones incidentes} = \frac{I_{inc} \lambda}{hc}$$

Remplazando en la ecuación (7):

$$(10) \quad IPCE(\%) = \left[\frac{N_A \cdot h \cdot c}{F} \right] \cdot \frac{I_{cc}}{I_{inc} \cdot \lambda} \times 100$$

Donde N_A es el número de Avogadro, h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz en el vacío (m/s) I_{cc} es la fotocorriente de corto circuito (A/cm²), I_{inc} es la intensidad de luz (W/cm²), λ es la longitud de onda (nm). Remplazando las constantes por sus valores obtenemos una expresión equivalente para calcular el IPCE a partir de parámetros experimentales, donde 1240 es un factor que surge de la unificación de unidades, y J_{cc} es la densidad de corriente de cortocircuito:

$$(11) \quad \text{IPCE}(\%) = \frac{1240 \cdot J_{cc}}{I_{inc} \cdot \lambda} \times 100$$

Recapitulando lo expuesto anteriormente, es posible caracterizar experimentalmente una celda solar mediante la aplicación de voltajes desde su condición de corto circuito a la de circuito abierto, variando el voltaje a bajas velocidades de barrido, a una iluminación fija. Mediante este procedimiento es posible obtener las características fotovoltaicas del dispositivo, tal como la fotocorriente, el fotovoltaje y el *fill factor*.

3.1.6 CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE A DSSC

El análisis de circuito equivalente es una herramienta de control útil para el diseño de DSSC debido a que se puede incrementar el rendimiento de los dispositivos si se tiene en cuenta algunos parámetros estructurales directamente relacionados con su circuito eléctrico.

El desarrollo de un dispositivo se basa esencialmente en la comprensión del fenómeno físico que gobierna su circuito operativo. Para DSSC, los parámetros clave son: resistencia interna, voltaje de circuito abierto, corriente de cortocircuito, potencia máxima y factor de llenado o fill factor.

El análisis del circuito de diodo único para una celda solar convencional puede ser utilizado para evaluar el mecanismo eléctrico. **FIGURA 21.**

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) ha sido utilizada para analizar la resistencia interna de DSSC y los resultados reportan tres zonas de impedancia.⁷⁷ En la **FIGURA 22** correspondiente al espectro de impedancia de una DSSC se observan tres semicírculos en un rango de frecuencias de 10^{-1} - 10^6 Hz que corresponden a tres tipos de impedancia Z1, Z2 y Z3. Z1 está relacionada con el transporte de carga en el contraelectrodo de Pt. Z2 es la impedancia observada en frecuencia media (10-100 Hz) corresponde a la interfaz TiO_2 / colorante / electrolito, y la impedancia Z3 es debida a los procesos de difusión de Nernst.

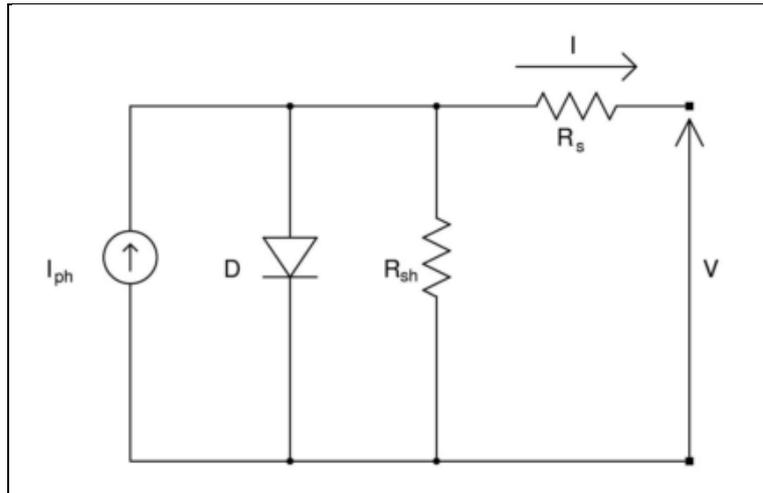


FIGURA 21: Modelo eléctrico simplificado de una DSSC.

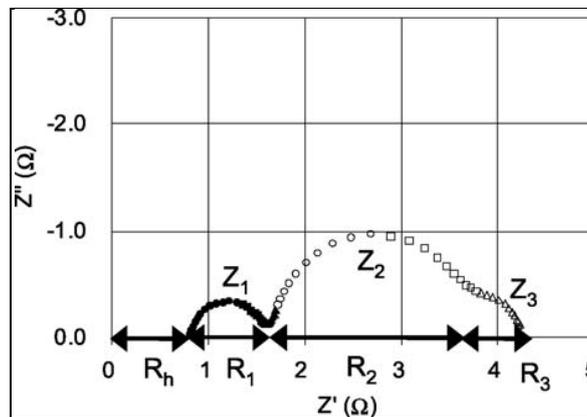


FIGURA 22: Modelo del espectro de impedancia electroquímica de DSSC

Si bien el modelado del circuito eléctrico de una DSSC está intrínsecamente relacionado con el circuito de diodo único para una celda solar convencional, un modelo más representativo de la celda se muestra en la **FIGURA 23**, y consta de una combinación de resistencias en serie, en paralelo, y también de partes capacitivas. De manera que, Z_1 es una combinación en paralelo de R_1 y C_1 , Z_2 es una combinación en paralelo de R_2 y C_2 , y Z_3 es una combinación en paralelo de R_3 y C_3 .

La parte real de Z_1 está relacionada con los procesos de transferencia de carga que ocurren en el contraelectrodo de Pt denotado por R_1 y la parte imaginaria C_1 es la capacitancia de la doble capa Helmholtz en los electrodos.

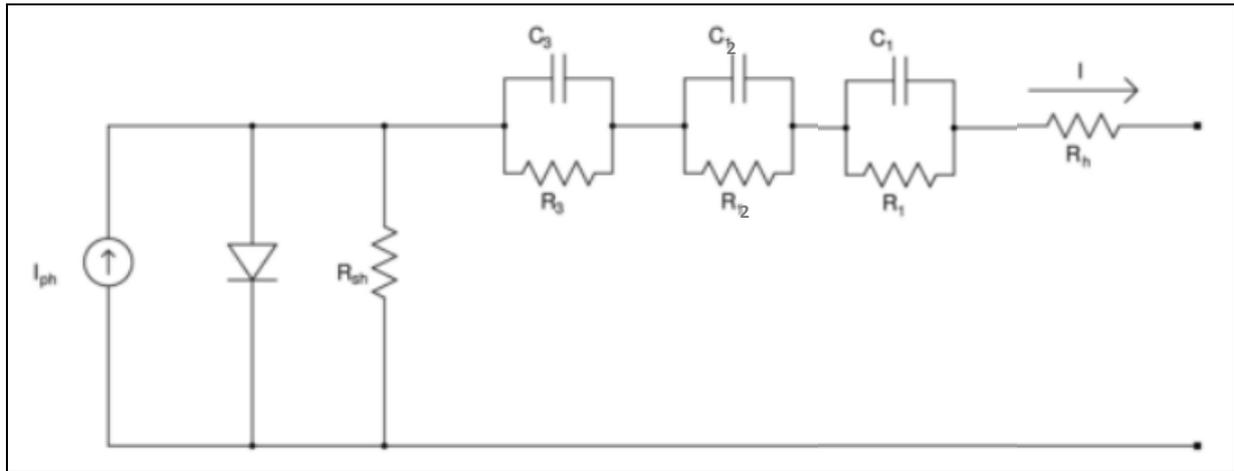


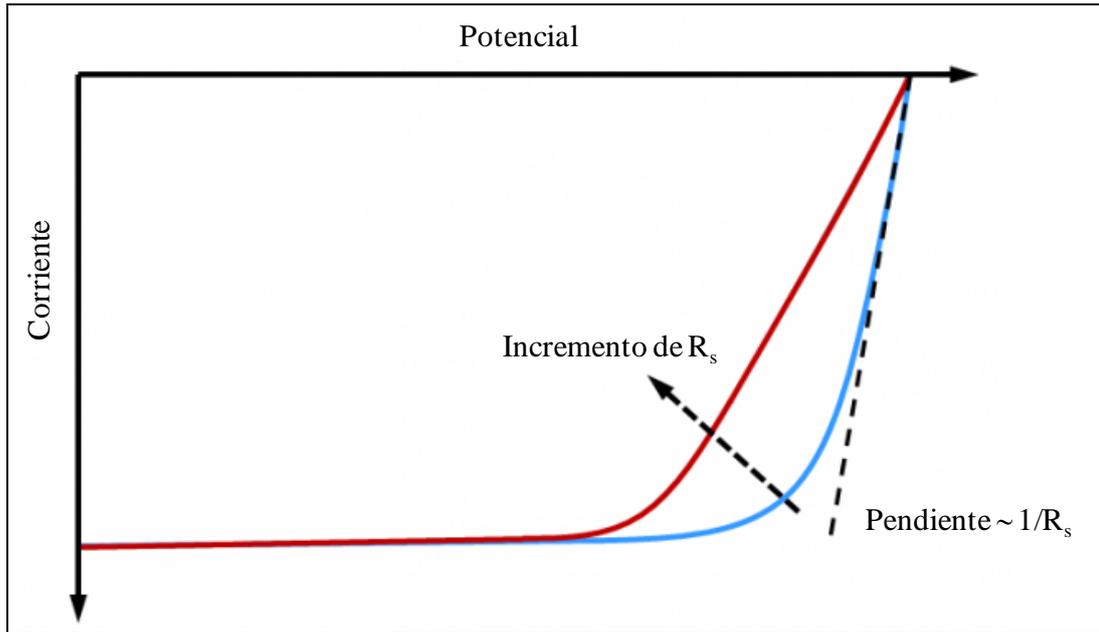
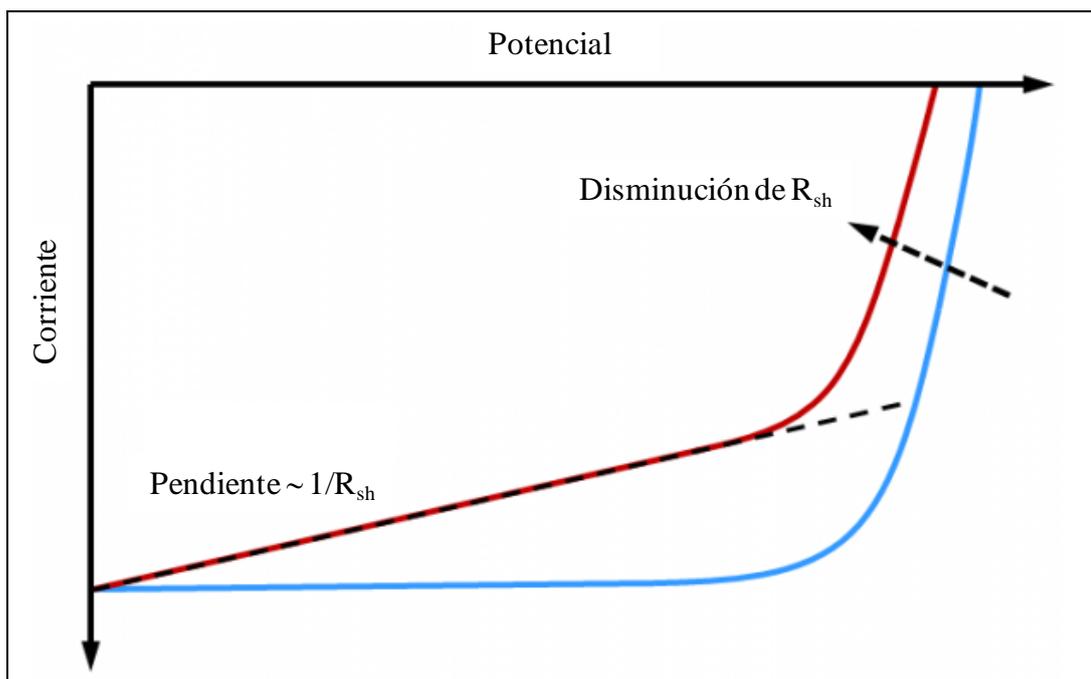
FIGURA 23: Circuito equivalente más representativo de la DSSC.

Del mismo modo R_2 , la parte real de Z_2 corresponde al comportamiento similar a un diodo observado en DSSC, y R_3 es la parte real de Z_3 y es proporcional a la distancia entre el electrodo que contiene el óxido semiconductor y el electrodo de Pt y está relacionado con difusión de yoduro y trióxido dentro del electrolito.

La resistencia en serie R_s se puede escribir como $R_s = R_h + R_1 + R_3$ Donde R_h es la resistencia del sustrato de vidrio con el óxido semiconductor. La resistencia "shunt" R_{sh} es atribuida a la velocidad de transferencia de electrones desde TiO_2 /colorante/electrolito. De manera que para optimizar el funcionamiento de la celda se requieren bajas R_s y elevadas R_{sh} .^{77,78} Los efectos que pueden causar las resistencias internas están representados en la las **FIGURAS 24 Y 25**, las resistencias internas conducen a la pérdida de eficiencia de la celda.

La resistencia en serie se puede estimar por el inverso de la pendiente que atraviesa el potencial de circuito abierto. Idealmente, la resistencia en serie debería ser cero, sin embargo, las resistencias de los contactos metálicos y de la superficie del sustrato, conducen a una caída de potencial adicional dentro de la celda. Como resultado la pendiente de la curva disminuye al aumentar R_s .

Por otra parte, R_{sh} puede estimarse por la inversa de la pendiente que pasa por la corriente de cortocircuito, en el caso ideal la resistencia R_{sh} es infinita, esto indica que no hay pérdida de corriente por alguna ruta adicional. A medida que R_{sh} disminuye, también lo hace la eficiencia de conversión de la celda ya que este fenómeno indica que la corriente se pierde a causa de impurezas o defectos en la fabricación del dispositivo.

FIGURA 24: Efecto de las resistencias en serie (R_s) en la forma de las curvas I-VFIGURA 25: Efecto de la resistencia "shunt" (R_{sh}) en la forma de las curvas I-V

Otro parámetro importante en el rendimiento global de la celda es voltaje de circuito abierto y depende de ciertos factores como la temperatura, la intensidad de luz y el espesor del electrodo. Ahora bien, si se analizan los mecanismos físicos que rigen el comportamiento del dispositivo se pueden evidenciar dos factores dependientes de temperatura que varían y afectan de manera opuesta al voltaje del circuito abierto.

A medida que la temperatura aumenta la difusión de la carga aumenta y, por lo tanto, también lo hace la movilidad de la carga, esto da como resultado un incremento en el voltaje de circuito abierto.^{79,80} No obstante, la velocidad de recombinación de carga también aumenta con el aumento de temperatura y el efecto que esto genera es una caída en el voltaje de circuito abierto. Sin embargo, el efecto que domina la situación global ante un aumento de temperatura es la movilidad de carga, por tanto el resultado general de un aumento en la temperatura es un incremento en el Voc.

La variación de Voc no sólo depende de la temperatura, sino también de la intensidad de la luz y del espesor del electrodo. El aumento del espesor más allá del punto óptimo conduce a incrementar el tiempo de residencia de electrones en la matriz de semiconductor lo que disminuye el rendimiento de la DSSC debido a que facilita la recombinación de electrones, ya sea con el electrolito o con el colorante y también el estado de energía del semiconductor, es decir, al aumentar el espesor del electrodo también aumenta el espacio donde se desplazan los electrones y en consecuencia aumenta la probabilidad que el electrón se recombine en su viaje al llegar al FTO.

3.2 ELECTROQUIMICA Y ELECTRODEPOSICION

3.2.1 ELECTROQUÍMICA

Una gran parte de este campo se ocupa del estudio de los cambios químicos causados por el paso de una corriente eléctrica y la producción de energía eléctrica por reacciones químicas. De hecho, el campo de la electroquímica abarca una gran variedad de fenómenos diferentes (por ejemplo, electroforesis y corrosión), dispositivos (pantallas electrocrómicas, sensores electroanalíticos, baterías y pilas de combustible) y tecnologías (la electrodeposición de metales y la producción a gran escala de aluminio y cloro).

Las mediciones electroquímicas se realizan en sistemas químicos por múltiples razones tales como obtener datos termodinámicos sobre una reacción, generar un intermediario inestable, analizar una solución para pequeñas cantidades de iones metálicos o especies orgánicas, etc. También hay investigaciones en las que las propiedades electroquímicas de los propios, sistemas son de interés primario, por ejemplo, en el diseño de una nueva fuente de energía o para la electrosíntesis de algún producto. Se han ideado muchos métodos electroquímicos. Su aplicación requiere una comprensión de los

principios fundamentales de las reacciones, de los electrodos y las propiedades eléctricas de la interface electrodo-solución.

Un experimento electroquímico típico consiste en una celda electroquímica compuesta por un electrodo de trabajo y un contra-electrodo sumergidos en una solución electrolítica, y una diferencia de potencial entre los electrodos que varía por medio de una fuente de alimentación externa (**FIGURA 26**). Esta variación en el potencial, puede producir un flujo de corriente en el circuito externo, porque los electrones cruzan las interfaces electrodo / solución a medida que ocurren las reacciones. La cantidad de electrones que cruzan una interfaz está relacionada estequiométricamente con la extensión de la reacción química (es decir, con las cantidades de reactivo consumido y producto generado). La cantidad de electrones se mide en términos de la carga total, Q , que pasa en el circuito.

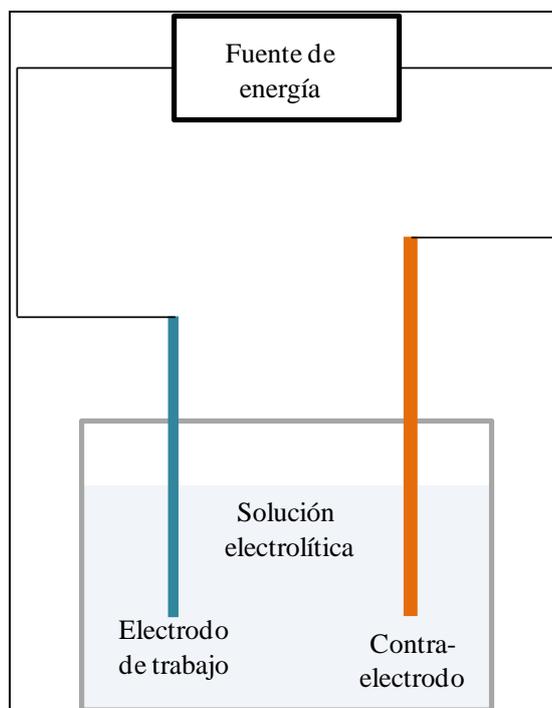


FIGURA 26: Diagrama esquemático de una celda electroquímica tradicional.

Procesos de electrodos

Existen dos tipos de procesos que pueden dar lugar a corrientes a través de una interface electrodo/solución cuando se aplica un potencial externo.⁸¹ Uno de estos tipos es aquel en el que tiene lugar transferencia de cargas entre el electrodo y la disolución (oxidaciones y reducciones). Debido a que estos procesos están regidos por la ley de Faraday, se denominan procesos faradaicos⁸¹. En determinadas condiciones puede existir un margen de potenciales en el que no se produce transferencia de cargas entre un

electrodo y la disolución, por ser procesos termodinámica o cinéticamente desfavorables, aunque, pueden tener lugar otros procesos, como adsorciones, cristalizaciones, etc., que modifican la interface electrodo-disolución, originando transitoriamente cambios en la intensidad de corriente o en el potencial. Estos procesos se denominan no faradaicos.

Los procesos faradaicos y no faradaicos pueden ocurrir al mismo tiempo cuando se presenta una transferencia de carga heterogénea en la interface electrodo solución. De estos dos procesos, los faradaicos son de gran interés para el electroquímico sin embargo, los procesos no faradaicos deben tenerse en cuenta de forma tal de no obtener interpretaciones erróneas.

Potenciales y termodinámica de celdas

Debido a que la termodinámica trata sólo sistemas en equilibrio, el concepto de *reversibilidad* es importante en el tratamiento de procesos termodinámicos reales. Después de todo, el concepto de equilibrio da idea de un proceso que puede moverse en cualquiera de las direcciones opuestas de una posición de equilibrio en particular. El adjetivo *reversible* es esencialmente uno, pero en la literatura electroquímica puede tomar varios significados, y es necesario distinguir a tres de ellos:⁷⁷

a) Reversibilidad química:

Dado el siguiente proceso de oxidación de una especie reducida “R” sobre una superficie:



Se dirá que el proceso electroquímico es reversible cuando el proceso de reducción de la especie oxidada “O” sea exactamente el opuesto al proceso anterior.



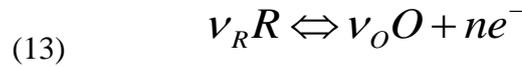
b) Reversibilidad termodinámica:

Se dirá que un proceso es termodinámicamente reversible cuando un cambio infinitesimal en la fuerza directriz de lugar a que el proceso ocurra en esa dirección. Obviamente esto no puede suceder a menos que en el sistema opere sólo un cambio infinitesimal en la fuerza directriz en cualquier momento, o sea el sistema debe estar siempre en equilibrio. Un cambio reversible entre dos estados de un sistema es aquel que conecta una serie continua de estados de equilibrio, atravesados en un intervalo de tiempo

infinito. Debe tenerse en cuenta que si un proceso electroquímico es reversible químicamente, puede o no serlo termodinámicamente. Mientras que un proceso irreversible químicamente no puede ser reversible en el sentido termodinámico.

c) Reversibilidad práctica:

Dado que los procesos reales ocurren a velocidades finitas, éstos no pueden ser descriptos como reversibles en el sentido estricto de la termodinámica. Sin embargo, los procesos electroquímicos pueden ocurrir con suficiente rapidez de manera que las ecuaciones termodinámicas puedan ser aplicadas con bastante exactitud; en estas circunstancias dichos procesos son llamados "reversibles" en un sentido práctico. Por lo tanto, estos procesos cumplen con la ecuación de Nernst o alguna forma derivada de ella.



$$(14) \quad E = E^0 + \frac{RT}{nF} \operatorname{Ln} \frac{[a_{(R)}]^{v_R}}{[a_{(O)}]^{v_O}}$$

$$(15) \quad E = E^0 + \frac{RT}{nF} \operatorname{Ln} \frac{(\gamma_{(R)}[R])^{v_R}}{(\gamma_{(O)}[O])^{v_O}}$$

$$(16) \quad E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{nF} \operatorname{Ln} \frac{(\gamma_{(R)})^{v_R}}{(\gamma_{(O)})^{v_O}}$$

$$(17) \quad E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \operatorname{Ln} \frac{[R]^{v_R}}{[O]^{v_O}}$$

Donde $a_{(O)}$ es la actividad de la forma oxidada y $a_{(R)}$ es de la forma reducida de la cupla redox, mientras que v_O y v_R representan los coeficientes estequiométricos de la ecuación 13, $\gamma_{(R)}$ y $\gamma_{(O)}$ son los coeficientes de actividad de la especie reducida y oxidada respectivamente. $E^{0'}$ se designa con el nombre de potencial formal. Este parámetro toma el valor del potencial de media celda vs. NHE cuando las concentraciones de las especies Red y Ox son tales que la relación $[R]^{v_R}/[O]^{v_O}$ es la unidad. Además, deben ser especificadas las condiciones experimentales tales como la composición del medio. El potencial formal es de gran utilidad en la evaluación de potenciales de media celda debido a que los coeficientes de actividad en la mayoría de los sistemas son desconocidos.

Hemireacciones y potenciales redox

Desafortunadamente no se puede evaluar experimentalmente la diferencia de potencial de una interface electrodo-solución, ya que sólo es posible medir la diferencia de potencial entre dos conductores electrónicos. Por lo tanto, los potenciales de electrodos y la fuerza electromotriz (FEM) de las hemireacciones se deben referir a un sistema de referencia patrón.

Un electrodo de referencia es aquél que adquiere un valor de potencial constante cualquiera que sea la composición de la disolución, Los electrodos de referencia utilizan sistemas electroquímicos rápidos y con concentraciones elevadas de sustancias electroactivas.⁸² Algunos ejemplos de estos son: electrodo de Calomel saturado (ECS, $E_{298K}^0 = 0,242$ vs NHE) y el electrodo de plata\cloruro de plata ($Ag\backslash AgCl\backslash KCl_{sat}$, $E_{298K}^0 = 0,197$ vs NHE).

Variables experimentales en celdas electroquímicas

El estudio del comportamiento electroquímico consiste en mantener constantes ciertas variables de una celda electroquímica y observar cómo otras variables (usualmente corrientes, potenciales o de concentración) varían con los cambios en las variables controladas. Los parámetros de importancia en las celdas electroquímicas se muestran en la **FIGURA 27**.

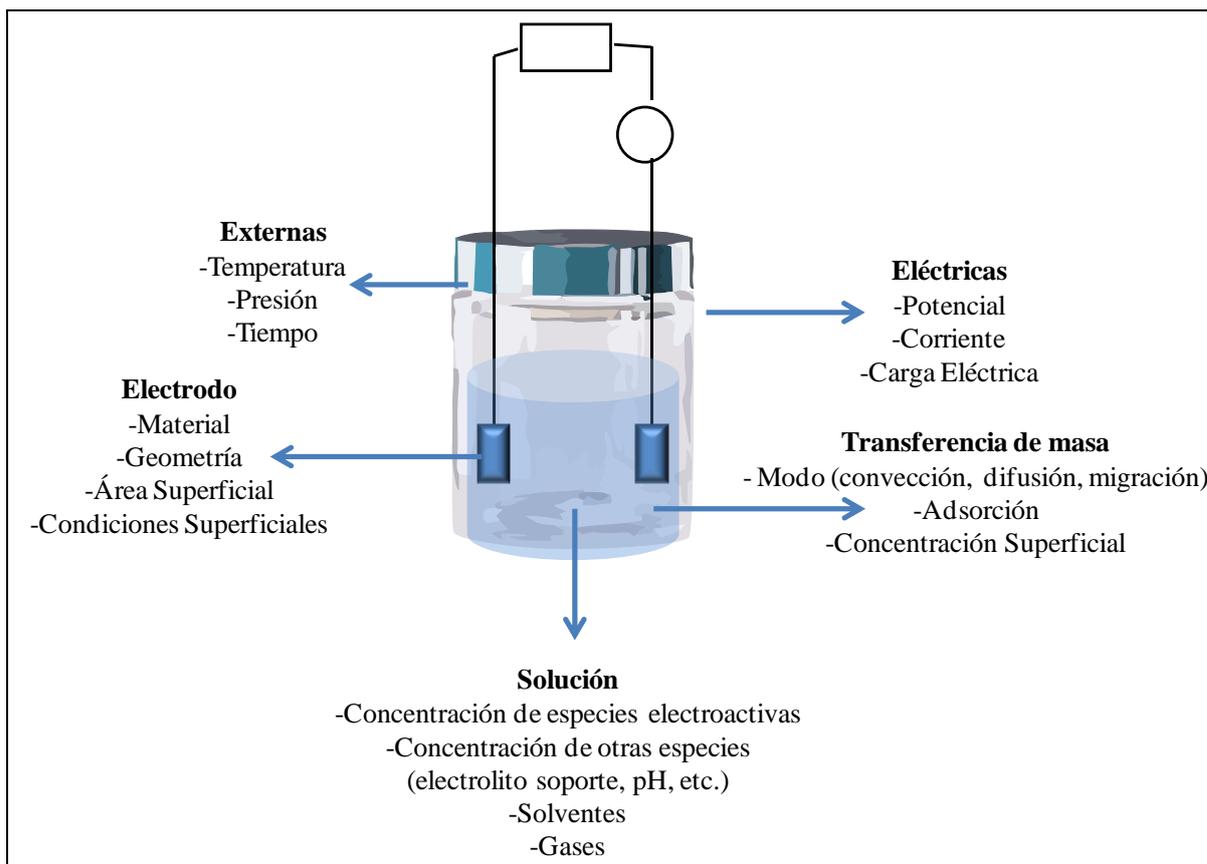


FIGURA 27: Variables experimentales de importancia electroquímica

Otra forma de visualizar un experimento electroquímico es en términos de la forma en que el sistema responde a una perturbación. La celda electroquímica se considera como una "caja negra" a la que se aplica una determinada función de excitación (por ejemplo, un pulso potencial) y se mide una determinada función de respuesta (por ejemplo, la variación resultante de la corriente con el tiempo) con el resto del sistema en condiciones mantenidas constantes. El objetivo del experimento es obtener información (termodinámica, cinética, analítica, etc.) a partir de la observación de las funciones de excitación y respuesta y a partir de ello, un conocimiento de los modelos apropiados para el sistema.

Cinética de reacciones de electrodo

La ley de Faraday establece que la cantidad de material transformado en un proceso electroquímico es directamente proporcional a la cantidad de carga eléctrica que interviene en el proceso.

$$(18) \quad Q = n \cdot F \cdot N$$

Donde Q es la carga eléctrica, n el número de electrones involucrados por mol en el proceso, F la constante de Faraday (carga de un mol de electrones) y N es el número de moles electrolizados. Derivando ambos miembros con respecto al tiempo se obtiene que:

$$(19) \quad \frac{\partial Q}{\partial t} = i = nF \frac{\partial N}{\partial t}$$

Donde i es la corriente eléctrica y $\frac{\partial N}{\partial t}$ (moles por segundos) es la velocidad con que ocurre el proceso electroquímico. Por último la velocidad puede ser expresada como:

$$(20) \quad v(\text{moles s}^{-1} \text{ cm}^{-2}) = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF}$$

Donde A es el área del electrodo en cm^2 y j es la densidad de corriente (A/cm^2). De lo expuesto anteriormente se puede ver que las técnicas electroquímicas en general son una herramienta muy poderosa, ya que éstas dan como resultado directamente la velocidad con que sucede la reacción, a través de la determinación de la corriente.

Factores que afectan la velocidad de reacción del electrodo y la corriente

Si consideramos una reacción general del tipo, $O + ne^- \rightarrow R$, compuesta por una serie de pasos que causan la conversión de las especies oxidadas disueltas (O) a una forma reducida (R) también en solución. En general, la corriente (o velocidad de reacción en el electrodo) se rige por la velocidad de procesos tales como :

1. Transferencia de masa (por ejemplo, desde el seno de la solución a la superficie del electrodo).
2. Transferencia de electrones en la superficie del electrodo.
3. Reacciones químicas que preceden o siguen a la transferencia de electrones. Estos podrían ser procesos homogéneos (por ejemplo, protonación o dimerización) o heterogéneos (por ejemplo, descomposición catalítica) en la superficie del electrodo.
4. Otras reacciones superficiales, como adsorción, desorción o cristalización (electrodeposición).

Las constantes de velocidad para algunos de estos procesos (por ejemplo, transferencia de electrones en la superficie del electrodo o adsorción) dependen del potencial. Cuando se obtiene una corriente estable, las velocidades de todos los pasos de reacción en una serie son las mismas. La magnitud de esta corriente, a menudo, está limitada por la lentitud inherente de una o más reacciones llamadas pasos determinantes de reacción.

Cinética de control difusional

Uno de los procesos que gobierna la velocidad de la reacción es la velocidad de transferencia del material electroactivo desde el seno de la solución al electrodo. Si además la transferencia de electrones es rápida se dice que la cinética electroquímica es de control difusional. Este tipo de sistemas se conocen con el nombre de reversibles o “Nernstianos”, ya que al obedecer las relaciones termodinámicas, en todo momento se cumple la ley de Nernst.

La transferencia de materia desde el seno de la solución al electrodo juega un rol muy importante en la dinámica electroquímica y está dominada por tres tipos de procesos:

- a) **Migración**: Movimiento de una especie cargada bajo la influencia de un campo eléctrico o gradiente de potencial eléctrico.
- b) **Difusión**: Movimiento de una especie bajo la influencia de un gradiente de concentración.
- c) **Convección**: Ésta puede provenir por agitación de la solución o movimiento hidrodinámico debido a gradientes de densidad.

La transferencia de masa a un electrodo está gobernada por la ecuación de Nernst-Planck, la cual para una transferencia de masa en una dimensión a lo largo del eje x , y puede ser escrita como:

$$(21) \quad J_{i(x,t)} = -D_i \frac{\partial C_{i(x,t)}}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_{i(x,t)} \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} + C_{i(x,t)} v(x,t)$$

Donde $J_i(x,t)$ es el flujo total de las i especies ($\text{mol seg}^{-1} \text{cm}^{-2}$) a la distancia x de la superficie, D_i es el coeficiente de difusión (cm^2/seg), $\partial C_i(x,t)/\partial x$ es el gradiente de concentración a la distancia x y tiempo t , $\partial \phi(x,t)/\partial x$ es el gradiente de potencial, z_i y C_i son la carga y la concentración de las especies i , respectivamente y $v(x,t)$ es la velocidad (cm/seg) con la cual un elemento de volumen de solución se mueve a lo largo del eje x .

Los tres términos de la derecha representan la contribución al flujo de la difusión, migración y convección, respectivamente.

En electroquímica es común elegir condiciones de trabajo de forma tal que en la Ecuación 21 solo se considere el término difusional. Así la migración para un sustrato en estudio, y en el supuesto de que este tenga cargas, puede ser minimizada colocando un exceso de electrolito soporte (alrededor de 100 veces más concentrado (10^{-1} M) que el sustrato). De esta forma los iones del electrolito serán los encargados del movimiento migratorio.

Los movimientos convectivos pueden minimizarse sin agitar la solución y realizando las experiencias en tiempos menores que el minuto, de manera tal que la convección natural no interfiera. De esta forma el flujo total de materia estará gobernado solamente por el proceso de difusión (Ecuación 22).

$$(22) \quad J_{i(x,t)} \cong -D_i \frac{\partial C_{i(x,t)}}{\partial x}$$

Esta ecuación corresponde a la primera ley de Fick la cual establece que el flujo de materia es proporcional al gradiente de concentración de la especie en consideración.

La segunda ley de Fick establece que el cambio de concentración con el tiempo es igual al cambio del flujo con la distancia, relación que se obtiene a partir de la primera ley y el principio de continuidad de los flujos, y se expresa según la Ecuación 23.

$$(23) \quad \frac{\partial C_{i(x,t)}}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_{i(x,t)}}{\partial x^2}$$

Estas dos leyes son de fundamental importancia para los procesos de electrodos. Como puede apreciarse en la Ecuación 23 la segunda ley es una ecuación diferencial de segundo orden, y a cada especie que interviene en el proceso de electrodo se le debe asignar una ecuación diferencial de este tipo. La solución de estas ecuaciones bajo las condiciones experimentales que operan en la celda electroquímica permite conocer cómo es la dependencia de la concentración con la distancia al electrodo y el tiempo, es decir conocer $C_i(x,t) = f(x,t)$. Esto a su vez permitirá calcular la corriente $i = g(x,t)$ (Ecuación 24), el potencial de electrodo (Ecuación 25) y demás parámetros de interés (A , n y D_i).

$$(24) \quad i = nFAJi(x=0,t) = nFA D_i \left[\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0}$$

$$(25) \quad E = E_f^0 + (RT/nF) \ln C_O(x=0,t)/C_R(x=0,t)$$

Voltametría cíclica y lineal

La utilización del término amperometría hace referencia a la medida de la intensidad de corriente producida cuando una especie electroactiva reacciona en un electrodo a potencial constante. Como la intensidad de corriente límite es proporcional a la concentración de sustancia que se electroliza, es posible la determinación de concentraciones si previamente se ha construido un calibrado.

La voltamperometría incluye todo un conjunto de técnicas electroquímicas, en las que los resultados se obtienen a partir de medidas de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado al electrodo indicador. En la voltamperometría de barrido lineal, el potencial del electrodo de trabajo se hace aumentar o disminuir (**FIGURA 28.a**), midiéndose la intensidad de la corriente para los distintos potenciales aplicados, operando sobre una solución en reposo. La curva corriente-potencial obtenida se denomina voltamperograma (**FIGURA 28.b**).

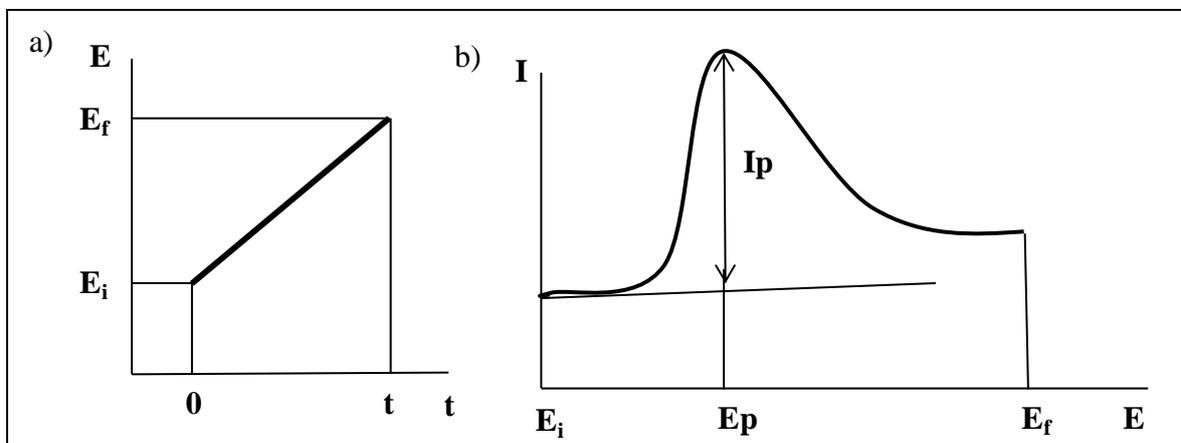


FIGURA 28: Voltamperometría de barrido lineal. a) Barrido de potenciales. b) Voltamperograma

Los parámetros más importantes que se pueden obtener de dichas gráficas y, que se tornan de utilidad práctica para analizar el sistema bajo estudio, son el potencial de pico (E_p) y la intensidad de pico (I_p), de los que no solo se obtiene información típicamente analítica, sino que también pueden utilizarse para estudiar la reversibilidad del proceso y determinar constantes de interés químico-físico.

La voltamperometría cíclica consiste en aplicar al electrodo de trabajo una señal de excitación (potencial) triangular, como la representada en la **FIGURA 29a**. Se lleva a cabo un barrido de potencial desde un valor inicial (E_i) hasta un valor, denominado potencial de cambio o de inversión (E_c) en el que se invierte la dirección del barrido. El margen de potenciales elegido debe ser aquél en el que tenga lugar la oxidación o la reducción del analito controlada por difusión. Como en la voltamperometría de barrido lineal, se opera sobre una solución en reposo, registrándose la intensidad en función del potencial, con lo que se obtiene el voltamperograma correspondiente (**FIGURA 29b**)

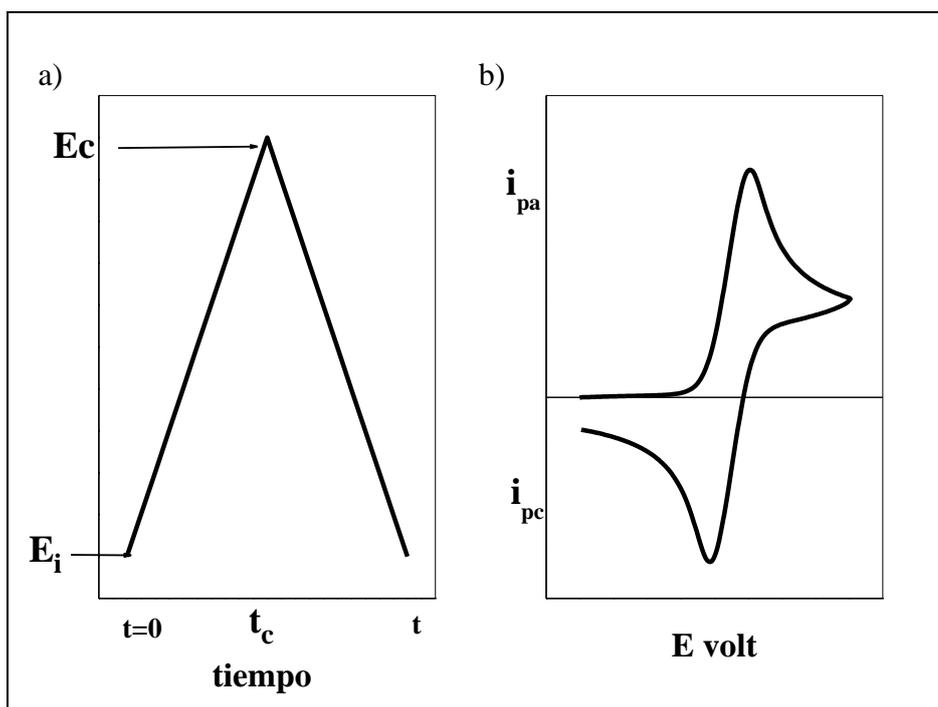


FIGURA 29: Voltamperometría cíclica. a) Barrido de potenciales. b) Voltamperograma

Los parámetros importantes son los potenciales de pico anódico ($E_{p,a}$) y catódico ($E_{p,c}$) y las correspondientes intensidades de ambos picos, $I_{p,a}$ e $I_{p,c}$. Esta técnica es, probablemente, la más eficaz para llevar a cabo estudios sobre mecanismos de reacciones sobre los electrodos.

Determinación de potenciales de oxidación y reducción

Tomando en cuenta el sistema reversible simple $R \leftrightarrow O + n e^-$ el potencial formal E_F^0 de la cupla se encuentra centrado entre el potencial de pico anódico ($E_{p,a}$) y el potencial de pico catódico ($E_{p,c}$), pudiéndose calcular de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$(26) \quad E_F^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

En electroquímica además de los sistemas simples como el anteriormente descrito se pueden encontrar sistemas más complicados, en los cuales a las transferencias de electrones pueden acoplarse reacciones químicas homogéneas, obteniéndose mecanismos del tipo electroquímico-químico (EQ), electroquímico-químico-electroquímico (EQE), etc. En estos casos se obtendrán diferentes respuestas electroquímicas en relación a la reacción reversible simple, de acuerdo al mecanismo que se trate en particular. Como en la sección anterior, para obtener las distintas respuestas en corriente y potencial se deben plantear ecuaciones diferenciales y tener en cuenta las distintas condiciones de contorno que describen al sistema. De este modo el análisis de datos se deberá hacer planteando modelos y comparándolos luego con los datos experimentales, los cuales de acuerdo al tipo de mecanismo presentaran mayor o menor complejidad. Estos tipos de mecanismos han sido ampliamente estudiados, y pueden encontrarse en la bibliografía adecuada.

Mayor detalle sobre procesos electroquímicos puede ser visto en la siguiente bibliografía especializada: *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. Second Edition, 2001. Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. Department of Chemistry and Biochemistry,

3.2.2 ELECTRODEPOSICION

Una breve evolución histórica

La electrodeposición de películas poliméricas conductoras en la superficie de un electrodo es un campo de convergencia entre dos grandes áreas: electroquímica de superficies⁸³ y sistemas conjugados.⁸⁴ Es posible distinguir cuatro generaciones en la evolución de la electrodeposición:

La era de los físicos, impulsada por el interés de los físicos en el dominio de la electroconductividad de los polímeros

La era de los electroquímicos, que comienza con el uso temprano de la electrodeposición de heterociclos y derivados aromáticos en los años ochenta. Se basa en un nuevo concepto de condensación oxidativa mediante la generación de cationes radicales. La segunda parte de su auge presenta los principales hitos alcanzados por el proceso de electrodeposición que son la funcionalización de las superficies mediante

electrodeposición de arquitecturas conjugadas cada vez más sofisticadas dotadas de funcionalidades específicas que tienen aplicaciones que abarcan desde sensores hasta películas fotovoltaicas activas.

La era de los poliméricos que surgió de los aportes de los químicos, especialmente los macromoleculares, a la manipulación de polímeros conductores (PCs). Las ventajas de la electrodeposición (una deposición directa de un sistema redox, una película electroconductora de un espesor controlable, propiedades interfaciales ajustables para numerosas aplicaciones electroquímicas) se compensa con la insolubilidad del depósito. Por lo tanto, la determinación de los parámetros de caracterización clásicos para polímeros tales como la longitud media de la cadena, la dispersión, la cristalinidad y la manipulación por centrifugación o recubrimiento por inmersión para aplicaciones a gran escala están impedidos. Los químicos han jugado un papel importante en el desarrollo de nuevas rutas en síntesis química, proporcionando polímeros conductores estructuralmente bien definidos.

Y la "*era de la electrónica molecular*" La cuarta generación abarca un amplio dominio de la electrónica orgánica y puede considerarse como un "renacimiento" de la manipulación de PCs para aplicaciones específicas de elevado interés científico. Las cuales abarcan principalmente a diodos emisores de luz orgánicos (OLED), dispositivos fotovoltaicos basados en PCs, transistores orgánicos de película delgada (OTFT) y electrónica molecular.

Desde entonces han surgido numerosos ejemplos de polímeros conjugados semiconductores entre los que se pueden destacar, por haber sido objeto de un elevado número de estudios, los basados en la estructura de politiofeno (PT), polipirrol (PPy), poli(pfenileno) (PPP), poli(p-fenilenvinileno) (PPV) y poli(p-fenilenetileno) (PPE). En la actualidad, un gran número de monómeros nuevos son conocidos por formar polímeros conductores. Tales sistemas de partida incluyen derivados sustituidos de los ya mencionados hidrocarburos y heterociclos tales como carbazol (CBZ) y trifenilamina (TPA).⁸⁵ **(FIGURA 30).**

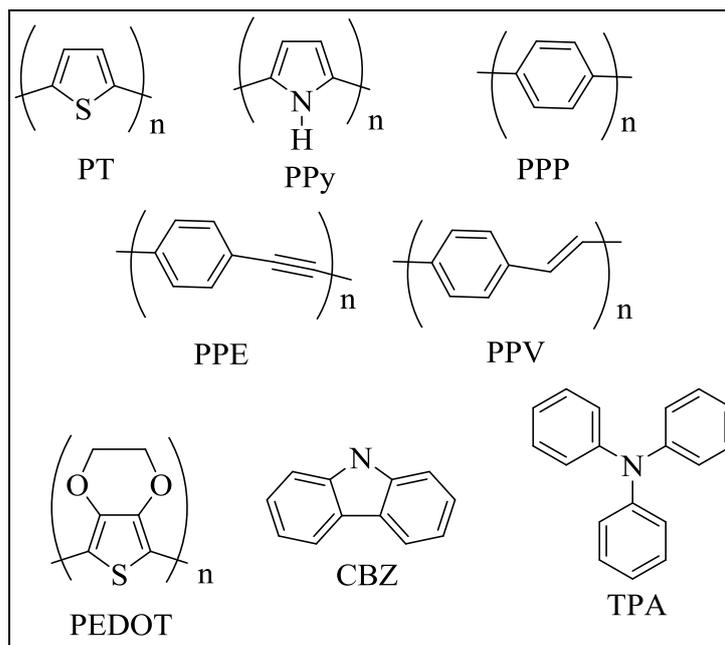


FIGURA 30: Monómeros electropolimerizables

La ruta electroquímica para sintetizar polímeros conjugados posee tanto ventajas como desventajas, en comparación con rutas de polimerización alternativas tales como reacción del monómero con un agente oxidativo (frecuentemente, en presencia de compuestos adicionales, como estabilizadores de emulsión o moléculas de polielectrolito, para su incorporación en el interior de la matriz polimérica) o mediante catálisis organometálica

El método electroquímico, además de su simplicidad para ser llevado a cabo, permite evitar agentes químicos adicionales (agentes extra del oxidante o catalizador) dentro del polímero. El polímero se sintetiza en forma de una película en la superficie del electrodo mientras que las rutas químicas dan como resultado muchas veces un polvo. La forma en polvo del polímero es menos ventajosa para la mayoría de las aplicaciones.

La posibilidad de variar el tipo de oxidante y su concentración (junto con los componentes extra añadidos de la solución) en el método químico da como resultado la síntesis de polímeros solubles en solventes orgánicos y/o que poseen una estructura regioregular. Sin embargo, la ausencia de enlaces químicos entre las cadenas de polímero dentro de tales materiales da como resultado propiedades mecánicas mucho más débiles, en comparación con las películas del mismo polímero depositadas electroquímicamente, un inconveniente importante para muchas aplicaciones.⁸⁶

Mecanismo de electrodeposición. Aspectos fundamentales

Desde el punto de vista de la electroquímica molecular, el aspecto más relevante se refiere al mecanismo de electrodeposición que implica inicialmente la formación de oligómeros seguido de etapas de nucleación y crecimiento, que conducen a materiales poliméricos. Los detalles mecanicistas son importantes para optimizar las condiciones de la electrodeposición. Ellos juegan un papel decisivo en la determinación de la calidad de los materiales fabricados.

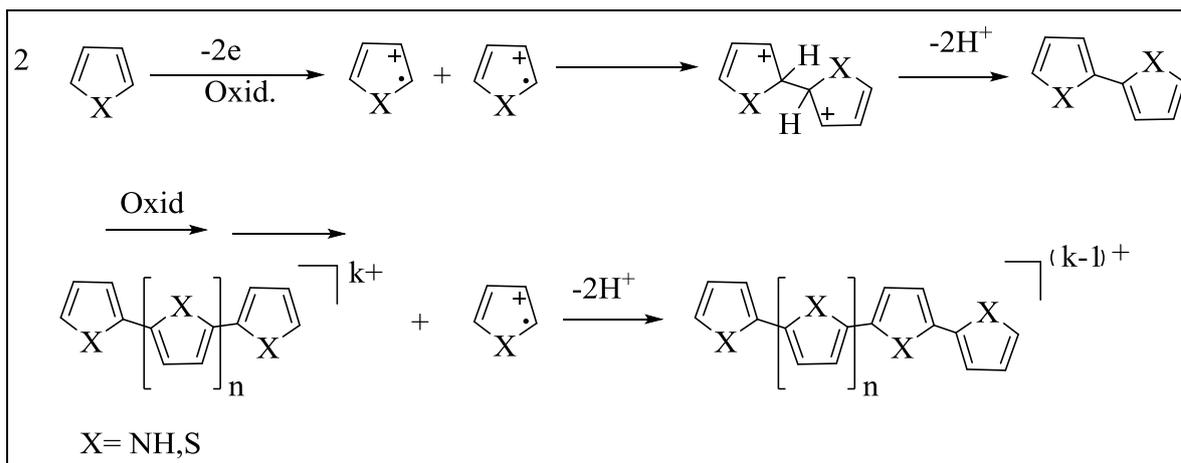
El método electroquímico comúnmente usado para la preparación de polímeros conductores es la oxidación anódica de las especies monoméricas electroactivas; sin embargo existen procesos de electrosíntesis por reducción (polimerización catódica) que producen polímeros conductores.⁸⁷

El proceso de oxidación anódica del monómero involucra una secuencia de reacciones en la cual cada paso tiene que ser activado por dos especies. El mecanismo general propuesto para dicho proceso es el que se representa en el **ESQUEMA 3**. El paso iniciador de la polimerización es la oxidación del monómero en la superficie del electrodo, los átomos de hidrogeno (en las posiciones α para compuestos aromáticos como pirrol o tiofeno) se eliminan en la formación del enlace. El suceso siguiente es la dimerización radicalaria a partir de la formación de enlaces α entre dos átomos de carbono con hibridización sp^3 . La eliminación de dos protones restaura la aromaticidad de dímero, y es el paso determinante de la velocidad de polimerización.

En la práctica, el aumento de longitud de la cadena involucra una mayor deslocalización electrónica (disminuye la diferencia de energía correspondiente a los orbitales frontera), por lo que los potenciales de oxidación siguen el orden:

$$E_{\text{monómero}} > E_{\text{dímero}} > E_{\text{trímero}} > \dots > E_{\text{polímero}}$$

De esta manera, mientras se mantiene el potencial aplicado para oxidar el monómero, éste es suficiente para oxidar cualquiera de las especies oligoméricas que se haya generado. Es decir, cuando se oxida el monómero y se genera el catión radical, éste se puede acoplar a otro e, inmediatamente ser oxidado, para generar un dímero radical que, a su vez, puede acoplarse a otro monómero radical, o bien, a otro dímero, y así sucesivamente. De allí que la interface no estará compuesta por un solo tipo de oligómero, sino por una mezcla de ellos, con lo cual el largo de cadena de los agregados que se depositan sobre el electrodo es variable, al igual que el modo en que éstos irán creciendo.



ESQUEMA 3: Representación general del proceso de electropolimerización

Un factor importante, que influye significativamente en las reacciones de electrodeposición, corresponde a la selección del compuesto de partida. Esto es típicamente un monómero de partida pero también podría ser un oligómero corto ($n = 2-6$). Los monómeros pueden ser modificados químicamente mediante la introducción de grupos funcionales. En este marco, el patrón de sustitución como una función de su naturaleza o su posición es un parámetro adicional que controla la cinética de electrodeposición. La modificación más sencilla consiste en la elongación del monómero de partida a un dímero u oligómeros más largos. Bajo estas condiciones, dos parámetros esenciales cambian. Primero, el potencial de oxidación es cada vez menor con el incremento de la longitud de la cadena. Segundo, la cinética de reacción disminuye de la misma manera.⁸³

Por otra parte, en caso que el material de partida sea modificado a partir de la introducción de sustituyentes atractores de electrones, el sistema presenta un incremento en el potencial de oxidación (se hace más difícil sacar un electrón) y la reactividad del sistema aumenta; mientras que la presencia de grupos donores de electrones disminuye el potencial de oxidación.^{88,89} Curiosamente, aún hasta la posición del sustituyente en el monómero de partida puede influir significativamente en la reactividad del compuesto y las razones se deben generalmente a efectos estéricos, electrónicos y a las estructuras de resonancia que presentan los cationes radicales.⁹⁰

La eficiencia de polimerización, γ , y las propiedades de la película depositada dependen de numerosos parámetros del proceso: composición de la solución de monómero (en primer lugar, disolvente, concentración de monómero y su pureza, la elección del electrolito soporte e incluso su concentración), el régimen electroquímico (como la

voltametría cíclica), los parámetros del régimen (límites de potencial catódico y especialmente anódico para el régimen CV, la intensidad de la corriente o el potencial de deposición para regímenes estáticos, etc.), presencia de componentes adicionales de la solución (donantes de electrones o aceptores, agentes coordinadores, oxígeno), temperatura, condiciones hidrodinámicas (por ejemplo, agitación o su ausencia), disposición de la celda (material, tamaño y forma del electrodo de trabajo, pre-tratamientos de su superficie, configuración de la celda, etc.) y otros.⁸⁶

Los experimentos potenciodinámicos, en particular, proporcionan información de manera sencilla sobre la velocidad de crecimiento en PCs, ya que el incremento en la corriente con cada ciclo de un voltamperograma de barrido múltiple, es una medida directa del incremento en la superficie accesible y el número de sitios redox activos (**FIGURA 31**).

La desventaja de las técnicas potenciodinámicas es que los experimentos de barridos múltiples indican el crecimiento de una película polimérica pero no se puede obtener casi ninguna información acerca del mecanismo de crecimiento y nucleación. La razón es que durante dichos experimentos los polímeros son cargados y descargados, y además los procesos de crecimiento son interrumpidos.

En resumen, la electropolimerización involucra tres etapas diferentes:

- 1- La oxidación del monómero en el electrodo y la formación de oligómeros solubles en las capas de difusión a partir preferencialmente de sucesivos pasos de dimerización.
- 2- La deposición de los oligómeros, que implica los procesos de nucleación y crecimiento.
- 3- Polimerización del estado sólido produciendo cadenas más largas y materiales entrecruzados.

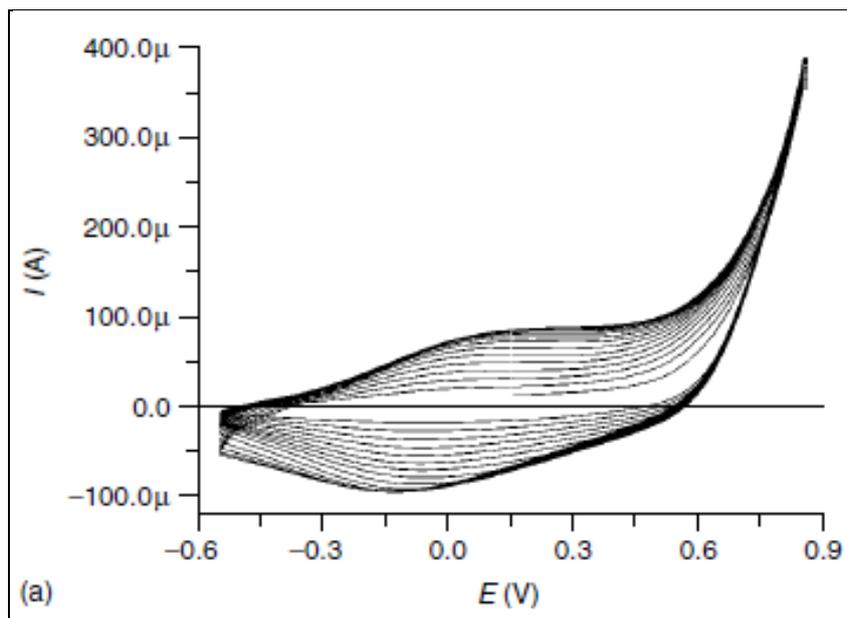


FIGURA 31: Depósito potenciodinámico de una película de Polipirrol a partir de una solución acuosa de Pirrol 50 mM y 0,1 M LiClO₄. Extraídas de referencia 86.

Polarón y bipolarón

En la literatura electroquímica la descripción del cargado de polímeros conductores es aún dominada por el modelo de bipolarón inducido por Brédas. En terminología química, los bipolarones son equivalentes a estados di-iónicos de un sistema (spin cero, $S=0$) después de la oxidación o reducción del estado neutro. La transición del estado neutro al bipolarón toma lugar a través del estado polarón (estado mono-ión radical, $S=1/2$); y, por lo tanto, corresponde secuencialmente así a las transiciones redox observadas en sistemas de dos pasos redox. Sin embargo, en contraste con los procesos redox normales, ocurre una distorsión local adicional en la cadena durante el cargado del polímero. Ya en el primer paso (la formación de polarones) hay una ganancia de energía de relajación (E_{rel}). Esta E_{rel} corresponde a la energía de enlace del polarón. La relajación estructural provoca una distorsión local de la cadena en la zona de la carga, con lo cual la estructura retorcida tipo benzoide de los segmentos afectados se transforma en una estructura tipo quinoide en la cual el enlace simple entre las unidades monoméricas se acorta y asume un carácter de doble enlace (FIGURA 32).

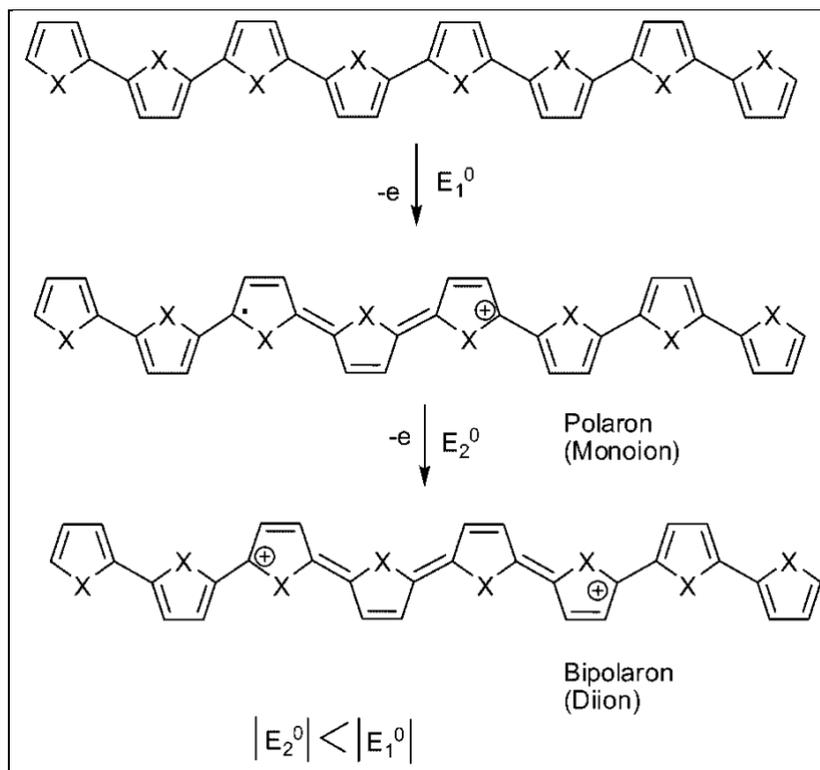


FIGURA 32 Formación del estado bipolarón bajo oxidación: durante el cargado de la cadena polimérica, los estados ionizados se estabilizan por una distorsión geométrica local desde una estructura benzoide a una estructura quinoide. De acuerdo con las predicciones teóricas, un bipolarón es termodinámicamente más estable que dos polarones a pesar de la repulsión de coulomb entre dos cargas similares. Figura tomada de referencia 91.

Al remover un segundo electrón del segmento del polímero, el resultado no es la obtención de dos polarones sino la del bipolarón, donde el estado localmente distorsionado del bipolarón consta de cuatro o cinco unidades de un segmento de la cadena. Este estado está energéticamente más favorecido que el polarón (**FIGURA 32**) y la razón de esto radica en las respectivas relajaciones estructurales, que para el bipolarón es considerablemente mayor que la de la polarón. En otras palabras, la energía de ionización requerida para remover el segundo electrón disminuye, o la afinidad electrónica para el acceso del segundo electrón aumenta, dependiendo de si es un proceso de polimerización anódica o catódica.

Finalmente, la evidencia experimental que valida este modelo de polarón-bipolarón se basa principalmente en resultados ópticos, ya que el desarrollo de los estados polarón y bipolarón conlleva a transiciones ópticas características.

Carga y descarga de polímeros conductores

Los procesos de dopado típicamente conducen al cargado de los polímeros conductores, el dopaje corresponde a una oxidación electroquímica en el caso del *dopado-p* y una reducción en el caso del *dopado-n*. Estos procesos además de poder ser inducidos electroquímicamente en una celda, también pueden llevarse a cabo utilizando reactivos redox adecuados, como I_2 y $FeCl_3$ que son compuestos aceptores de electrones o como el naftaluro de potasio que es donador de electrones. Análogamente a las reacciones redox en solución, las películas poliméricas se cargan negativamente en el caso de la reducción y positivamente en el caso de la oxidación. Cabe aclarar que para mantener la electroneutralidad durante el proceso de dopado electroquímico los contraiones del electrolito soporte difunden desde y hacia el interior de la película durante la carga y hacia afuera durante la descarga del polímero.

Los experimentos de barrido de potencial son muy sensibles a reacciones redox que involucran adsorción de un reactivo o producto. La voltametría cíclica donde O y R (especie oxidada y reducida) están adsorbidas sobre la superficie del electrodo es diferente a cuando están en solución, y esto es debido a que no hay un paso de transporte de masa para considerar. La técnica electroquímica más utilizada para monitorear tales procesos de cargado es la voltametría cíclica y los conceptos teóricos que describen la respuesta voltamétrica durante el cargado y descargado de una película delgada electroactiva fueron desarrolladas hace cuatro décadas.⁸¹ La forma típica de un ciclo voltamperograma para una transferencia electrónica “Nernstiana” (reversible) se presenta en la **FIGURA 33**. Esta gráfica presupone que:

- a) Todos los sitios del sólido tienen igual actividad para la adsorción.
- b) No existe interacción entre las moléculas adsorbidas.
- c) Cada unión adsorbato-adsorbente tiene la misma estructura y sucede por el mismo mecanismo.
- d) Cada sitio o poro del sólido puede albergar una sola molécula de adsorbato.

En la mencionada **FIGURA 33**, se observan dos picos simétricos donde las cargas (las áreas bajo los picos) para la oxidación y la reducción son iguales. Los picos de corrientes y el decaimiento a cero es debido a que hay una cantidad fija de reactivo presente. Además, los voltamperogramas cíclicos reversibles presentan ondas catódicas y anódicas completamente simétricas y son una imagen especular una de otra con idénticos

potenciales de picos y niveles de corrientes (**FIGURA 33**). La corriente en un caso reversible viene dada por la siguiente expresión:

$$(27) \quad i = \frac{n^2 F^2 A \Gamma_T v e^\theta}{RT(1+e^\theta)^2}$$

Donde $\theta = \left(\frac{nF}{RT}\right)(E - E^0)$ y $\Gamma_T = \Gamma_O + \Gamma_R$ corresponde a la superficie total cubierta. Γ_O y Γ_R son los respectivos grados de cubrimiento. Como la carga que pasa debe mantenerse constante, si se incrementa la velocidad de barrido, la corriente de pico debe también incrementarse de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$(28) \quad i_p = \frac{n^2 F^2 A \Gamma_O^* v}{4RT}$$

Donde Γ_O^* es la cobertura máxima para las especies O.

Además de la simetría de las ondas, también es característico que, en contraste con lo previsto para sistemas redox solubles, la corriente i y la velocidad de barrido v son directamente proporcionales, lo mismo que lo observado para una corriente capacitiva pura y este hecho ha llevado a algunos tratamientos de adsorción en términos de pseudocapacidades. En principio, las reglas anteriores son válidas sólo para capas monomoleculares. Con el incremento en el espesor de la película, la difusión toma lugar durante el cargado/descargado de la película y como consecuencia la respuesta voltamétrica cambia gradualmente: del voltamperograma simétrico a la clásica forma asimétrica con la i proporcional a $v^{1/2}$.

Los rasgos característicos de un voltamperograma cíclico de polímeros conductores son: una onda anódica empinada en el comienzo del cargado, es decir al inicio de la inyección de carga, seguido por una meseta ancha y plana cuando se incrementa el potencial. En el barrido inverso aparece una onda catódica corrida en potencial, al final de la meseta pseudocapacitiva (**FIGURA 34**).

Por ejemplo, a partir de medidas realizadas sobre las propiedades de carga/descarga de oligo(p-fenilenovinileno) monodispersos en solución y en condiciones de estado sólido, se consiguió obtener información detallada acerca de la correlación entre la estructura y los estados redox.⁸⁹ En dichos estudios, el análisis de los datos de reducción demostró que el número de estados redox accesibles se incrementa al aumentar la longitud de cadena del sistema, resultando en la superposición de estados redox en un amplio rango de potencial para longitudes de cadena larga. Por lo tanto, la controvertida meseta-capacidad que

generalmente aparece en voltamperogramas de los polímeros conductores puede ser referida a procesos redox farádicos.

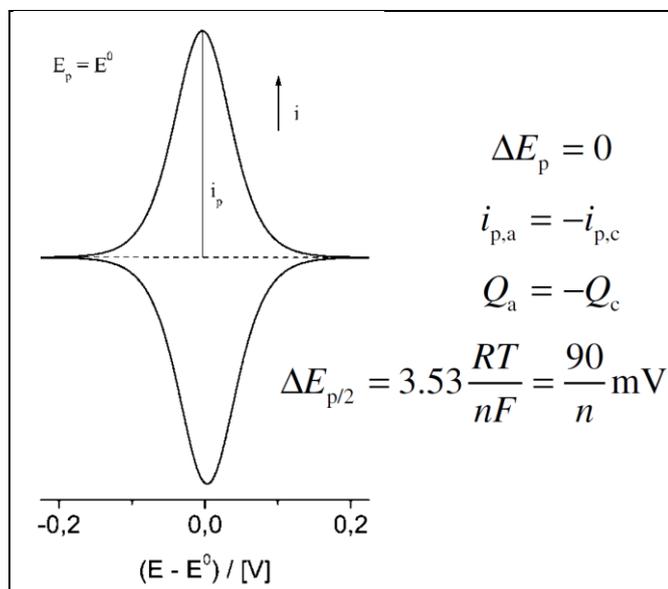


FIGURA 33. Ciclovoltamperograma teórico para una película de capa fina adsorbida sobre el electrodo.

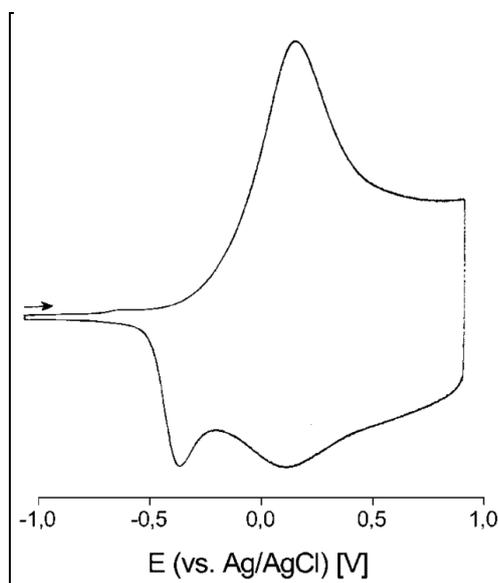


FIGURA 34. Voltamperograma cíclico de la oxidación del poli(4,4'-dimetoxibitiofeno) en DCM/TBAHFF 0,1 M a 200 mV/s. Figura tomada de referencia 94.

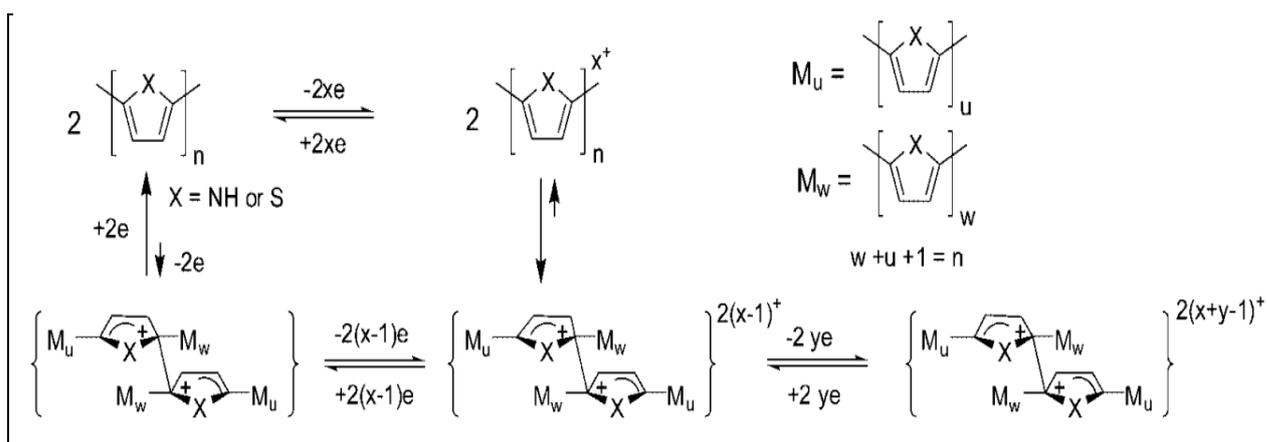
La señal voltamétrica de la empinada onda anódica al comienzo del proceso de cargado, sin duda pertenece a una superposición de varios estados redox, probablemente hasta un nivel de tetracaciones o incluso mayores para cadenas más largas.⁹¹ En el caso del oligo(p-fenilenovinileno) de seis unidades, se pueden encontrar al menos siete estados

redox en el intervalo de potencial entre -2,0 y -3,0 V. Por otra parte, el hecho de que los materiales poliméricos sean normalmente polidispersos favorece a la superposición de los estados redox.

Todos estos resultados dejan en claro que el proceso de cargado electroquímico de polímeros conductores puede ser descrito por una secuencia de pasos redox discretos superpuestos. Esto implica que un modelo a nivel molecular se ajusta mejor a las propiedades redox de materiales conjugados.

Una característica adicional de los experimentos de voltametría con polímeros conductores es la separación visible entre la onda de carga anódica y la descarga catódica (histéresis) (**FIGURA 34** vs **FIGURA 33**). Inicialmente se interpretó como un efecto cinético de lenta transferencia de carga heterogénea⁸⁹ o cambios conformacionales durante el cargado.⁹¹ Recientemente, se ha desarrollado otro concepto sobre la base de la existencia y estabilidad de los σ -dímeros cargados. Estos son compuestos intermediarios que se forman dentro de cada etapa de acoplamiento durante la electropolimerización y su estabilidad aumenta en función de la longitud de la cadena, además dependiendo de la estructura del sistema, la eliminación de protones se detiene permaneciendo las cadenas σ -acopladas como parte del polímero cargado. La hipótesis fundamental que se plantea es que esta estructura intercadena cargada (generada a partir de acoplamientos σ entre diferentes cadenas) decae lentamente al final de descarga y se forma de nuevo durante la carga (**ESQUEMA 4**).

La histéresis significativa entre la carga y la descarga deriva del hecho de que los carbocationes σ -diméricos intercadenas (o carbaniones) están energéticamente estabilizados y se reducen (u oxidan) a potenciales más negativos (o positivos) que aquellos a los que ocurre la oxidación (o reducción) de los polímeros neutros (**ESQUEMA 4**). La estructura de estos σ -dímeros intercadena no es clara y recientes estudios han mostrado que estas reacciones de dimerización entre cadenas toman lugar aún en posiciones que están bloqueadas por sustituyentes y no contienen ningún protón.



ESQUEMA 4. Carga-descarga de polímeros conductores con formación de σ -acoplamientos intercadena. Esquema tomado de referencia 91.

Mayor detalle sobre electroquímica de polímeros conjugados puede ser visto en la siguiente bibliografía especializada:

Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts
 Jürgen Heinze, Bernardo A. Frontana-Urbe, Sabine Ludwigs American Chemical Society
 Chemical Reviews (2010), 110, 4724-4771.

Electropolymerization: concepts, material and applications. Serge, Cosnier, Arkady and karyakin. Wiley-VCH. 2010

3.3. GAP DE POLÍMEROS CONDUCTORES

Dentro del campo de los polímeros semiconductores π -conjugado, los polímeros de bajo gap son particularmente interesantes debido a su gran capacidad de absorción de luz solar (visible e infrarrojo cercano), su elevada conductividad intrínseca en estado neutro y su transparencia en estado dopado. Estas propiedades han posibilitado que los polímeros de bajo gap sean objeto de un gran interés para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos, transistores con efecto campo o dispositivos electrocrómicos.^{92,93}

Las propiedades ópticas y electrónicas de los polímeros π -conjugados son debidas al limitado número de estados energéticos próximos al orbital ocupado de mayor energía y al orbital desocupado de menor energía. De acuerdo con la teoría de bandas, la banda ocupada de mayor energía se origina a partir del HOMO de cada unidad monomérica y se conoce como banda de valencia mientras que la correspondiente banda desocupada de menor energía se origina a partir del LUMO de las unidades monoméricas y se conoce como banda de conducción. El gap electrónico (E_g) del polímero depende de la separación (ΔE) entre los niveles de energía HOMO y LUMO del monómero inicial y del ancho de banda, que es función de la hibridación de los niveles de los monómeros en el polímero. Por otra parte, ΔE (HOMO-LUMO) depende de varios factores estructurales: longitud de cadena, alternancia en la longitud de enlace, planaridad, presencia de dadores o de aceptores de electrones y de la energía de resonancia estabilizadora de anillos aromáticos. Por tanto, considerando todos estos factores es posible modular el gap final de los sistemas π -conjugados con el fin de obtener polímeros de bajo gap.

Además para que un dispositivo optoelectrónico funcione los niveles energéticos del material transportador de carga y de los electrodos colectores deben cumplir con ciertos requisitos para lograr de manera efectiva la transferencia de cargas.

Por todo lo expuesto anteriormente, al elegir un nuevo material para tales aplicaciones, es importante conocer los niveles de energía de HOMO, LUMO y banda de separación entre ellos. Uno de los métodos más útiles para caracterizar los materiales orgánicos y estimar el diagrama de la banda de energía es la voltametría cíclica.^{66,67}

Para los semiconductores orgánicos, HOMO representa la energía requerida para extraer un electrón de una molécula, que es justamente un proceso de oxidación, y LUMO es la energía necesaria para inyectar un electrón a una molécula, lo que implica un proceso de reducción. Estos procesos se pueden medir usando método de voltametría cíclica midiendo los potenciales redox E_{red} y E_{ox} .

Los niveles de energía se calcula utilizando la ecuación (29),⁹⁴ en sistemas donde los potenciales están referidos a la culpa redox ferroceno/ferrocinio:

$$(29) \quad E(\text{HOMO}) = - [E_{\text{ox onset}} + 5.1] \text{ eV}$$

$$(30) \quad E(\text{LUMO}) = - [E_{\text{red onset}} + 5.1] \text{ eV}$$

En las moléculas orgánicas, los niveles de energía de los estados electrónicos son debidos a la energía transferida por radiación UV-visible. Las moléculas absorben la energía cuantificada transportada por la radiación electromagnética y promueven un electrón desde el orbital molecular de baja energía a un orbital molecular de mayor energía.^{95,96} Estas transiciones se pueden medir usando un espectrofotómetro UV-Vis. La longitud de onda de absorción más al rojo λ_{onset} se usa para calcular la energía del gap óptico a partir de la ecuación:

$$(31) \quad E_g = 1240 / \lambda_{\text{onset}}$$

Y, a partir del potencial de oxidación del polímero se determina el valor de HOMO, de manera que combinando los métodos ópticos y electroquímicos, y mediante la deferencia:

$$(32) \quad \text{HOMO} - E_g = \text{LUMO}$$

Podemos estimar el diagrama de energía correspondiente a cada polímero y con ello pre-visualizar si los materiales pueden funcionar en el dispositivo. En la **FIGURA 35** se puede apreciar el método para determinar a partir del espectro de absorción del polímero la longitud de onda correspondiente y, en el caso del voltograma, el potencial de oxidación a utilizar para determinar los niveles energéticos.

Finalmente es importante destacar la diferencia que se presenta al momento de determinar los niveles energéticos HOMO y LUMO a partir de compuestos o monómeros en solución. En estos casos el nivel HOMO se estima a partir de la oxidación del compuesto o monómero en solución, la energía de gap o band gap es determinada a partir de la longitud de onda correspondiente a la intersección de los espectros de absorción y emisión del compuesto, y utilizando con ella la relación expuesta en la ecuación 29. Para completar el diagrama de energía el valor correspondiente al nivel energético LUMO se obtiene por diferencia, como se representa en la ecuación 32.

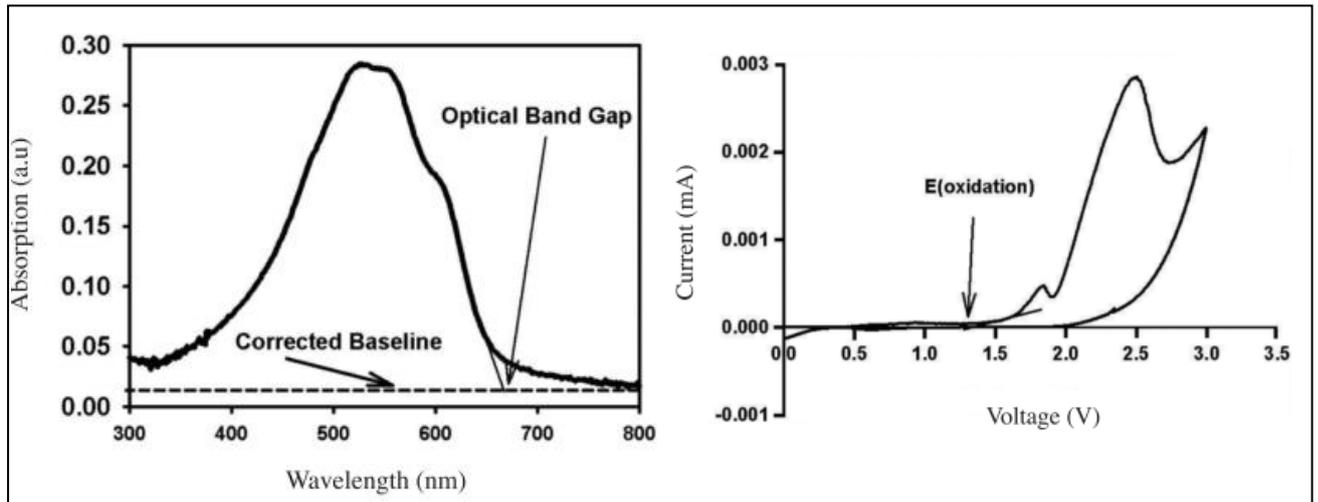


FIGURA 35: Espectro de absorción y voltograma correspondientes al polímero poly (3-octyl- thiophene-2, 5-diyl) (P3OT). Imagen tomada de referencia 96.

3.4 QUÍMICA DE DENDRÍMEROS

Los dendrímeros son estructuras poliméricas tridimensionales que poseen 3 componentes arquitectónicos: Un núcleo, una parte intermedia (brazos dendríticos) y una superficie (grupos terminales) **FIGURA 36**, su nombre proviene de las palabras griegas dendrón (árbol), y meros (partes) que se refiere a la unidad estructural.

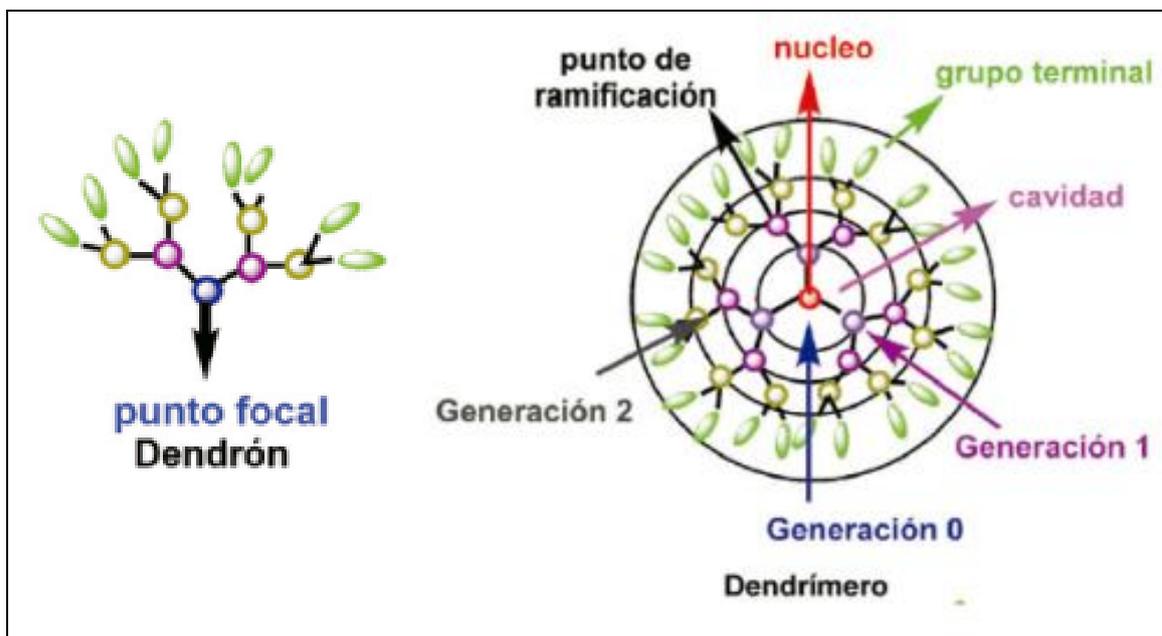


FIGURA 36: Estructura general de un dendrímero

Los dendrímeros ramificados o macromoléculas han sido objeto de una amplia variedad de investigaciones y aplicaciones innovadoras. Por ejemplo, los dendrímeros se han aplicado como materiales dieléctricos,⁹⁷ como soporte para el crecimiento de nanotubos⁹⁸ como catalizadores,⁹⁹ en aplicaciones biológicas como biosensores,¹⁰⁰ imágenes por resonancia magnética, administración de fármacos⁹⁹ y en términos de sus propiedades electrónicas y optoelectrónicas, que es el foco de esta tesis. Por ejemplo, los dendrímeros que transportan carga se han convertido en una clase importante de material semiconductor orgánico, y las investigaciones se han centrado en la recolección de luz y la transferencia de energía desde un colorante o cromóforo periférico a un grupo emisor en el centro del dendrímero. Los semiconductores orgánicos se han vuelto cada vez más importantes como componente activo en aplicaciones que incluyen diodos emisores de luz orgánicos (OLED),¹⁰¹ transistores,⁹⁹ celdas fotovoltaicas,⁹⁹ amplificadores ópticos y láseres.

La arquitectura dendrítica proporciona una serie de otras propiedades atractivas, que incluyen la capacidad de controlar de forma independiente el procesamiento y las

propiedades optoelectrónicas; proporcionar la potencia de procesamiento para permitir que los cromóforos simples se depositen como películas amorfas estables; la generación de dendrímeros como una herramienta para controlar las interacciones intermoleculares que rigen el rendimiento del dispositivo; y la capacidad en dendrímeros bien definidos para tener una alta pureza química.

Estructura del Dendrímery Estrategia Sintética

Los materiales dendríticos son macromoléculas ramificadas que se pueden dividir en dos clases principales: (1) las que tienen estructuras bien definidas y se caracterizan por una polidispersidad de uno y (2) las que tienen estructuras donde hay aleatoriedad dentro de la ramificación, que a menudo conduce a una mayor dispersión en el peso molecular.

En materiales aleatorios altamente ramificados, puede ser difícil dilucidar la posición del núcleo, aunque se puede definir como la unidad que proporciona el primer nivel de ramificación. Los grupos electroactivos u optoelectrónicos en una estructura dendrítica pueden encontrarse en el núcleo de la macromolécula o dentro de las ramificaciones. La posición de los cromóforos activos se regirá en función de la aplicación deseada. Por ejemplo, los dendrímeros emisores de luz que se usan en OLED generalmente tienen su cromóforo emisor en el núcleo de la estructura.

Las dos estrategias sintéticas principales aplicadas a la formación de dendrímeros son las rutas convergentes y divergentes.⁹⁹ (**FIGURA 37**). En una síntesis convergente, el dendrímery se construye desde afuera hacia adentro. Las ventajas de la ruta convergente son bien conocidas e incluyen lo siguiente: el número de reacciones en cada iteración para formar una generación más alta se limita al número de grupos funcionales activos; los grupos periféricos pueden incluirse al principio de la síntesis y, por lo tanto, pueden impartir solubilidad a lo largo de la síntesis del dendrímery; y la purificación es más sencilla, ya que una rama faltante impartirá una mayor diferencia en el tamaño y la polaridad del dendrímery. Este procedimiento da lugar a una estructura que se define con precisión, es monodispersa, es de alta pureza y no tiene grupos finales mal definidos

Una crítica que se ha hecho de la ruta convergente es que si se necesitan más generaciones luego de la síntesis se vuelve dificultoso agregarlo y hay que comenzar desde el inicio. Sin embargo, para que los dendrímeros sean de uso comercial en aplicaciones optoelectrónicas, el desarrollo de altas generaciones no es necesario, y la funcionalidad se incorpora a materiales de baja generación.

Por el contrario, la ruta divergente construye el dendrímero desde adentro hacia afuera. En términos de materiales optoelectrónicos, la ruta divergente tiene tres desventajas distintas. En primer lugar, a medida que aumenta el número de generación, también aumenta el número de reacciones "individuales", lo que significa que a menudo pueden existir grupos funcionales o grupos finales sin reaccionar. Dado que el control de los grupos periféricos es de vital importancia en el rendimiento del polímero conjugado, la introducción de un número potencialmente grande de grupos terminales es de importancia crítica para los materiales dendríticos. Esto puede obviarse hasta cierto punto si solo se preparan materiales de baja generación. Sin embargo, la pureza y la polidispersidad de los dendrímeros preparados a través de la ruta divergente serán más difíciles de controlar que aquellos preparados mediante el proceso convergente.

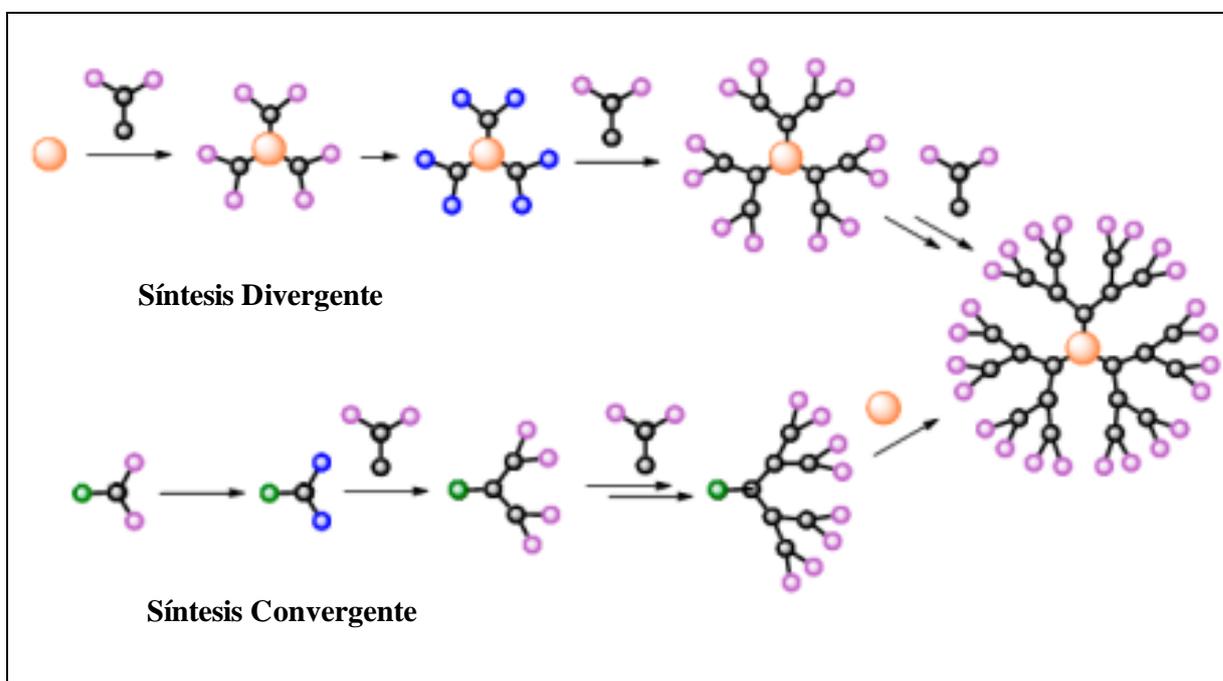


FIGURA 37: Esquema representativo de síntesis convergente y divergente

Para evitar la mayor cantidad de grupos terminales sin reaccionar, es necesario usar reacciones que tengan un rendimiento muy alto. Esto coloca inmediatamente un límite en la cantidad de diferentes tipos de reacción que se pueden usar, y finalmente en el rango de materiales dendríticos útiles que se pueden hacer.

Finalmente, la funcionalidad del grupo periférico juega un papel crítico en el procesamiento de los dendrímeros. Un dendrímero optoelectrónico a menudo requiere que su estructura tenga un número significativo de unidades conjugadas, que generalmente tienen baja solubilidad en ausencia de grupos solubilizantes.

Como ya se dijo tanto los OLEDs como las celdas fotovoltaicas son una de las tecnologías con gran potencial como solución a los problemas de deficiencia de energía mundial. El creciente interés en el diseño de estos materiales tiene como objetivo optimizar la eficiencia y estabilidad de unidades optoelectrónicas. El diseño de OLEDs requiere de materiales capaces de formar films, de transportar cargas, de emitir luz eficientemente y que muestren estabilidad térmica en condiciones de trabajo.

Los dendrímeros conjugados son prometedoras macromoléculas orgánicas de arquitectura tridimensional adecuadas para el desarrollo de este tipo de materiales nanoestructurados. Muchos de estos compuestos incorporan unidades de triarilaminas, fluorenos, trietnilbenceno y carbazoles ya sea como parte del núcleo o de la periferia, así también como núcleos policíclicos aromáticos como pirenes y anillos heteroatómicos como piridina, triazina, tetrazina, triazol entre otros.

Mayor detalle sobre dendrímeros aplicados a dispositivos optoelectrónicos puede ser visto en la siguiente bibliografía especializada:

Development of Dendrimers: Macromolecules for Use in Organic Light-Emitting Diodes and Solar Cells Shih-Chun Lo and Paul L. Burn* Department of Chemistry, University of Oxford, Chemistry Research Laboratory, 12 Mansfield Road, Oxford OX1 3TA, United Kingdom Chem. Rev. **2007**, 107, 1097-1116

3.6 CONDUCTIVIDAD EN MATERIALES TRANSPORTADORES DE HUECOS

Transporte de carga en semiconductores orgánicos

En semiconductores orgánicos, el transporte de carga (es decir, transporte intramolecular) es fácil a lo largo de una cadena conjugada debido al solapamiento orbital π . Sin embargo, debido a la estructura amorfa de los materiales poliméricos y las interacciones intermoleculares débiles, el transporte de carga entre las moléculas (transporte intermolecular) es difícil. Un semiconductor orgánico a menudo contiene fases parcialmente cristalinas entremezcladas con fases parcialmente amorfas. Este desorden tiende a localizar los niveles de energía de los estados, y el transporte se produce mediante el salto de portadores de carga entre estos estados localizados **FIGURA 38**. Esta localización, las posibles colisiones, dispersión y demoras contribuyen a que las movilidades sean relativamente bajas de materiales orgánicos. Por lo tanto los dispositivos de base orgánica generalmente tienen un rendimiento inferior debido a sus bajas movilidades.

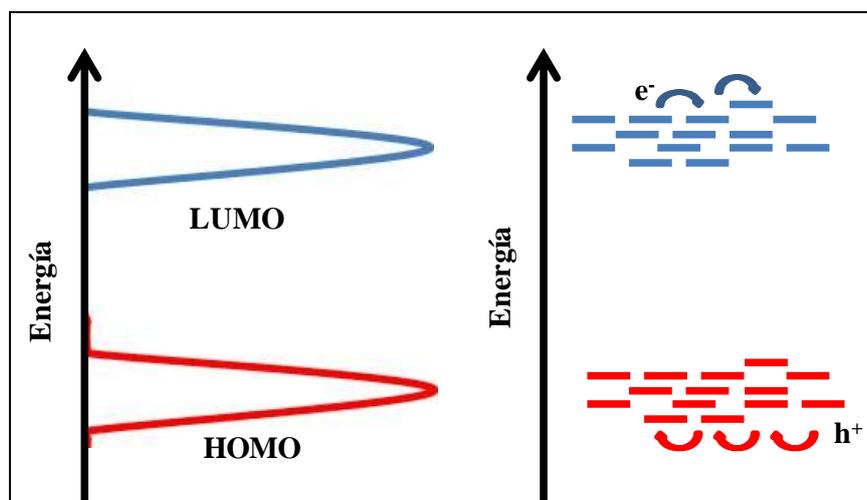


FIGURA 38: Niveles de energía HOMO y LUMO de materiales orgánicos, salto de electrones en el LUMO y de huecos en el HOMO.

Movilidad del portador de la carga

La corriente eléctrica es el flujo de partículas cargadas, llamadas portadores de carga, que pueden ser huecos o electrones. En ausencia de un campo eléctrico externo, los portadores de carga se moverán aleatoriamente, especialmente en conductores sólidos, como metales. A medida que se aplica un campo eléctrico los portadores de carga se aceleran. En sólidos, las colisiones y los eventos de dispersión limitan esta aceleración y

dan como resultado una determinada velocidad de corriente para los transportadores involucrados. En un sistema dado, esta velocidad puede variar dependiendo de la fuerza motriz que lo impulse, que en este caso es el campo eléctrico aplicado.

La movilidad del portador de carga, μ , es una medida de la proporcionalidad entre la velocidad de la corriente del transportador de carga v_d , y el campo eléctrico aplicado, ξ :

$$(33) \quad v_d = \mu \cdot \xi$$

La movilidad es, por lo tanto, una indicación de qué tan rápido fluirán los portadores de carga en un medio en función del campo eléctrico. Este flujo de portadores de carga es la corriente eléctrica. La capacidad de un material para conducir una determinada densidad de corriente eléctrica (J) se mide por su conductividad eléctrica (σ) de acuerdo con la siguiente relación:

$$(34) \quad J = \sigma \cdot \xi$$

Entonces se puede establecer una relación entre la movilidad del portador de carga y la conductividad eléctrica. Como la velocidad del portador no es el único factor en el flujo de corriente, esta relación viene dada por:

$$(35) \quad \sigma = n \cdot q \cdot \mu$$

donde n es el número de los portadores de carga y q es la carga elemental (es decir, la carga de un solo electrón o protón, o una especie ionizada con un exceso o ausencia de un electrón).

Por lo tanto, la movilidad informa qué tan rápido fluirán los portadores individuales y la conductividad informa qué tan rápido fluirá la carga neta e incluye cuántos portadores se están moviendo y la carga eléctrica de cada transportada.

Por otra parte, se sabe que la movilidad del portador de carga en materiales orgánicos depende del campo aplicado. Por lo tanto, la simple proporcionalidad de la ecuación 35 no es aplicable en estos casos, ya que la movilidad en sí misma es una función del campo aplicado. en cambio, para materiales orgánicos es aplicable la teoría de Poole-Frenkel que describe la dependencia de la movilidad con el campo a través de la relación:

$$(36) \quad \mu(\xi) = \mu_0 \exp(\gamma \sqrt{\xi})$$

Debido a que no solo el campo eléctrico aplicado afecta a la movilidad de los portadores de carga Bassler¹⁰² propuso un modelo más aproximado en donde también se tiene en cuenta factores energéticos y de orientación. La expresión completa se muestra en la ecuación 37.

$$(37) \quad \mu(\xi, T) = \mu_{\infty} \left[- \left(\frac{2\omega}{3kT} \right)^2 \right] \exp \left\{ C \left[\left(\frac{\omega}{kT} \right) - \Sigma^2 \right] \xi^{1/2} \right\}$$

Finalmente, el último factor influyente es la composición, ya que la movilidad aumenta con un mayor contenido de las especies activas. El transporte también es controlado por trampas, concentraciones más altas y trampas energéticamente más profundas en el material de transporte causan mayores reducciones en la movilidad,^{103,104} ya que los portadores quedan atrapados con mayor frecuencia y durante períodos más largos antes de ser liberados (si se liberan). En este caso, el modelo de Hoesterey-Letson¹⁰⁵ se usa para describir los efectos de la movilidad de un material con concentraciones relativas de trampas, c , a una energía de trampa discreta (ϵ_t).

$$(38) \quad \mu(c) = \mu(C = 0) \frac{1}{1 + c \exp\left(\frac{\epsilon_t}{kT}\right)}$$

Métodos de medición de movilidad de carga

Debido al continuo crecimiento del uso de materiales orgánicos en la generación de dispositivos optoelectrónicos, la comprensión del transporte de carga en los materiales orgánicos es de elevada importancia, sin embargo en la actualidad sigue siendo una determinación mayormente empírica, ya que las simulaciones son aún insuficientes para predecirlo a priori. Por lo tanto, para conocer los valores reales correspondientes a los sistemas de interés deben ser medidos. Para determinar la movilidad del portador de carga en semiconductores orgánicos, se han empleado una serie de métodos que incluyen transistores de efecto de campo orgánico, carga espacial de corriente limitada (SCLC),¹⁰⁶ tiempo de vuelo (TOF)¹⁰⁷ y extracción de carga mediante voltaje de aumento lineal (CELIV)¹⁰⁸.

De estos métodos, el TOF es el más popular para las mediciones de movilidad de portadores de carga en materiales orgánicos. Sin embargo, el TOF generalmente no es práctico para evaluar la movilidad de los materiales, ya que requiere películas de varios micrómetros de espesor y equipos especializados. Con frecuencia es difícil replicar la

morfología de las películas delgadas de espesor micrométrico requeridas para las mediciones de TOF. Como consecuencia, la movilidad del portador de carga medida utilizando el método TOF con películas de varios micrómetros de espesor podría ser completamente diferente de la movilidad real encontrada con las películas delgadas nanométricas cuando se usan en el dispositivo. Es por ello que, SCLC es una técnica más simple que el método TOF ya que no requiere películas más gruesas e implica una configuración experimental simple.

Carga espacial de corriente limitada (SCLC)

El SCLC ocurre cuando la resistencia de contacto es mucho menor que la resistencia del material. A medida que se emiten electrones del metal al semiconductor, se desarrolla una región de carga espacial en el lado de los semiconductores debido a la baja movilidad de los semiconductores orgánicos.

Esta carga espacial causa un efecto repulsivo adicional sobre la inyección de los electrones del metal, de manera que los electrones inyectados deben superar tanto la función de trabajo del metal como las fuerzas de repulsión de la carga espacial para fluir al semiconductor. La **FIGURA 39** muestra una representación esquemática de la interfaz metal-material orgánico con la presencia de una región de carga espacial en el lado del semiconductor orgánico.

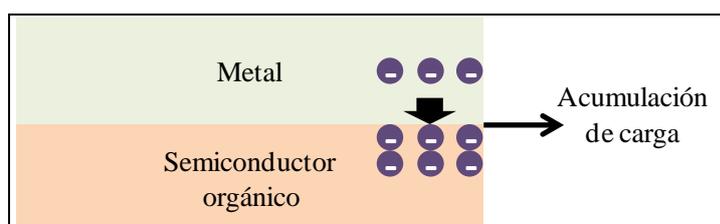


FIGURA 39: Representación esquemática de la inyección de electrones desde el metal al semiconductor orgánico

La movilidad en el régimen de SCLC se determina a partir de la caracterización eléctrica de un diodo producido intercalando una capa orgánica de interés entre dos electrodos metálicos. La elección de los electrodos se realiza de tal manera que solo los portadores de carga cuasi-polares (solo positivos o negativos) se inyectan en la capa activa. Además, para evaluar la movilidad del portador usando el método SCLC se deben cumplir dos requisitos: (a) un contacto Cuasi-ohmico en la interfaz metal-semiconductor y (b) Inyección de carga unipolar.

La **FIGURA 40** muestra un gráfico correspondiente a las curvas de corriente (I) vs potencial (V) de dispositivos que funcionan solo como transportador de huecos y típicamente tienen la conformación ITO/HTM/Metal, donde HTM es el material transportador de huecos y para el contacto metálico suele utilizarse Ag, Au u Al. Las curvas características se grafican normalmente del modo logarítmico porque el SCLC y el voltaje tienen una relación de potencia.

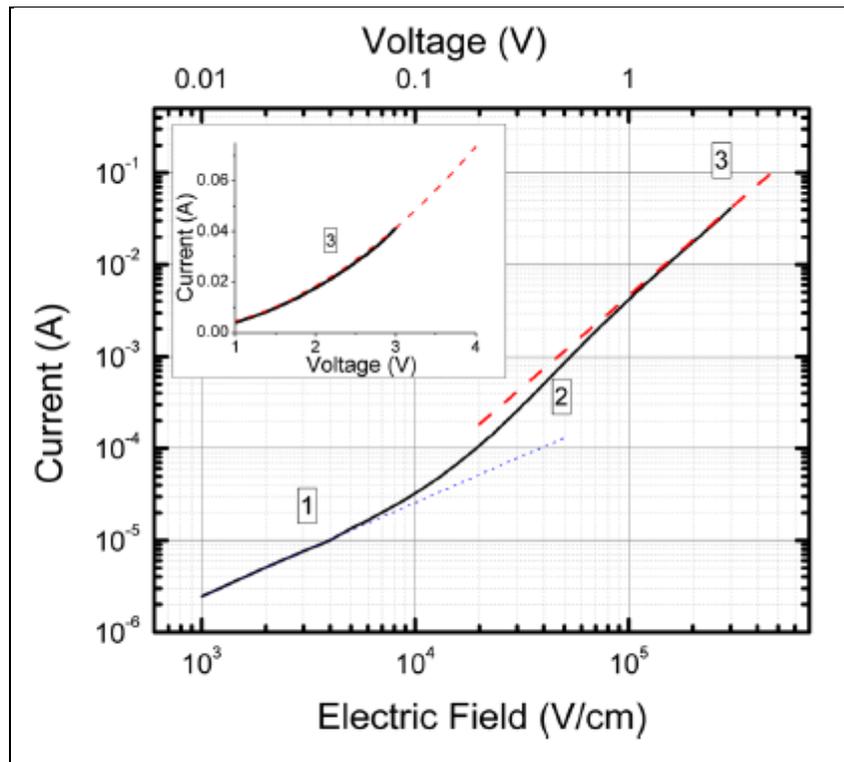


FIGURA 40: Curvas corriente potencial. Imagen tomada de referencia 109

Se pueden observar tres regiones distintas en las cuales el transporte de carga puede ser modelado. A bajos potenciales el transporte sigue el comportamiento óhmico como se describe en ecuación:

$$(39) \quad J = qp\mu \frac{V}{d}$$

donde J es la densidad de corriente a través del dispositivo, q es la carga elemental, p es la densidad volumétrica de huecos, μ es la movilidad de los portadores de carga, V es el voltaje aplicado y d es el espesor de la capa orgánica.

A potenciales moderados, la relación J-V aumenta a medida que domina la carga espacial de corriente limitada (SCLC) de acuerdo con la ecuación que establece la ley de Mott Gurney:

$$(40) \quad J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3}$$

$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$, ε_r es la permitividad del material polimérico y ε_0 la permitividad del vacío.

A mayores potenciales todo el comportamiento es controlado por la densidad de trampas distribuidas dentro del material .

$$(41) \quad J = q^{l-1} \mu N_v \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \left(\frac{l}{l+1} \frac{\varepsilon}{H_b} \right)^l \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}}$$

Donde N_v es la densidad de estados en la banda de valencia del material orgánico, H_b es la densidad de trampa total, $l = T_C/T$ y, T_C es la temperatura característica de una distribución de trampas exponencial en el material.

Por lo tanto, si se toma un rango de potenciales desde aproximadamente 0,1 a 10V se puede estimar la movilidad de los portadores de carga mediante el modelado utilizando la ley de Mott Gurney.¹⁰⁹

CAPITULO IV

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 TECNICAS ESPECTROSCÓPICAS

4.1.1 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

Esta técnica fue aplicada para llevar a cabo la caracterización óptica de todas las moléculas en estudio presentadas en este trabajo de tesis.

Se midieron los espectros de todos los compuestos en solución, como así también de los electrodos en los cuales estaban adsorbidas o electrodepositadas las moléculas. Se utilizó para ello solventes de diferente polaridad tales como: 1,2-Dicloroetano (DCE), éter etílico (Et₂O), Tolueno (TOL), Acetonitrilo (ACN) y Etanol (EtOH) producidos por Sigma-Aldrich, dependiendo de la solubilidad del sistema en estudio.

Los espectros UV-visibles se obtuvieron en un espectrofotómetro multidiodo Agilent HP 8453 que permite el registro de espectros en el rango UV-Vis desde 190 nm a 1100 nm. Este equipo presenta una resolución espectral de 1 nm. También se recurrió a un espectrofotómetro de barrido Shimadzu UV-2401 PC cuya ventana de trabajo es de 190 a 1100 nm con una resolución máxima de 0,05 nm. Para la adquisición de espectros en solución se emplearon celdas de cuarzo NSG Precision Cell con paso óptico de 10 mm.

Para medir absorción en estado sólido se utilizó una esfera de integración de reflectancia difusa acoplada al espectrofotómetro Shimadzu UV-2401

4.1.2 ESPECTROSCOPIA DE EXCITACIÓN Y EMISIÓN

Los espectros de fluorescencia en solución se obtuvieron con un espectrofotómetro SPEX Fluoromax Instruments y, mediante el uso de celdas de cuarzo NSG Precision Cell de 10 mm de paso óptico. Para los espectros en solución se emplearon solventes de diferente polaridad tales como: Tolueno (TOL), 1,2-dicloroetano (DCE), Acetonitrilo (ACN), Éter etílico (Et₂O) y/o Acetato de etilo (AcEt) dependiendo de la solubilidad propia de cada sistema. Los solventes son de grado cromatográfico.

4.2 ELECTROQUÍMICA

4.2.1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Esta técnica se adoptó tanto para caracterizar las propiedades electroquímicas y obtener los potenciales de oxidación y reducción de las moléculas en estudio así como para la generación de electropolímeros. Las medidas se llevaron a cabo con un potenciostato-galvanostato Autolab fabricado por Electrochemical Instruments, mediante el uso de una celda convencional de tres electrodos. (**FIGURA 41**).

Dependiendo del estudio a realizar, se han empleado dos tipos de electrodos de trabajo, un electrodo de disco de Platino circular de $2.16 \times 10^{-3} \text{cm}^2$ de área para la caracterización electroquímica de todas las moléculas, como así también para el crecimiento y estudio de películas poliméricas, o bien un electrodo semitransparente de vidrio recubierto con una capa de óxido de indio dopado con estaño, denominado comúnmente ITO (ITO, Delta Technologies, Resistencia nominal 70-100 Ω/square), para estudios que conciernen específicamente al comportamiento de las películas poliméricas logradas previamente en Platino.

Para llevar a cabo dichos estudios electroquímicos, se empleó como electrolito soporte una solución 0,10 M de Hexafluorofosfato de tetra-n-butilamonio (TBAPF_6) en 1,2-Dicloroetano (DCE), libre de oxígeno (mediante burbujeo de Nitrógeno durante 15-20 minutos),

Como contra-electrodo un alambre de platino de gran área con respecto al electrodo de trabajo y un alambre de plata hizo las veces de pseudo-referencia.

El electrodo de trabajo de Pt se pulió entre los experimentos con 0,3mL de pasta de alúmina seguido de sucesivos enjuagues con solvente. Luego de realizar los experimentos de voltametría cíclica a cada molécula de colorante se añadió ferroceno y se tomó como referencia la cupla ferroceno/ferrocinio ($\text{Fc} / \text{Fc}^+ = 0,70 \text{ V vs NHE}$)⁹⁴ para la corrección del potencial aplicado.

4.2.2 ESPECTROELECTROQUÍMICA

Los estudios espectroelectroquímicos se llevaron a cabo con el empleo de electrodos (ITO) de resistencia superficial (ρ) entre 70-100 Ω y transmitancia de 85 %, suministrados por delta technologies limited. El contacto eléctrico del electrodo de trabajo se realizó a través de una soldadura de indio, la celda tiene un alambre de Pt como contra-

electrodo y un electrodo de Ag como quasi-referencia. La celda utilizada en los estudios electroquímicos se presenta en la **FIGURA 41**. Las medidas fueron obtenidas por medio de un espectrofotómetro de arreglo de diodos Agilent Hewlett Packard 8453 y el barrido de potencial por medio del potenciostato marca Autolab fabricado por Electrochemical Instruments.

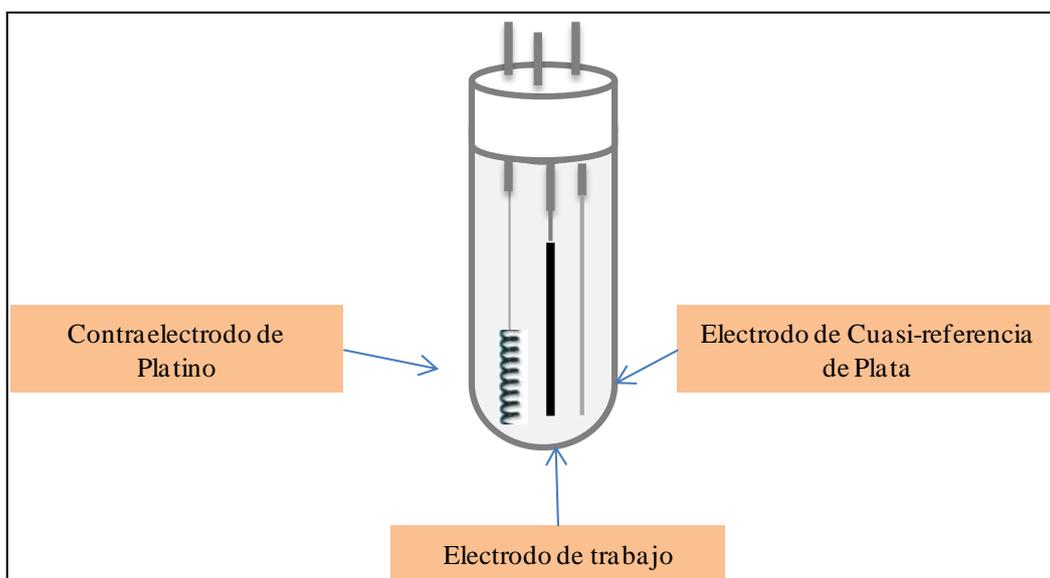


FIGURA 41: Esquema de la celda utilizada en los estudios electroquímicos

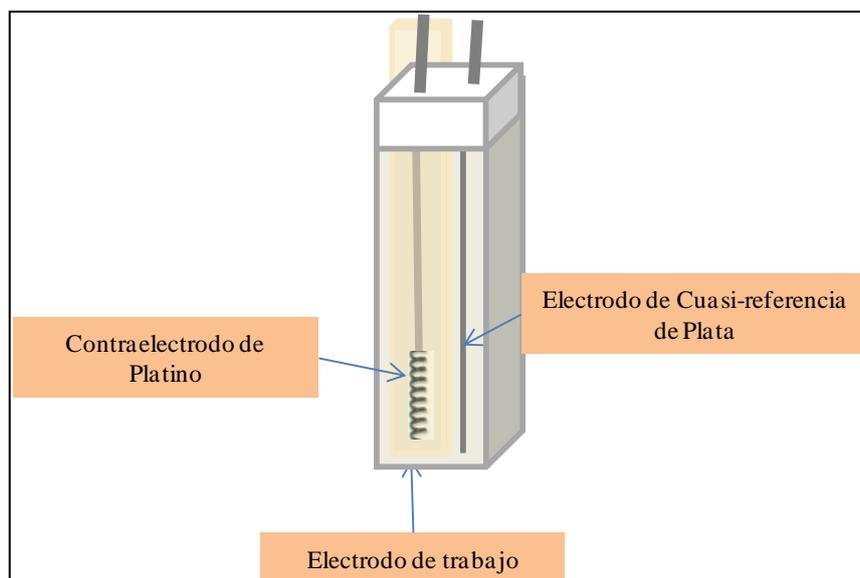


FIGURA 42: Esquema de celda utilizada en los estudios electroquímicos

4.3 CÁLCULOS SEMIEMPÍRICOS

La optimización de geometría y el cálculo de orbitales moleculares se realizaron mediante una computadora personal utilizando métodos de mecánica molecular (MM+) y semiempíricos (AM1 , Austin Model 1) del paquete de software HyperChem

4. 4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El estudio de la morfología de las películas poliméricas fue llevado a cabo por microscopia electrónica de barrido (Scanning Electron Microscope - SEM). Las muestras depositadas sobre los electrodos se analizaron en un SEM Philips 515 y en un Carl Zeiss EVO MA 10. La energía del haz de electrones fue de entre 15 a 20 KeV.

4.5 PREPARACIÓN DE CELDAS SOLARES DE SENSIBILIZACION ESPECTRAL

La preparación de celdas se llevó a cabo de dos modos, para los sensibilizadores derivados de fluoreno y SCPDT1 se armaron las celdas mediante el armado de cada parte estructural de la misma de modo manual y sistemático, mientras que para los colorantes BG se utilizó un kit comercial fabricado por Solaronix.

- **Preparación de Electrodo de Óxido de Titanio**

Un vidrio conductor transparente con un depósito de óxido de estaño dopado con Flúor (FTO Delta Technologies) se limpió con detergente neutro y posteriormente se lavó con agua desionizada, acetona y alcohol isopropílico secuencialmente. La superficie conductora de FTO se sumergió en una solución de cloruro de titanio en tetrahidrofurano durante 20 minutos a 70 °C y luego se calcinó a 450 °C durante 30 min.

El vidrio conductor se cubrió con TiO₂; para ello se colocó una capa de cinta adhesiva en ambos lados del electrodo como espaciador, dispersando una solución coloidal de TiO₂ (Ti-Nanoxide HT/SP Solaronix) con una varilla de vidrio cilíndrica; posteriormente se calentó a 80 °C durante 30 min, y luego se diseminó una segunda capa de la suspensión coloidal de TiO₂ (Dyesol WER4-0). Ambas capas de TiO₂ se calcinaron a 450 °C durante 30 min. El electrodo de óxido de titanio se sumergió una vez más en una solución de cloruro de titanio en tetrahidrofurano durante 20 min a 70 °C y finalmente se

calcinó a 450 °C durante 30 min. Luego de este tratamiento se obtuvieron películas de aproximadamente 20µm de espesor.

- **Fijación del colorante sobre Óxido de Titanio**

La adsorción de colorante sobre las películas de TiO₂ se realizó por inmersión de las mismas en una solución de concentración 10⁻⁴ M de colorante utilizando etanol absoluto como solvente; los electrodos fueron sumergidos inmediatamente después de su sinterización, mientras se encontraban a una temperatura de aproximadamente 50 °C. Luego se dejó a temperatura ambiente durante 24 horas y en la oscuridad. Pasado este tiempo, se enjuagó el electrodo para eliminar los restos de colorante que no estén adsorbidos en la superficie y se lo secó. A partir de ese momento, el electrodo se encontró en condiciones para proceder al armado de la celda solar.

- **Preparación del contraelectrodo.**

Sobre la superficie conductora de un vidrio conductor transparente con un depósito de óxido de estaño dopado con Flúor (FTO), se esparció en forma de gotas una solución comercial de H₂PtCl₆ en etanol, producida por Solaronix. Luego de evaporado el solvente, los electrodos fueron sinterizados a 450 °C durante 30 minutos.

- **Preparación de electrolito redox**

El electrolito redox utilizado consistía en una solución compuesta por Yoduro de metil propil imidazol 0,6 M, I₂ (99,9%) 0,03 M y 4-Terbutilpiridina 0,5 M, se escogió como solvente una mezcla de acetonitrilo / valeronitrilo en una proporción 85:15.

- **Ensamblaje de la celda**

Una vez que se tuvieron todos los materiales se procedió al montaje de la celda, para lo que se tomó el electrodo de óxido de titanio y se lo ensambló al electrodo platinizado enfrentando las caras activas; para lograr esto se utilizó un espaciador de 25 micras de espesor que consiste en un material polimérico de bajo punto de fusión, por ejemplo Surlyn, y se recortó de forma tal que rodee la capa de TiO₂-Colorante. Una vez que se encontraron en contacto ambos electrodos con el espaciador, se aplicó calor produciendo así el sellado de la celda. El electrolito redox se introdujo a través de un hueco

perforado en el contra-electrodo que fué sellado después para evitar la evaporación del mismo. Por último se soldaron los contactos en cada electrodo.

- **Preparación de celdas solares sensibilizadas por colorante para colorantes BG**

El montaje de la celdas de sensibilización de los colorantes BG se realizó mediante el uso del kit comercial solaronix (**FIGURA 43**), con el objetivo de estandarizar el montaje de la celda y obtener estudios comparativos basados en múltiples muestras. dicho kit consiste en :

Electrodos de Óxido de Titanio: Un vidrio conductor transparente con un depósito de óxido de estaño dopado con Flúor (FTO). cubierto por serigrafía con pastas de Óxido de Titanio Solaronix. Capa activa de Ti-Nanoxide T / SP cubierta por una capa reflectante de Ti-Nanoxide R / SP. Dimensiones: 20 x 20 x 2 mm. Área activa: 6 x 6 mm

Electrodos platinizados: un vidrio FTO con una superficie homogénea del precursor Platisol T / SP de solaronix. Perforado para introducir el electrolito. Dimensiones: 20 x 20 x 2 mm. Área activa: 20 x 20 mm.

Películas de sellado hechas de Meltonix 1170-1160, con las dimensiones del área activa para enfrentar los electrodos y para sellar el orificio de llenado.

Vidrio delgado que se utiliza junto con el sellador para cerrar el orificio de llenado

Etiqueta adhesiva opaca que delimita la ventana del área activa de la celda.

Electrolito redox Iodolyte Z-50 Solaronix.



FIGURA 43: Kit comercial Solaronix utilizado para armar los dispositivos DSSC

La adsorción de colorante sobre las películas de TiO₂ se llevó a cabo por inmersión de las mismas en una solución de concentración 1mM de colorante disuelto en etanol absoluto; los electrodos fueron sumergidos inmediatamente después de su sinterización, mientras se encontraban a una temperatura de aproximadamente 50 °C. Luego se dejó a temperatura ambiente durante 24 horas y en la oscuridad. Pasado este tiempo, se enjuagó el electrodo para eliminar los restos de colorante que no fueron adsorbidos en la superficie y se lo secó. A partir de este momento, el electrodo estuvo listo para proceder al armado de la celda solar.

Una vez que se tuvieron todos los materiales se procedió al montaje de la celda, para este procedimiento se tomó el electrodo de óxido de titanio y se lo ensambló al electrodo platinizado enfrentando las caras activas; para ello se utilizó un espaciador de 25 micras de espesor, que consiste en un material polimérico de bajo punto de fusión, que forma parte del kit Solaronix y se comercializa cortado de modo tal que rodea la capa de TiO₂-Colorante. Una vez que se encontraron en contacto ambos electrodos con el espaciador, se aplicó calor produciendo así el sellado de la celda. El electrolito redox se introdujo a través de un agujero perforado en el contra-electrodo que fue sellado después para evitar la evaporación del mismo. Por último se soldaron los contactos de Indio en cada electrodo.

4.5.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE DSSC

4.5.1.1 ESPECTROSCOPIA DE FOTOCORRIENTE

Los espectros de fotocorriente se obtienen mediante la iluminación de la celda solar con luz monocromática procedente de una lámpara de Xenón de alta presión, de 75 W de potencia (Photon Technology Instrument, PTI) y un monocromador equipado con un motor paso a paso, el cual está controlado por una computadora personal, que barre las longitudes de onda deseadas. De este modo el sistema está totalmente automatizado, puesto que se obtiene la respuesta de fotocorriente en función de la longitud de onda de la radiación incidente. Este procedimiento puede ser luego repetido a cada valor de potencial aplicado. En la **FIGURA 44** se muestra un espectro de intensidad de iluminación en función de la longitud de onda para el sistema anteriormente mencionado. Todos los valores de fotocorriente fueron obtenidos utilizando estas intensidades de luz. La intensidad de luz incidente a las diferentes longitudes de onda es medida con un radiómetro (Coherent Laser-Mate Q), que tiene una sensibilidad de 1μW.

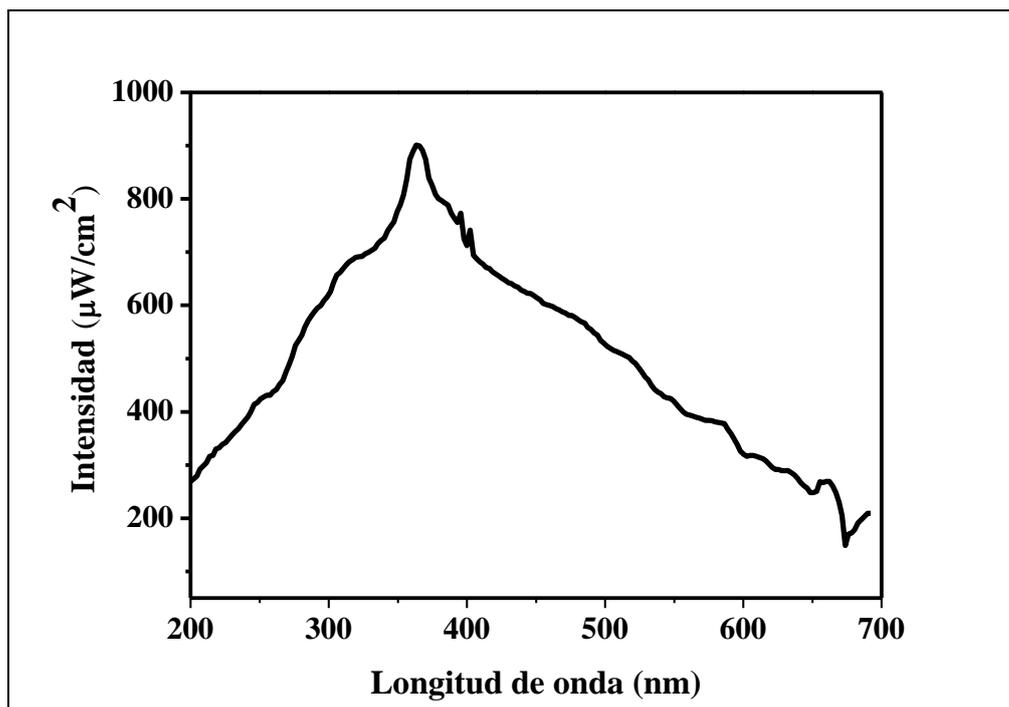


FIGURA 44: Intensidad de lámpara en función de la longitud de onda

4.5.1.2 MEDICIÓN DE FOTOCORRIENTE Y FOTOPOTENCIAL

Las medidas de fotocorriente y fotovoltaje se realizaron para determinar, mediante las ecuaciones necesarias, la eficiencia de la celda. Para obtener estas medidas se utilizó un simulador solar (Sciencetech SF 150) equipado con una lámpara de Xenón y un filtro, que permite obtener una intensidad y distribución espectral equivalente a la radiación solar cuando atraviesa una vez y media la atmósfera terrestre (AM 1.5 G, $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$). Además, el sistema consta de un potencióstato que está conectado a la celda solar en configuración de dos electrodos, con el que se controla el voltaje y se mide la fotocorriente de la misma, y a una computadora que se encarga de registrar los datos obtenidos. Se ensayaron al menos tres celdas para cada colorante para validar las tendencias obtenidas en el rendimiento de las DSSC. Los datos reportados corresponden a valores medios.

4.6 ESPECTROSCOPIA FT-IR

Los espectros IR de los compuestos puros y adsorbidos en TiO_2 , se obtuvieron en un espectrofotómetro FTIR Bruker Tensor 27 con el programa de computación OPUS, en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , empleando la técnica de pastilla de KBr para la preparación de las muestras.

4.7 FABRICACIÓN DE DISPOSITIVOS PARA MEDIDAS DE MOVILIDAD

Para realizar las medidas de movilidad se utilizó como sustrato un vidrio semiconductor (ITO) el cual fue tratado mediante grabado químico con HCl 6N y Zn metálico a fin de remover la superficie conductora y reducir el área donde posteriormente se llevó a cabo la deposición electroquímica.

Se realizó un contacto metálico en la parte superior del ITO a través de una soldadura de Indio y se procedió a realizar la electropolimerización de cada molécula en la superficie de conductora resultante.

Posteriormente se realizaron contactos metálicos mediante evaporación térmica; en cada electrodo se depositaron de manera alternada contactos de Oro y contactos de Plata. Para definir la forma de los contactos previamente se fabricaron máscaras de acero inoxidable, cada una de ellas posee cuatro ranuras en su estructura, esto determinó el patrón de contactos que se obtuvo luego de la evaporación en cada electrodo.

Las técnicas de deposición mediante evaporación térmica están basadas en la formación del vapor del material a depositar, con el objeto de que el vapor condense en la superficie del sustrato, formando una delgada capa del sólido. El proceso se efectuó en vacío no solamente para poder llevar a cabo la evaporación, sino también para evitar la interacción del vapor con el aire, así como la adsorción sobre la superficie del sustrato de los componentes gaseosos presentes en el aire.

Para realizar las evaporaciones térmicas se recurrió a una evaporadora ULVAC VPC-1100, los materiales evaporados fueron plata y oro con el fin de obtener dispositivos con estructura ITO/Polímero (de espesor variable)/Ag o bien ITO/Polímero/Au. En la **FIGURA 45** se representa el esquema de trabajo realizado. Debido a que la evaporadora no posee una balanza acoplada, para determinar el espesor de los contactos metálicos se realizó previamente un curva de calibración donde se controló la cantidad de material a evaporar. Los parámetros que sea escogieron para realizar con contactos fueron evaporar fueron 0,5 gr de oro a 140 A, y 0,9 gr de Ag a 125 A

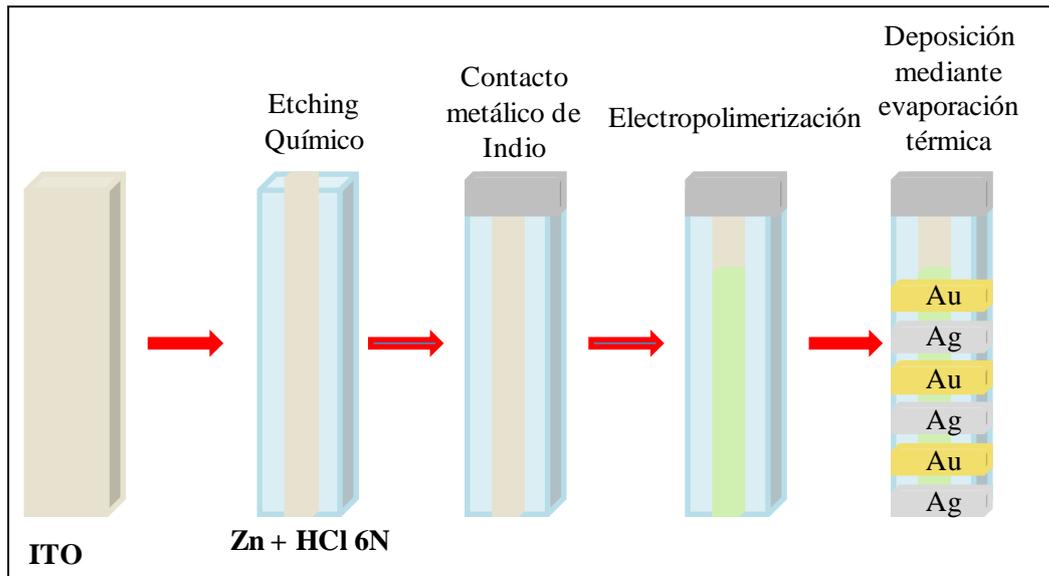


FIGURA 45: Diagrama de pasos para la fabricación de dispositivos que se utilizaron en medidas de conductividad

Las medidas de movilidad se realizaron teniendo como referencia el modelo Space-Charge Limited Current (SCLC), donde se obtienen los valores de movilidad a partir de curvas de densidad de corriente vs potencial aplicado, dichas curvas se midieron a temperatura ambiente, bajo vacío para ello se acopló una fuente de medida Keithley 2400 a la cámara de evaporación como se muestra en la **FIGURA 46**. Para el procesamiento de datos se utilizó MATLAB.

El espesor de las películas se midió con un perfilómetro KLA-Tencor modelo Alpha Step D-600 Stylus Profiler, las medidas se realizaron en Centro Atómico Constituyentes (CNEA) en la provincia de Buenos Aires. La superficie de películas poliméricas electrodepositadas se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM-Carl Zeiss EVO MA 10 con energía de haz de electrones de 18 KV).

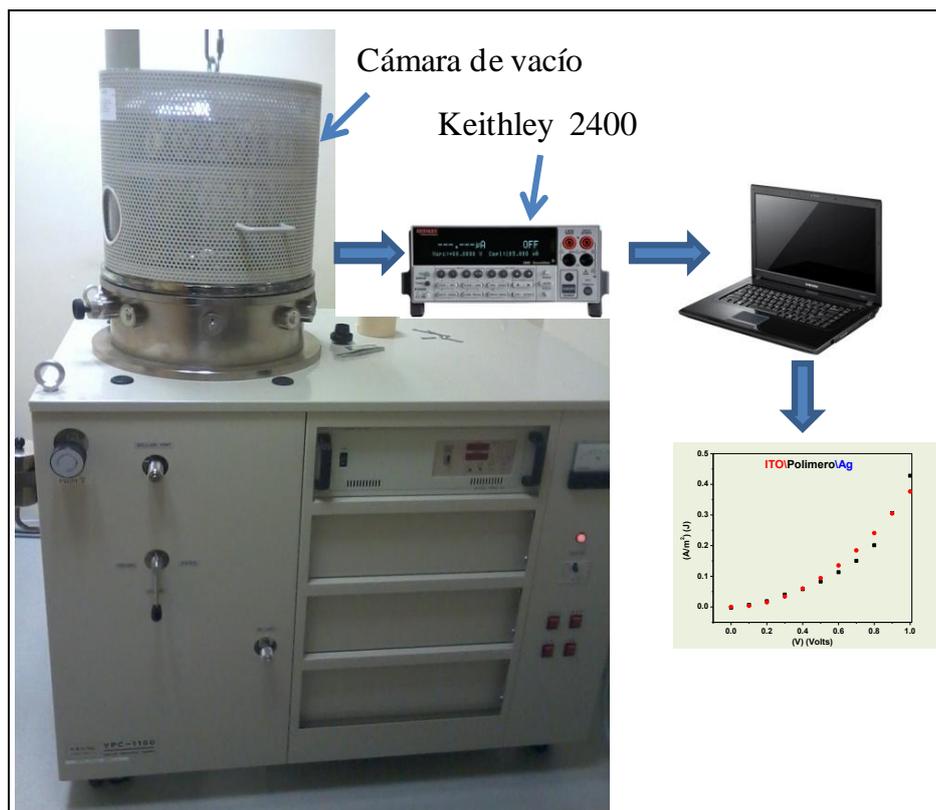


FIGURA 46: Esquema de equipo de elaboración y medida de dispositivos transportadores de cargas unipolares.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 CELDAS SOLARES DE SENSIBILIZACION ESPECTRAL

Como se señaló en secciones anteriores, el diseño de fotosensibilizadores adecuados que optimicen el rendimiento y funcionamiento del dispositivo sigue siendo uno de los temas de investigación más importantes en DSSC. Los complejos de Ru son uno de los tipos de sensibilizadores más exitosos para estos dispositivos, sin embargo, presentan algunas desventajas con respecto a los sensibilizadores orgánicos tales como su limitada disponibilidad, son relativamente caros y difíciles de purificar en comparación con los sensibilizadores orgánicos que se pueden obtener a un costo razonable y con un elevado grado de pureza a través de técnicas sintéticas bien establecidas. Los colorantes orgánicos además, presentan otras ventajas potenciales, incluida la gran diversidad de estructuras moleculares y altos coeficientes de extinción molar, generalmente superiores a los de los colorantes Ru.

Otro aspecto importante que es posible controlar con colorantes orgánicos es la posibilidad de construir celdas solares multicolores y semitransparentes que se pueden usar, por ejemplo, en ventanas que produzcan electricidad. Las DSSC son construidas con sensibilizadores transparentes sobre una región del espectro visible de manera que permiten que parte de la luz visible ingrese a un edificio mientras se convierte la porción adsorbida de la radiación solar en electricidad. Por lo tanto, este tipo de celdas pueden tener un alto valor en el mercado.

En este marco, son muy estudiados en el área de los DSSC los sensibilizadores orgánicos que poseen en su estructura un grupo donador y un grupo aceptor unidos por un puente π -conjugado, D- π -A. La irradiación de estas moléculas dipolares genera estados de transferencia de carga intramolecular fotoinducidos, que pueden inyectar electrones a la banda de conducción de TiO₂. Este diseño molecular se caracteriza por estructuras alargadas en forma de bastón con una tendencia de agregación inherente. Esto puede dar como resultado la auto-inhibición entre las moléculas del sensibilizador en el estado excitado, uno de los principales factores por los cuales se reportan bajas eficiencias de conversión de energía en las DSSC. La introducción de una arquitectura no plana en el

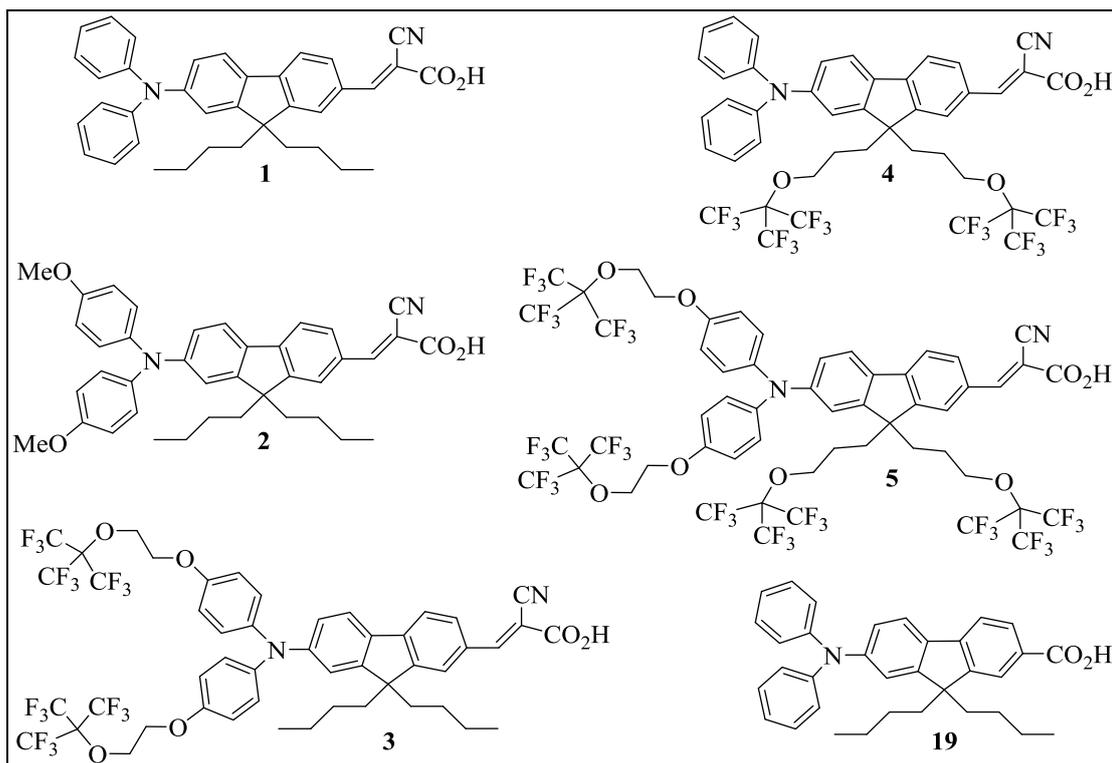
diseño del sensibilizador es una alternativa útil para superar este inconveniente. En este contexto, los resultados que se exponen a continuación muestran el estudio de dos tipos de sensibilizadores, de simple y de doble anclaje.

Por otra parte, la inserción de dominios fluorados en la estructura de moléculas que van a ser aplicadas en dispositivos de conversión de energía tienen un elevado interés en el área. Se han utilizado compuestos iónicos altamente fluorados junto con transportadores de huecos sólidos con el fin de facilitar la compensación de carga.¹¹⁰ También, se demostró que es posible incrementar la estabilidad a largo plazo de los dispositivos mediante el uso de un electrolito de gel a base de un copolímero polifluorado.¹¹¹ Sin embargo, en lo que respecta a DSSC pocos trabajos presentan estudios con sensibilizadores fluorados. Bajo la premisa de que la inserción de grupos fluorados voluminosos, en los grupos donores de los sensibilizadores, generarían una especie de protección al TiO₂ a continuación se muestra el estudio de sensibilizadores derivados del grupo fluoreno, con estructuras del tipo D- π -A y A- π -D- π -A con sustituciones de grupos voluminosos fluorados estratégicamente diseñados.

Los sensibilizadores estudiados en esta etapa de tesis fueron sintetizados en el Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari del Consiglio Nazionale delle Ricerche, Milano, Italia en el grupo dirigido por el Dr. Gianluca Pozzi, en el marco de un convenio de colaboración.

5.1.1 SISTEMAS D- π -A DERIVADOS DEL GRUPO FLUORENO

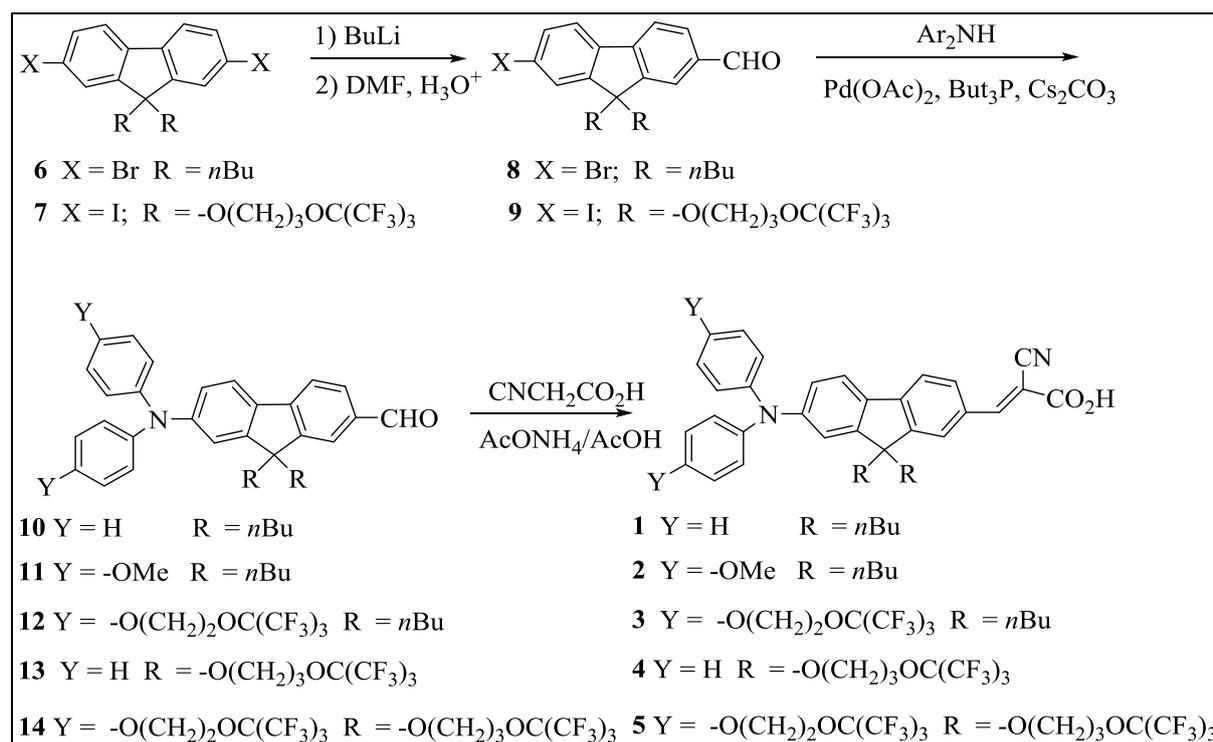
La familia de moléculas que se va a exponer a continuación está compuesta por seis estructuras que tienen los mismos grupos D- π -A pero están sustituidas sistemáticamente en distintas posiciones con cadenas alquilfluoradas voluminosas con la finalidad de estudiar el efecto que genera esta funcionalización en el rendimiento del sensibilizador. La estructura molecular de cada uno de los sensibilizadores se presenta en la **FIGURA 47**, todos ellos poseen un anillo fluoreno como centro π -conjugado que está sustituido con el grupo difenilamina como donador de electrones y con grupos ciano y carboxilo como aceptores de electrones y grupos de anclaje al TiO₂. Se seleccionó el anillo fluoreno debido a sus excelentes propiedades y a la facilidad que posee para ser funcionalizado. La adecuada manipulación y selección de estos grupos conjuntamente con la extensión de la conjugación permite controlar las características optoelectrónicas del colorante.

FIGURA 47: Estructura molecular de colorantes D- π -A

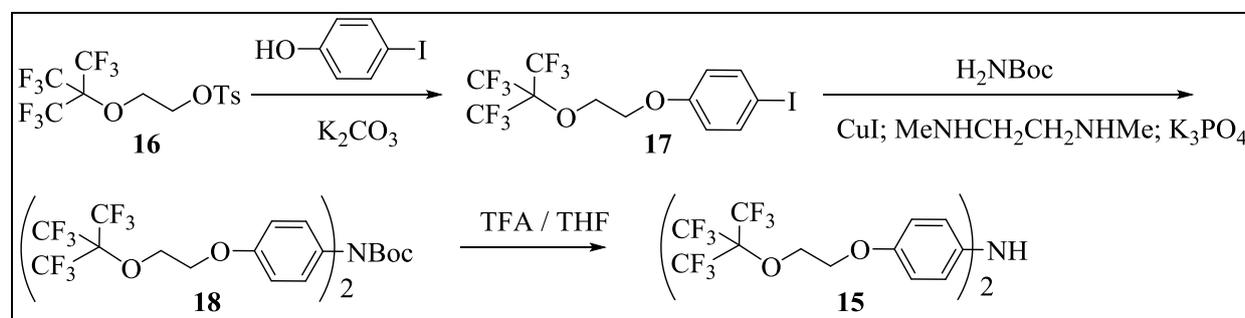
5.1.1.1 SÍNTESIS

Los sensibilizadores 1-5 fueron sintetizados a partir de fluorenos 7,7'-dihalogenados (6 y 7) de acuerdo con la vía de síntesis representada en el **ESQUEMA 5**.¹¹² Como se presenta en el esquema, el compuesto 7 posee ramificaciones fluoradas en las posiciones 9, 9 del fluoreno y fue sintetizado mediante esterificación de 9,9-bis (3-bromopropil) -2,7 -diyodo-9 H-fluoreno con perfluoro-terc-butóxido de potasio.

Los compuestos 8 y 9 fueron obtenidos mediante una reacción de acoplamiento C-N de aldehídos, catalizada por Pd (preparado por monolitación de 6 y 7, respectivamente, seguido de inactivación con dimetilformamida (DMF) y agua). Las estructuras 10-14 provienen de la reacción de los aldehídos 8 y 9 con la diarilamina apropiada, se obtuvieron moderados a buenos rendimientos (50-80%). La diarilamina fluorada 15 requerida para la síntesis de los aldehídos 12 y 14 se preparó en tres pasos (**ESQUEMA 6**) a partir de un tosilato fluorado ramificado 16.



ESQUEMA 5: Síntesis de sensibilizadores derivados de fluoreno, con sustituyentes alquil-fluorados.



ESQUEMA 6: Síntesis de precursores diarilamino fluorados

Al derivado fluorado 17 se le aplicó una leve modificación de la metodología de Buchwald¹¹³ para la reacción de acoplamiento C-N de haluros de arilo con carbamato de terc-butilo catalizada por Cu y se sintetizó de este modo el compuesto intermediario 18 protegido, que luego arrojó como producto final la amina 15 mediante escisión por ácido. Se constató que este sencillo procedimiento funciona bien con *p*-iodoarenos fluorados, lo que permite obtener un modo de acceso más simple a una variedad de diarilaminas fluoradas.¹¹⁴ Los sensibilizadores objetivo 1-5 se obtuvieron a partir de la reacción de los

aldehídos 10-14 con ácido cianoacético manteniendo la reacción en reflujo con ácido acético y en presencia de acetato de amonio.

Finalmente el sensibilizador 19 mostrado en el **ESQUEMA 5**, es análogo a la molécula 1 solo que en esta estructura el grupo aceptor es un grupo carboxílico directamente unido al núcleo fluoreno, y fue preparado mediante una oxidación suave del grupo carbonilo del compuesto 10, con el fin de verificar la influencia de la naturaleza del grupo aceptor en el rendimiento de estos colorantes.

Las reacciones se controlaron por cromatografía en capa fina (TLC). El método de purificación utilizado fue cromatografía en columna. Además, todas las estructuras fueron caracterizadas; se tomaron los espectros ¹H RMN, ¹³C RMN, ¹⁹F RMN y los espectros de masa. Se llevaron a cabo también los análisis elementales en la Universidad de Milan, por el Servicio departamental de microanálisis.

5.1.1.2 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA.

En la **FIGURA 48** se presentan los espectros de absorción de todos los sensibilizadores tomados en 1,2-Dicloroetano (DCE), y su correspondiente espectro de emisión en dicho solvente. En estos gráficos se pueden observar dos bandas bien definidas: Un banda a bajas longitudes de onda, en la zona UV aproximadamente a 305 nm, que corresponde a la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ de núcleo de fluoreno; el máximo de esta banda es similar para todas las estructuras moleculares estudiadas, resultado que es congruente con lo esperado ya que todas las moléculas poseen el centro fluoreno. Y un segundo pico, más ancho, que abarca gran parte de la región visible de espectro, asignado a una transferencia de carga intramolecular (TIC).

La longitud de onda máxima de absorción de dichas bandas depende de la estructura molecular del sensibilizador. La presencia de esta banda TIC en cada molécula puede ser confirmada por el efecto de solvatocromismo, que se observó cuando se compararon los máximos de absorción en medios de diferente polaridad (DCE y éter dietílico), ya que se notó que a medida que aumenta la polaridad del solvente los picos de absorción presentan un desplazamiento batocrómico. Los valores de los máximos de absorción y emisión obtenidos están representados en la **TABLA 1**^{59,115-117}

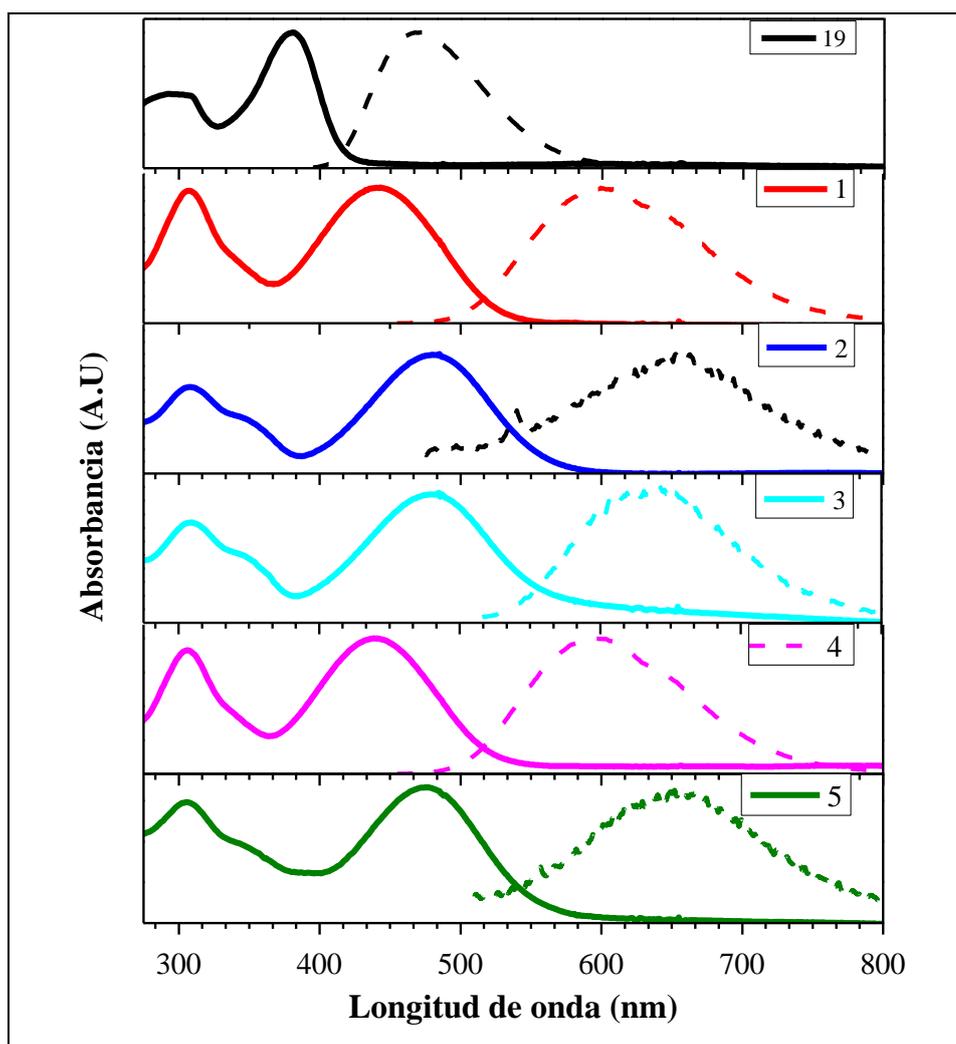


FIGURA 48: Espectros de absorción (línea continua) y emisión (línea discontinua) normalizados de los colorantes estudiados en solución de DCE. Los espectros de emisión se midieron mediante excitación en la longitud de onda máxima de las respectivas bandas TIC. El espectro de emisión del colorante 2 se obtuvo en solución de Et₂O

A la inversa, cuando los sensibilizadores están adsorbidos en la película de TiO₂ poroso, los máximos absorción de las bandas de transferencia de carga intramolecular muestran un desplazamiento al azul, en comparación con los máximos correspondientes observados en solución. Este desplazamiento hipsocrómico se atribuye a la desprotonación de ácido carboxílico, cuando se produce la adsorción sobre la superficie de TiO₂,^{118,119} y a que la unidad de carboxilato-TiO₂ resultante es un aceptor de electrones más débil que la unidad de ácido carboxílico.¹²⁰

Si se realiza un análisis comparativo de los espectros de absorción de los colorantes tomados en un medio polar, en este caso 1,2-Dicloroetano, se puede notar claramente una relación entre las transiciones electrónicas de las bandas de transferencia de carga

intramolecular y la estructura molecular. Comencemos por analizar el máximo de absorción del colorante 2 que presenta en su estructura un grupo metoxi en cada uno de los anillos aromáticos de la difenilamina (DPA), esta estructura presenta un máximo de absorción a una longitud de onda de 482 nm, y un corrimiento al rojo de 40 nm con respecto a la misma transición en 1 ($\lambda_{\max}=442\text{nm}$); este efecto se puede atribuir a la presencia de los dos grupos metoxi (en el sensibilizador 2), que son donores de electrones, los cuales aumentan la densidad electrónica en los grupos fenilamina y estabilizan la densidad de carga positiva fotogenerada en la transición electrónica de transferencia de carga intramolecular.

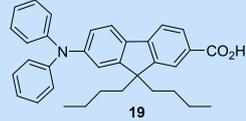
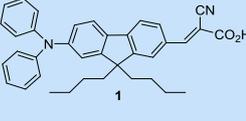
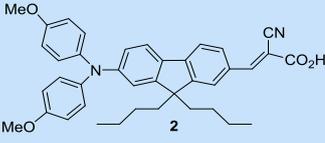
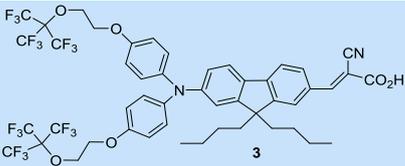
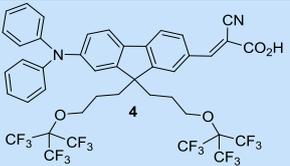
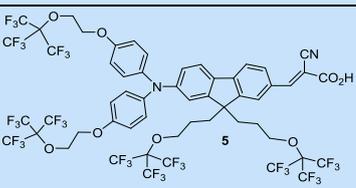
En concordancia con estos resultados, las absorciones de las bandas TIC para los colorantes correspondientes a las estructuras 3 y 5 muestran un comportamiento similar, al desplazar sus máximos hacia el rojo con respecto a la longitud de onda máxima observada para 1 (37 y 33 nm respectivamente); de esta manera se muestra que los grupos perfluoroalcoxi afectan a la transición TIC de modo similar a los grupos metoxi.

Por otra parte, la interacción electrónica entre los grupos aceptores de electrones trifluorometilo y el centro cromóforo es solo un efecto inductivo porque estos elementos están conectados a través de una cadena no conjugada.

En lo que respecta al colorante 4, muestra la transición TIC en una longitud de onda similar a la que presenta el colorante 1, hecho que se debe a la carencia de la sustitución con grupos donores de electrones en los anillos de fenilamina, particularmente el compuesto 4 tiene la sustitución de los grupos perfluoro-terc-butoxi en las cadenas alquílicas del puente π -Conjugado fluoreno, de manera que los resultados espectroscópicos indican que la absorción no se ve afectada por dicha sustitución. Esto también se ve reflejado al comparar los espectros de 3 y de 5, dónde presentan longitudes de onda similares a pesar de la presencia de la sustitución de grupos perfluoroalcoxi en las cadenas alquílicas del fluoreno en 5.

Por otro lado, el colorante 19 carece tanto de grupos metoxi (donores de electrones) como de grupos ciano (aceptores de electrones), y esto se ve reflejado en un fuerte desplazamiento hipsocrómico, alrededor de 100 nm, en la absorción con respecto a la misma banda para el colorante 2.

TABLA 1: Absorción y emisión características de los colorantes estudiados.

COLORANTE	λ_{\max} Absorción (nm)			λ_{\max} Emisión (nm)	
	DCE	Et ₂ O	TiO ₂	DCE	Et ₂ O
 19	297/381	303/369	380	470	418
 1	306/442	303/420	415	604	526
 2	308/482	306/451	440	--	604
 3	309/479	303/432	440	635	539
 4	307/440	303/425	430	596	535
 5	306/475	303/434	442	652	534

En lo que concierne a los espectros de emisión de los sensibilizadores, a medida que incrementa la polaridad del solvente hay un marcado desplazamiento batocrómico de los máximos de fluorescencia (solvatocromismo de fluorescencia).¹²¹ Este comportamiento refuerza la noción de que estos sensibilizadores presentan un banda de transferencia de carga.

5.1.1.3 ELECTROQUÍMICA

Lo resultados obtenidos a partir de los estudios de voltametría cíclica están representados en la **FIGURA 49** y resumidos en la **TABLA 2**, en estos voltagramas se hace visible la presencia de un proceso de oxidación cuasi-reversible presente en todas las estructuras, que es atribuido a la eliminación de un electrón del grupo difenilamina.¹²²

Los potenciales de oxidación reportados abarcan un rango que cubre desde 0,92 hasta 1,21 V vs NHE, dichos valores son más positivos que el correspondiente a la cupla redox I/I_3^- (0,4 V vs NHE);¹²³ de manera que la electroquímica da indicios de que el sensibilizador oxidado puede ser regenerado con esta cupla.

A partir de la observación de los voltagramas cíclicos se pueden correlacionar las diferencias en los potenciales de oxidación con las estructuras moleculares de los sensibilizadores y, además, los resultados obtenidos proporcionan deducciones útiles sobre el efecto ejercido por los diversos grupos (dadores y aceptores) unidos al núcleo de fluoreno. Si se comparan los valores de los potenciales de oxidación obtenidos para los sensibilizadores 19 y 1 se puede observar que ambos compuestos presentan valores de potencial de oxidación similares y en sus estructuras solo difieren en el grupo aceptor de electrones que también hace las veces de grupo de anclaje al TiO_2 , este comportamiento entonces refleja que el cambio de un grupo ácido (COOH) por un grupo cianoacrílico (ambos aceptores de electrones) tiene una influencia prácticamente despreciable en la oxidación de las moléculas.

En el caso de los sensibilizadores 2 y 3, ambos compuestos poseen el mismo grupo aceptor que la molécula 1, sin embargo manifiestan potenciales de oxidación de menor valor con respecto a 1, esto puede ser atribuido a la presencia de grupos alcoxi dadores de electrones en la unidad de difenilamina que están presentes en ambas estructuras (2 y 3), dichos grupos estabilizan el catión radical de la amina haciendo que se oxide a potenciales menores¹²².

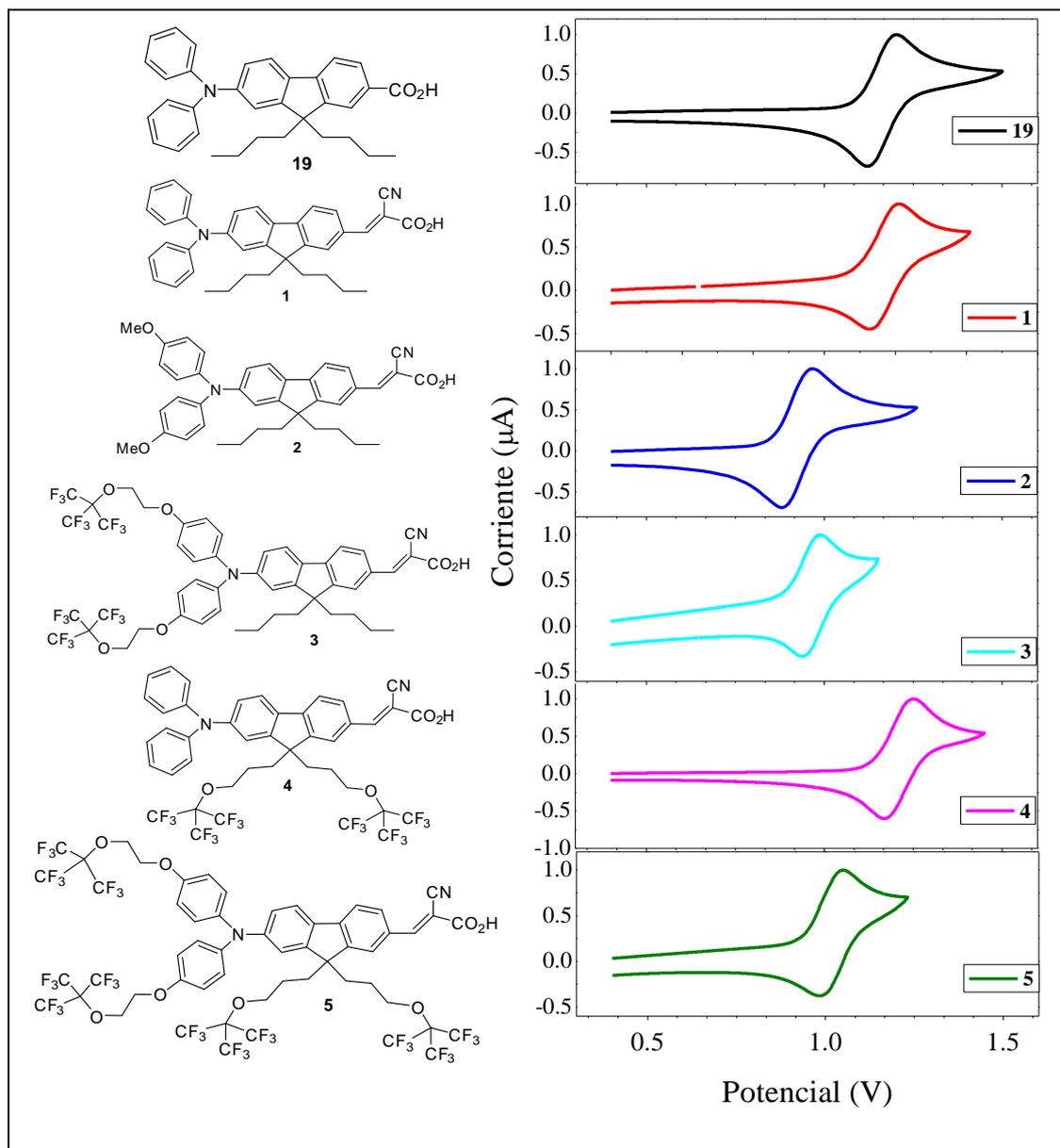


FIGURA 49: Voltametría cíclica de los sensibilizadores medidos sobre electrodos de platino. Condiciones: DCE, 0,1M DE TBAHFP, a una velocidad de 0,75V/s.

Ahora bien, si se comparan los voltagramas de 2 y de 3 se observa un desplazamiento anódico de 50 mV de 3 respecto a 2 lo que refleja un efecto inductivo de las unidades trifluorometilo que afecta levemente a la oxidación de la molécula 3, esto hace que el sensibilizador 3 requiera potenciales ligeramente mayores para lograr su oxidación.

Por otra parte, el compuesto 4 presenta un desplazamiento catódico de 50 mV con respecto al compuesto 1, esto demuestra que el hecho de introducir unidades de perfluoroterc-butoxi (aceptores de electrones) en las cadenas alquílicas del grupo fluoreno altera ligeramente las propiedades electroquímicas. Por último, la estructura del sensibilizadore 5

posee todos los dominios fluorados que presentan tanto la estructura 3 como la 4, es decir tiene sustituciones fluoradas tanto en la DPA como en las cadenas alquílicas del grupo fluoreno. como ya se demostró ambas sustituciones producen efectos opuestos en la oxidación de las moléculas, no obstante, dado que predomina el efecto donador de electrones el resultado observado, es un desplazamiento anódico de 150 mV del potencial de oxidación con respecto al que sensibilizador 1.

TABLA 2: Potenciales de oxidación y band-gap de los colorantes

COLORANTE	19	1	2	3	4	5
Potenciales de Oxidación (V)	1,16	1,17	0,92	0,97	1,21	1,02
Band Gap (eV)	2.98	2.40	2.30	2.24	2.40	2.29

5.1.1.4 ANÁLISIS ENERGÉTICO DE LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Con el fin de obtener los niveles energéticos HOMO y LUMO de cada sensibilizador se utilizaron (como se describe en el capítulo de marco teórico) tanto las medidas ópticas como electroquímicas de las moléculas en solución de DCE.

En general el funcionamiento de la celda, tal como se mostró en la introducción y en los fundamentos teóricos de esta tesis, depende entre otras cosas de los niveles energéticos del sensibilizador, del TiO₂ nanoestructurado y de la cupla redox de sacrificio. De manera que determinar los niveles enérgicos correspondientes al HOMO y al LUMO de cada sensibilizador nos da indicios de que el sensibilizador es apto (o no) energéticamente para ser utilizado en DSSC. En la **FIGURA 50** se muestran los niveles energéticos determinados, como se puede observar los colorantes presentan su nivel HOMO a valores notablemente más negativos que el nivel de energía de la banda de conducción de TiO₂ (-0,5 V vs NHE), de modo que los procesos de inyección de electrones desde el estado excitado de la molécula a la banda de conducción del óxido es energéticamente factible. Además, la reducción del cada uno de los sensibilizadores a partir de la cupla redox I⁻/I₃⁻ también lo es, de este modo el análisis energético de las celdas asegura el funcionamiento teórico de las mismas.

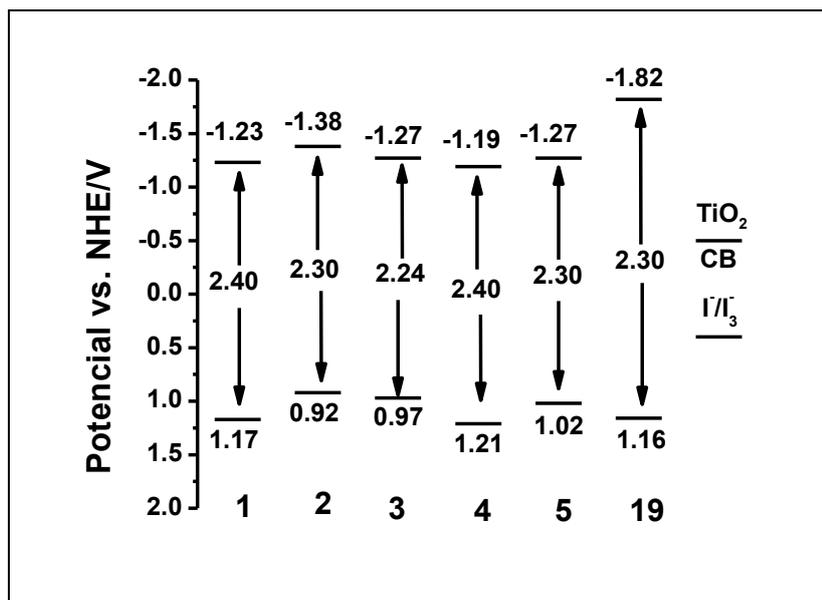


FIGURA 50: Diagrama de niveles de energía de derivados de fluoreno.

5.1.1.5 CÁLCULOS SEMIEMPÍRICOS

Con el fin de analizar la configuración espacial, la estructura electrónica de los sensibilizadores sintetizados y la geometría de los orbitales moleculares se realizaron cálculos con el método AM1 (Austin Model); los parámetros moleculares obtenidos son utilizados en la interpretación de los hechos experimentales. La **FIGURA 51** muestra que la densidad de los orbitales moleculares ocupados de mayor energía de todos los colorantes se encuentran localizados en los grupos difenilamina, mientras que, la densidad de orbitales moleculares desocupados de menor energía se localizan en los grupos cianoacrílico para las moléculas 1-5, o en los grupos carboxilo en el caso del compuesto 19. Y, además, este comportamiento no es afectado significativamente por la presencia de los sustituyentes perfluoroalcoxi o metoxi presente en el compuesto 2.

Por lo tanto, la distribución electrónica del estado fundamental se encuentra localizada principalmente en las unidades donadoras de electrones y, cuando se produce la fotoexcitación esta densidad de carga de los orbitales se desplaza hacia las unidades aceptoras de electrones, es decir, hacia los grupos de anclaje; este proceso favorece la inyección de electrones desde las moléculas de colorante hacia la banda de conducción del TiO₂.

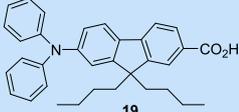
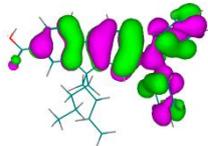
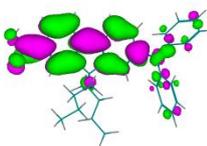
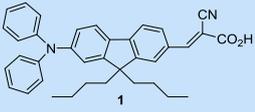
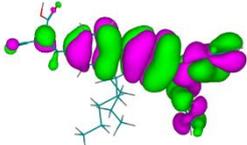
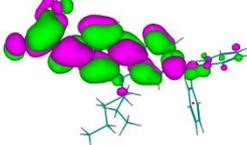
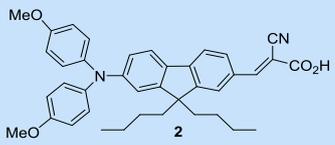
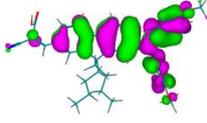
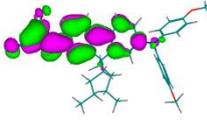
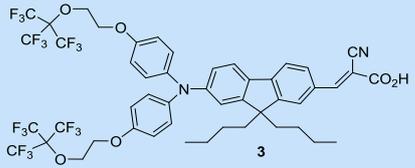
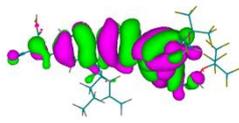
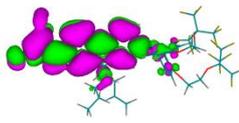
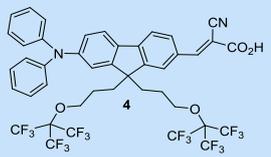
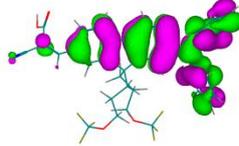
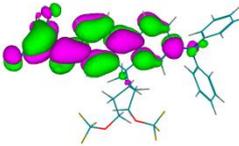
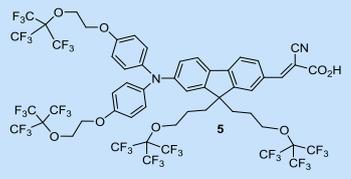
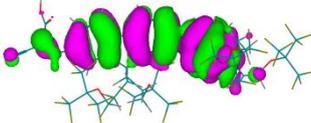
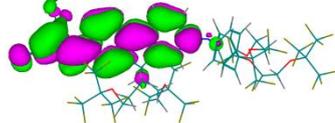
COLORANTE	HOMO	LUMO
 <p>19</p>		
 <p>1</p>		
 <p>2</p>		
 <p>3</p>		
 <p>4</p>		
 <p>5</p>		

FIGURA 51: Optimización geométrica

5.1.1.6 CARACTERIZACIÓN DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.

El efecto fotoeléctrico generado por la excitación de los colorantes D- π -A adsorbidos sobre TiO₂ se evidencia en la eficiencia de fotocorriente generada por fotón incidente (IPCE); los espectros correspondientes a cada colorante se muestran en la **FIGURA 52**. En general, se observa que los espectros de fotocorriente se correlacionan con la absorción de luz que presentan los sensibilizadores adsorbidos. El caso más claro es

el sensibilizador 19, donde el IPCE concuerda con su espectro de absorción. En el caso del sensibilizador 2, la presencia de grupos metoxi unidos al grupo arilamina parece tener un papel perjudicial en el espectro IPCE. El caso opuesto ocurre a partir de la incorporación de sustituyentes perfluoroalcoxi a la arilamina, en donde se revierte el efecto perjudicial de los grupos metoxi y también mejora el rendimiento del sensibilizador. Este resultado es una herramienta útil para mejorar el diseño molecular de sensibilizadores futuros.

El sensibilizador 19 tiene en su estructura un ácido carboxílico como aceptor de electrones y grupo de anclaje, en lugar de un ácido cianoacrílico y este hecho lo diferencia de toda la serie estudiada. En comparación, el colorante 1, que posee en su estructura el mismo grupo D y núcleo de fluoreno de 19, muestra una eficiencia de cuatro veces mayor. En la **FIGURA 53** también se puede observar que una consecuencia de que la molécula 19 sea la menos pancromática de todos los colorantes probados es que la capacidad de recolección de luz de los electrodos fotosensibilizados con este colorante es baja, como así también su eficiencia de conversión de energía.

La presencia del grupo ciano (atractor de electrones) en el colorante 1 favorece la transferencia intramolecular fotoinducida de electrones generando así mayor densidad de electrones cerca de la superficie de TiO₂ nano-particulado. Debido a ello se incrementa la probabilidad de inyección de electrones y, con esto, el proceso global de generación de fotocorriente

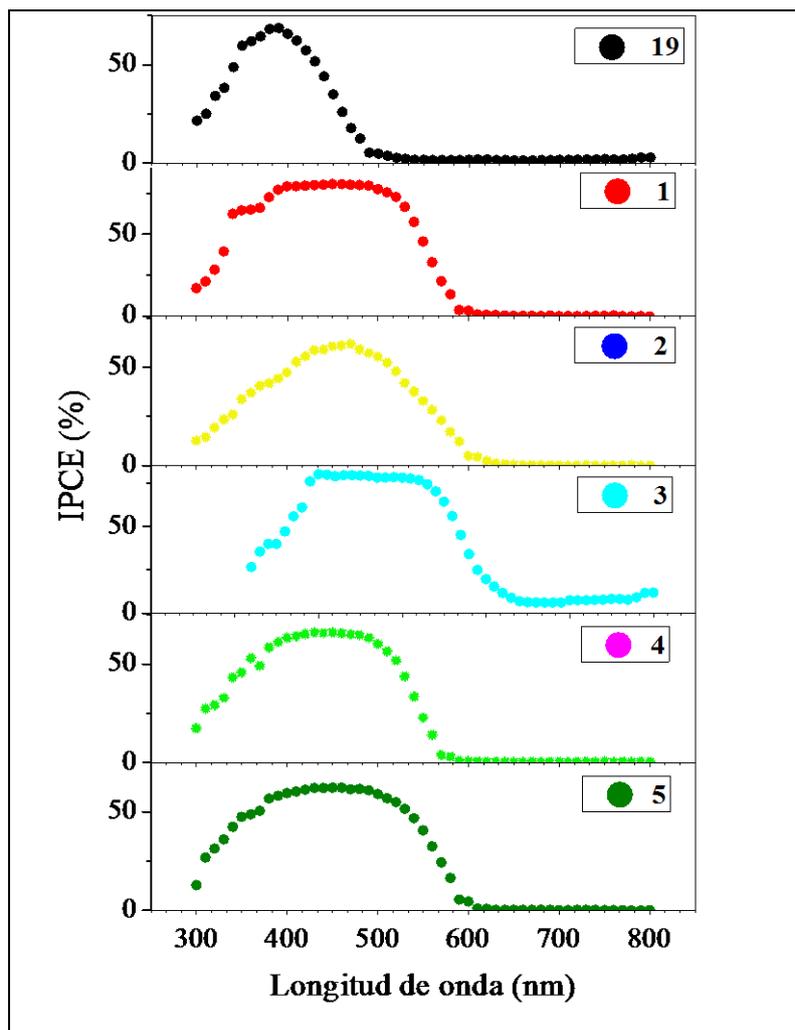


FIGURA 52: Espectro de fotocorriente generada por fotón incidente (IPCE) de DSSCs con colorantes de fluoreno.

Los parámetros fotovoltaicos obtenidos se resumen en la **TABLA 3**, y las correspondientes curvas de fotocorriente-potencial se muestran en la **FIGURA 53**.

La introducción de sustituyentes donores de electrones tales como el grupo metoxi en la arilamina del colorante 2 da como resultado una reducción en la eficiencia de conversión de energía de la DSSC, en comparación con los resultados obtenidos con el colorante 1; independientemente de los valores obtenidos para parámetros como el factor de armado (FF) y el fotovoltaje de circuito abierto (V_{OC}) obtenidos con el sensibilizador 2 sean similares o superiores a los obtenidos con el colorante 1. Para las celdas sensibilizadas con 2 la fotocorriente de cortocircuito (I_{CC}) es menor y esto conduce a obtener una menor eficiencia.

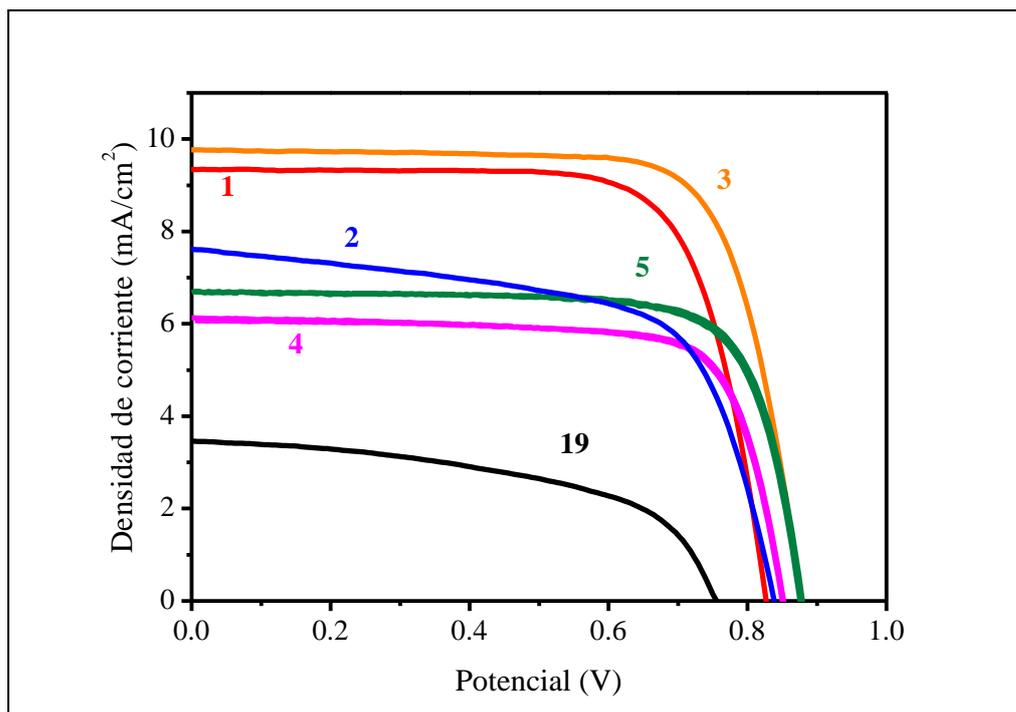


FIGURA 53: Curvas de fotocorriente-potencial de electrodos de TiO_2 sensibilizados con los nuevos colorantes

Por el contrario, la presencia de un dominio fluorado voluminoso adicionado en el grupo éter, dador de electrones, del grupo difenilamina (como presenta el colorante 3) incrementa la capacidad de generación de fotocorriente y, con ello, la eficiencia de conversión de energía correspondiente (ver **FIGURA 53**, **TABLA 3**).

Si se tiene en cuenta que las características electroquímicas y los cálculos de densidad de orbitales moleculares de cada sensibilizador evidencian una comunicación electrónica limitada entre los grupos perfluoroalcoxi y el núcleo de fluoreno conjugado, se propone que el efecto beneficioso que generan estos grupos voluminosos en los sensibilizadores, se debe principalmente a las propiedades antiagregantes que tales sustituciones confieren al sensibilizador D- π -A; y por otra parte, a la posible formación de una capa protectora sobre la superficie de óxido de titanio, que evita el proceso no deseado de transferir electrones hacia el electrolito de yodo. Esta idea se ve reforzada por el hecho de que los centros activos fotoelectroquímicos y los grupos de anclaje en 2 y 3 son los mismos. Por otro lado, es apropiado analizar el comportamiento característico del colorante 4, en este caso, el rendimiento de DSSC es menor que el observado con celdas sensibilizadas por 1 y 3, y se evidencia por una baja fotocorriente de cortocircuito. Como se mencionó anteriormente, los sustituyentes voluminosos perfluoroalcoxi se introdujeron

con el objetivo de evitar la agregación del colorante y su auto-inhibición; sin embargo en el caso del compuesto 4 el impedimento estérico que generan estos sustituyentes actúa como capa impermeable y disminuye la cantidad de sensibilizador adsorbido sobre la superficie de TiO₂, como resultado se reduce la eficiencia de la DSSC. Por otra parte, todas las celdas muestran absorción de la luz similar en el rango visible, es decir luego del proceso de adsorción, la absorbancia de los electrodos en $\lambda = 450 \text{ nm} \sim 2$ (a excepción de 19). Esto sugiere que la sustitución lateral en los sensibilizadores del tipo D- π -A estudiados podría afectar a otras características de la adsorción (tales como la orientación y la interacción mutua entre las moléculas de colorante) sobre la superficie de óxido de titanio.

En relación con lo dicho anteriormente, es posible indicar que el dispositivo DSSC armado con el colorante 5, cuya estructura molecular combina las características principales de los sensibilizadores 3 y 4, muestra un rendimiento de conversión de energía más alto que 4, pero menor que 3. Estos últimos resultados confirman que, desde un punto de vista estructural, la introducción de sustituyentes perfluoroalcoxi en el extremo donador del fotosensibilizador D- π -A es deseado a fin de mejorar la eficiencia de conversión de energía de DSSC.

TABLA 3: Datos de rendimiento de DSSC sensibilizadas con los nuevos colorantes

COLORANTES	I _{CC} (mA/cm ²)	V _{OC} (mV)	FF (%)	EFICIENCIA (%)
1	9.43	827	72.8	5.68
2	7.56	840	68.5	4.35
3	9.84	877	74.3	6.42
4	6.08	850	76	3.93
5	6.67	875	77	4.48
19	3.45	755	52.4	1,35

En resumen, se ha demostrado mediante la inserción de dominios fluorados en la estructura molecular de fotosensibilizadores del tipo D- π -A, la influencia de sustituyentes perfluoroalcoxi en la eficiencia de los fotosensibilizadores con centros fluoreno. En particular, la introducción de tales grupos voluminosos en el extremo que posee el grupo donador de electrones de la estructura molecular (como en el caso del colorante 3) conduce a obtener una mayor eficiencia de conversión de energía. Se propone entonces que esto es debido a las propiedades de antiagregación de los sustituyentes perfluoroalcoxi y a la posible protección de la superficie de óxido de titanio, que evita la transferencia de electrones de vuelta hacia el electrolito. Los resultados obtenidos refuerzan la propuesta

original de que un diseño adecuado de sensibilizadores con sustituciones fluoradas afectan notablemente el comportamiento de colorantes como fotosensibilizadores en DSSCs, lo que lleva a un incremento de las eficiencias de conversión de energía con respecto a moléculas no fluoradas análogas.

5.1.2 SISTEMAS A- π -D- π -A DERIVADOS DEL NUCLEO FLUORENO CON DOBLE ANCLAJE AL TiO₂

En esta etapa del trabajo de tesis se llevaron a cabo el estudio y la caracterización correspondiente a una familia de moléculas derivadas del fluoreno, estratégica y sistemáticamente diseñadas para ser utilizadas como sensibilizadores en DSSC. Estas moléculas poseen la estructura del tipo A- π -D- π -A, con la particularidad de que sus dos grupos aceptores de electrones además permiten un doble anclaje del colorante sobre el óxido de titanio. El diseño de estas estructuras está orientado a estudiar tanto el doble anclaje como la protección del TiO₂ mediante la inserción de grupos fluorados voluminosos en la periferia del grupo donador presente en la molécula del tipo A- π -D- π -A. En la **FIGURA 54** se muestran las estructuras propuestas.

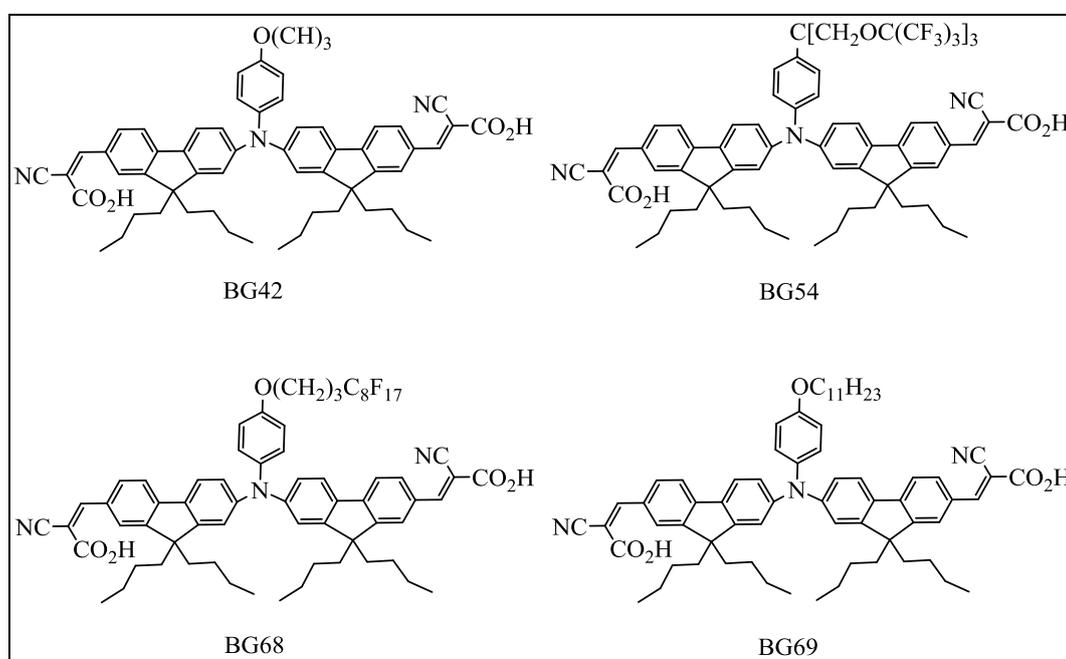
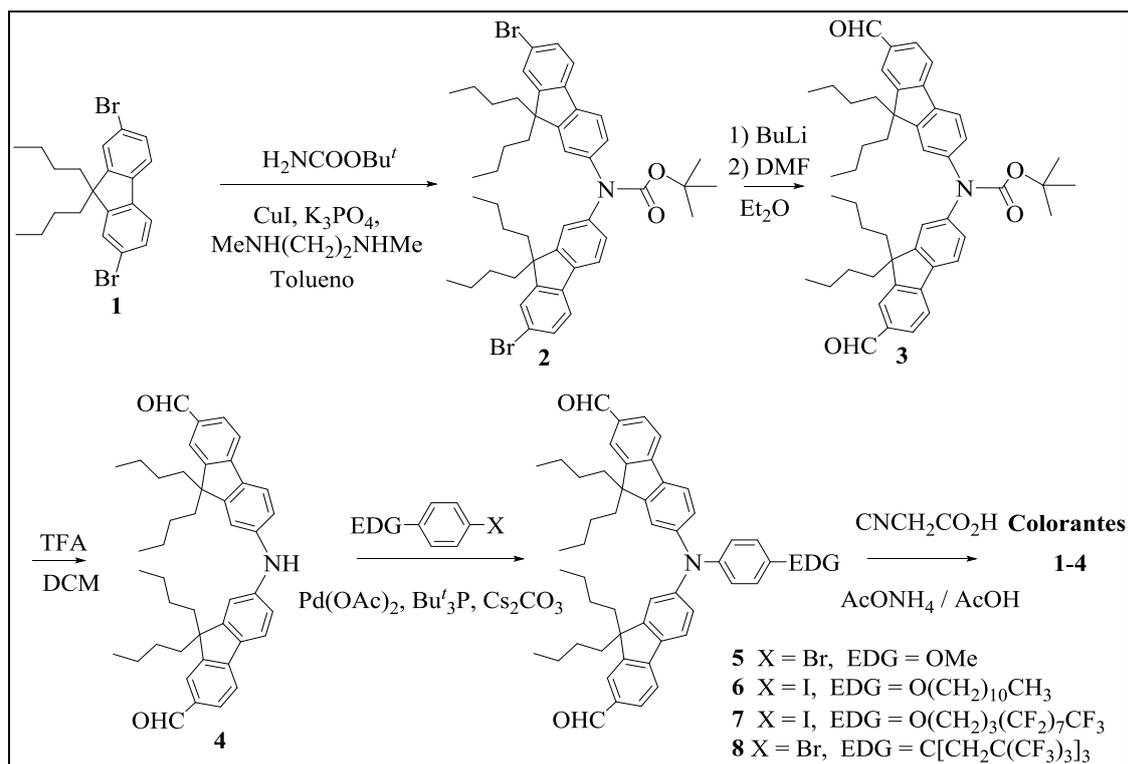


FIGURA 54: Estructura molecular de sensibilizadores del tipo A- π -D- π -A

Todas las moléculas presentan en su estructura dos grupos cianoacrilico aceptores de electrones y que también funcionan como grupo de anclaje, dos grupos fluoreno como puente π -conjugado unidos por una unidad de fenilamina que hace las veces de grupo donador de electrones. Para estudiar el efecto de los sustituyentes en sensibilizadores similares se introdujeron en BG68 y BG69 sustituyentes de cadena cortas (p-OMe) y de cadena larga (p-OC₁₁H₂₃) respectivamente, en las posiciones para de la fenilamina, en lo que respecta a BG54 y BG68, se introducen sustituyentes fluorados y voluminosos (p-C[CH₂O C(CF₃)₃]₃) y (p-O(CH₂)₃C₈F₁₇) respectivamente.

5.1.2.1 SINTESIS

En el **ESQUEMA 7** se exponen los pasos de síntesis que fueron llevados a cabo con el fin de obtener los productos deseados.¹²⁴ La síntesis se inicia a partir de una reacción de acoplamiento C-N catalizada por Cu entre terc-butil carbamato y un exceso del material de partida **1** (una concentración molar cuatro veces mayor), que a su vez, fue obtenido por alquilación del compuesto comercial 2,7-Dibromofluoreno.



ESQUEMA 7: Síntesis de los cuatro sensibilizadores derivados de fluoreno con doble anclaje al TiO₂.

A partir de esta reacción de acoplamiento, se obtuvo una amina secundaria protegida **2** con un 56% de rendimiento, mientras que el dibromofluoreno que quedó sin reaccionar se recuperó y reutilizó. La síntesis continuó con una bislitación electrofílica del compuesto **2** seguida de un proceso de enfriamiento que permitieron obtener el bisaldehído (compuesto **3**) con un 82% de rendimiento. A partir del producto de la reacción anterior (**3**) la amina se liberó fácilmente mediante escisión por ácido, como consecuencia de ello se obtuvo el compuesto **4** con un rendimiento del 89%.

Los últimos pasos de reacción que se realizaron para lograr sintetizar los compuestos deseados fueron una reacción de acoplamiento cruzado catalizado por paladio entre un haluro de arilo (el adecuado para lograr obtener cada molécula objetivo) y la

bis(fluorenil)amina. Finalmente, una condensación de Knoevenagel con ácido cianoacético introdujo los sustituyentes deseados en la arilamina obteniendo así los 4 sensibilizadores.

5.1.2.2 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

Con el objetivo de estudiar las propiedades fotofísicas de los colorantes se tomaron los espectros de absorción, emisión, y excitación de los mismos en solución. Para ello se utilizaron los solventes TOL, DCE, y ACN, cuyos índices de polaridad toman valores de 2,4, 3,5, y 5,8 respectivamente. Como se muestra en la **FIGURA 55**, cada una de las moléculas presentan tres bandas de absorción distintas: dos en la región ultravioleta-visible (λ_{\max} ~315 y ~380 nm) que pueden ser atribuidas a transiciones del tipo $\pi-\pi^*$ correspondientes a los grupos fluoreno y otra banda en la región visible (λ_{\max} ~460-500 nm), con mayor absorbancia perteneciente a una banda de transferencia de carga intramolecular (TIC).

Las bandas características correspondientes a la transferencia de carga intramolecular (TIC) pueden ser confirmadas por el solvatocromismo de fluorescencia observado cuando se comparan los máximos de emisión en medios de diferente polaridad.

Las cuatro moléculas en estudio presentan emisión cuando son excitadas a la λ_{\max} correspondiente a su banda TIC, los espectros de emisión obtenidos muestran una marcada dependencia con la polaridad del solvente; en ellos se puede observar un marcado desplazamiento batocrómico de las bandas de emisión a medida que aumenta la polaridad del solvente. Por ejemplo, el máximo de emisión de BG68 se desplaza 134 nm al rojo cuando se pasa de TOL a ACN. Cuando se incrementa la polaridad del solvente, el estado excitado de la molécula disminuye su energía y, por lo tanto, su emisión se efectúa a mayores longitudes de onda. Este efecto es debido a que los fluoróforos tienen mayor momento dipolar en el estado excitado que en el estado fundamental.¹²¹ Es importante destacar también que la emisión en ACN presenta menor intensidad con respecto a las bandas obtenidas para otros solventes, esto es debido a una solubilidad reducida de las moléculas en dicho solvente.

Si se comparan los espectros de absorción de cada molécula en un mismo solvente (por ejemplo DCE) se observa un marcado desplazamiento de BG54 a menores longitudes de onda que BG42, BG68 y BGG69. Es así que BG42 muestra una λ_{\max} a 500nm, BG69 y BG68 aproximadamente en 495nm y BG54 en 482nm. Esto se puede atribuir a la capacidad de ceder electrones del grupo alcoxi, que aumenta la densidad de carga del

grupo donador, estabilizando así la densidad de carga positiva fotogenerada en la transición. También se puede observar que la inserción de un espaciador alquílico entre el átomo de oxígeno y la arilamina ofrece un aislamiento eficaz contra la capacidad de ceder electrones del grupo alcoxi. De hecho, los máximos de banda de TCI de BG68 y BG69 son totalmente comparables.

Finalmente, se midieron los espectros de excitación de cada molécula en solución de DCE, (representados en la **FIGURA 55** en línea punteada roja) y presentan características espectrales similares a la absorción correspondiente, lo que prueba la existencia de transferencia de energía intramolecular.

Con el fin de mejorar la absorción de luz, se deben utilizar sensibilizadores con altos coeficientes de absorción. El coeficiente de absorción de luz describe la capacidad de una especie química de absorber luz a una longitud de onda específica. Es por ello que, en una segunda experiencia óptica, se tomaron los espectros de absorción de cada colorante realizando sucesivas diluciones a partir de una solución madre de concentración conocida, variando de este modo la concentración de los mismos para así obtener el coeficiente de extinción molar a una determinada longitud de onda.

La **TABLA 4** muestra el coeficiente de extinción molar obtenido para cada sensibilizador en λ_{max} de menor energía. Todos los valores obtenidos superan los $10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, lo cual indica que la cantidad de radiación que se puede captar de la luz solar es apropiada y, por lo tanto, también la eficiencia que se puede obtener.¹²⁵

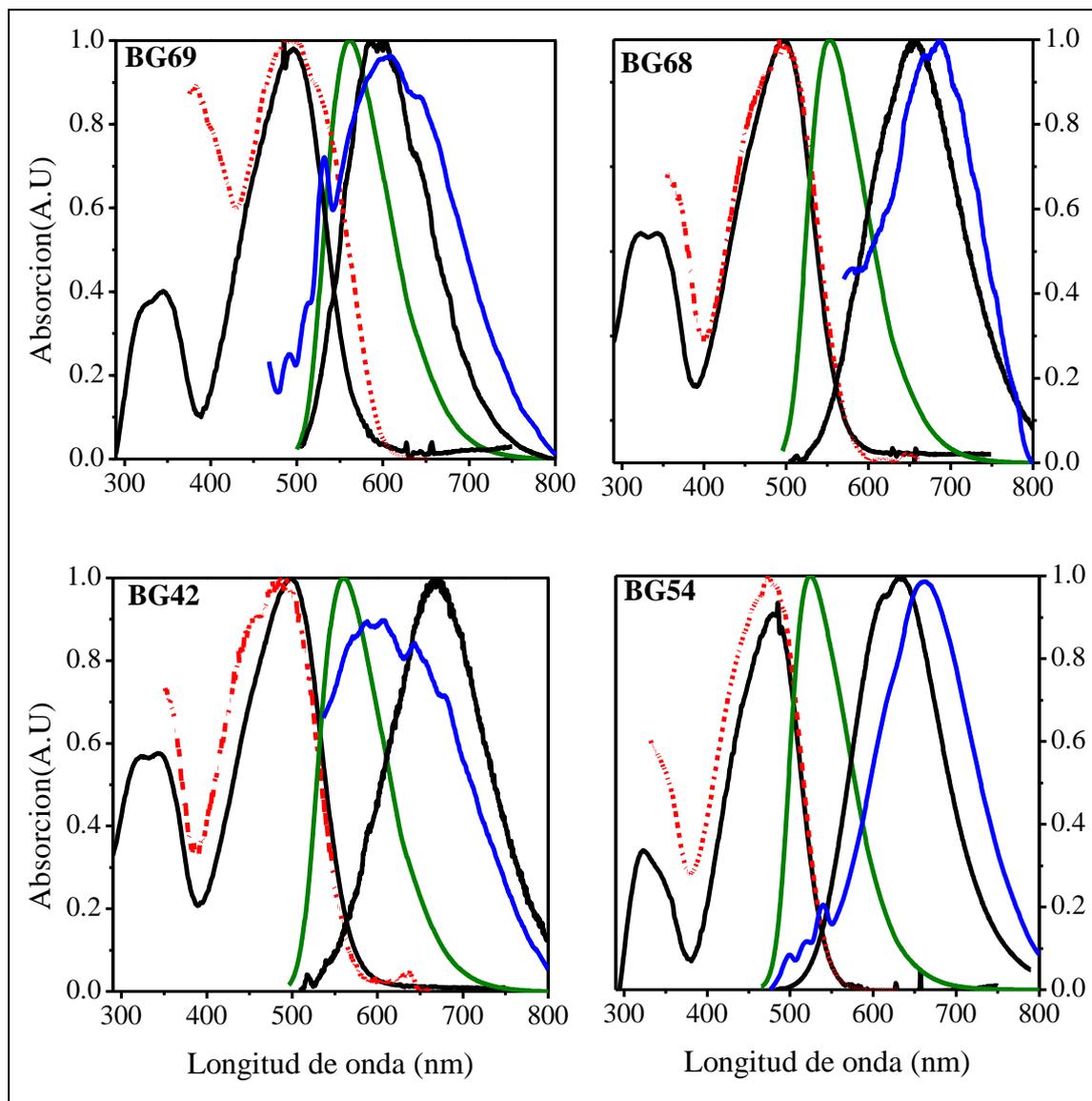


FIGURA 55: Espectros de absorción, fluorescencia, y excitación. En DCE representados en línea continua negra. Emisión en tolueno representada en línea verde. Emisión en acetonitrilo en línea azul. Espectros de excitación en línea punteada roja tomados en DCE.

TABLA 4: Longitudes de onda correspondientes a los máximos de absorción y emisión de la familia de sensibilizadores BGs en solventes de distinta polaridad, y coeficientes de extinción molar obtenidos a su correspondiente longitud de onda para cada colorante.

Molécula	Longitud de onda máxima de absorción (nm)			Longitud de onda máxima de emisión (nm)			λ (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)
	TOL	DCE	ACN	TOL	DCE	ACN		
BG42	319/349/486	320/349/500	309/456	559	669	-	500	50472
BG54	319/345/455	323/482	314/464	525	633	662	482	78920
BG68	317/348/490	318/345/495	308/458	552	655	686	495	82850
BG69	319/346/485	322/348/494	313/474	561	596	609	494	53582

Además, los espectros de absorción UV-Vis de los sensibilizadores adsorbidos sobre electrodos porosos de TiO₂ se corresponden con los respectivos espectros en solución (**FIGURA 56**). Como es de esperar, la banda de transferencia de carga se presenta más ensanchada y muestra un pequeño desplazamiento de la longitud de onda máxima con respecto al espectro en solución debido a los enlaces que moléculas de sensibilizador establecen con la superficie de TiO₂ después de la desprotonación como se mencionó para las moléculas D- π -A analizadas anteriormente.

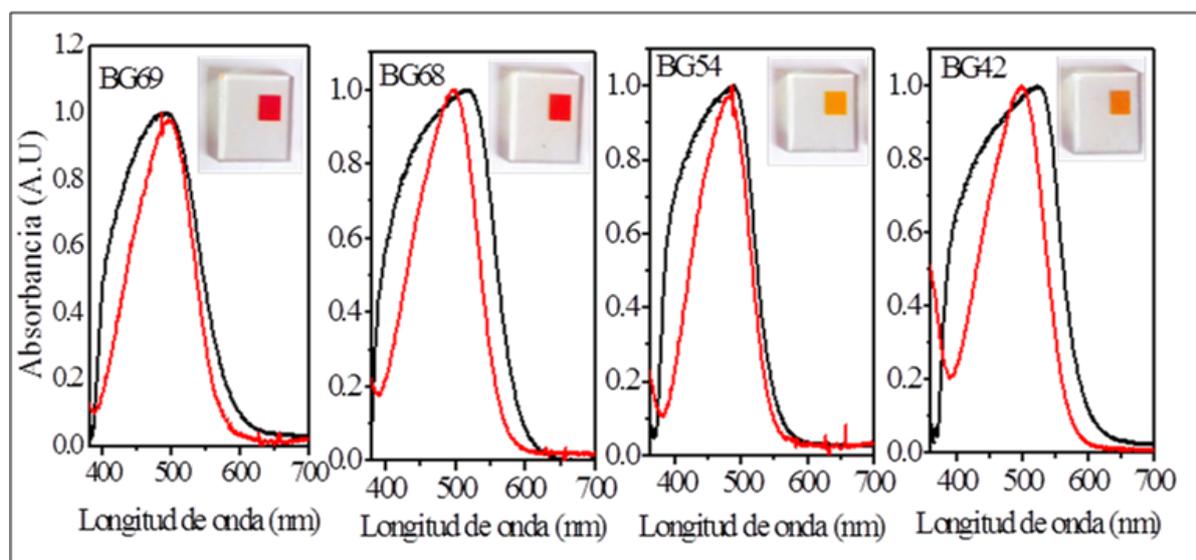


FIGURA 56: Espectros normalizados de reflectancia difusa UV-Vis de los colorantes BG adsorbidos sobre TiO₂ (línea negra) en comparación con los espectros en solución DCE (línea roja).

5.1.2.3 ELECTROQUÍMICA

Con el fin de estudiar el comportamiento electroquímico se realizaron medidas de voltametría cíclica en solución a cada sensibilizador en una celda de tres electrodos, se utilizó como solvente DCE y TBAHFP como electrolito soporte y un electrodo de trabajo de Pt. La concentración de los sensibilizadores fue aproximadamente 1mM en todos los casos.

En la **FIGURA 57** se muestran los voltagramas obtenidos para los cuatro sensibilizadores; todos los compuestos presentan un pico de oxidación cuasi-reversible que se atribuye a la oxidación del grupo electroactivo arilamina, es decir, la oxidación corresponde al grupo donador de electrones.

Las diferencias en los potenciales de oxidación están directamente relacionadas con las estructuras moleculares de los compuestos en estudio. Además, teniendo en cuenta que los grupos aceptores de todos ellos son los mismos, esta diferencia en los potenciales está directamente relacionada al sustituyente del grupo donador de electrones, el análisis entonces es similar al realizado para las moléculas derivadas de fluoreno que tiene la estructura D- π -A.

Es posible observar que las moléculas que poseen en su estructura el grupo alcoxi como sustituyente de la arilamina (BG42, BG68 y BG69) presentan similares potenciales de oxidación, como se puede observar en la **TABLA 5**. En el comportamiento electroquímico de BG54 se presencia un desplazamiento de potencial hacia valores más positivos (aproximadamente 200mV) esto puede explicarse teniendo presente que la molécula BG54 es la única de la serie que no posee el grupo alcoxi directamente unido al anillo fenilo de la arilamina **FIGURA 54**. La ausencia de este enlace directo disminuye el efecto donador de electrones del grupo alcoxi sobre la arilamina, lo que hace que su oxidación se produzca a mayores potenciales.¹¹²

Por otro lado se puede observar un pequeño desplazamiento anódico de 10mV de BG69 respecto a BG42; este comportamiento se puede atribuir al efecto inductivo que se produce al aumentar la longitud de la cadena alquílica en el sustituyente. Además se puede observar que BG68 tiene un potencial de 20mV más anódico que BG42 y 10mV más anódico que BG69 como resultado de introducir los dominios fluorados que alteran ligeramente las propiedades electroquímicas mediante efectos inductivos.

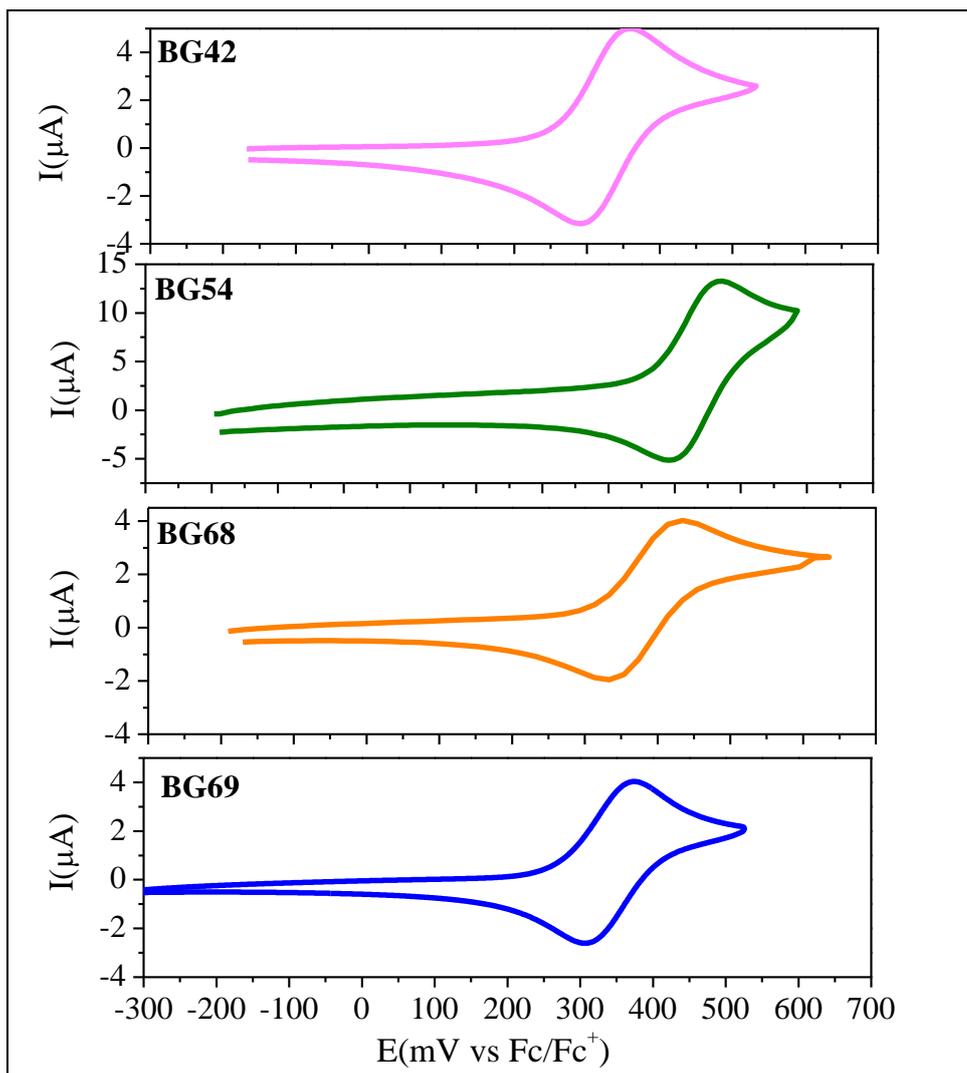


FIGURA 57 Voltametría cíclica de los sensibilizadores de doble anclaje utilizando como electrodo de trabajo un disco de Pt. 0.1M de TBAHFP como electrolito soporte en solución de DCE.

TABLA 5: Potenciales de media onda correspondientes a la oxidación de los colorantes estudiados.

MOLÉCULA	$E_{1/2}$ vs Fc/Fc ⁺
BG42	0,33V
BG54	0,51V
BG69	0,34V
BG68	0,35V

5.1.2.4 ANÁLISIS ENERGÉTICOS DE LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

A fin de precisar si el funcionamiento de un celda solar sensibilizada mediante el uso de estos sensibilizadores era energéticamente factible, y antes de proceder al armado y medición de los dispositivos, se analizó si los procesos de transferencia de carga serán efectivos, para ello se calcularon las posiciones de los niveles energéticos HOMO y LUMO involucrados, a partir de los potenciales de oxidación y los estudios ópticos. El diagrama de energía correspondiente a cada uno de los sensibilizadores se muestra en la **FIGURA 58**

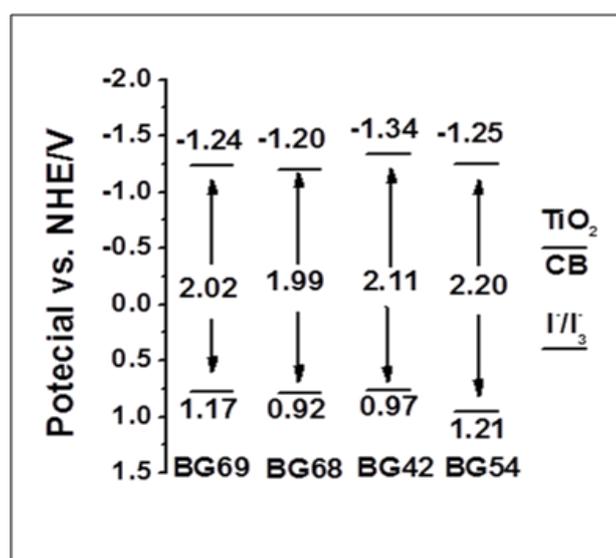


FIGURA 58: Diagrama de niveles de energía para los sistemas A- π -D- π -A

Los potenciales de oxidación del estado excitado de los colorantes son notablemente más negativos que el potencial de la banda de conducción de TiO₂, de modo que, son capaces de proporcionar la fuerza impulsora termodinámica para la inyección de electrones. Mediante el análisis del diagrama de energía se puede observar que los procesos de inyección de electrones desde el estado excitado de los sensibilizadores hacia la banda de conducción del TiO₂ y la reducción de los mismos a partir de la cupla I₃⁻/I⁻ son energéticamente factibles asegurando un buen funcionamiento de las celdas solares.

5.1.2.5 CÁLCULOS SEMIEMPÍRICOS

Con el fin de analizar la configuración espacial, la estructura electrónica y la densidad de los orbitales moleculares se realizaron cálculos con el método semiempírico AM1 (Austin Model). En la **FIGURA 59** se muestran los resultados obtenidos.

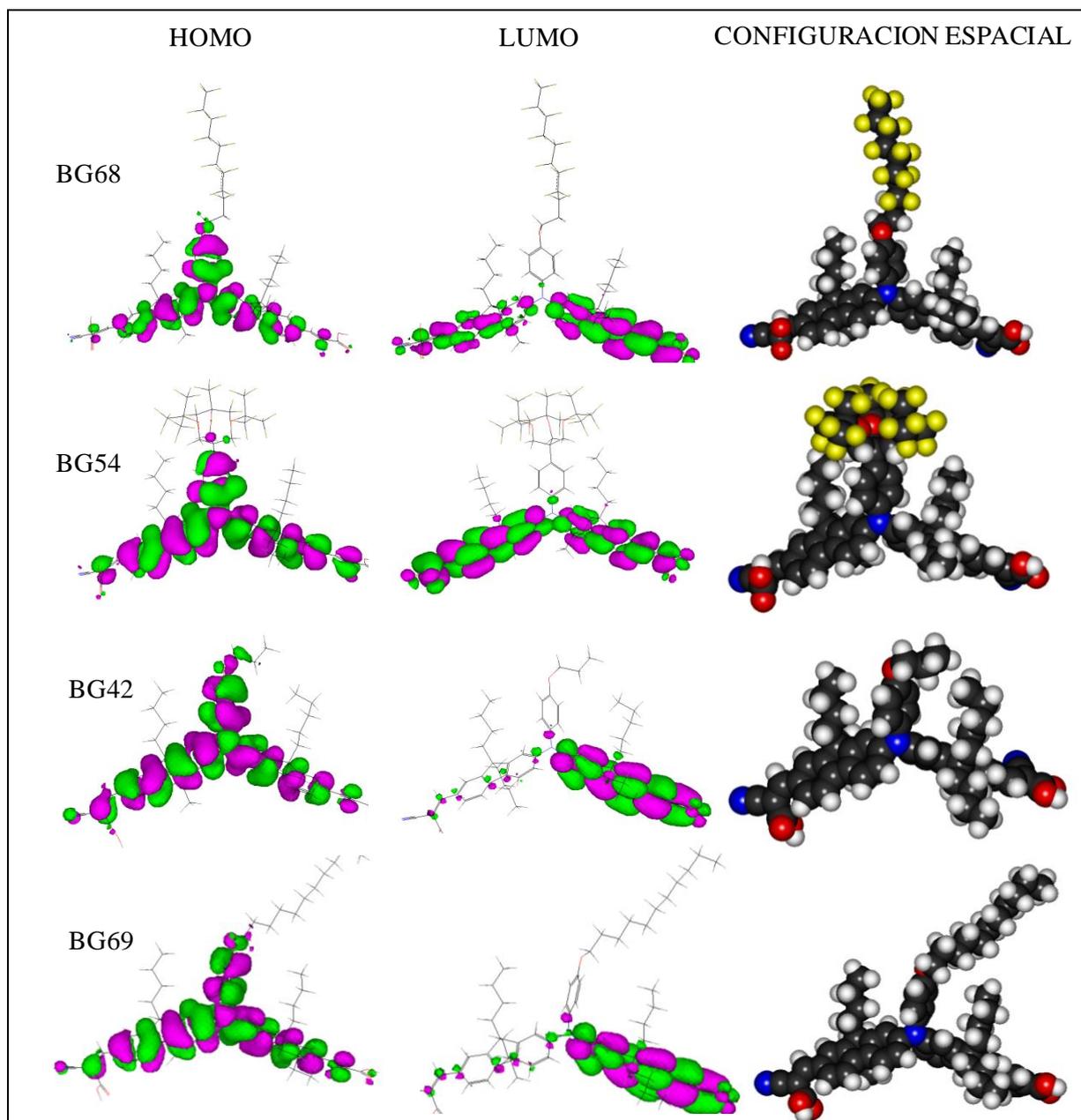


FIGURA 59: Optimización geométrica de los colorantes BG en el estado fundamental y excitado y su configuración espacial.

Los orbitales moleculares ocupados de mayor energía de los colorantes se encuentran localizados en los grupos Fluoreno, mientras que los orbitales moleculares desocupados de menor energía se localizan en los grupos cianoacrílico. Esto implica que la distribución electrónica del estado fundamental se presenta localizada principalmente en los grupos fluoreno y, cuando se produce la fotoexcitación, se desplaza hacia las unidades aceptoras de electrones que se encuentran en los grupos de anclaje, es decir, en los grupos cianoacrílico; esto favorece la inyección de electrones desde las moléculas de colorante hacia la banda de conducción del TiO_2 .

5.1.2.6 ESPECTROSCOPIA FT-IR

Se predijo y propuso que ambas ramas de los sensibilizadores son capaces de interactuar con la superficie de TiO_2 a través de los grupos terminales cianoacrilico. Esta conclusión se corroboró adicionalmente mediante la comparación de datos de espectroscopia FT-IR obtenidos a partir de BG69 en KBr o adsorbidos en TiO_2 (**FIGURA 60**). En el caso del colorante adsorbido, los espectros revelaron que la banda característica a 1691 cm^{-1} asignada a los grupos de ácido carboxílico libres del colorante desaparece por completo, mientras que en el espectro del colorante disperso en KBr se observa claramente su presencia.

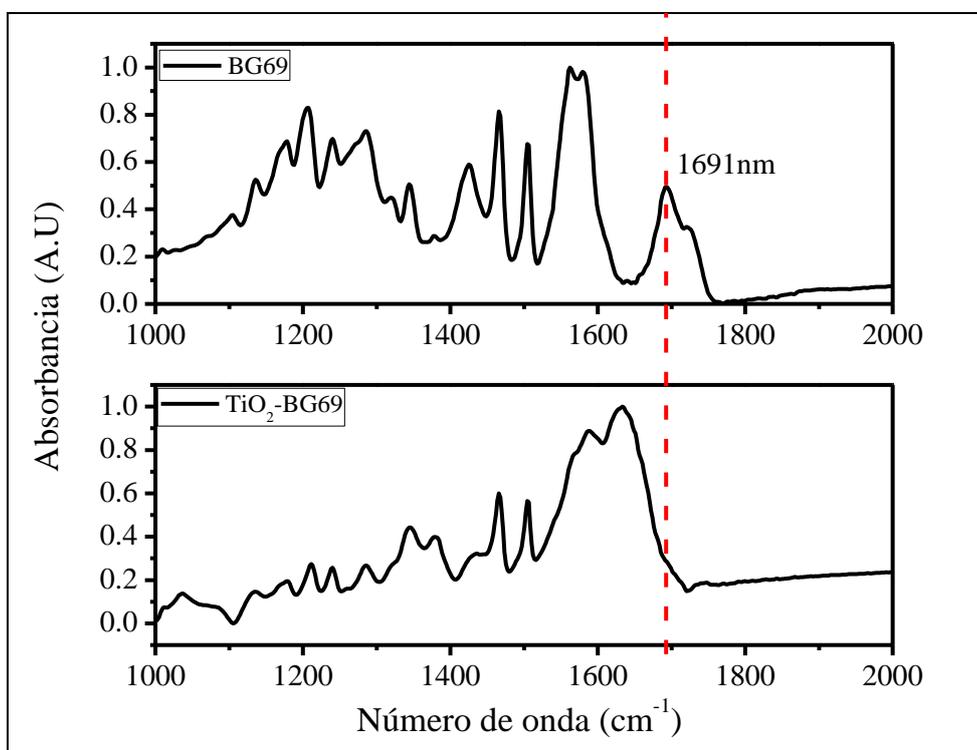


FIGURA 60 Espectros FT-IR de BG69 disperso en KBr (arriba) y adsorbidos sobre nanopartículas de TiO_2 (abajo).

Esto cerciora el comportamiento de doble anclaje¹²⁶. Es decir ambos grupos se desprotonan e interaccionan con el TiO_2 . Esto da indicios de que los sensibilizadores no van a presentar efectos indeseados que se producen cuando en un sensibilizador bidentado solo se anclan con unas de sus ramas.

Es válido mencionar que a pesar de ambos grupos aceptores tengan la capacidad de inyectar la carga, al haber un solo grupo donador el mecanismo de separación de carga e inyección se va a producir por uno de los dos caminos posibles y no por ambos simultáneamente.

5.1.2.7 CARACTERIZACIÓN DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Los sistemas de conversión de energía en esta familia de moléculas se construyeron a partir de un kit comercial Solaronix. La eficiencia de las celdas fue evaluada por las correspondientes curvas corriente-potencial bajo simulación de radiación solar en condiciones AM 1.5.

Los parámetros fotovoltaicos de las DSSCs construidas tales como corriente de cortocircuito (I_{sc}), fotovoltaje de circuito abierto (V_{oc}), factor de forma (FF), y porcentaje de eficiencia ($\eta\%$) se resumen en la **TABLA 6**, y las correspondientes curvas de fotocorriente vs. potencial se muestran en la **FIGURA 61**. Además de las celdas sensibilizadas con los colorantes BG, se armaron DSSC sensibilizadas con el colorante basado en Rutenio (II) N719 del tipo organometálico que, a su vez, se tomó como referencia. Todas las celdas fabricadas exhibieron una absorción de luz similar en el rango visible (absorbancia del electrodo ~ 2 a $\lambda = 470$ nm), estos resultados sugirieron una carga de sensibilizador similar de todas la moléculas sobre la superficie de TiO_2 .

Las medidas se realizaron en una serie de 15 celdas para cada sensibilizador, elaboradas y medidas en las mismas condiciones pero en días diferentes. Las curvas y los resultados que se muestran a continuación son valores medios, no obstante, todas las series medidas respetaron la misma tendencia.

A partir de los datos proporcionados hasta aquí, se puede establecer claramente, que el colorante que tiene en su estructura el grupo más voluminoso y fluorado (BG54) es el que tiene menor eficiencia. Sin embargo, el colorante que reporta mayor eficiencia (BG68) también tiene un sustituyente voluminoso y fluorado, y los colorantes cuyos sustituyentes son sólo cadenas alquílicas dan eficiencias intermedias.

Tanto los valores de I_{sc} como V_{oc} de las DSSC sensibilizadas con BG69 y BG68 que poseen en su estructura sustituyentes alcoxi lineales largos en posición para de la arilamina, son claramente superiores a los de las DSSC construidas con el sensibilizador BG54 que no posee el oxígeno directamente unido al anillo de la arilamina, pero también que los obtenidos en el caso de BG42 que contiene un sustituyente metoxi. Además, en todas las series de muestras analizadas, las celdas construidas con el sensibilizador BG68 exhibieron una fotocorriente de cortocircuito aproximadamente 35% más alta que las fabricadas con el sensibilizador BG69 que contiene una cadena hidrocarbonada lineal.

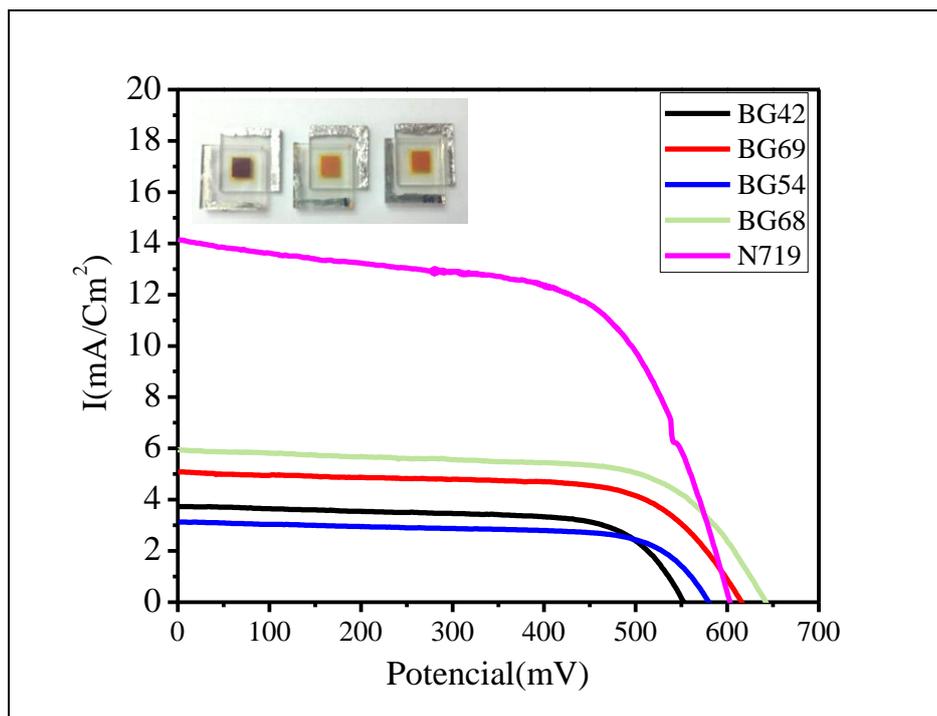


FIGURA 61: Curvas de fotocorriente-potencial de las DSSCs de sistemas A- π -D- π -A

Estos resultados se correlacionan con los reportados para los sensibilizadores del tipo D- π -A presentados en la sección anterior.¹¹² En particular, la introducción de grupos fluorados ramificados en el extremo Donor de la estructura molecular permitió obtener mayores eficiencias de conversión de energía, debido a la generación de mayores densidades de fotocorriente. Este hecho se atribuyó al comportamiento antiagregación que ofrecen los sustituyentes fluorados, y a su eficiente efecto de protección sobre la superficie de TiO_2 que evita la transferencia de electrones hacia el electrolito de yodo. Los resultados obtenidos en estos estudios confirman el efecto beneficioso de la presencia de sustituyentes fluorados en el grupo donador de electrones de los sensibilizadores A- π -D- π -A. Sin embargo, la elección del sustituyente es extremadamente importante, a continuación se discutirán las razones.

Teniendo en cuenta que para un correcto funcionamiento de la celda es necesario, entre otras cosas, minimizar el contacto entre el electrolito redox y la superficie del semiconductor, resulta esperable que el colorante BG54 (cuyo sustituyente es el más voluminoso y toma una forma similar a un paraguas) sea quien reporte mayor eficiencia, sin embargo, para que el colorante se regenere, la cupla redox I^+/I_3^- debe tener acceso al grupo oxidado del mismo. Es por esto que un grupo tan voluminoso, si bien impide la recombinación del electrolito por contacto con la superficie del semiconductor, también

imposibilita la regeneración del colorante mediante la cupla redox de sacrificio, reportando así bajas eficiencias en el rendimiento general de la celda, es decir, el impedimento estérico y el entorno solvofóbico producido por nueve grupos CF_3 pueden obstaculizar una reacción de restauración eficiente del sensibilizador, con el consiguiente efecto negativo en la generación de fotocorriente, que es aproximadamente la mitad de la obtenida con el otro colorante fluorado BG68.

Lo dicho anteriormente explica el hecho de que BG68 sea el sensibilizador con mejores resultados, ya que posee un sustituyente voluminoso y fluorado que por un lado le concede a la celda la capacidad de aislar de cierto modo el electrolito redox de la superficie del semiconductor evitando la recombinación de electrones con I_2 o I_3^- provenientes del electrolito redox. Y, a su vez, permite el acceso de la cupla redox de sacrificio al grupo oxidado del sensibilizador provocando una adecuada regeneración del colorante.

TABLA 6: Datos de rendimiento de DSSC sensibilizadas con los colorantes del tipo A- π -D- π -A

MOLÉCULA	I_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (MV)	FF	$\eta\%$
BG68	5.95	0,64	0,66	2.5
BG69	5.05	610	0,68	2.1
BG54	3.07	580	0,70	1,2
BG42	3.76	550	0,68	1,4

Es importante destacar que el uso de este tipo de sensibilizadores fluorados y de doble anclaje reportaron rendimientos fotovoltaicos inferiores a los obtenidos en las mismas condiciones para sensibilizadores como el complejo de Ru (N719), éste último reportó una eficiencia de conversión de energía del 5.2% contra el valor más alto del 2.5% obtenido usando BG68. De hecho, al contrario que el N719 de color negro, los fotosensibilizadores estudiados en esta etapa de tesis no son pancromáticos y absorben solo una parte de la solar, como se muestra en la **FIGURA 62** donde se pueden observar las fotos de los electrodos con sus correspondientes sensibilizadores adsorbidos y el espectro IPCE de cada uno. Es probable que el comportamiento selectivo de recolección de luz de estos sensibilizadores sea el resultado de una capacidad reducida de los puentes de fluoreno para garantizar la deslocalización de electrones entre las unidades donante y aceptora.¹²⁷ Esto ha generado un efecto negativo en las eficiencias globales de conversión

de energía, pero es crucial para la fabricación de celdas solares semitransparentes de color, debido al elevado interés que estas tienen desde el punto de vista arquitectónico y para el diseño y la construcción de ventanas inteligentes en edificios modernos eficientes energéticamente.¹²⁸

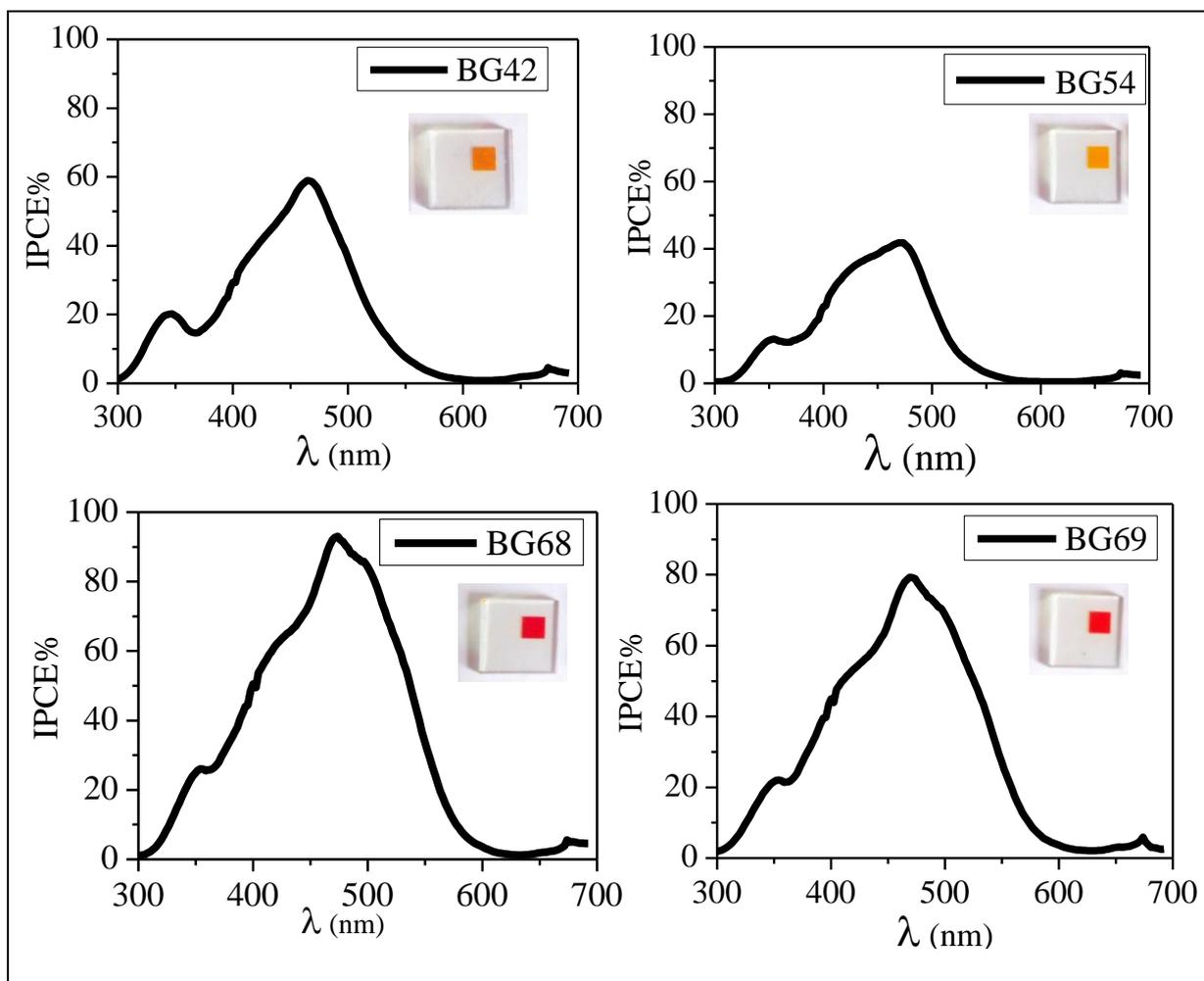


FIGURA 62: Espectros IPCE de las DSSC fabricadas con sensibilizadores fluorados del tipo A- π -D- π -A.

En resumen, se sintetizaron fotosensibilizadores orgánicos di-ramificados que tienen en su estructura dos grupos fluoreno idénticos unidas a un grupo donador de electrones arilamina. Los rendimientos fotovoltaicos de estos compuestos están profundamente influenciados por la naturaleza de los sustituyentes presentes en el grupo donador. En particular, la introducción del sustituyente alcoxi fluorado $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{C}_8\text{F}_{17}$ asegura una mejor eficiencia de conversión de energía con respecto a los otros sustituyentes por dos motivos, por un lado protege la superficie de TiO_2 pero también permite la regeneración del sensibilizador. Este resultado brinda herramientas útiles para

futuros diseños moleculares de sensibilizadores mejorados. Al mismo tiempo, la introducción de un sustituyente fluorado voluminoso de forma esférica conectado al grupo donador a través de un enlace C-C tiene consecuencias perjudiciales que están posiblemente relacionadas con factores electrónicos y con un impedimento estérico excesivo. Tal comportamiento no se observó en el caso de los fotosensibilizadores D- π -A derivados fluoreno y también debe tenerse en cuenta en el desarrollo futuro de arquitecturas moleculares de múltiples anclajes que contienen en su estructura dominios fluorados.

5.1.3 SISTEMA (D- π -A)₂ CON DOBLE ANCLAJE Y CONFORMACION SPIRO

En esta parte del trabajo de tesis se estudio un sensibilizador que posee la particularidad de tener en su estructura un centro spirobiditiofeno. La estructura rígida de los compuestos spiro, le provee a la molécula propiedades favorables para ser aplicados en dispositivos optoelectrónicos tales como una mayor estabilidad morfológica en el estado sólido y una reducida tendencia a formar agregados gracias a que cada una de las dos mitades D- π -A que conforman la estructura no presentan interacción, es decir, actúan de manera independiente. El potencial que tiene la conformación spiro en el diseño de fotosensibilizadores orgánicos para DSSC, es debido principalmente a la supresión de procesos de autoinhibición inducidos por la formación de agregados. La mayoría de los compuestos spiro que actualmente se aplican en dispositivos optoelectrónicos poseen en el núcleo 9,90-spirobifluoreno ya que es sencillo acceder a él (es un compuesto disponible en el mercado) y que puede ser funcionalizado sin mayores inconvenientes.

En esta etapa del trabajo de tesis se diseñó un sensibilizador que posee la conformación spiro pero su centro es 4,40-espirobi [ciclopenta [2,1- b; 3,4-b] ditiofeno], éste núcleo es particularmente interesante debido a sus propiedades ópticas, a que son más fácilmente oxidables que el centro Spirofluoreno, y presentan buena movilidad de carga,¹²⁹ entre otras propiedades que lo tornan de interés. Sin embargo el principal inconveniente que presenta este núcleo es que su síntesis no es sencilla. Como se puede observar en **FIGURA 63**, la molécula SCPDT1 tiene dos unidades trifenilamina como donador de electrones, dos unidades de ácido cianoacrílico como aceptor y grupo de anclaje y, como núcleo π -conjugado, el grupo spirobiditiofeno.

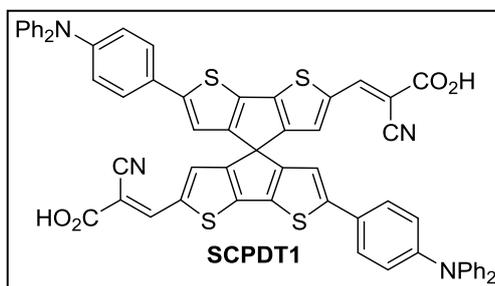
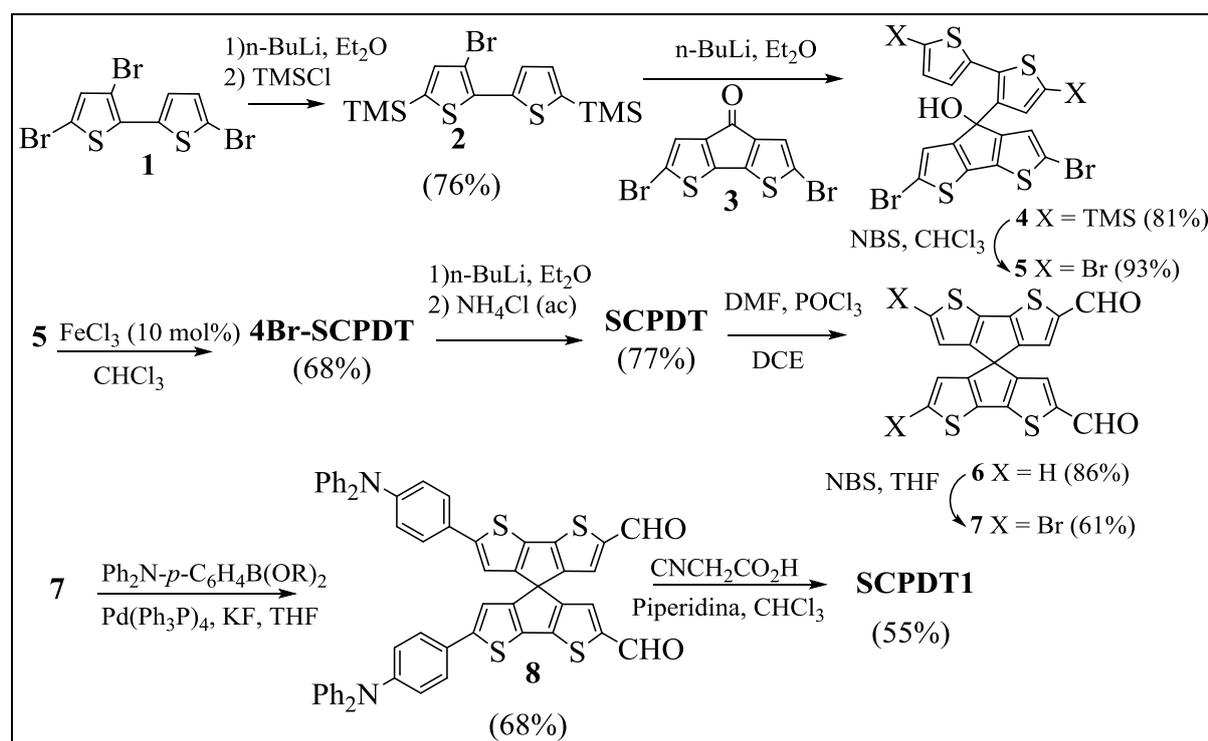


FIGURA 63: Estructura molecular de sensibilizadores SCPDT1

5.1.3.1 SÍNTESIS

La síntesis de la molécula SCPDT1 se lleva a cabo en dos etapas fundamentales, en primer lugar se genera el centro spirobiditiofeno, para ello se parte de una molécula comercial, que se somete a una protección selectiva en las posiciones alfa con tetrametilsilano (TMS), luego se produce una adición al carbonilo con BuLi y se desprotegen las posiciones alfa, que posteriormente se vuelven a bromar con *n*-bromosuccinimida (NBS); Luego se lleva a cabo una ciclación con FeCl₃ que finaliza con una debromación con *n*-BuLi en medio ácido. De este modo queda sintetizado el núcleo spirobiditiofeno y se prosigue a funcionalizarlo mediante una formilación que introduce grupos aldehído en las posiciones alfa. Se genera nuevamente una bromación radicalaria con NBS seguida de un acoplamiento catalizado por paladio, que permite la formación de un enlace C-C entre un arilhaluro y un derivado borónico aromático. Por último, una condensación de Knoevenagel tiene como resultado el producto deseado. En el **ESQUEMA 8** se muestran las reacciones de síntesis de SCPDT1.



ESQUEMA 8: Esquema de síntesis de SCPDT1

5.1.3.2 ANÁLISIS DE LA GEOMETRÍA MOLECULAR. CÁLCULOS SEMIEMPÍRICOS

En la **FIGURA 64** se puede observar el arreglo espacial de SCPDT1. Se realizó el cálculo de la densidad de orbitales moleculares mediante cálculos semiempíricos AM1, con el fin de analizar la distribución de densidad de los orbitales moleculares para el estado fundamental y para el estado excitado.

Se puede observar que la densidad de los orbitales HOMO es mayor sobre los grupos trifenilamina, mientras que el LUMO está mayormente localizado sobre las unidades de cianocrilatos. Por lo tanto, es de esperar que SCPDT1 genere un estado de separación de cargas fotoestimulado cuya densidad de carga negativa se encuentra direccionada hacia la superficie del semiconductor, este comportamiento maximizaría el proceso de inyección de cargas en el óxido semiconductor. Además, la configuración spiro confiere a la molécula una ventaja adicional, mantiene la parte donora de electrones alejada del óxido semiconductor, evitando de esta forma la recombinación de los electrones inyectados. Como ya se mencionó, los grupos carboxílicos interactúan con la superficie del TiO₂ a través de uniones mono o bidentadas, por lo que es posible esperar que la presencia de dos grupos carboxílicos permita una mejor adsorción de SDPDT1 sobre el óxido semiconductor nanoestructurado y, por lo tanto, una mayor inyección de electrones.

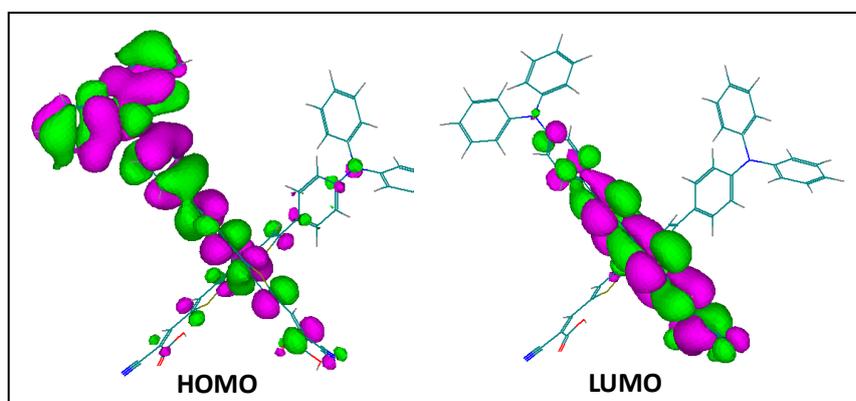


FIGURA 64: Optimización geométrica del sensibilizador SCPDT1

5.1.3.2 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

En la **FIGURA 65** se muestra el espectro de absorción de SCPDT1 en solución de DCE y Etanol, en dichos espectros se puede observar que la molécula SCPDT1 presenta tres bandas de absorción distintas: Dos en la región UV ($\lambda_{\max} = 258$ y 361 nm) atribuidas a una transición del tipo $\pi-\pi^*$ asignado al núcleo spirobiditiofeno y otra banda en la región

visible ($\lambda_{\max} = 462$ nm para DCE) correspondiente a una transferencia de carga intramolecular (TIC)¹²⁹⁻¹³¹. La elevada intensidad de absorción de la banda TIC con respecto a las de la transición $\pi-\pi^*$ indica que se mantiene la coplanaridad de cada ciclopentaditiofeno de SCPDT1, maximizando así el proceso de transferencia de carga fotoestimulada.

Por otra parte, en la **FIGURA 65** se muestra el espectro de absorción de SCPDT1 en solución de etanol (línea azul) y sobre electrodos FTO/TiO₂ (línea roja); si se comparan ambos resultados se puede observar que los espectros de absorción en solución y sobre el electrodo presentan un máximo de absorción a similares longitudes de onda, sin embargo, sobre los electrodos esta banda se ensancha debido a las interacciones que existen entre la molécula y el electrodo sobre el cual está adsorbida.¹³¹

Por otra parte se determinó el coeficiente de extinción molar del sensibilizador en una mezcla 1:1 Acetonitrilo-Tolueno, el valor obtenido fue $4.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

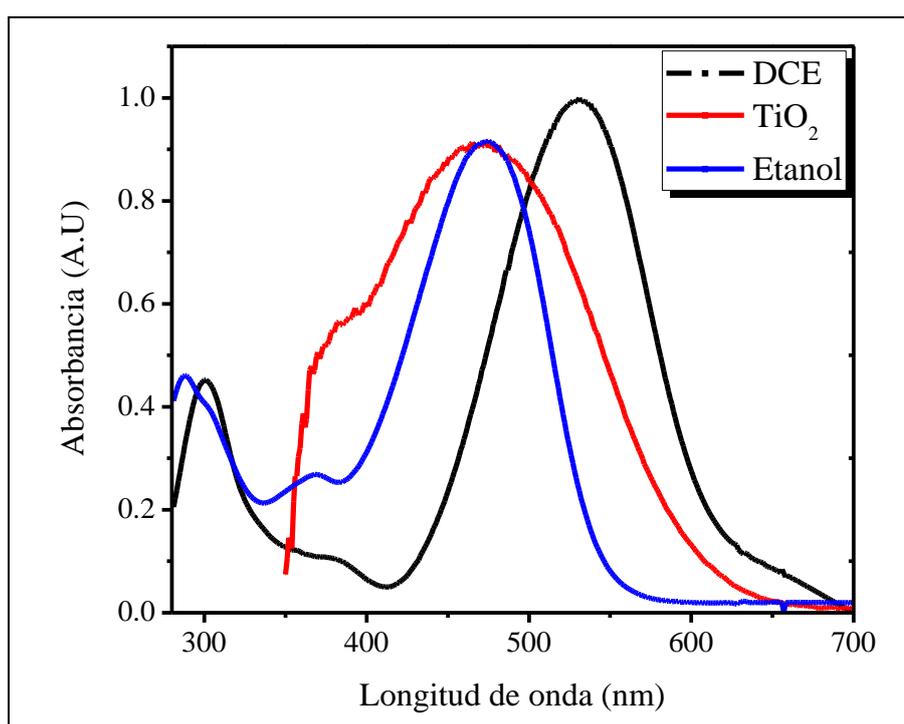


FIGURA 65: Espectros de absorción de SCPDT1 en solución de DCE, etanol y adsorbido sobre el TiO₂

5.1.3.3 ELECTROQUÍMICA

A fin de conocer el potencial redox y calcular los niveles de energía de los orbitales de SCPDT1 se realizaron medidas de voltametría de pulso diferencial (VPD) en solución

de ACN, se utilizó como electrolito soporte Hexafluorofosfato de Tetrabutilamonio 0,1 M, en una celda de tres electrodos compuesta por un disco de Pt como electrodo de trabajo, un rulo de Pt como contraelectrodo y un alambre de Ag como pseudoreferencia, las medidas fueron realizadas bajo atmósfera de Argón.

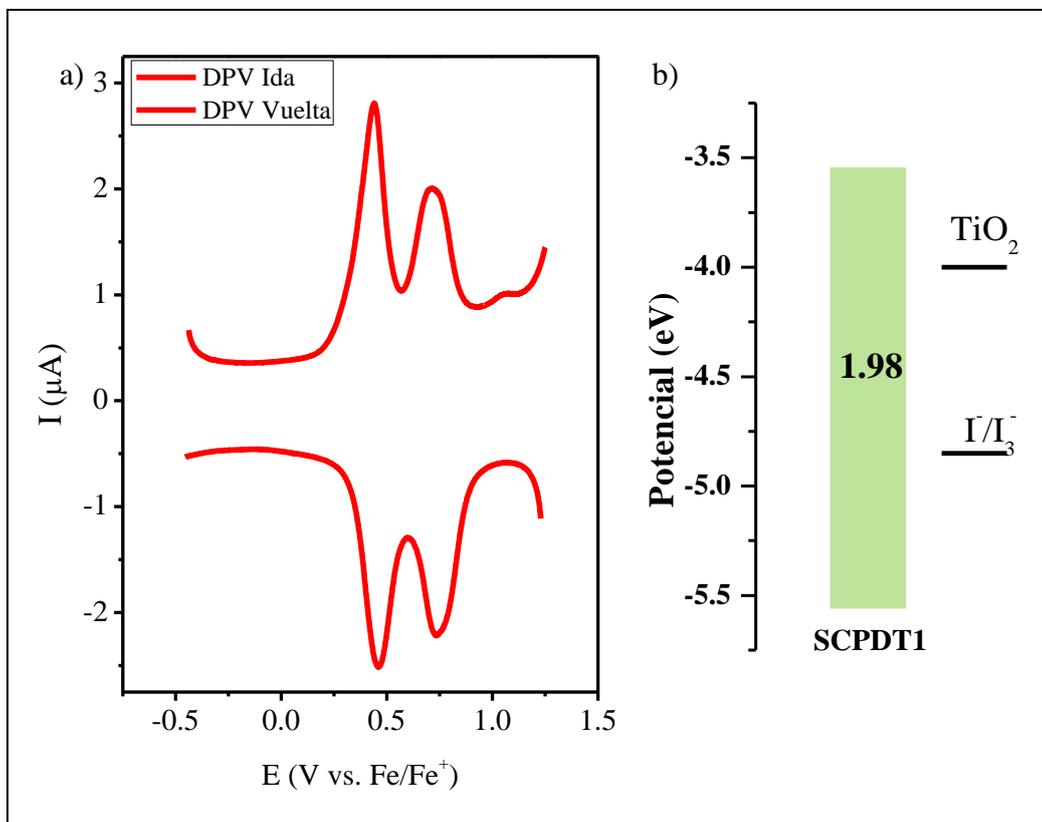


FIGURA 66: A) Voltametría de pulso diferencial de **SCPDT1** sobre electrodo de Pt en solución de ACN con 0,1 M de TBAPF₆, $v = 40 \text{ mVs}^{-1}$. B) Diagrama correspondiente a los niveles de energía HOMO y LUMO de SCPDT1

En la **FIGURA 66 a** se puede observar dos procesos redox cuasi-reversibles correspondientes a la oxidación del núcleo spirobidentiofeno, y a la formación del catión radical de la trifenilamina respectivamente, cuyos valores de potencial de media onda fueron $E_{1/2}$ de 0,44 y 0,71V vs la cupla Ferroceno/Ferrocenio, la cual fue utilizada como referencia interna^{129,131} (0,44 V vs ENH). Teniendo en cuenta que los resultados ópticos arrojaron un valor de band gap de 1,98 eV de SCPDT1, se calculó el nivel de energía LUMO (-3,56 eV, escala absoluta), los cálculos se realizaron del modo que se describe en los fundamentos teóricos para moléculas en solución.

Si se comparan los niveles de energía de TiO₂ (-4,0 eV), de SCPDT1 y de la cupla redox I/I₃⁻ (-4,85 eV), es posible indicar que tanto la transferencia de electrones fotoinducida de SCPDT1 hacia el TiO₂ como la reducción del colorante oxidado por la

cupla redox son procesos energéticamente favorables, un requisito esencial para la realización de DSSCs, un diagrama representativo de los niveles energéticos de la celda se muestran en la **FIGURA 66 b**. En la **TABLA 7** se resumen los valores obtenidos en los estudios ópticos y electroquímicos.

TABLA 7: Propiedades ópticas y electroquímicas de SCPDT1

	λ_{\max} (nm) Solución	λ_{\max} (nm) TiO ₂	E _{ox} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
SCPDT1	462	480	0,44 0,71	-5.54	-3.56

3.1.3.4 FOTOELECTROQUÍMICA

En la **FIGURA 67 a** se muestra el espectro IPCE obtenido para una celda solar cuyo sensibilizador fué la molécula **SCPDT1**. Como se puede observar el espectro coincide ampliamente con el espectro de absorción del sensibilizador cuando ya está adsorbido sobre el TiO₂. El espectro IPCE abarca una región que se extiende desde 350 nm hasta 700 nm y alcanza una amplitud máxima de ~80% en el rango de 420-560 nm. Por lo tanto, el uso del sensibilizador SCPDT1 permite la construcción de dispositivos DSSCs con una respuesta casi pancromática, y manteniendo todas las ventajas que presenta la conformación spiro^{48,116},

EFICIENCIA DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA

A fin de evaluar la eficiencia de conversión de energía se midió la curva Corriente-Potencial bajo luz solar simulada en condiciones de AM 1.5G para la celda solar sensibilizada con SCPDT1 tal como se observa en la **FIGURA 67b**. Además, inserta dentro del mismo gráfico, se puede observar la fotografía de una celda sensibilizada con SCPDT1.

Los datos obtenidos para SSD1 son:

- J_{sc} (Densidad de corriente de cortocircuito) = 12.83 mA/cm²,
- V_{oc} (Voltaje de Circuito abierto) = 0,69 V
- FF (Factor de forma) = 0,68
- η (Eficiencia) = 6.2%

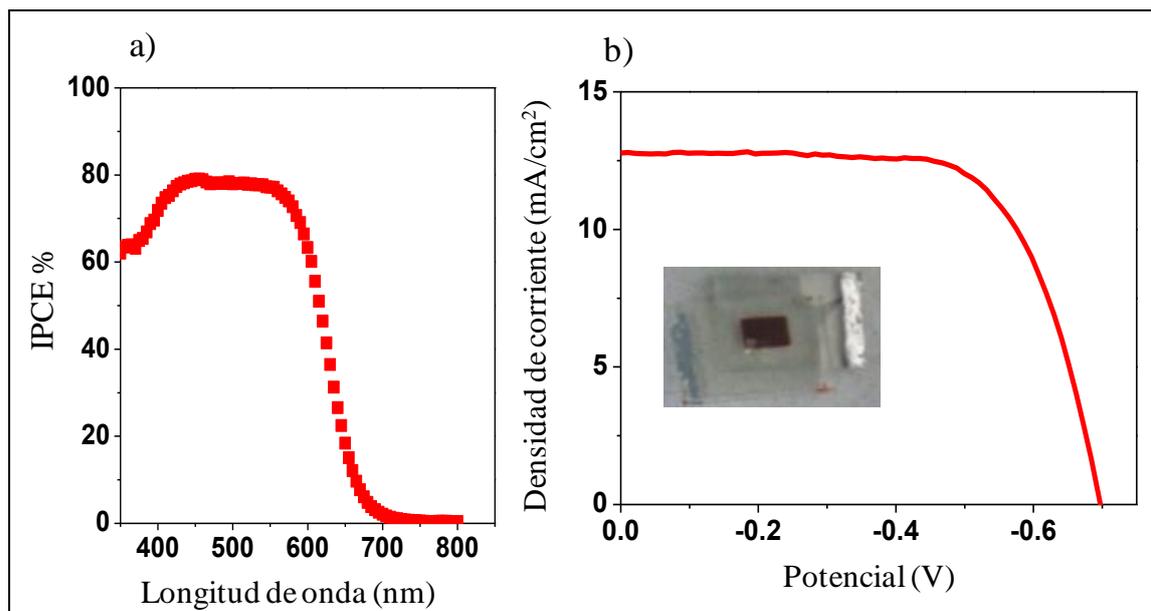


FIGURA 67: a) Espectro de eficiencia de fotocorriente de SCPDT1 medido en una celda solar de sensibilización espectral DSSC. b) densidad de fotocorriente vs potencial para DSSC funcionalizadas con SCPDT1 bajo simulación solar A.M 1.5G (100 mW cm^2).

Si los datos se comparan con resultados reportados para un sensibilizador con una estructura y una extensión del puente π -conjugado similar, pero un núcleo de 9,90-espirobifluoreno ($J_{SC} = 8.9 \text{ mA / cm}^2$, $V_{OC} = 0,63 \text{ V}$, $FF = 0,67$, $\eta = 3.75\%$).¹¹⁶ Se puede confirmar que el sensibilizador SCPDT1 presentó un mejor rendimiento debido a las características ópticas y electroquímicas favorables del fotosensibilizador, de manera que el reemplazo del centro spirofluoreno por el spirobiditiofeno fue una estrategia en el diseño que optimizó el sensibilizador

Además, la estructura rígida de SCPDT1 posiblemente puede ayudar a aislar las cargas positivas fotogeneradas (centradas en los grupos de trifenilamina) de la superficie de TiO_2 , reduciendo la recombinación que es uno de los fenómenos indeseados. Otra consecuencia positiva de SCPDT1 es que ambos grupos de carboxilato pueden actuar como unidades de anclaje, asegurando así la interacción efectiva del sensibilizador con el TiO_2 .

En resumen, se diseñó y estudió un sensibilizador pancromático del tipo (D- π -A)₂ (SCPDT1), con configuración spiro y un centro spirobiditiofeno el cual no había sido reportado antes para DSSC, que resultó ser un candidato prometedor para la fabricación de dispositivos de conversión de energía solar eficientes. Los resultados obtenidos son relevantes para futuras proyecciones y diseño de nuevos sensibilizadores ya que, aquellos

que poseen el centro spirobiditiofeno son una clase casi inexplorada de sensibilizadores con gran potencial en optoelectrónica.

5.2 ELECTRODEPOSICIÓN DE MATERIALES TRANSPORTADORES DE HUECOS

Como ya se mencionó, para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos, los compuestos orgánicos se deben diseñar y sintetizar teniendo estructuras moleculares que le confieran una serie de características especiales tales como eficiencias de absorción de luz-emisión, movilidad apropiada del huecos y de electrones, correcta función de trabajo, capacidad de formación de películas delgadas sobre una superficie, estabilidad mecánica y química, etc.. En esta sección de la tesis el estudio está centrado en materiales que tengan la capacidad de transportar cargas en un dispositivo optoelectrónico, más específicamente, que tengan la capacidad de transportar huecos.

Por otro lado, la formación de películas delgadas sobre la superficie de los electrodos que componen los dispositivos optoelectrónicos y la metodología de deposición de estos materiales son fundamentales para la aplicación de materiales orgánicos a escala industrial de producción.^{14,132} La evaporación térmica y / o los métodos de procesamiento de la solución generalmente son difíciles y caros para la producción industrial,¹³³ sin embargo a pesar de esas limitaciones son los métodos más comúnmente utilizados. La evaporación térmica requiere materiales con capacidad de sublimación adecuada y estabilidad térmica. Los procesos de solución (spin o dip-coating) requieren que los materiales orgánicos que vayan a ser depositados posean una elevada solubilidad inherente, condición que muchas veces es difícil de obtener, además, ambos métodos generalmente producen grandes cantidades de desechos.

En este contexto otro punto clave de este trabajo de tesis es que estos materiales transportadores de huecos puedan ser depositados en un sustrato conductor mediante deposición electroquímica, ya que la implementación de este método a escala industrial suele ser rentable.¹³² Además, las películas poliméricas generadas electroquímicamente sobre sustratos conductores suelen ser muy estables y es posible optimizar las propiedades optoelectrónicas del polímero manipulando tanto el diseño de la molécula como los parámetros de deposición electroquímicos.

En este sentido, en las siguientes secciones se presentan los resultados obtenidos para dos grandes familias de compuestos que fueron diseñadas y sintetizadas con los fines anteriormente establecidos. Una familia de compuestos derivados del núcleo spirobiditiofeno del tipo (D- π -A)₂, los cuales fueron modificados sistemáticamente en sus grupos donores y aceptores analizando el efecto que ello generaba en la electrodeposición

y en las propiedades de las películas obtenidas. Estos derivados de SCPDT fueron sintetizados por el grupo que dirige el Dr. Gianluca Pozzi, grupo de síntesis del Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari del Consiglio Nazionale delle Ricerche, ISTM-CNR, Milan, Italia en el marco de un convenio de colaboración.

Se estudio también, una familia de dendrímeros donde se analizó el efecto de modificar sus núcleos y/o grupos periféricos en las capacidad de electrodeposición y en las propiedades de las películas electrogeneradas. Los dendrímeros fueron sintetizados por la Dra. María Inés Mangione y el Dr. Rolando Spanevello en el Instituto de Química de Rosario (INQUIR).

5.2.1 SISTEMAS DERIVADOS DE SCPDT SUSTITUIDOS CON TRIFENILAMINA.

En base a los estudios realizados para el sensibilizador SCDPT1 y los prometedores resultados que se obtuvieron con él, en esta etapa se diseñaron y sintetizaron los monómeros D- π -A electropolimerizables SO1, SO2 y SO8 (**FIGURA 68**). La estructura molecular de los compuestos presenta dos segmentos alineados perpendicularmente, teniendo cada uno de ellos el grupo donador trifenilamina que, como ya se señaló, es conocida por sus reacciones de dimerización, y el grupo dicianovinileno como unidad aceptora de electrones. Estas moléculas se planificaron con el objetivo de lograr su polimerización a través de dimerización de los cationes radicales de la TPA generados electroquímicamente, dando lugar a subestructuras de tetrafenilbenzidina (TPB) que conlleven a la formación de películas con capacidad de transporte de huecos.

La presencia de dos mitades moleculares con conformación espiro es lo que permite la generación de polímeros electroactivos. Este es un punto importante en el diseño de las estructuras ya que si bien los grupos TPA sufren reacciones de dimerización, la conformación espiro le confiere a cada la molécula la capacidad de tener dos puntos en los cuales se genere esta dimerización.

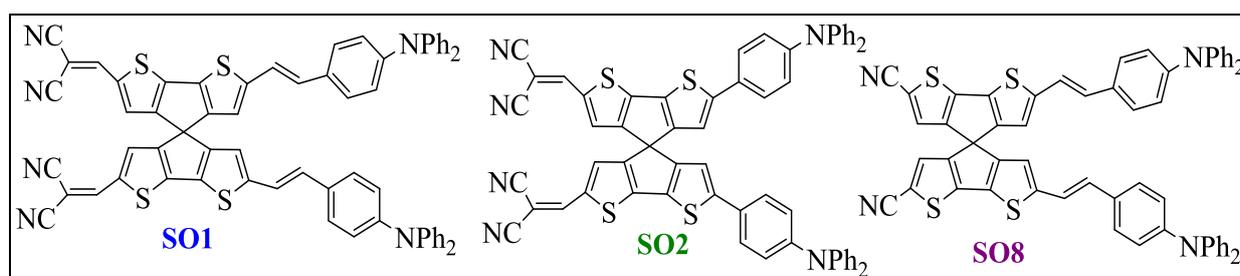
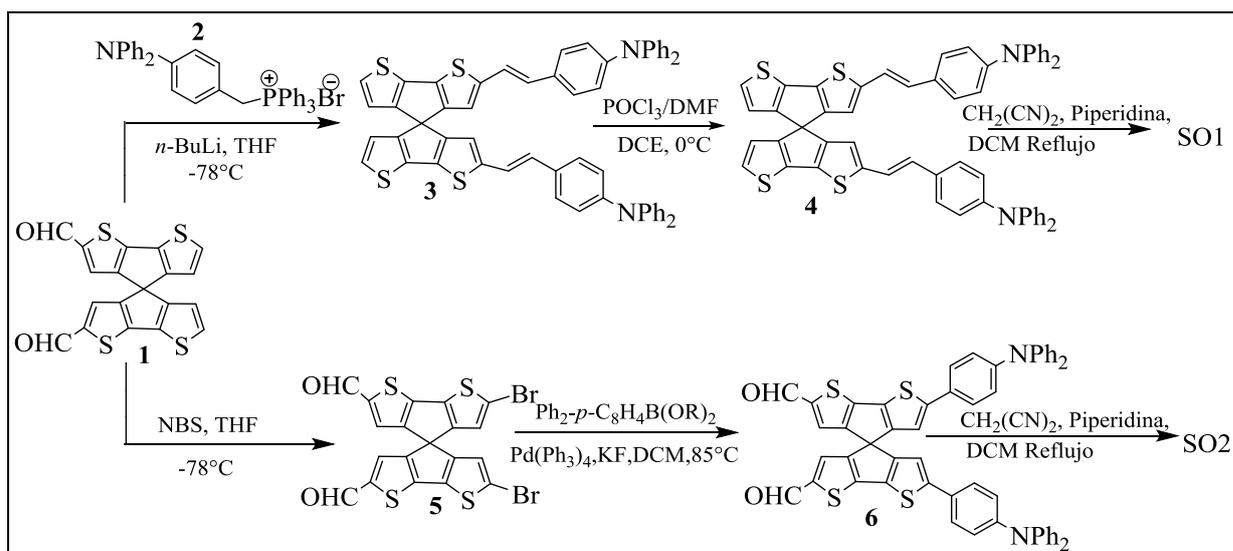


FIGURA 68: Estructura molecular de compuestos derivados de SCPDT: SO1, SO2 y SO8.

5.2.1.2 SÍNTESIS

Se partió de una molécula precursora spirobiditofeno SCPDT (ver **ESQUEMA 9**), mediante la reacción de Wittig del compuesto **1** con 4-difenilaminobenzil bromuro de trifetilfosfonio, **2**, se le introdujeron dos restos 4-difenilaminoestirilo sobre el núcleo SCPDT. El compuesto **3** se obtuvo con un buen rendimiento (72%) por la adición lenta de **1** a una solución del iluro de fosfonio generada por reacción de **2** con butillitio. Este procedimiento evitó la formación masiva de subproductos que se sabe que se generan en las reacciones de Wittig-Horner con carbaldehídos.¹³⁴ La subsiguiente formilación selectiva de **3** en la posición 6,6' del núcleo SCPDT se consiguió fácilmente bajo condiciones de reacción de Vilsmeier y generó como producto el dicarbaldehído **4** con un buen rendimiento (76%). El compuesto objetivo SO1 se obtuvo finalmente con un rendimiento del 71% por condensación de Knoevenagel de **4** con malononitrilo en presencia de piperidina.

Del mismo modo para la síntesis de SO2, se partió de la molécula precursora a la cual se le realizó una bromación selectiva con N-Bromosuccinimida dando como producto de reacción el compuesto **5**, el cual fue expuesto a un acoplamiento catalizado por paladio que permitió la formación de un enlace c-c entre un arilhaluro y un derivado borónico aromático. La reacción entre dicarbaldehído **6**, (obtenido a partir de **1** como se informó anteriormente) y malononitrilo en presencia de piperidina proporcionó el monómero SO2 con un rendimiento del 51%.



ESQUEMA 9: Síntesis de SO1 y SO2

5.2.1.3 ESTUDIOS ÓPTICOS

En la **FIGURA 69** se muestran los espectros de absorción y emisión de las moléculas SO, dichos espectros fueron tomados en soluciones de disolventes apróticos de distinta polaridad, tales como Tolueno, Cloroformo y Acetonitrilo.

En los espectros de SO1 y SO2 se pueden distinguir cuatro bandas de absorción de luz, tres de ellos tienen el máximo en la región UV, el pico restante es una banda ancha, con mayor coeficiente de extinción y se encuentra en la región visible del espectro. Las bandas de la región UV se asocian a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ del núcleo bitiofeno y de los grupos de trifenilamina. Por su parte, la absorción en la región visible corresponde al proceso de transferencia de carga intramolecular (TIC) desde el grupo donador de electrones hacia el aceptor de cada molécula. Este comportamiento óptico concuerda con lo reportado para moléculas de similar estructura^{135,136}. Además, la elevada intensidad de absorción de las bandas de TIC indica que la coplanaridad de cada grupo bitiofeno, conferida por la estructura molecular colorantes SOs, maximiza el proceso de transferencia de carga fotoinducida; hecho que también fue reportado en la sección anterior al estudiar la molécula SCPDT1.^{131,136-138}

Se compararon los espectros de absorción (**FIGURA 69**) para ambas estructuras en solución de tolueno, y se observó que el máximo de la banda TIC de SO1 presenta un desplazamiento de 19 nm a mayores longitudes de onda que el compuesto SO2; esto nos da indicios de que la introducción de un doble enlace entre el núcleo bitiofeno y el grupo TPA en SO1 extiende la conjugación- π entre el grupo donador de electrones y el grupo aceptor, y dicho comportamiento produce un marcado efecto sobre las propiedades ópticas del compuesto.

En lo que respecta a SO8, su espectro de absorción presenta un elevado desplazamiento hipsocrómico de banda correspondiente a la transición TIC con respecto a SO1, cuando es medido en solución de tolueno (**FIGURA 69**); este comportamiento indicó que el grupo dicianovinileno cumple un marcado rol en la estructura ya que aumenta la conjugación y, en su ausencia, las bandas $\pi-\pi^*$ más energéticas se desplazan a menores longitudes de onda. Los valores de longitud de onda máxima obtenidos para las tres moléculas en tolueno fueron: 561 nm en SO1, 544 nm en SO2 y 451 nm en SO8.

Por otro lado, las bandas de absorción de todos los compuestos presentan un leve corrimiento hipsocrómico cuando el cambio en la polaridad del disolvente es notable. En el caso de SO1, el máximo de la banda TIC mueve 15 nm hacia el azul cuando el disolvente

se cambia de tolueno a acetonitrilo, mientras que para SO₂ este desplazamiento es de 14 nm y para SO₈ de 10 nm. En concordancia con lo analizado anteriormente, estos resultados indicaron que hay un cierto grado de acoplamiento electrónico entre el dador de electrones TPA y los grupos aceptores de electrones dicianovinileno en el estado fundamental.

La **FIGURA 69** muestra también que las moléculas SO presentan fluorescencia cuando son excitadas con luz cuya energía corresponde al máximo de la transición TIC. En los espectros de emisión se distingue claramente que el máximo de emisión de SO₈ presenta un notable y elevado desplazamiento hacia el rojo en comparación con SO₁ y SO₂. Además, los máximos de emisión de los colorantes SO dependen en gran medida de la polaridad del solvente. La molécula SO₁ en solución de tolueno presenta un máximo de emisión de 667 nm, cuando se aumenta la polaridad del disolvente (cloroformo) el máximo de la banda de emisión es de 748 nm, de modo que se observa un gran corrimiento al rojo (**FIGURA 69**). Un comportamiento similar se observó para SO₂, donde el máximo de la banda de emisión se mueve de 645 nm (tolueno) a 698 nm (cloroformo). Además, en acetonitrilo las bandas de emisión de ambos colorantes se mueven más de 150 nm hacia el rojo, generando un máximo de emisión a una longitud de onda que queda fuera del rango del detector del equipo utilizado.

En SO₈ un incremento en la polaridad del solvente genera un desplazamiento similar que va desde 515 nm en tolueno a 565 nm en cloroformo; para el caso de SO₈ se pudo detectar también el espectro de emisión en acetonitrilo y éste presentó un máximo en 588 nm. Los espectros de absorción en diferentes disolventes prácticamente se superponen y no se mostraron para mayor claridad

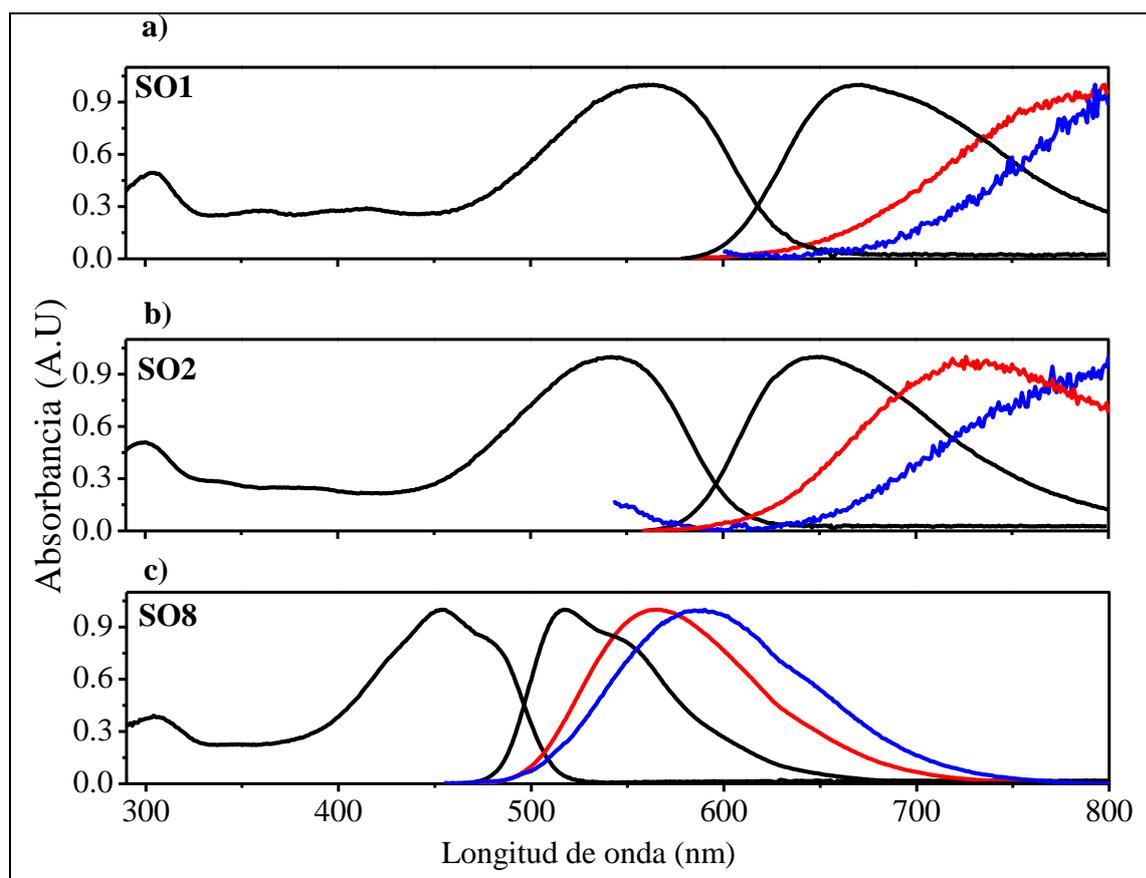


FIGURA 69: (a) Espectro de absorción de SO1 en tolueno (línea negra) y emisión (línea negra: tolueno, rojo: cloroformo, azul: acetonitrilo). (b) Espectro de absorción de SO2 en tolueno (línea negra) y emisión (línea negra: tolueno; rojo: cloroformo, azul: acetonitrilo). (c) Espectro de absorción de SO8 en tolueno (línea negra) y emisión (línea negra: tolueno; rojo: cloroformo, azul: acetonitrilo).

5.2.1.4 ANÁLISIS DE LA GEOMETRÍA MOLECULAR.

En la **FIGURA 70** se pueden observar los arreglos espaciales de SO1 y SO2. La distribución de densidad de los orbitales moleculares HOMO se encuentra localizada principalmente en los grupos de TPA y el LUMO en los grupos dicianovinileno en ambas moléculas. Estos resultados indicaron la presencia de procesos de transferencia de carga intramolecular desde el grupo dador de electrones (TPA) hacia los grupos aceptores de electrones (cianovinilenos), asociados a un estado excitado polarizado que permitirá la inyección de carga hacia otro material. En este sentido el comportamiento de las SO es similar al mostrado para SCDPT1 donde se generaba una inyección eficiente de carga en el TiO_2

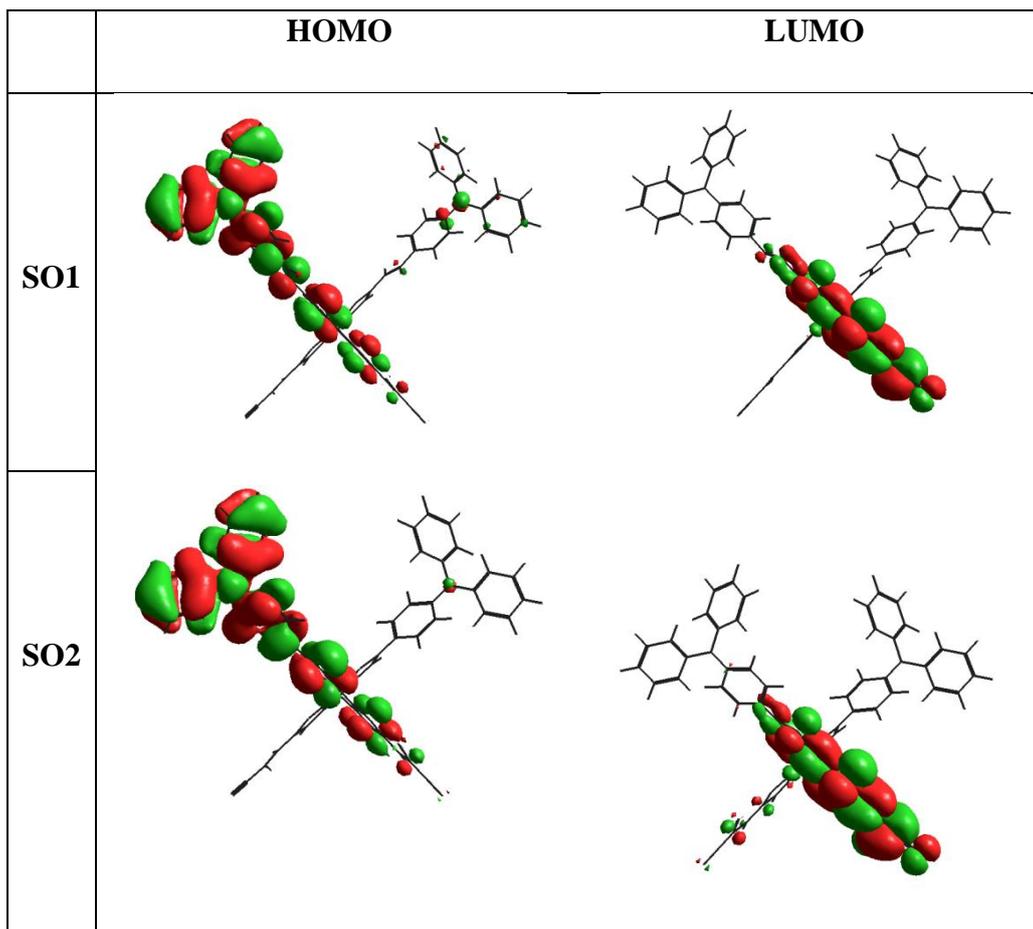


FIGURA 70: Optimización geométrica (cálculos semiempíricos AM1 en software Hyperchem) de estructuras moleculares SO

5.2.1.5 ELECTROQUÍMICA

Se utilizó voltametría cíclica (CV) para evaluar las propiedades redox y la estabilidad de los iones radicales generados a partir de las moléculas SO.

Comenzaremos por analizar los voltagramas obtenidos para la molécula SO1. En el primer barrido anódico de SO1 (sobre electrodo Pt) se observaron dos procesos redox, como se muestra en la **FIGURA 71** (línea de color negro). Tras un barrido inverso de potencial, se detectaron dos picos catódicos que son la reducción de los procesos complementarios a los picos anódicos descritos anteriormente. Los potenciales formales correspondientes son $\sim 0,37$ V (para el primer pico) y de $\sim 0,63$ V (para el segundo pico) vs. Fc/Fc^+ .

Además, los gráficos obtenidos para las CVs demostraron que la estabilidad de los productos oxidados generados en ambos procesos electroquímicos es diferente. Para el primer pico la relación i_{pc}/i_{pa} (corriente de pico catódica / corriente de pico anódica) es cercano a uno, mientras que para el segundo proceso en 0,63 V, la relación es menor que

uno. Esto indica que en la escala de tiempo de un barrido de CV, los intermediarios producidos en los primeros procesos de oxidación son más estables que los formados en el segundo.

Por otra parte, cuando se realizaron sucesivos barridos de potencial entre los valores de 0 V a 0,55 V, es decir sucesivos ciclos entre los potenciales correspondientes al primer proceso oxidativo (línea roja en la **FIGURA 71 a**), en estos voltagramas no se detectó formación de nuevos sistemas o incremento en la corriente de pico, por lo tanto se puede concluir que el primer proceso solo se vio afectado por la contribución de difusión.

Sin embargo, cuando se realizaron sucesivos ciclos de voltametría en un rango que abarcaba los dos procesos de oxidación se observó un crecimiento progresivo en las corrientes de pico de ambos procesos (**FIGURA 71 b**). Este comportamiento se asoció a un acoplamiento de los cationes radicales de SO1, generados a partir de la oxidación del monómero, que produce una capa electroactiva y conductora sobre electrodo. Luego de modificar el electrodo con sucesivos ciclos de CV el disco de Pt se enjuago con DCE para eliminar cualquier resto de monómero SO1, e inmediatamente fue transferido a otra celda con electrolito pero libre de monómero.

Para estudiar la respuesta de la película formada, se llevó a cabo una CV barriendo los potenciales desde -0,2 V a 1,0 V. La respuesta obtenida se determinó a diferentes velocidades de barrido, los correspondientes gráficos se presentan en la **FIGURA 72 a**

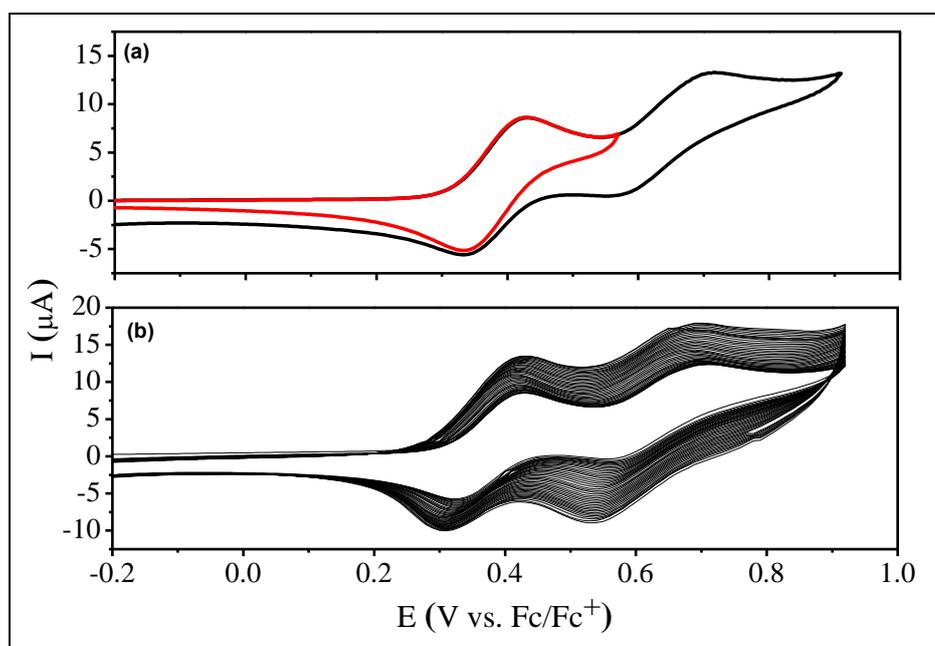


FIGURA 71: (a) voltagramas cíclicos de SO1 ($7,2 \cdot 10^{-4}$ M) sobre electrodo de Pt en DCE con 0,1 M de TBAHFP, $v = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$, (b) voltagramas cíclicos repetitivos. $v = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$, área del electrodo = $3,14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$

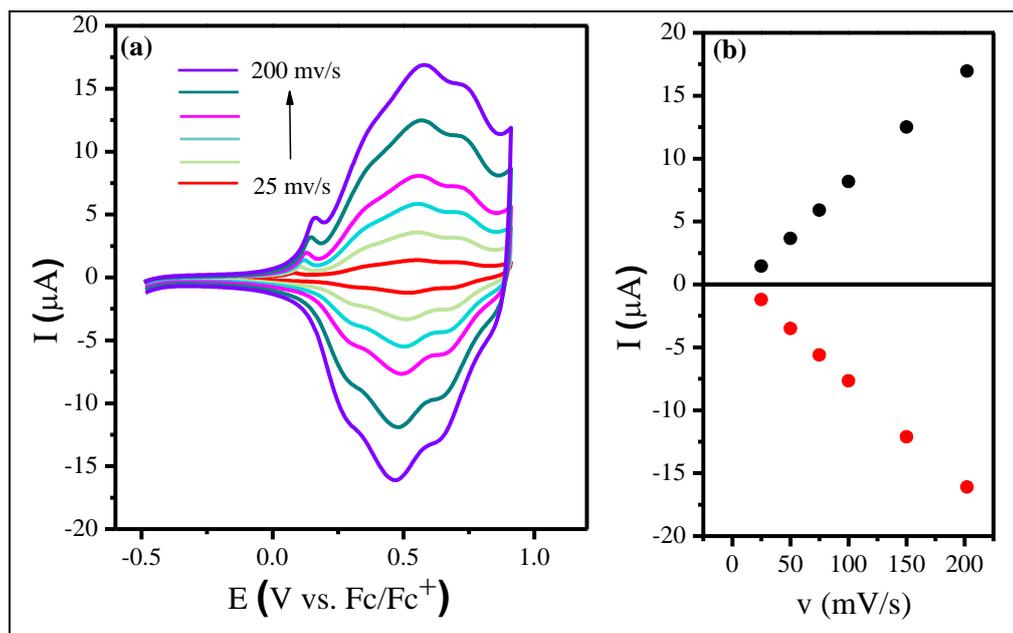


FIGURA 72 a) voltogramas cíclicos de la película electrodepositada a partir de SO1 sobre un electrodo de Pt en DCE con 0,1 M de TBAHFP a diferentes velocidades de barrido (b) Corriente de pico anódica y catódica en función de la velocidad de barrido. Área del electrodo = $3,14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$.

Los voltogramas correspondientes a la respuesta de la película formada por SO1 muestran amplios picos de oxidación, con un máximo a $\sim 0,65\text{V}$ (FIGURA 72 a). Además, las corrientes de pico son proporcionales a la velocidad de barrido de potencial (FIGURA 72 b) lo que da indicios de la formación de una película adsorbida sobre el electrodo. Por otra parte al realizar sucesivos ciclos entre los estados neutros y oxidados de la película, la misma no mostro degradación y/o pérdidas de corriente. Estos comportamientos evidencian la formación de un producto electroactivo irreversiblemente adsorbido sobre la superficie del electrodo^{58,135,139}

Para la molécula SO2 se realizó un estudio electroquímico análogo, sin embargo, la conducta observada difiere del comportamiento de SO1, ya que, si bien el voltagrama cíclico (FIGURA 73) presenta dos procesos redox a $\sim 0,44\text{V}$ y $\sim 0,83\text{V}$; a diferencia de SO1 los productos generados en ambos procesos de oxidación tienen una estabilidad similar, presentando una relación i_{pc}/i_{pa} cercana a uno para ambos procesos. Esto indicaría que todos los intermediarios producidos son estables en la escala de tiempo que se realiza la voltametría cíclica.

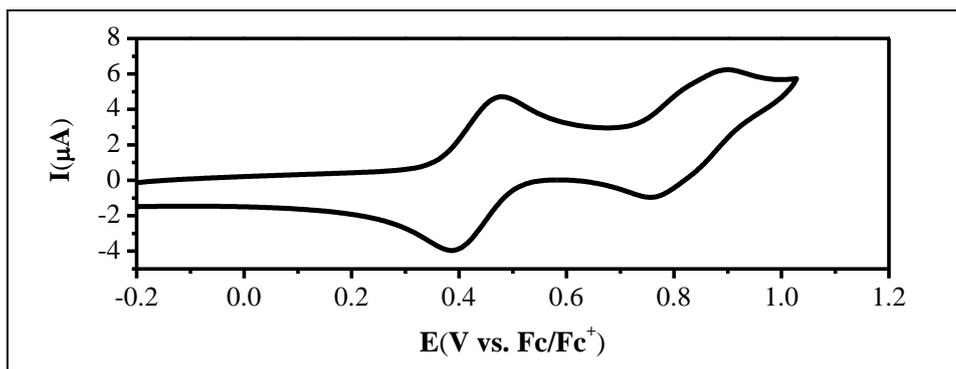


FIGURA 73: Voltagrama cíclico de SO_2 ($6.8 \times 10^{-4} \text{ M}$) sobre electrodo de Pt en DCE con 0,1 M de TBAP, $V = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$, área del electrodo = $3,14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$.

Además, sucesivos ciclos de voltametría entre potenciales que abarcan los dos procesos de oxidación no presentan cambios con respecto al primer ciclo y, no se observa incremento en la corriente de pico. Las curvas CV solo se vieron afectadas por el proceso de difusión de masa al electrodo y no se detectó formación de nuevos sistemas redox en las condiciones de trabajo implementadas.

Todo lo expuesto anteriormente indicó que la molécula SO_2 se electrooxida y genera productos más estables que la oxidación de SO_1 . Como resultado, el compuesto SO_2 no puede dar lugar a películas electrodepositadas sobre la superficie de platino.

En lo que respecta a SO_8 en el primer barrido anódico sobre el electrodo Pt se observaron dos procesos redox, como se muestra en la **FIGURA 74a**. Tras un barrido inverso de potencial, se detectaron dos picos catódicos, que son la reducción, es decir los procesos complementarios, de los picos anódicos descritos anteriormente. Los potenciales de media onda correspondientes son $\sim 0,32 \text{ V}$ (para el primer pico) y de $\sim 0,59 \text{ V}$ (para el segundo pico) vs. Fc/Fc^+ . Si se comparan estos resultados con los potenciales de oxidación obtenidos para SO_1 donde se observaron también dos procesos redox a $0,37\text{V}$ y $0,63\text{V}$ vs Fc/Fc^+ , es posible observar un desplazamiento de los dos pico en SO_8 a menores potenciales, esto implica que el grupo dicianovinileno es un atractor electrónico más fuerte que los grupo ciano directamente unidos al núcleo spirobiditiofeno.

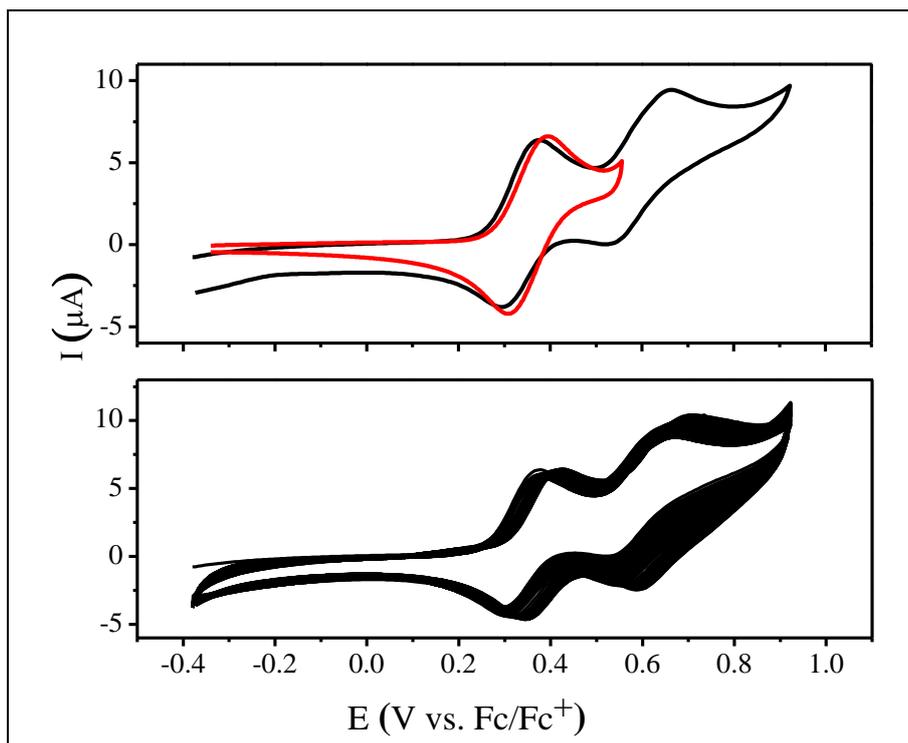


FIGURA 74 :Ciclovoltograma de SO8 a) primer ciclo (línea roja), ciclovoltograma repetitivo línea negra, b) Ciclovoltograma de la película depositada sobre Pt. Condiciones: DCE con 0,1 M of TBAHPP, $v = 0,075$ V/s

Cuando se realizaron sucesivos ciclos de voltametría en un rango que abarca los dos procesos de se observó un crecimiento progresivo en las corrientes de pico de ambos procesos (**FIGURA 74 b**). Este comportamiento se asocia al acoplamiento de los cationes radicales formados en SO8, generados a partir de la oxidación del monómero, y que produce una capa electroactiva y conductora sobre electrodo.

Luego de modificar el electrodo con sucesivos ciclos de CV, el disco de Pt se enjuagó con DCE para eliminar cualquier resto de monómero SO8, e inmediatamente se transfirió a otra celda con electrolito pero libre de monómero, para estudiar la respuesta de la película formada. El voltograma correspondiente a la respuesta de la película formada por SO8 mostró un amplio pico de oxidación, con un máximo a $\sim 0,57$ V y un potencial onset a 0,2V (**FIGURA 75 a**). Además, las corrientes de pico son proporcionales a la velocidad de barrido de potencial (**FIGURA 75 b**). Por otra parte, al realizarle sucesivos ciclos entre los estados neutros y oxidados de la película, la misma no mostro degradación y/o pérdidas de corriente. Del mismo modo que ocurre en SO1, este comportamiento evidencia la formación de un producto electroactivo irreversiblemente adsorbido sobre la superficie del electrodo.

Sin embargo, en comparación con SO1 la eficiencia de polimerización para SO8 en las mismas condiciones experimentales es notablemente menor. Esto es debido a que la SO8 no posee el doble enlace correspondiente al dicianovinileno que, mediante estos estudios se demuestra que influye significativamente en la reactividad del compuesto por efectos electrónicos y resonantes que presentan los cationes radicales, disminuyendo el rendimiento de la polimerización.

Los compuestos SO1, SO2 y SO8 son similares a nivel molecular, ya que todos están compuestos por dos mitades idénticas con grupos D/A y un centro ciclopentaditiofeno unidas por un carbono central con hibridización sp^3 . Como ya se mencionó la conformación spiro impide eficazmente la interacción entre las dos mitades moleculares idénticas que pueden ser, por lo tanto, consideradas como entidades independientes de modo que sus propiedades ópticas y redox no se ven afectadas por su proximidad. Por lo tanto, la respuesta electroquímica de toda la molécula puede inferirse a partir del análisis de cada una de sus mitades.^{59,140}

De esta manera se pueden identificar dos centros redox oxidables: ciclopentaditiofeno y trifenilamina. Basados en los estudios electroquímicos de estructuras moleculares relacionadas,^{135,136,139,141} es posible proponer que el potencial de oxidación del ciclopentaditiofeno es menor que el de la TPA. De modo que se puede atribuir al primer proceso electroquímico en las tres moléculas SO la oxidación del sistema π ciclopentaditiofeno, y el segundo pico a los grupos terminales TPA¹³⁵

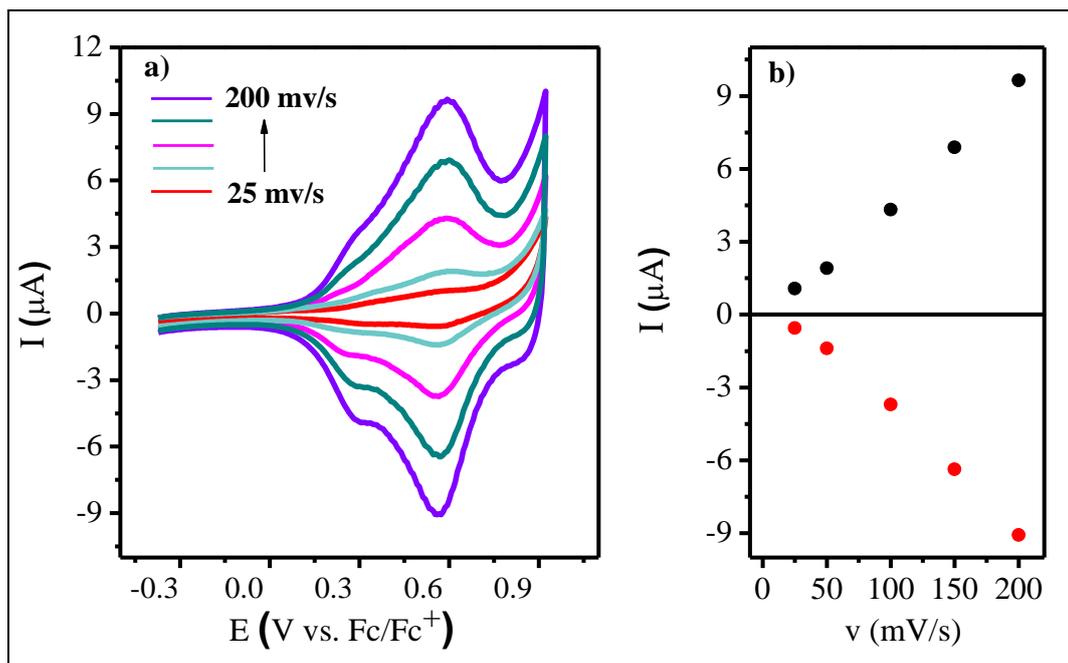


FIGURA 75: a) Voltagramas cíclicos de la película electrodepositada a partir de SO8 sobre un electrodo de Pt en DCE con 0,1 M de TBAHFP a diferentes velocidades de barrido (b) Corriente de pico anódica y catódica en función de la velocidad de barrido. Área del electrodo = $3,14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$

En el caso de SO1 y SO8 la formación de grupos TPB través de dimerización del catión radical de TPA permite la modificación de la superficie del electrodo con una película de polímero electroactivo. De este modo, tanto los datos electroquímicos y espectroscópicos indican que la introducción de un doble enlace C-C adicional entre el grupo TPA y la unidad de ciclopentadienofeno genera importantes consecuencias sobre la deslocalización del catión radical, como se ha observado previamente para sistemas moleculares relacionados.^{58,135}

5.2.1.6 ESPECTROELECTROQUÍMICA

Con la finalidad de estudiar las características ópticas de la película electrogenerada a partir de SO1 y, para identificar las especies involucradas en los procesos electroquímicos de las películas orgánicas, se electrodepositó una película delgada de SO1 sobre un electrodo semiconductor transparente (ITO) al que denominamos ME-SO1. Los datos obtenidos a partir de las medidas de espectroelectroquímica para ME-SO1 se graficaron como Absorbancia en función de la longitud de onda (Abs vs λ) y como la variación de la Absorbancia en función de la longitud de onda (Δ Abs vs λ), ver **FIGURA 76a** y **b** respectivamente. Para la molécula SO8 se realizó la electrodeposición y los

estudios espectroelectroquímicos, sin embargo no son presentados debido a que los resultados no presentaron calidad suficiente para analizar la espectroelectroquímica.

En el estudio de los resultados obtenidos para SO1 fue posible notar que cuando la película está en su estado reducido, es decir, cuando se encuentra a un potencial de -0,4 V, presenta una banda de absorción intensa con $\lambda_{\text{max}} \sim 475$ nm, esto indica que aún en la estructura polimérica se conserva la transferencia de carga intermolecular. También es notable que hay un desplazamiento a longitudes de onda de mayor energía de esta transición (~ 75 nm) con respecto a lo observado en la solución de monómero. Frente a esta situación es válido destacar que las unidades de TPB formadas a partir de la dimerización de la TPA son grupos donores de electrones de manera que la banda TIC debería presentar un desplazamiento a mayores longitudes de onda cuando está formada la película polimérica, debido al hecho de que TPB se oxida más fácilmente que TPA^{57,59,135,142} Por lo tanto, el desplazamiento al azul observado para la transición TIC en la película se atribuyó a los cambios en el entorno del polímero, ya que estas medidas ahora se hacen para una película en estado sólido inmersa en una solución de electrolito.^{58,59,135}

Cuando la película comienza su proceso de oxidación presenta un pequeño incremento de la absorbancia en la zona de 425 nm a 475 nm, y un descenso de la banda que se encuentra aproximadamente a $\lambda_{\text{max}} \approx 360$ nm, es decir, de la banda de mayor energía. Este efecto se puede distinguir apreciablemente en la **FIGURA 76b** donde se muestran las diferencias entre las absorbancias en función de la longitud de onda. Cuando el potencial aplicado se vuelve más anódico una banda ancha centrada a 750nm crece, y alcanza su valor máximo al final del proceso de oxidación (0,9 V).

La **FIGURA 76c** muestra los valores de las trazas correspondientes a las principales bandas de absorción durante un ciclo de oxidación / reducción. Se puede observar claramente que la traza a 450 nm alcanza un máximo y disminuye a medida que se incrementa el potencial. Por otro lado, se ve claramente que la traza a 750 nm alcanza un máximo y la traza a 360 nm un mínimo cuando la película está completamente oxidada. Durante el barrido de potencial en sentido inverso, las trazas se comportan de forma similar hasta alcanzar nuevamente sus valores originales, lo que indica la estabilidad del material, y la reversibilidad de los procesos redox.

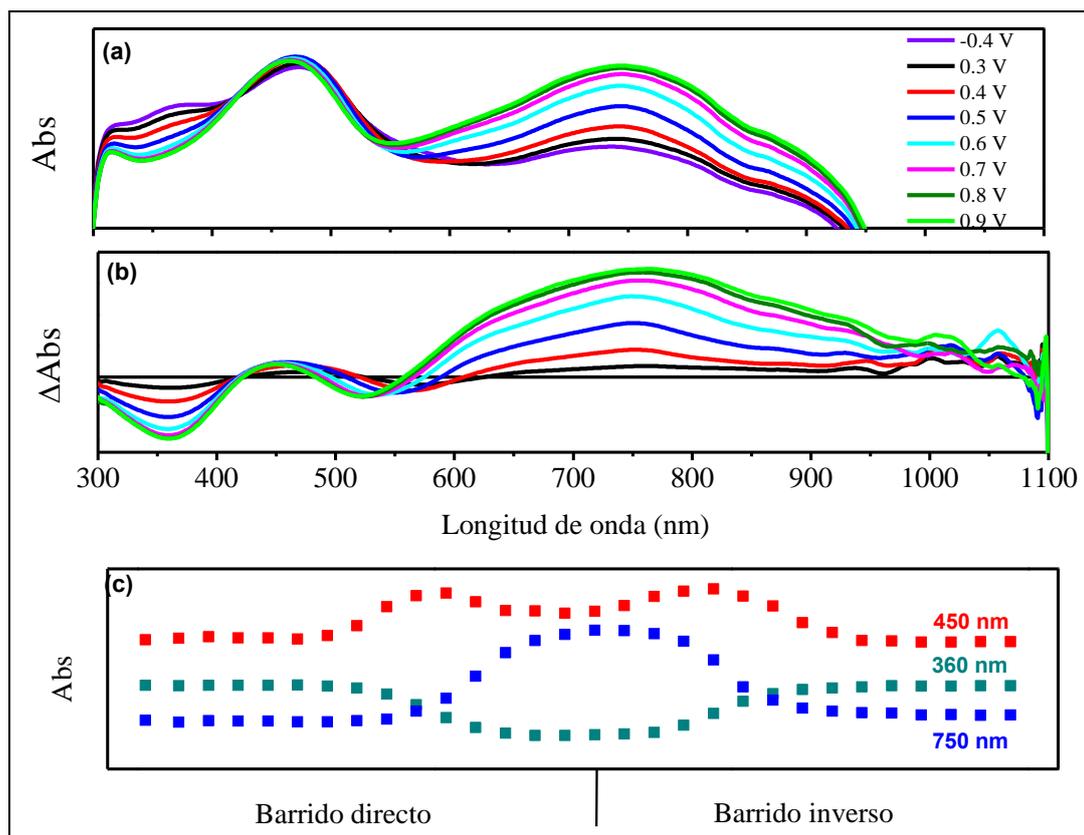
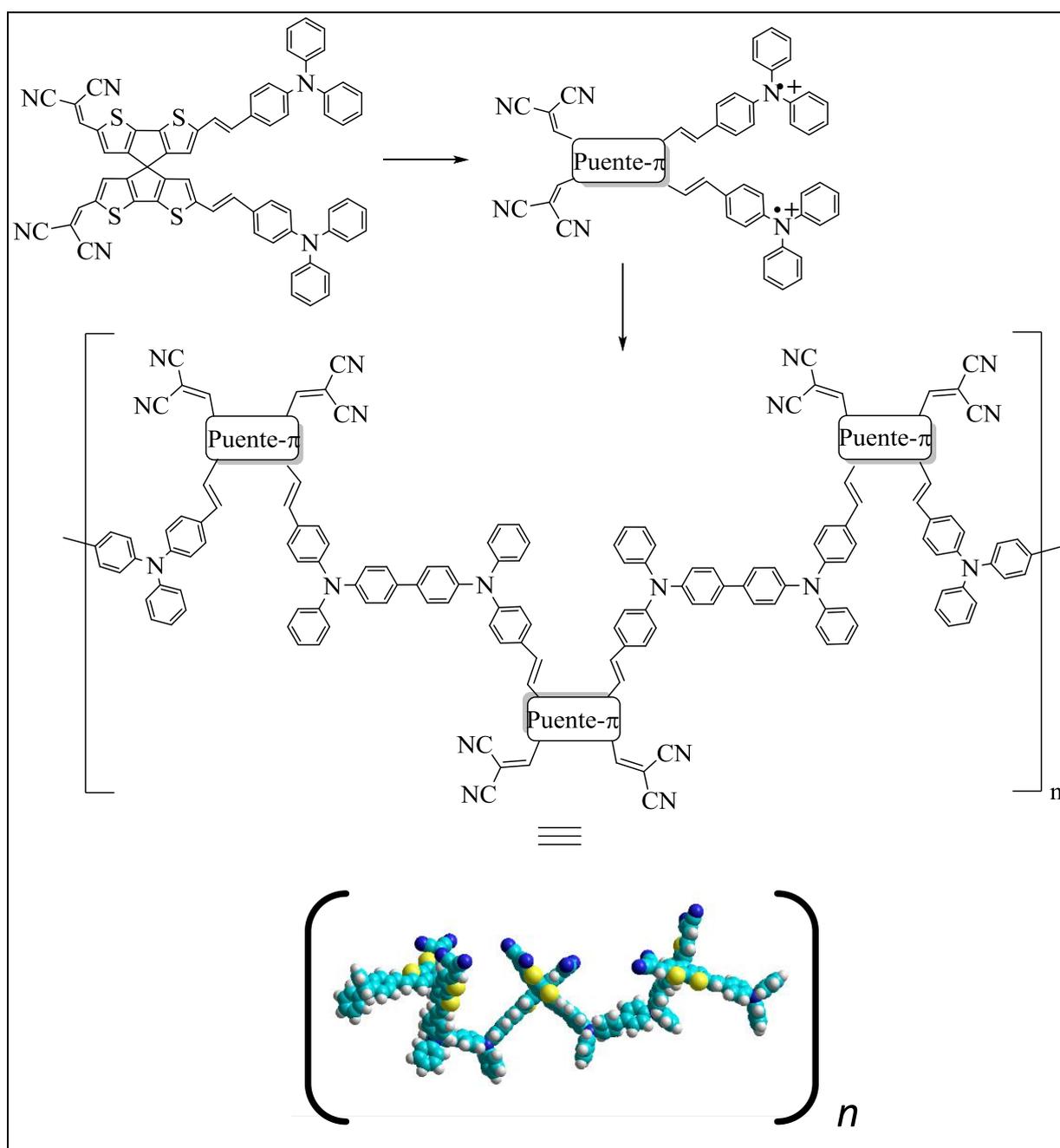


FIGURA 76: a) Espectros de absorción de la película electrodepositada de molécula SO1 sobre un electrodo ITO en DCE con 0,1 M de TBAP aplicando distintos potenciales. (b) espectro graficado como Δ Abs vs longitud de onda. (c) trazas de absorción a longitudes de onda seleccionadas en función del barrido directo e inverso de la voltametría cíclica

Los resultados electroquímicos y espectroelectroquímicos obtenidos evidenciaron la presencia de la especie TPB en la película polimérica.^{59,135,142} La aplicación de potenciales anódicos en una solución de SO1 generó cationes radicales TPA, que posteriormente reaccionaron y se formó la especie TPB y, en consecuencia, una película electroactiva en la superficie del electrodo. En el **ESQUEMA 10** se puede observar el mecanismo de polimerización propuesto.

En las primeras etapas de oxidación se forman cationes radicales de TPB, cuya absorción de luz se encuentra alrededor de los 450 nm pero esta banda está enmascarada por el descenso de la banda correspondiente a la transición TIC. Sin embargo, la formación del catión radical se evidencia en el seguimiento de la traza de la banda a 450 nm (**FIGURA 76 c**) donde se observa que la intensidad de absorción crece a esa longitud de onda y luego disminuye debido a la aparición de la banda a 750 nm y vuelve a aparecer después de la reducción.

Por otro lado cabe señalar que la amplia banda centrada en torno a 750 nm está presente cuando la película está bajo polarización catódica, lo que indica que la película permanece con un cierto grado de dopaje después de su formación. Este comportamiento es típico del tipo de películas poliméricas electroactivas bajo estudio, y ha sido descrito previamente en trabajos de nuestro grupo y de otros autores cuando se utiliza una metodología de electropolimerización similar.



ESQUEMA 10: Mecanismo de polimerización propuesto para SO1

A pesar de que el compuesto SO_2 no fue capaz de formar películas a través de electropolimerización, con el fin de investigar las especies intermedias formadas por SO_2 en el proceso redox, el experimento de espectroelectroquímica se llevó a cabo en una celda de capa fina formada por dos electrodos ITO. Esta conformación de celda permitió registrar los espectros de absorción de las especies en solución durante un ciclo de CV. La **FIGURA 77** muestra los espectros obtenidos a partir de la espectroelectroquímica de SO_2 en solución a diferentes potenciales aplicados, los cuales se graficaron del mismo modo que los correspondientes a SO_1 . En ellos se puede ver que entre $-0,2$ V y $0,5$ V no se presentan cambios significativos en los espectros de absorción, pero en alrededor de $0,7$ V (comienzo del segundo pico de oxidación) comienza a aparecer una nueva banda a 735 nm con un hombro a 670 nm. A potenciales más anódicos esta banda se hace más intensa y definida. De manera simultánea, se produce un descenso de la banda de transferencia de carga (centrada alrededor de 540 nm), y de la banda ubicada en la región de longitudes de onda correspondientes a la transición $\pi-\pi^*$. Este comportamiento también se evidencia en la **FIGURA 77c**, donde se muestran las trazas de absorción para las longitudes de onda principales

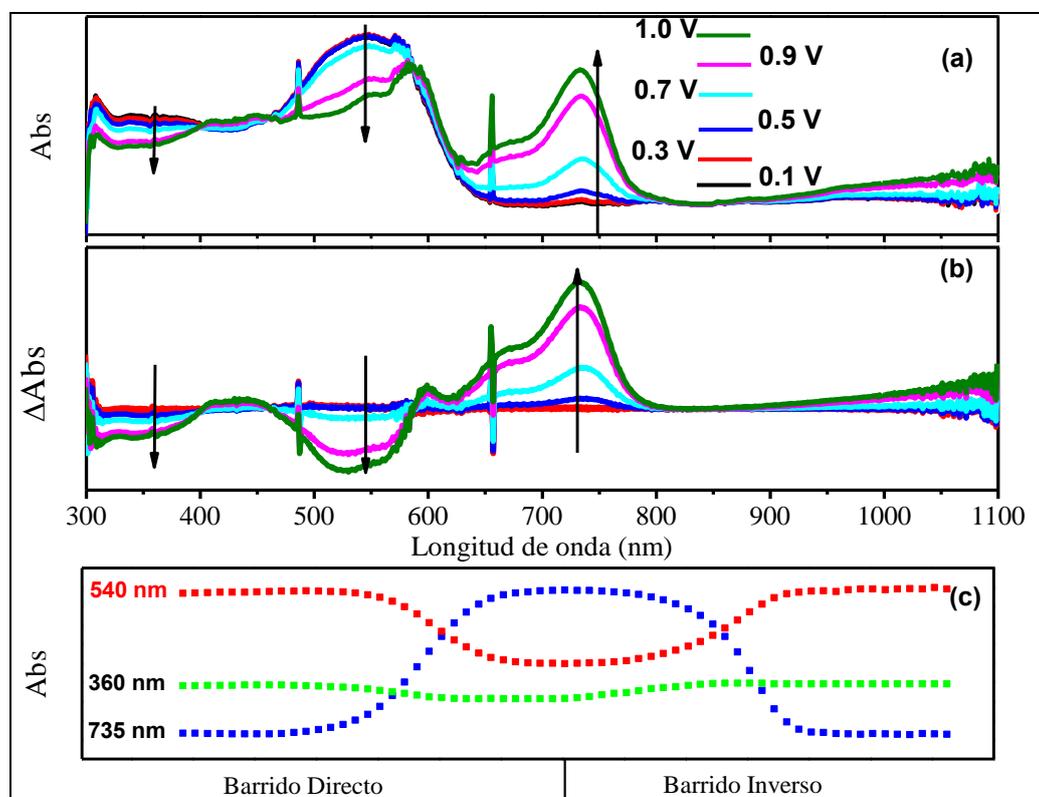


FIGURA 77: a) Espectros de absorción de la molécula de SO_2 en capa fina en DCE con $0,1$ M de TBAP a distintos potenciales aplicados. (b) Espectro graficado como Δabs vs

longitud de onda. (c) Trazas de absorción a longitudes de onda seleccionadas en función del barrido directo e inverso de la voltametría cíclica

. Durante la oxidación, la banda a 735 nm aumenta y de manera conjunta disminuye la traza a 540 nm. Ambos valores cambiaron de modo independiente cuando se realizó el barrido inverso. Estas variaciones concuerdan con los datos de electroquímica obtenida. Como se señaló anteriormente, SO₂ presenta dos picos de oxidación, el primero correspondiente a la oxidación del puente conjugado ciclopentaditiofeno y el segundo a la oxidación de la unidad de TPA dando lugar a un catión radical estable. En bibliografía se encuentran una serie de trabajos en los cuales se observó que cationes radicales de TPA similares, presentan espectros de absorción con una banda fuerte y un hombro en longitudes de onda comparables.^{141,142}

Lo que ocurre en esta estructura es que tras la oxidación de SO₂ se generan cationes radicales de TPA, que no se someten al proceso de dimerización para formar TPB bajo las condiciones experimentales empleadas y, por ende, impiden la formación de una película electroactiva.

Con el fin de obtener una visión más clara acerca de la diferencia en el comportamiento electroquímico los colorantes SOs se realizaron cálculos sobre los orbitales moleculares ocupados por un solo electrón (SOMO) bajo el método Hartree-Fock (UHF), se calcularon las densidades de Spin en la posición *para* de las especies oxidadas de TPA y los monómeros de SO₁ y SO₂ arrojaron un resultado similar. Por lo tanto, no podemos atribuir la diferencia de acoplamiento entre dichos monómeros a diferencias en las densidades de orbitales en las posiciones activas. Esto conduce a pensar que la baja reactividad de la especie oxidada SO₂ puede ser debido a efectos entrópicos. Efectivamente, la presencia del grupo vinilo que conecta el núcleo ciclopentaditiofeno con la TPA en SO₁ confiere a este monómero un mayor grado de libertad rotacional en comparación con SO₂.

Como consecuencia, cuando se aplican ciclos de potencial a una solución de SO₁ en la dirección anódica, se forma un material polimérico con centros donador/aceptor por electropolimerización. Este material tiene la capacidad de generar estados separados de cargas fotoinducidas, con una amplia absorción de luz en la región del espectro visible gracias a la característica estructural de la molécula SO₁.

5.2.2 SISTEMAS DERIVADOS DE SCPDT SUSTITUIDOS CON GRUPOS TIOFENO.

En esta etapa del trabajo de tesis el núcleo SCPDT se sustituyó con el grupo tiofeno donores de electrones. Específicamente se diseñaron y sintetizaron cuatro moléculas estructuralmente relacionadas, todas ellas poseen en su estructura dos segmentos alineados perpendicularmente con conformación spiro. Cada rama D- π -A de este compuesto por dicianovinileno como grupo aceptor de electrones, un grupo ditiofeno que hace las veces de puente π -conjugado y un grupo tiofeno libre en el caso de SO4 o sustituido con cadenas alquílicas en caso de SO5, SO6 y SO7 como grupo donador de electrones. Las estructuras mensionadas se muestran en la **FIGURA 78**.

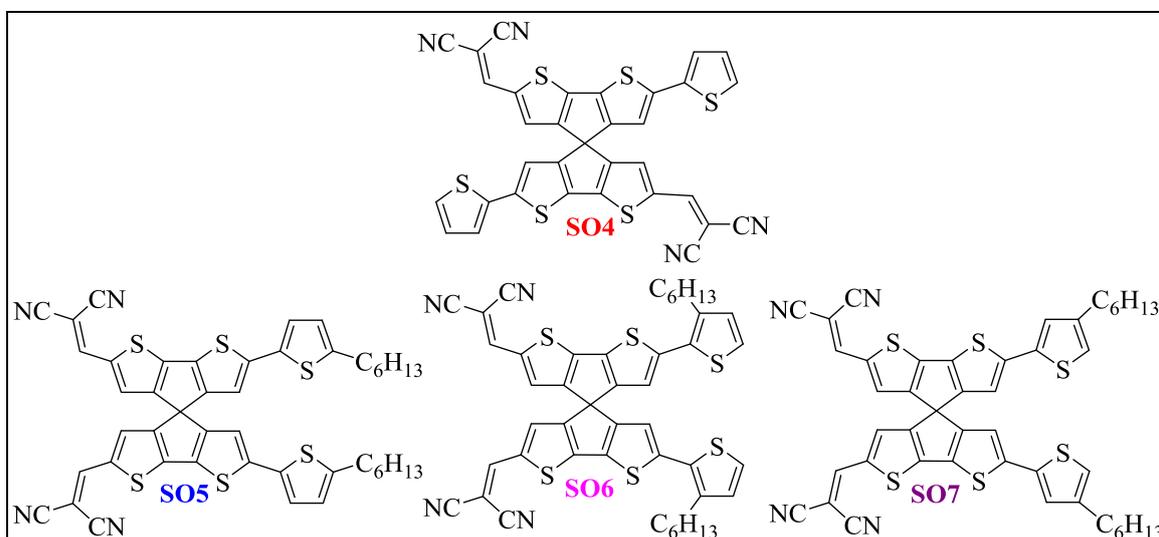
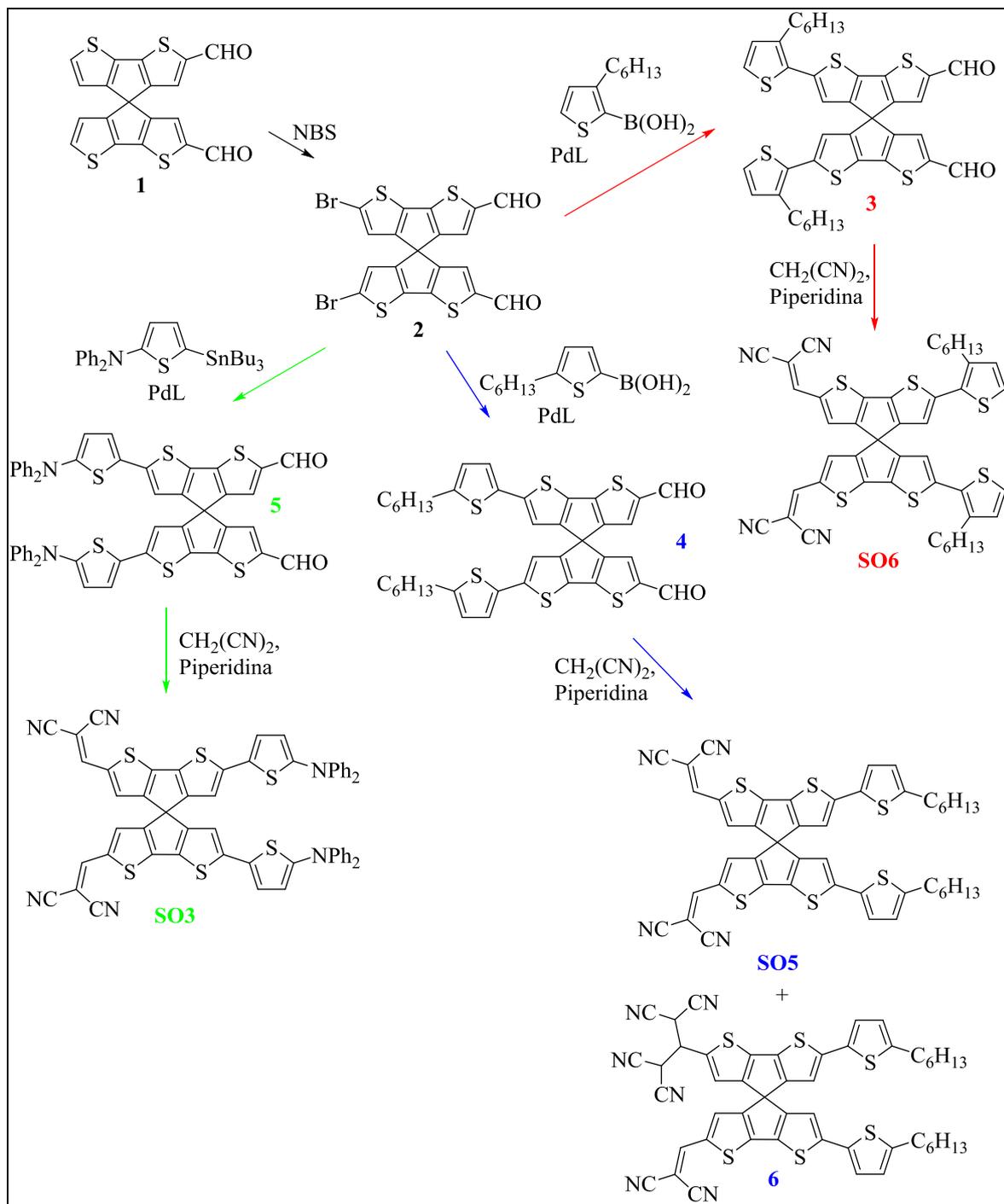


FIGURA 78: Estructura molecular de los sistemas derivados de SCPDT sustituidos con grupos tiofeno.

5.2.2.1 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE SCPDT

Los pasos de síntesis que se llevaron a cabo para obtener estos compuestos se muestran en el **ESQUEMA 11**. En el proceso de síntesis se partió de una molécula precursora spirobiditiofeno SCPDT, (**1**) (cuya síntesis fue expuesta en la sección anterior) a la cual se le realizó una bromación selectiva con *N*-Bromosuccinimida que dio lugar al compuesto **2**, a partir de este compuesto se derivan diferentes vías de síntesis para obtener las moléculas funcionalizadas del modo deseado. SO5 se obtuvo a partir de un acoplamiento catalizado por paladio en medio básico entre (5-metil tiofen-2-il) borónico y el compuesto **2**, seguido de una condensación de Knoevenagel con malononitrilo en piperidina. El mismo procedimiento de síntesis se realizó para obtener SO6, SO7 y SO4

pero variando el reactivo con el que se realizó el acoplamiento C-C para obtener así la sustitución del grupo tefeno en la posición deseada.



ESQUEMA 11: Proceso de síntesis de moléculas SO

5.2.2.2 ESTUDIOS ÓPTICOS

Con el fin de estudiar las propiedades fotofísicas de las moléculas SOs se tomaron los espectros de absorción, emisión y excitación de las mismas. Dichos espectros fueron tomados en solución de solventes apróticos de distinta polaridad. Los gráficos están representados en la **FIGURA 79** y las longitudes de onda correspondientes a los máximos de absorción y emisión se reportan en la **TABLA 8**.

En los espectros de absorción de todos los colorantes se pueden distinguir dos bandas en la región ultravioleta del espectro con longitudes de onda de aproximadamente 300 nm y 350 nm asociadas a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ del núcleo bitiofeno y de los sustituyentes conjugados. Además todas las moléculas presentan una banda de absorción en la región visible del espectro, más ancha y con el mayor coeficiente de extinción, correspondiente al proceso de transferencia de carga intramolecular (TIC) desde el grupo dador de electrones hacia el aceptor de cada molécula. La elevada intensidad de absorción de las bandas de TIC indica que la planaridad de cada grupo bitiofeno, conferida por la estructura molecular de los colorantes SOs, maximiza el proceso de transferencia de carga fotoinducidas. Como se puede observar el comportamiento óptico de estas moléculas es marcadamente similar al obtenido para SO1, SO2 y SO8, y estos son los resultados esperados debida a la gran similitud estructural entre ambos grupos de moléculas.

La longitud de onda correspondiente al máximo de las bandas de absorción es prácticamente independiente de la polaridad del solvente, en general y para todas las moléculas se puede observar un leve desplazamiento hipsocrómico del pico de absorción a medida que aumenta la polaridad del solvente. Esto indica una pequeña interacción, un cierto grado de acoplamiento, entre el grupo dador de electrones y los grupos aceptores de electrones en el estado fundamental. Por el contrario, los espectros de emisión muestran que cuando varía la polaridad del solvente, se exhiben bandas anchas de emisión que presentan significativos desplazamientos batocrómicos a medida que aumenta la polaridad del solvente.

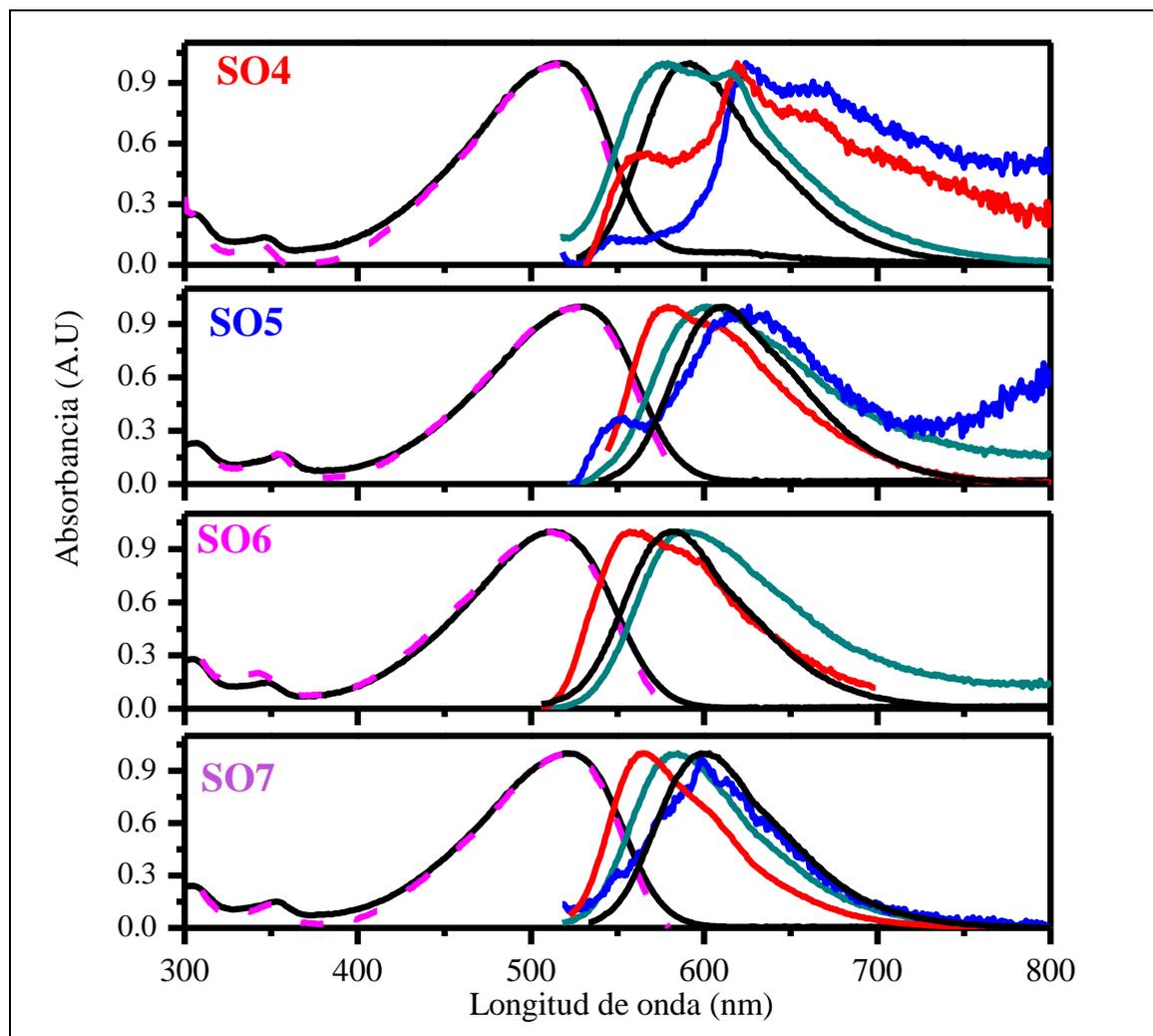


FIGURA 79: Espectros de absorción en DCE línea negra, espectros de excitación en DCE línea cortada fucsia y espectros de emisión en solventes de diferente polaridad, línea roja en tolueno, línea verde en acetato de etilo, línea negra en DCE y línea azul en tolueno.

Si se comparan los espectros de absorción de todas las moléculas SOs en DCE es posible notar que las moléculas SO4 y SO6 presentan máximos de absorción a longitudes de onda similares (516 nm y 514 nm respectivamente) mientras que los máximos de las bandas de absorción de SO5 y SO7 se encuentran desplazadas aproximadamente 10 nm hacia mayores longitudes de onda, y presentan máximos a 526 nm y 523 nm respectivamente. Este comportamiento se correlaciona con su estructura molecular y la posición en donde esta sustituido el grupo tiofeno en cada molécula, SO5 esta sustituido en la posición α del tiofeno, esto permite que se extienda la conjugación y, además, que se mantenga la coplanaridad en la molécula, lo que hace que la estructura sea energéticamente más estable y presente un corrimiento batocrómico de 13 nm respecto a SO4. En el caso de SO7, si bien la posición β no es la más reactiva en la sustitución, se mantiene la

conjugación aunque ya esta estructura es energéticamente menos estable que SO5, es por esto que su máximo de absorción se encuentra desplazado 7 nm al rojo. Por último la sustitución de tiofeno en SO6 no solo corta con la conjugación sino que también se manifiesta un impedimento estérico por parte de la cadena alquílica, y con ello una reducción de la coplanaridad. Esto genera que la molécula presente un máximo de absorción 2 nm mas al azul que SO4.

TABLA 8: longitudes de onda de absorción y emisión de las moléculas SO en solventes de diferente polaridad

MOLÉCULA	Longitud de onda máxima de absorción (nm)				Longitud de onda máxima de emisión (nm)			
	TOL	DCE	AET	ACN	TOL	DCE	AET	ACN
SO4	500	516	507	508	-	591	579	-
SO5	524	529	511	512	579	609	601	625
SO6	514	514	496	514	599	581	590	-
SO7	512	523	508	508	564	600	583	

5.2.2.3 ELECTROQUÍMICA

En los estudios electroquímicos de SO4, SO5, SO6 y SO7 se puede observar el efecto que causa la posición de sustitución de la cadena alquílica en el grupo electropolimerizable tiofeno.

El voltograma de SO4, es decir, de la molécula cuya estructura posee el grupo tiofeno libre de sustitución en todas las posiciones, muestra en el primer barrido anódico sobre electrodo de platino, un proceso redox (Línea roja **FIGURA 80a**) a 0,77V. Tras un barrido inverso de potencial, se detectaron dos picos catódicos, que son la reducción de proceso complementario del pico anódico descrito anteriormente a 0,61v, y la reducción de una segunda especie formada sobre el electrodo a 0,68V. Durante el segundo ciclo (línea negra en la **FIGURA 80a**) aparece un nuevo pico a 0,47 V, que es complementario al proceso de reducción a 0,56 V observado en el primer barrido catódico.

Este comportamiento electroquímico es debido al grupo tiofeno, donde la oxidación conduce a la formación de cationes radicales, y un acoplamiento de dichas especies produce una capa electroactiva sobre el electrodo.¹⁴³⁻¹⁴⁵ El dímero obtenido es más

conjugado, por lo que es más fácilmente oxidable que los monómeros de partida, generando así una nueva señal voltamperométrica a 0,47 V.

El incremento progresivo de la corriente de pico (**FIGURA 80 a**, ver líneas negras) da indicios del desarrollo de un material conductor y electroactivo sobre la superficie del electrodo de trabajo. Luego de sucesivos ciclos de Voltametría, se retiró el electrodo de trabajo de la celda, fue enjuagado con DCE e inmerso en una solución de electrolito soporte libre de monómero a fin de evaluar el comportamiento redox de la película electrogenerada.

La respuesta redox de este electrodo modificado se muestra en la **FIGURA 80 b**. Se pueden observar dos picos de oxidación a 0,62 y 0,75 V y dos ondas catódicas en 0,56 y 0,71 V, además para la película SO4 se determina un potencial "onset" de 0,44 V (**TABLA 9**). Por lo tanto, el proceso de oxidación de unidades tiofeno resulta en una reacción de acoplamiento entre los cationes radicales de SO4, que conduce a la formación de un polímero estable en la superficie del electrodo.

Los dos picos que presenta la respuesta de la película polimérica se atribuyen a la naturaleza multielectrónica del sistema en estudio. Cada una de las dos mitades moleculares idénticas pueden ser, por lo tanto, consideradas como entidades independientes que al polimerizar cada una de ellas va a formar hexámeros de tiofeno^{143,146}, que pueden verse como dos partes de tres tiofenos, la oxidación de cada una de estas partes puede afectar a los potenciales de oxidación de la segunda, cada hexámero se comporta como un sistema de dos componentes y presenta dos picos bien definidos. Además, las corrientes de pico son proporcionales a la velocidad de barrido de potencial (**FIGURA 80 c**) lo que da indicios de la formación de una película adsorbida sobre el electrodo. Por otra parte al realizarle sucesivos ciclos entre los estados neutros y oxidados de la película, la misma no muestra degradación y/o pérdidas de corriente. Estos comportamientos evidencian la formación de un producto electroactivo irreversiblemente adsorbido sobre la superficie del electrodo.

El mismo procedimiento experimental se aplicó a SO5 cuya molécula en su estructura tiene sustituido el grupo electropolimerizable tiofeno en la posición más reactiva del mismo (Posición α) de modo que la formación del catión radical y su posterior acoplamiento están bloqueados por el sustituyente. En concordancia con este hecho en el voltograma cíclico se observan dos picos de oxidación a 0,81V y 1,08V, primer proceso electroquímico es atribuido a la oxidación del sistema π ciclopentaditiofeno, y el segundo

pico a los grupos terminales en este caso el grupo tiofeno sustituido con la cadena alquílica y en el barrido inverso la correspondiente reducción de cada proceso redox a 0,65V y 1V.

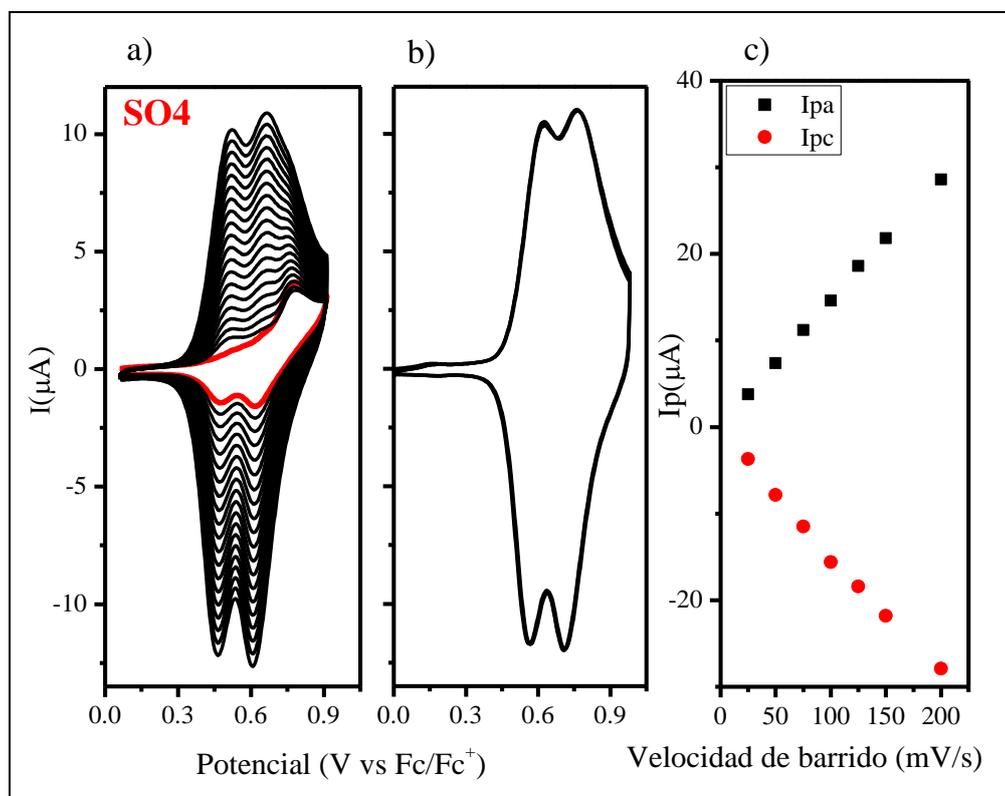


FIGURA 80: Ciclovoltograma de SO4 a) Primer ciclo (línea roja), ciclovoltograma repetitivo línea negra, b) Ciclovoltograma de la película depositada sobre Pt. Condiciones: DCE con 0,1 M en TBAHPP, $v = 0,075$ V/s. C) Corriente de pico anódico y catódico en función de la velocidad de barrido

El mismo procedimiento experimental se aplicó a SO5 cuya molécula en su estructura tiene sustituido el grupo electropolimerizable tiofeno en la posición más reactiva del mismo (Posición α) de modo que la formación del catión radical y su posterior acoplamiento están bloqueados por el sustituyente. En concordancia con este hecho en el voltograma cíclico se observan dos picos de oxidación a 0,81V y 1.08V, se puede atribuir al primer proceso electroquímico la oxidación del sistema π ciclopentaditiofeno, y el segundo pico a los grupos terminales en este caso el grupo tiofeno sustituido con la cadena alquílica y en el barrido inverso la correspondiente reducción de cada proceso redox a 0,65V y 1V.

Luego de sucesivos ciclos, no se observó incremento en las corriente de pico, este resultado indicó que no se estaba formando película sobre el Platino, para corroborarlo se enjuagó el electrodo de trabajo y se lo transfirió a una solución electrolítica libre de

monómero, en su respuesta electroquímica se confirma el hecho de que SO5 no genera películas electroactivas (**FIGURA 81b**).

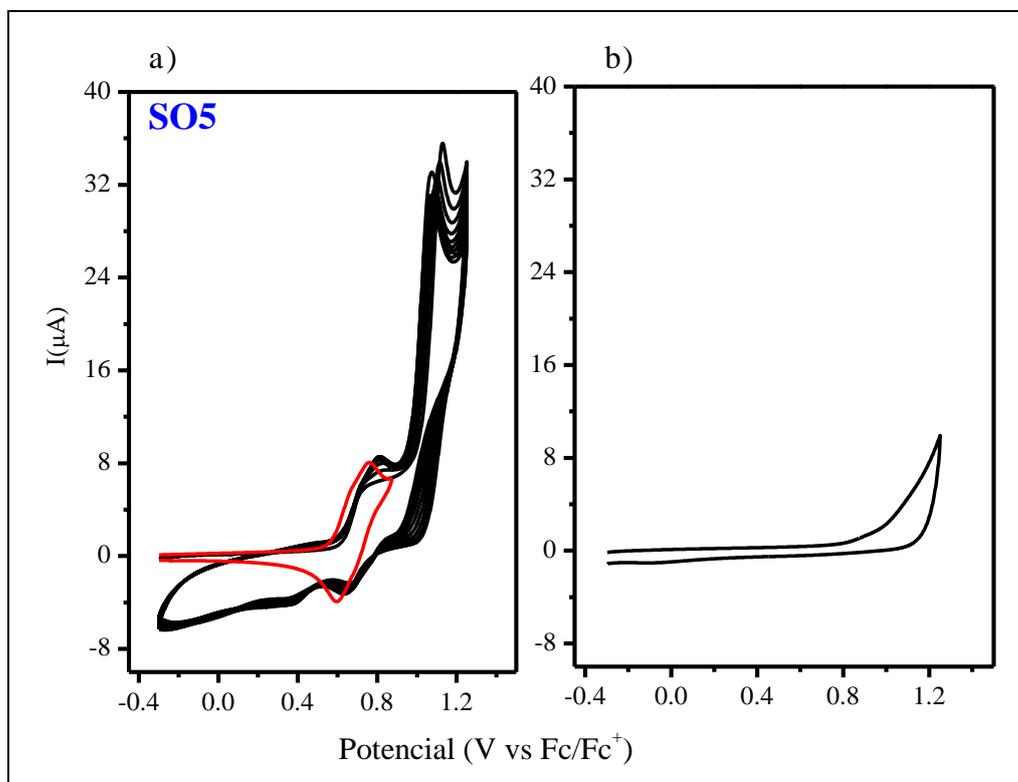


FIGURA 81: ciclovoltagrama de SO5 a) primer ciclo (línea roja) ciclovoltagrama repetitivo (línea negra). b) ciclovoltagrama en solución libre de monómero.

Los estudios electroquímicos realizados en SO6, presentan un comportamiento similar a SO4, muestran en el primer barrido anódico (línea roja en **FIGURA 82: a**) un proceso redox a 0,58V y en el barrido de potencial en sentido inverso un pico a 0,38V y uno a 0,2V que son la reducción de proceso complementario del pico anódico descrito anteriormente, y la reducción de una segunda especie formada sobre el electrodo respectivamente. Durante el segundo ciclo (línea negra en la **FIGURA 82 a**) aparece un nuevo pico a 0,23 V, que es complementario al proceso de reducción a 0,20 V observado en el primer barrido catódico.

Tras sucesivos ciclos se observó un incremento en la corriente de pico de los procesos de óxido-reducción (líneas negras **FIGURA 82 b**), acontecimiento que se asocia directamente a la formación de una película electroactiva sobre el electrodo de Platino. Esto se confirmó posteriormente cuando el electrodo libre de monómero se sumergió en una solución electrolítica y su respuesta electroquímica presentó dos picos de oxidación, de modo similar a SO4, a 0,52 y 0,66 V y dos ondas catódicas en 0,46 y 0,63 V. La película SO6 tiene un potencial "onset" de 0,39 V **TABLA 9**.

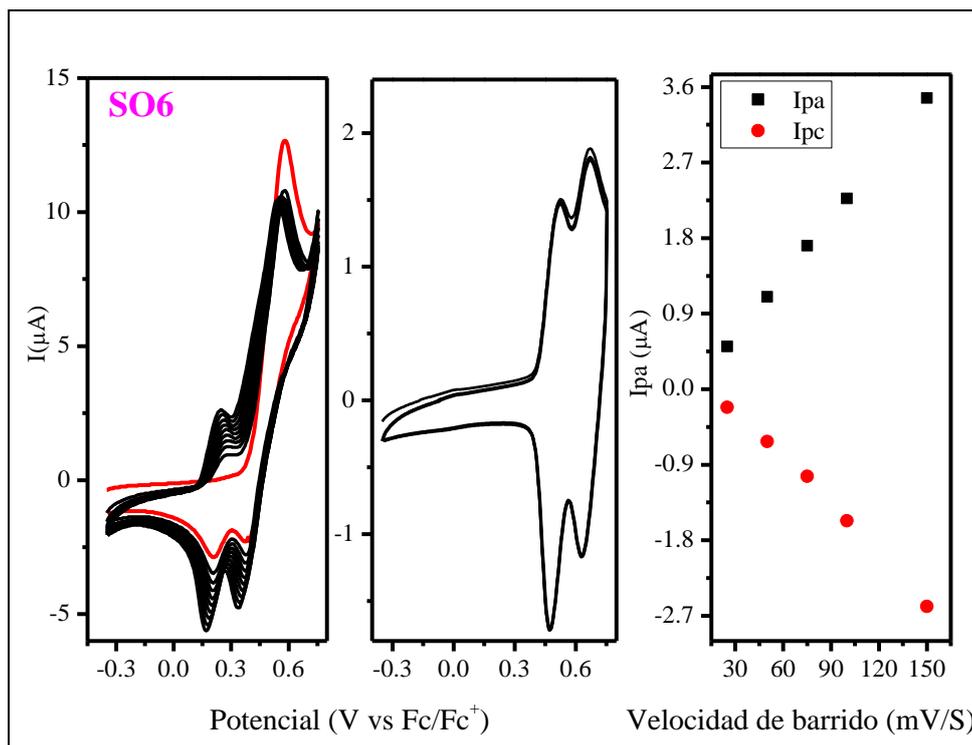


FIGURA 82: Ciclovoltograma de SO6 a) primer ciclo (línea roja), ciclovoltograma repetitivo línea negra, b) ciclovoltograma de la película depositada sobre Pt. condiciones: DCE con 0,1 M en TBAHPP, $v = 0,075$ V/s. c) corriente de pico anódico y catódico en función de la velocidad de barrido

Por otra parte SO7 exhibe el mismo comportamiento que SO6 (FIGURA 83), en el primer barrido anódico un pico a 0,83 V y el barrido inverso dos picos uno correspondiente a la reducción del primero a 0,72 V y uno a 0,62 V correspondiente a la reducción de una segunda especie formada en el electrodo durante el segundo barrido (línea roja FIGURA 83 a). Tras sucesivos ciclos, se observó un marcado incremento en las corrientes de pico, además los picos del barrido anódico se superpusieron formando un solo pico anódico a 0,78 V.

Posteriormente el electrodo se enjuagó con DCE y se sumergió en una solución electrolítica libre de monómero. La respuesta electroquímica de esta película presentó un pico anódico a 0,67 V, y se pueden distinguir dos picos en el barrido catódico a 0,62V y 0,54V (FIGURA 83 b). El potencial "onset" de la película de SO7 es de 0,49 V (TABLA 9).

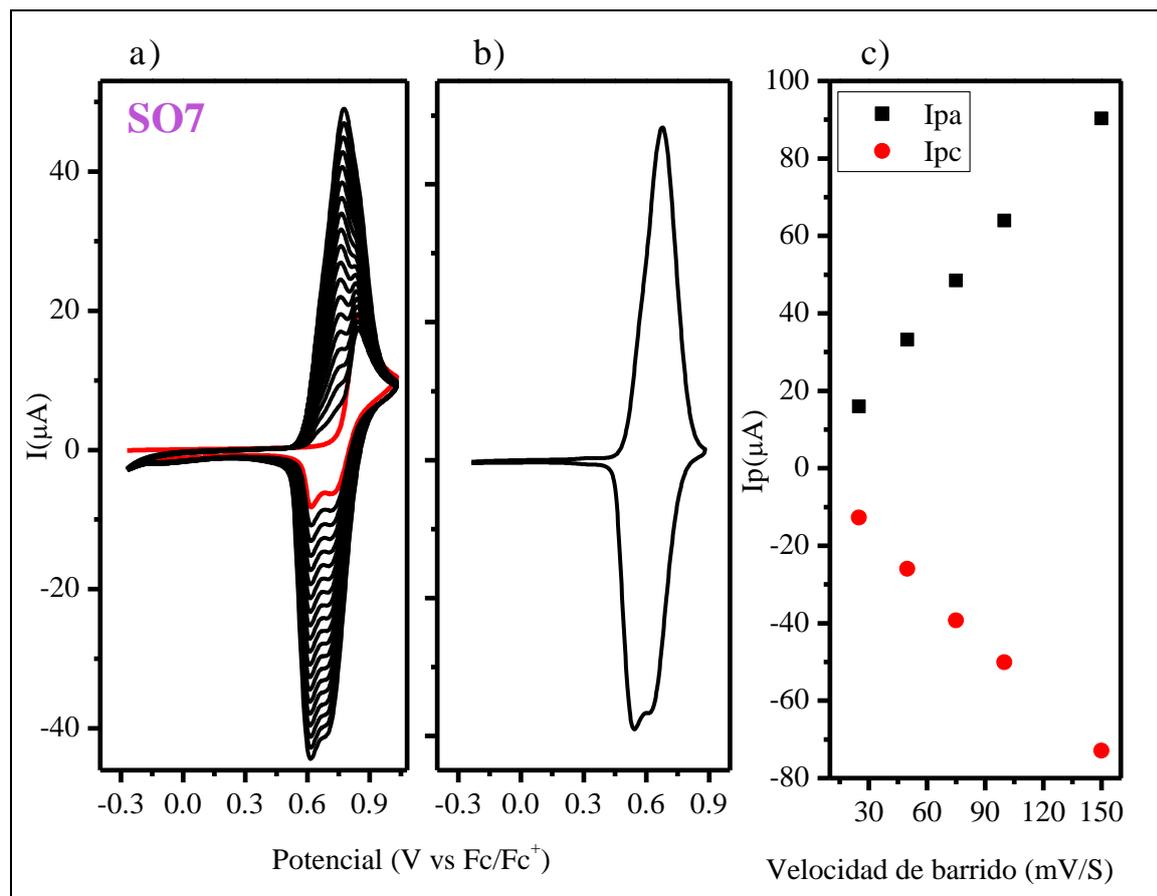


FIGURA 83: Ciclovoltograma de SO7 a) primer ciclo (línea roja), ciclovoltograma repetitivo línea negra, b) ciclovoltograma de la película depositada sobre Pt. Condiciones: DCE con 0,1 M en TBAHPP, $v = 0,075$ V/s. c) corriente de pico anódico y catódico en función de la velocidad de barrido

Si comparamos las películas poliméricas de SO6 y SO7 podemos observar como varia la interacción electrónica entre los hexámeros de tiofeno formados en función de la posición del sustituyentes en el grupo tiofeno polimerizable, es apropiado entonces considerar los factores químicos y estructurales que afectan las sucesivas transferencias electrónicas. Es probable que la respuesta electroquímica de SO7 se deba a que la sustitución de la cadena alquílica al tiofeno en la posición 4 si bien genera un cierto impedimento estérico a la polimerización, los polímeros de SO7 se ven favorecidos entrópicamente, la posición del sustituyente en SO7 no solo mantiene la conjugación en la molécula sino que además permite el acoplamiento de los tiofenos al núcleo^{81,147,148}. La película formada por SO7 es elevadamente más conductora que la formada por SO6, en su respuesta electroquímica se observa la superposición de los dos picos de oxidación, esto es debido a que en el estado sólido muchas películas pierden su estructura fina, o bien a que la

oxidación de cada una de las partes del hexámero formado no se ve afectada por la oxidación de la otra, superponiéndose así los potenciales de pico.

Por último es oportuno destacar que la molécula SO7 presenta mejor eficiencia de polimerización que SO6 y esto probablemente es debido a la organización espacial de las cadenas poliméricas en el estado sólido.

TABLA 9: Potenciales "onset" de la películas formadas a partir de la electropolimerización de las moléculas SO.

MOLÉCULAS	E ^{onset} (V)
SO4	0,44
SO6	0,39
SO7	0,49

5.2.2.4 ESPECTROELECTROQUÍMICA.

Con el fin de estudiar las características ópticas de las películas electrogeneradas a partir de las moléculas SO4 y SO7 y para identificar las especies involucradas en los procesos electroquímicos de las películas orgánicas, se generó una electrodeposición de cada una de las películas delgadas sobre un electrodo semiconductor transparente (ITO).

El comportamiento espectroelectroquímico de SO4 cuando se le aplican diferentes potenciales está graficados como Absorbancia vs longitud de onda y se puede ver en la **FIGURA 84 a I**. Cuando la película está en estado neutro (0 V) se observa una banda de absorción intensa con $\lambda_{\max} \sim 521$ nm, ésto muestra que el polímero aún conserva la transición TIC, a medida que comienza el proceso de oxidación, dicha banda disminuye su absorbancia y la película presenta un incremento de la absorbancia y aparición de una banda en la zona de 920 nm. Cuando el potencial aplicado se vuelve más anódico una banda ancha a 1050 nm crece. Este comportamiento es debido a que en las primeras etapas de oxidación se forma el catión radical de los grupos tiofenos, que luego da lugar a la formación de un dicatión^{144,145}.

Este comportamiento también se puede observar siguiendo las trazas (**FIGURA 84 b I**), es notable que la banda a 521 nm disminuye a medida que se le va aplicando potenciales más anódicos a la película, alcanzando su mínimo cuando la película está completamente oxidada, comportamiento inverso al que ocurre con la traza a 1050 nm la

cual claramente alcanza su máximo cuando la película está completamente oxidada. Mientras que la traza a 917 nm alcanza un máximo y disminuye a medida que el potencial se hace más anódico. Durante el barrido de potencial en sentido inverso las trazas se comportan de forma similar hasta alcanzar nuevamente sus valores originales, lo que indica la estabilidad del material, y la reversibilidad de los procesos redox.

Para el caso de SO7 (**FIGURA 84 a II**), la película electrodepositada tiene el mismo comportamiento óptico cuando es sometida a una variación de potencial de 0 a 1,5 V, la banda correspondiente a la transferencia de carga (TIC) en 551 nm disminuye a medida que el potencial se hace más anódico, mientras que a 1,2 V se observa un máximo en la banda a 884 nm correspondiente a la formación del catión radical, por último en el estado de máxima oxidación presenta su máxima absorbancia una banda a 1045 nm atribuida a la formación del dicatión. Las trazas de las longitudes de onda mencionadas seguidas en el tiempo se ven en la **FIGURA 84 b II** al igual que en SO4, los resultados para SO7 muestran estabilidad del material y reversibilidad de los procesos redox.

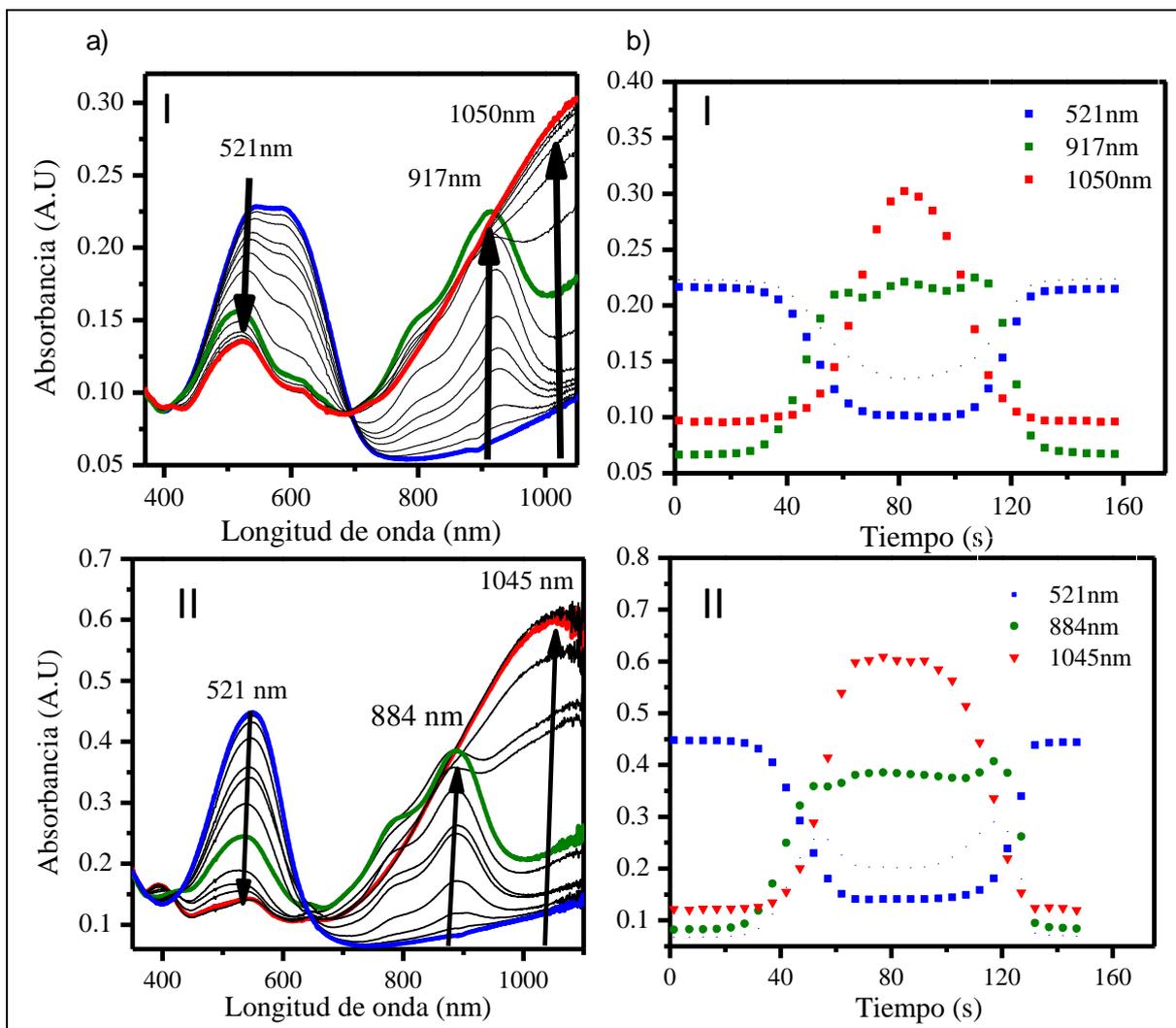


FIGURA 84: a) Espectros de absorción de la película electrodepositada de molécula I) SO4 y II) SO7. Sobre un electrodo ITO aplicando distintos potenciales. b) trazas de absorción a λ seleccionadas en función del barrido directo e inverso de la voltametría cíclica de las películas I) SO4 y II) SO7.

5.2.2.5 ANÁLISIS SUPERFICIAL DE LAS PELÍCULAS ELECTRODEPOSITADAS

Una vez finalizado el estudio espectroelectroquímico se procedió a estudiar las propiedades morfológicas de las películas obtenidas electroquímicamente. La morfología de las películas es un factor clave a la hora de construir un dispositivo optoelectrónico, ya que la presencia de defectos, grietas y/o rugosidad en la superficie de la película produce cortos circuitos o pasos de corriente con diferentes resistencias. Esto influye significativamente en la estabilidad, las propiedades optoelectrónicas y el desempeño de un dispositivo optoelectrónico. La morfología de las superficies de las películas **SOs** fueron

estudiada y analizada a través de la microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy – SEM). (Ver **FIGURA 85**).

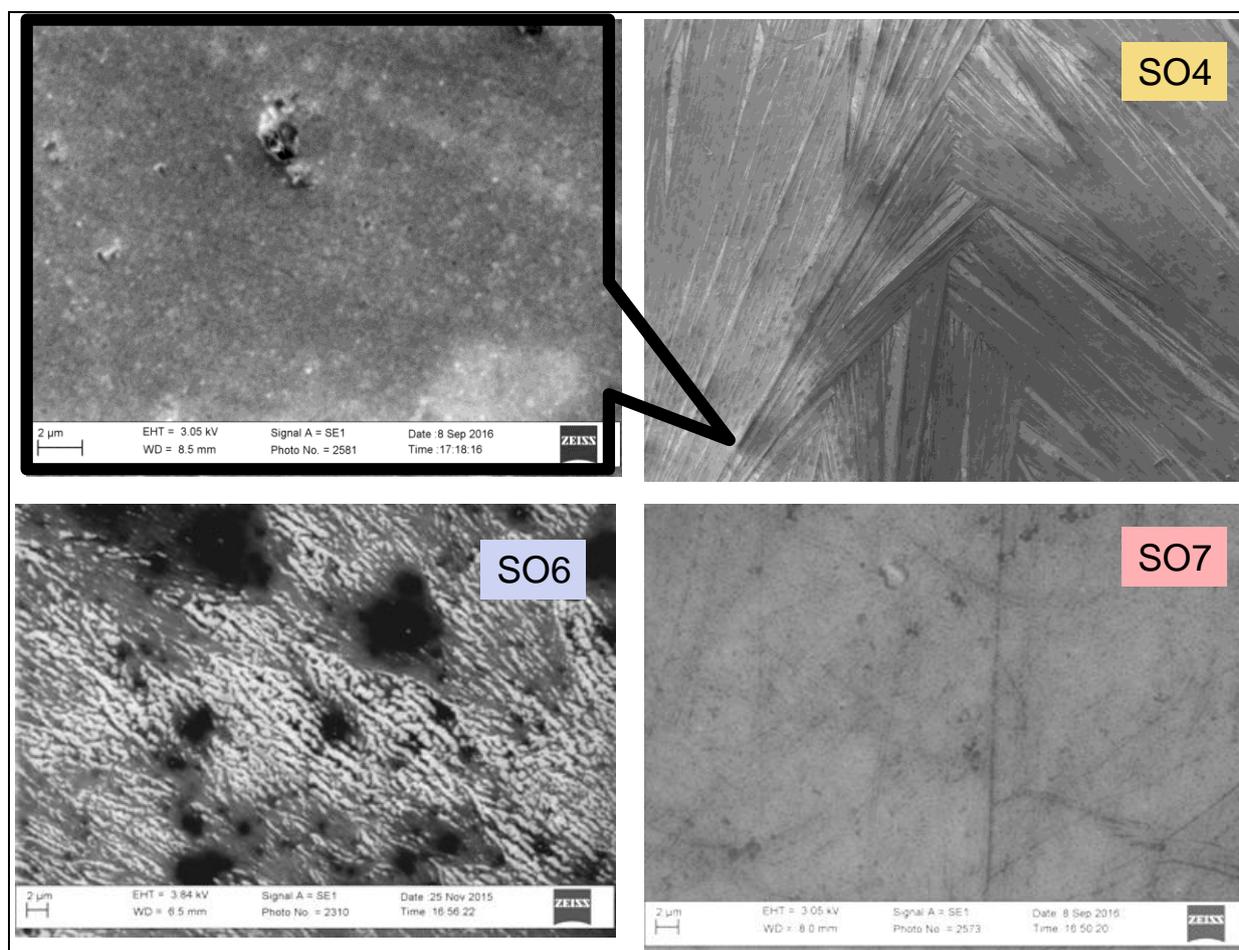


FIGURA 85: Imágenes SEM de las películas electrodepositadas de SO4, SO6 y SO7

En la **FIGURA 85** se pueden observar superficies homogéneas y poco rugosa y que cubren totalmente la superficie del ITO para las películas electrogeneradas con SO4 y SO7. Por lo que es posible concluir que dichas condiciones de deposición electroquímica brindan una morfología superficial adecuada para aplicarse en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. En lo que respecta a SO6 presenta una superficie más rugosa que, como ya se mencionó, podría generar inconvenientes en el transporte de huecos.

En resumen, en base a la funcionalización selectiva del núcleo de ciclopentaditiofeno con configuración spiro, se ha logrado la síntesis de moléculas con amplios espectros de absorción en la región visible. Los estudios electroquímicos han demostrado que la elección del grupo TPA así como el tiofeno como unidad donadora de electrones, en combinación con la configuración de espiro es compatible con la formación de un polímero fotoelectroactivo. Así, las películas poliméricas obtenidas de la oxidación

electroquímica de los monómeros SO1, SO4, y SO7 mostraron procesos electroquímicos reversibles y cambios de color estables, de acuerdo con el mecanismo de dimerización de TPA involucrado en el proceso de electropolimerización en el caso de SO1 y de polimerización del tiofeno en el caso de SO4 y SO7. También se comprobó mediante estos estudios que la sustitución del grupo tiofeno en sus distintas posiciones afecta significativamente al mecanismo de electropolimerización. De manera que por su elevada capacidad de ser electrodepositada y todas las propiedades ópticas y eléctricas que la molécula SO4 presenta, es una estructura prometedora para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

5.3 POLÍMEROS ELECTROGENERADOS A PARTIR DE DENDRÍMEROS DE CARBAZOL

En esta sección se expone el desarrollo de materiales orgánicos formados electroquímicamente a partir de monómeros dendriméricos funcionalizados adecuadamente para ser aplicados en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Los beneficios de la aplicación de este tipo de moléculas en dispositivos de conversión de energía fueron mencionados en la sección 1.3.3. Con el fin de obtener los monómeros dendriméricos con forma de estrella deseados, las macromoléculas ramificadas deben diseñarse cuidadosamente para lograr las propiedades electrónicas y optoelectrónicas requeridas.

A continuación se mostrarán los resultados correspondientes a dos familias de dendrímeros, por un lado una familia de dendrímeros funcionalizados con el grupo periférico carbazol (CBZ), por otra parte una segunda familia de dendrímeros con grupos periféricos bis-carbazol-trifenilamina. Ambas familias en su estructura presentan (o no) un núcleo central electroactivo de TPA conectado a los grupos periféricos mediante ramas conjugadas o saturadas. Estas moléculas se diseñaron con el fin de formar películas poliméricas a partir del acoplamiento de los cationes radicales de CBZ que se forman cuando este grupo es oxidado, y de establecer relaciones entre las propiedades físico-químicas que estas películas presenten y sus correspondientes estructuras moleculares. Finalmente, para corroborar el transporte de carga de estas películas electrogeneradas, se puso a punto una técnica para poder medir la movilidad de huecos de tales polímeros.

5.3.1 DENDRÍMEROS MIM-115, MIM-106, MIM-128.

La estructura molecular de los dendrímeros MIM-115, MIM-106, MIM-128 se muestra en la **FIGURA 86**. Dentro de este grupo, la macromolécula MIM-115 tienen como centro un anillo de benceno, mientras que los dendrímeros MIM-106 y MIM-128 poseen un núcleo redox electroactivo TPA. Finalmente, es importante resaltar que el compuesto MIM-128, es similar a MIM-106, salvo por el hecho que los dobles y triples enlaces de las ramas dendriméricas están completamente hidrogenadas.

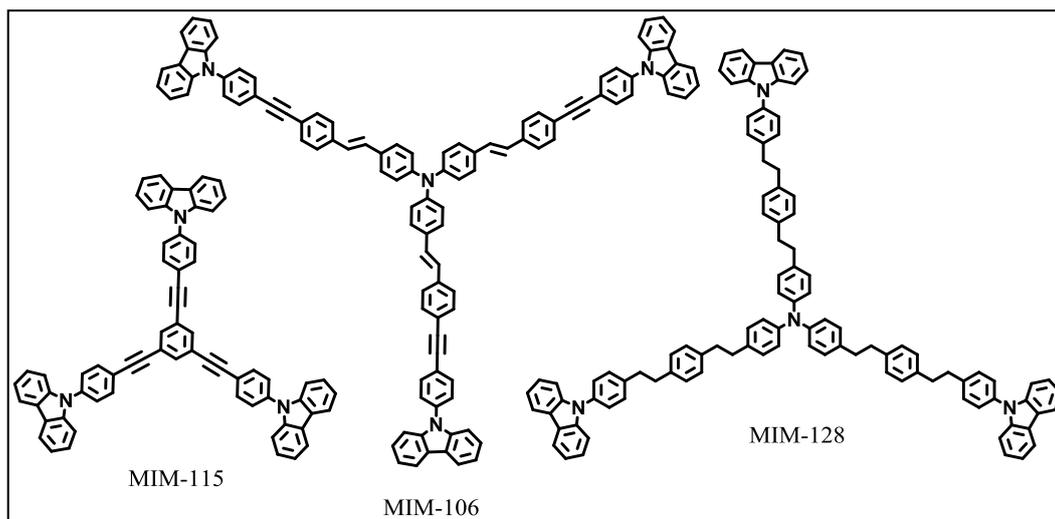


FIGURA 86: Estructura molecular de dendrímeros con carbazol.

Por otra parte los estudio de los resultados obtenidos para dichos dendrímeros fueron comparados y relacionados con una estructura dendrímica ya reportada (MIM-104) y que se presenta en la **FIGURA 87**. Este dendrímero posee en su estructura un centro redox activo TPA.

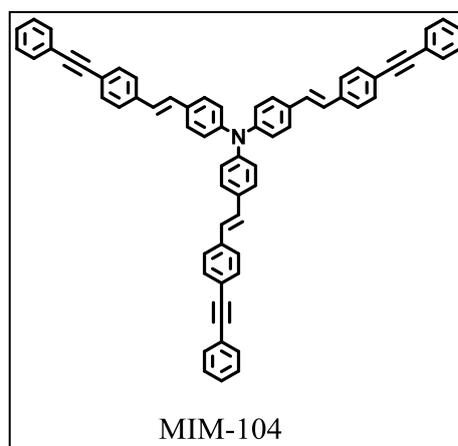


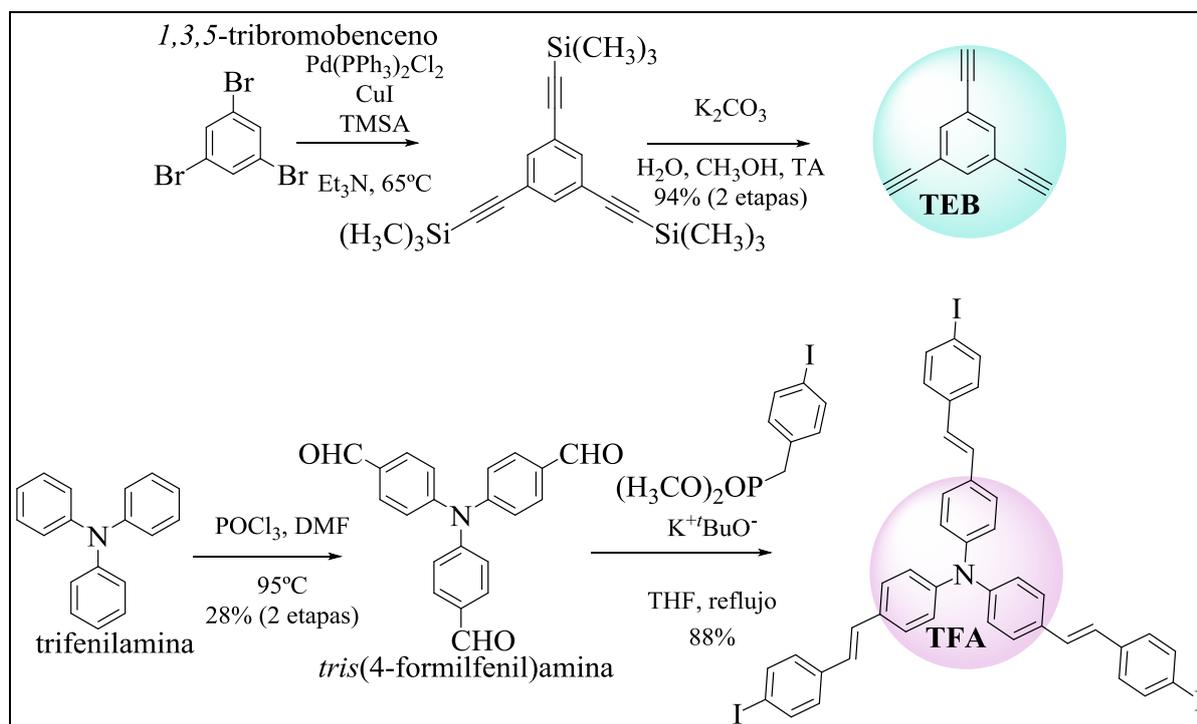
FIGURA 87: Estructura molecular de MIM-104

5.3.1.1 SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS

Los dendrímeros electroactivos fueron obtenidos por medio de una síntesis convergente¹⁴⁹, que es un método donde la síntesis “avanza” desde los grupos funcionales hacia un punto focal interior reactivo, dando lugar a la formación de lo que se denomina dendrón. Luego, varios dendrones reaccionan con un núcleo multifuncional para dar lugar al dendrímero. Es decir, es un método de síntesis “desde afuera hacia adentro”.

SÍNTESIS DE LOS NÚCLEOS

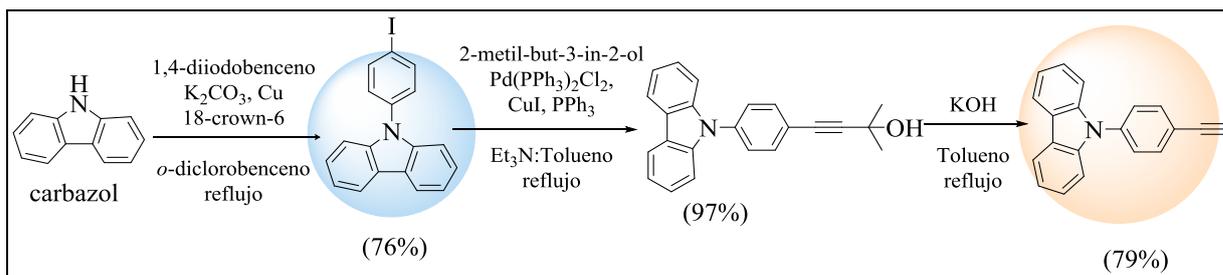
El núcleo 1,3,5-trietinilbenceno (TEB) se obtiene a través de dos pasos consecutivos con un 94% de rendimiento: partiendo del tribromobenceno comercial se realizó una reacción de Sonogashira con trimetilsililacetino y posteriormente, se desprotegeron los grupos sililos con K_2CO_3 . La secuencia para sintetizar el núcleo de TPA, comenzó con la reacción de formilación de Vilsmeier-Haack de la TPA comercial (28% en dos etapas) y posterior reacción de Horner-Emmons con un fosfonato (88%). Ver **ESQUEMA 12**.¹⁵⁰



ESQUEMA 12: Síntesis de los núcleos

SÍNTESIS DE LOS DENDRONES

Los dendrones fueron sintetizados mediante una reacción tipo Ullman de carbazol con diiodobenceno y, mediante el acoplamiento de Sonogashira con 2-metil-but-3-in-2-ol y posterior tratamiento con KOH del compuesto obtenido. (**ESQUEMA 13**) Los rendimientos de las etapas intermedias de síntesis son muy buenos.



ESQUEMA 13 síntesis de los dendrones

Con estos núcleos y dendrones se realizaron las reacciones de acoplamiento C-C de Sonogashira para la obtención de los dendrímeros y por último una hidrogenación catalizada por paladio para obtener la molécula hidrogenada MIM-128.

5.3.1.2 ESTUDIOS ÓPTICOS

Las transiciones electrónicas de los dendrímeros en estudio fueron estudiadas mediante medidas de espectros de absorción y fluorescencia en soluciones diluidas. Para ello se utilizaron solventes de diferente polaridad. En la **FIGURA 88** se pueden observar dichos espectros en soluciones de DCE y TOL. Debido a que los espectros de absorción de los dendrímeros son similares en DCE y TOL, para mayor claridad solamente se mostraron los espectros de absorción de luz en DCE.

En general el comportamiento óptico puede ser analizado y entendido teniendo en cuenta los diferentes cromóforos que componen la estructura (*p*-fenilvinileno, CBZ y/o TPA). MIM-115 está constituida por tres grupos CBZ unidos al anillo fenilo central en las posiciones meta, en su espectro presenta tres transiciones principales (ver **FIGURA 88** y **TABLA 10**) ópticas cuyas λ_{\max} son a: 241 nm, 293 nm, 342 nm que son características de los compuestos derivados de compuestos 9-fenilcarbazol.¹⁵¹⁻¹⁵⁴ Los espectros de absorción de luz de los distintos monómeros son prácticamente independientes de la polaridad del solvente, ya que muestran perfiles similares en todos ellos.

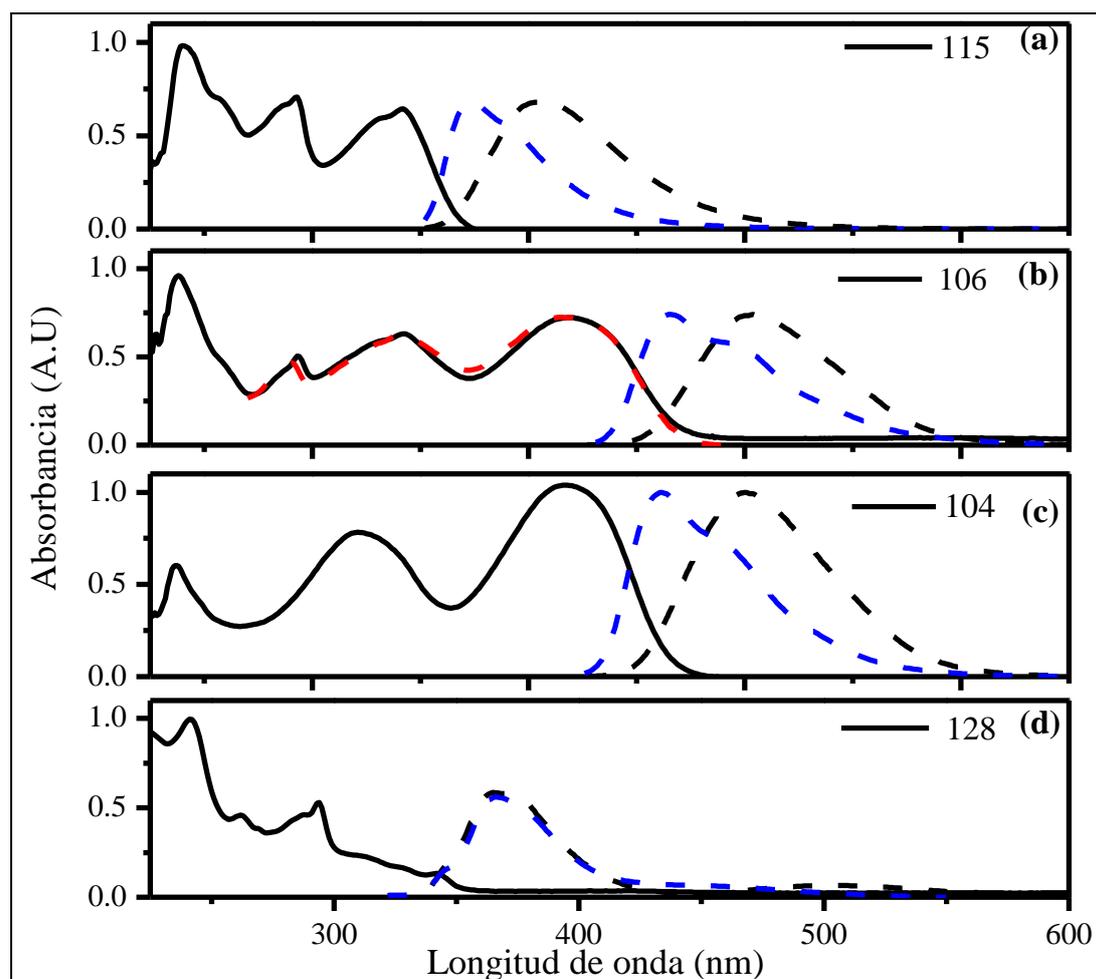


FIGURA 88 Absorción normalizada (—) y emisión (- - -) los espectros de (a) mim-115, (b) MIM-106, (c) MIM-104 y (d) MIM-128 tomados en DCE (negro) y TOL (azul). En (b) con línea de trazos de color rojo (- - -) se mostró el espectro de excitación de MIM-106 en solución DCE medido a 505 nm

En lo que respecta a la molécula MIM-106 es posible identificar cuatro transiciones ópticas cuyas λ_{\max} son: 238 nm, 293 nm, 342 nm y 418 nm (véase la **FIGURA 88b** y **TABLA 10**). La banda correspondiente a la longitud de onda de menor energía (que no está presente en MIM-115) se asignó a una transición del tipo $\pi-\pi^*$ correspondiente al grupo *p*-fenilvinileno.⁵⁹ Para confirmar este hecho, se comparó el espectro de MIM-106 con el espectro del compuesto MIM-104 el cual posee en su estructura tres grupos fenilvinileno modificados y unidos a un núcleo TPA (**FIGURA 88 c**), corroborándose que efectivamente, se presenta la misma banda. Es por esto que el espectro de absorción del dendrímico MIM-106 puede ser visto como una combinación de los obtenidos con las estructuras moleculares MIM-104 y MIM-115 ya que el núcleo de MIM-106 es similar al de MIM-104, y los grupos periféricos se asemejan a los de MIM-115. En concordancia con

lo dicho, cuando las ramas conjugadas de MIM-106 son hidrogenados para producir MIM-128 se puede observar que el espectro de absorción (**FIGURA 88 d**) carece de la transición óptica atribuida a los grupos vinileno.

TABLA 10: propiedades ópticas y electroquímicas de los dendrímeros mim-115, mim-106, mim-104 y mim-128

DENDRIMERO	FOTOFÍSICA			ELECTROQUÍMICA	
	Absorción($\lambda_{\text{máx}}$)	Emisión($\lambda_{\text{máx}}$)		Potencial de pico (V)	Potencial "onset"
	DCE	DCE	TOL	E_{monomero}	$E_{\text{película}}^{\#}$
MIM-115	241/293/342	406	373	0,95	0,41
MIM-104	321/419	501	462	0,38	-----
MIM-106	238/293/342/418	505	466	0,37/0,98	0,44
MIM-128	243/261/294	365	366	0,36/0,82	0,40

Las propiedades de fotoluminiscencia de los dendrímeros se estudiaron en solución de DCE y TOL por excitación de los monómeros en la longitud de onda de los máximos correspondientes a las bandas de menor energía. Los resultados obtenidos se muestran en la **FIGURA 88** y se resumen en la **TABLA 10**. Es posible notar que en los dendrímeros que contienen *p*-vinileno en su estructura (MIM-104 y MIM-106) predomina la emisión de este centro, mientras que el dendrímero hidrogenado (MIM-128) muestra emisiones con un corrimiento hacia el azul, este comportamiento es característico de los centros de TPA y CBZ.^{59,152,154} Por otra parte, si se analizan los espectros de emisión obtenidos, se observa que cambios en la polaridad del solvente genera variaciones en dichos espectros de cada molécula.

En la **FIGURA 88** es posible notar que MIM-104 y MIM-106 presentan un desplazamiento batocrómico de aproximadamente 35 nm en sus máximos de emisión cuando la polaridad del solvente es aumenta desde TOL a DCE. Es decir, se produce un descenso en la energía de los estados excitados singlete en función de un aumento de la polaridad de los solventes; este efecto es originado por fluoróforos que tienen mayores momento dipolares en el estado excitado que en el estado fundamental.^{59,155} En el caso del dendrímero MIM-115, los espectros de emisión de fluorescencia presentan un

comportamiento similar cuando varía la polaridad del solvente. Sin embargo, la fluorescencia MIM-128 es casi indiferente al cambio de polaridad del disolvente. Por lo tanto, la introducción de múltiples enlaces insaturados en la estructura dendrímica ocasiona que los estados excitados de dichas moléculas aumenten la polarización de la estructura y ello modifica el comportamiento óptico de las mismas.¹⁵⁵

Por otra parte, el espectro de excitación de MIM-106 medido a 505nm en solución de DCE (línea roja en **FIGURA 88 b**) presenta características espectrales similares a la absorción correspondiente. Esto indica que los cromóforos nitrogenados contribuyen eficazmente a la emisión de *p*-fenilenvinileno, lo que demuestra la existencia de transferencia de energía intramolecular en las ramas del dendrímero MIM-106^{59,155,156}

5.3.1.3 ELECTROQUÍMICA. ELECTRODEPOSICIÓN.

La electropolimerización de dendrímeros completamente conjugados (MIM-115 y MIM-106) permitió la generación de películas delgadas sobre la superficie de los electrodos de trabajo (Pt e ITO), con buena conductividad eléctrica, y estabilidad electroquímica.

El comportamiento electroquímico de los dendrímeros y la estabilidad de los iones radicales se estudió mediante la técnica de voltametría cíclica en solución de DCE utilizando TBAHFP como electrolito soporte en una concentración 0,1M.

La molécula de MIM-115, como se ha mencionado, posee CBZ como único grupo electroactivo en su periferia. Por lo tanto, lo esperado es que éste gobierne el comportamiento electroquímico de dicho dendrímero. La **FIGURA 89 a** muestra el voltagrama cíclico de la molécula MIM-115. Se puede observar que en el primer barrido a partir de -0,25 V hacia potenciales positivos (línea azul en la **FIGURA 89 a**) se genera un pico a 0,95 V (**TABLA 10**). Cuando se invierte la dirección de barrido, es posible distinguir dos picos de reducción; uno a 0,86 V (complementario al proceso a 0,95 V) y otro en 0,56 V. Durante el segundo ciclo (línea roja en la **FIGURA 89 a**) aparece un nuevo pico a 0,67 V, que es complementario al proceso de reducción a 0,56 V observado en el primer barrido catódico.

Este comportamiento electroquímico es típico de los derivados de carbazol donde la oxidación CBZ conduce a la formación de cationes radicales, que se someten a una reacción de dimerización para producir dicarbazol. El dímero obtenido es más conjugado,

por lo que es más fácilmente oxidable que los monómeros de partida, generando así una nueva señal en el voltograma a 0,67 V.^{154,157-159}

Como MIM-115 contiene en su estructura tres grupos CBZ, es posible la generación electroquímica de polímeros dendriméricos híper-ramificados depositados como una película conductora.¹⁵⁸ Es posible observar, cuando se realizan sucesivos ciclos de voltametría sobre el electrodo, el incremento progresivo de la corriente de pico (**FIGURA 89 a**, ver líneas negras) lo que da indicios del desarrollo de un material conductor y electroactivo sobre la superficie del electrodo de trabajo.

Para corroborar la formación de esta película polimérica, luego de la electropolimerización se enjuagó con DCE el electrodo con la película recientemente formada, y se lo transfirió a una solución de electrolito soporte libre de monómero para evaluar el comportamiento redox de la película electrogenerada. La respuesta redox de este electrodo modificado se muestra en la **FIGURA 89 b**. allí se pueden observar dos picos de oxidación a 0,68 y 1,01 V y dos de reducción en 0,49 y 0,77 V. La película MIM-115 tiene un potencial "onset" de 0,41 V (**TABLA 10**). Por lo tanto, el proceso de oxidación de unidades CBZ resulta en una reacción de dimerización, que conduce a la formación de un polímero estable en la superficie del electrodo.^{58,159,160}

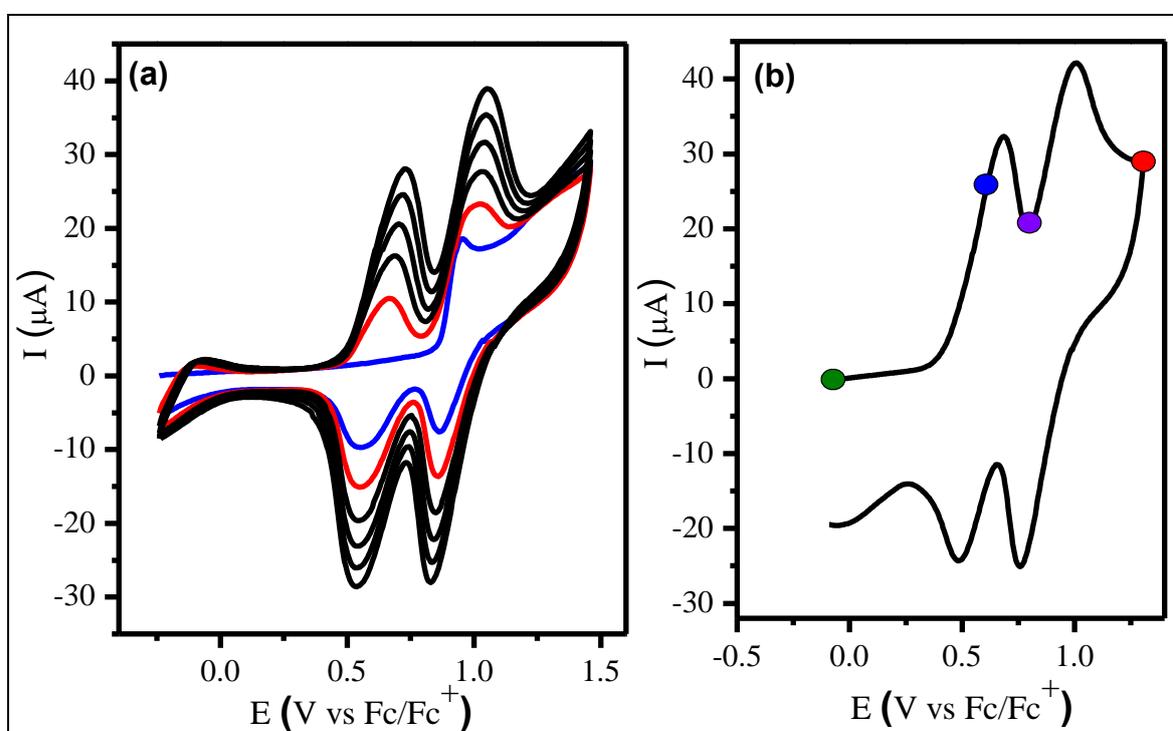


FIGURA 89: a) primer (azul) y segundo (rojo) ciclo. Voltograma cíclico repetitivo de la solución MIM-115 9×10^{-4} mM en DCE con 0,1 M de TBAHFP sobre un electrodo de Pt, $v = 0,1 \text{ vs}^{-1}$. b) voltograma cíclico de la película electrodepositada

sobre Pt en DCE sin presencia de monómero. Los puntos superpuestos sobre el voltograma corresponden al potencial aplicado en estudio de electroquímica.

Por otra parte, el dendrímero MIM-106 tiene grupos CBZ periféricos, pero en el núcleo de la estructura dendrimérica posee un grupo TPA, que lo hace similar estructuralmente al dendrímero MIM-104. Teniendo en cuenta que el grupo TPA tiene un potencial de oxidación más bajo que CBZ, se espera que MIM-106 tenga un comportamiento electroquímico proveniente de estos dos centros redox. En la **FIGURA 90 a** (línea azul) se puede observar un primer pico de oxidación a 0,37 V y un segundo proceso de oxidación a 0,98 V, cuando se invierte la dirección del barrido de potencial, se observa un pico único aproximadamente a 0,55 V. Teniendo en cuenta que el grupo CBZ tiene un potencial de oxidación más alto que los grupos TPA, es posible asignar el primer proceso de oxidación al núcleo de la molécula (grupo TPA) y el segundo pico anódico a la periferia (grupos CBZ).

Cuando se hicieron sucesivos ciclos hasta el potencial del primer pico en 0,37 V, se obtuvo una respuesta electroquímica reversible similar a la observada con MIM-104 y no se detectó un crecimiento de la corriente de pico asociado a la generación de una película conductora sobre la superficie del electrodo. Este resultado es consistente con el hecho de que los cationes radicales de la TPA sustituidos en las posiciones *para* son especies estables.^{58,59,157}

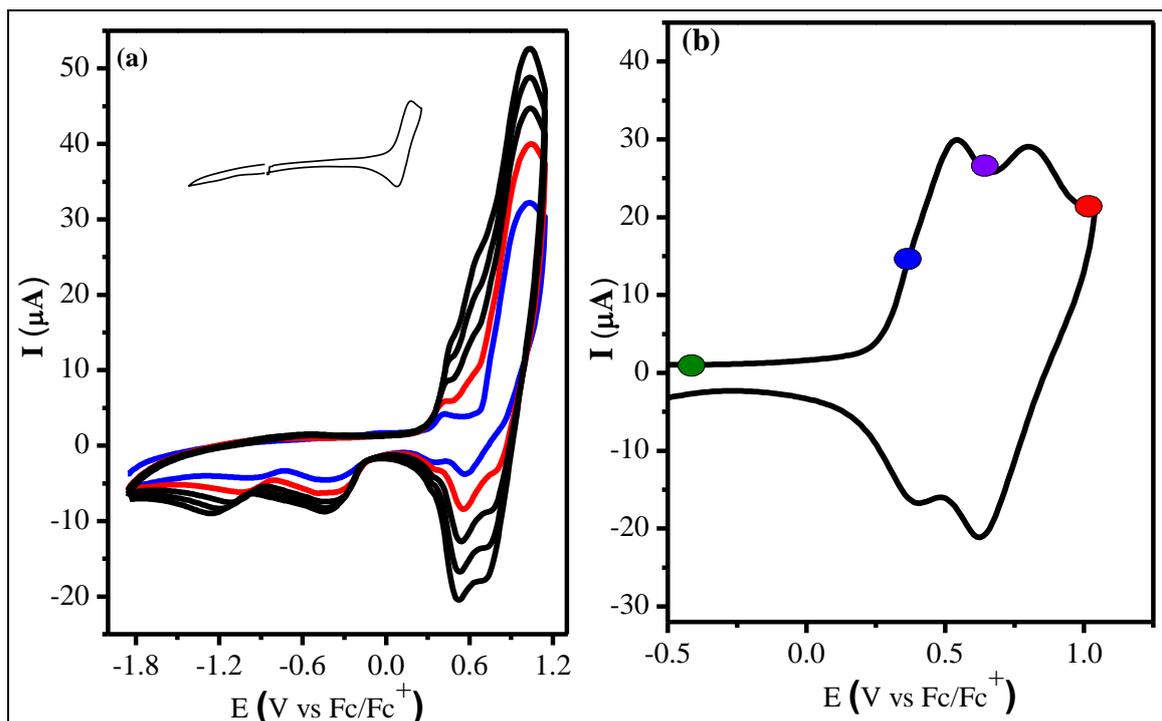


FIGURA 90 a) Primer (azul) y segundo (rojo) ciclo. Voltograma cíclico repetitivo de la solución MIM-106 $8,3 \times 10^{-4}$ M en DCE con 0,1 M de TBAHFP sobre un electrodo de Pt, $v = 0,1 \text{ vs}^{-1}$. b) voltograma cíclico de la película electrodepositada en Pt. Los puntos superpuestos sobre el voltograma corresponden al potencial aplicado en espectroelectrónica.

Por otro lado, cuando el potencial se llevó hasta el segundo proceso redox, que se asignó a la oxidación de los grupos CBZ, inició una polimerización electroquímica oxidativa. De manera que, cuando se realizaron sucesivos ciclos de barrido de potencial, se observó un incremento de la corriente de pico indicando la formación de una película conductora electroactiva en la superficie del electrodo (**FIGURA 90 a**). Con el fin de estudiar el comportamiento redox de la película electrogenerada, se lavó el electrodo de trabajo con DCE y, posteriormente, se transfirió a una solución que contenía solo electrolito soporte. El voltograma obtenido (**FIGURA 90 b**) confirma que en la superficie del electrodo de trabajo se adhirió irreversiblemente una película electroactiva.

La película tiene dos procesos de oxidación reversibles con potenciales de pico en 0,72 V y 0,98 V, y un potencial "onset" de 0,44 V (**TABLA 10**). La película polimérica mostró una gran estabilidad cuando fue sometida a numerosos ciclos de oxidación y reducción. Este comportamiento es similar al observado en otros sistemas de polímeros electroactivos derivados de CBZ

En la **FIGURA 91** se muestra el estudio electroquímico de la MIM-128 hidrogenada, que tiene una estructura no conjugada entre los grupos periféricos CBZ y el

grupo central TPA. El voltamperograma obtenido es muy similar al de MIM-106 con dos procesos de oxidación a 0,36 V y 0,82 V (**FIGURA 91** y la **TABLA 10**). Estos picos se pueden asignar a los centros de TPA y CBZ, respectivamente, y cuando el electrodo se cicla hasta el primer pico de oxidación se genera una especie estable. Mientras que, si el barrido de potencial se realiza repetidamente hasta el segundo pico de oxidación se observa en la corriente el comportamiento típico de deposición de una película. La respuesta electroquímica de película MIM-128 se muestra en la **FIGURA 91 b**, donde se definen dos picos a 0,57 V y 0,98 V, respectivamente, con un potencial "onset" de 0,40 V (**TABLA 10**).

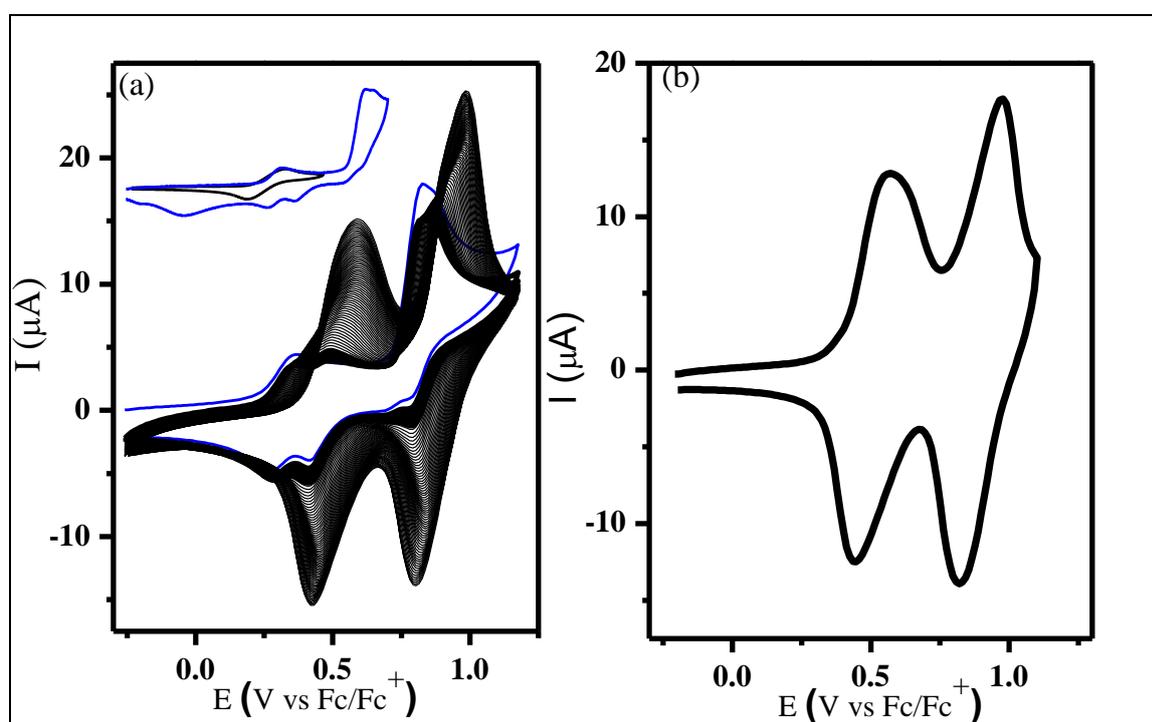


FIGURA 91 a) Primer ciclo (azules) de voltagramas cíclicos repetitivos de una solución 1×10^{-3} mM de mim-128 en DCE con 0,1 M de TBAHPP en un Pt a una velocidad de barrido de $v = 0,1 \text{ vs}^{-1}$. El recuadro muestra en la línea negra el voltagrama hasta el primer pico de oxidación y en azul el primer ciclo de oxidación. b) Voltagrama cíclico de la película electrodepositada

A partir de un análisis comparativo de los procesos de electropolimerización de MIM-128 con respecto a los dendrímeros MIM-115 y MIM-106 (**FIGURA 89 a** y **FIGURA 90 a**) se observa que el incremento de corriente entre ciclos de voltametría es menor en el caso MIM-128. Por lo tanto, la electrooxidación del dendrímero hidrogenado en Pt, que tiene una estructura no conjugada con grupos periféricos CBZ, genera una película poco estable bajo las condiciones experimentales utilizadas, a pesar del acoplamiento entre los cationes radicales de CBZ generados en la oxidación.

Este comportamiento se ha observado en otras estructuras moleculares de dendrímeros no conjugados con centros electropolimerizables; este hecho se atribuyó a una mayor solubilidad de los productos de electrooxidación que evita la interacción necesaria entre la molécula orgánica y la superficie del electrodo para la formación de la película polimérica.¹⁶¹ En este sentido debido a la baja tendencia a formar películas electrodepositadas de MIM-128, no fue posible obtener películas en electrodo de ITO, de modo que no se pudieron estudiar las propiedades espectroelectroquímicas de la película de MIM-128. Sin embargo, los resultados obtenidos con MIM-128 refuerzan la premisa de que la presencia de estructuras conjugadas y rígidas en la estructura molecular de los dendrones es un factor importante para obtener películas electropolimerizadas.¹⁶¹

5.3.1.4 PROPIEDADES ESPECTROELECTROQUÍMICAS DE LAS PELÍCULAS ELECTROGENERADAS.

Con el fin de caracterizar las propiedades de las películas electrodepositadas y obtener información a cerca de la correlación entre la estructura molecular del polímero dendrimérico híper-ramificado y sus propiedades optoeléctricas, se llevaron a cabo experimentos espectroelectroquímicos de las películas electrodepositadas sobre ITO. Las deposiciones se realizaron utilizando las mismas condiciones experimentales que las aplicadas para el análisis electroquímico.

En la **FIGURA 92 a** se muestran los espectros de absorción de MIM-115 cuando la película es sometida a diferentes potenciales. En su estado neutro la película de MIM-115 es casi transparente en la región visible del espectro y tiene picos de absorción definidos en 346nm (La ventana óptica del ITO no permite adquirir datos de absorción de luz a menores longitudes de onda). Cuando el potencial se desplaza a valores positivos y hasta la aparición del primer pico de oxidación (0,41 V), (**TABLA 10**) también se puede observar como estas bandas se van convirtiendo en picos bien definidos a medida que el potencial aumenta hasta llegar al máximo correspondiente al primer proceso de oxidación (puntos de color azul en la **FIGURA 89 b**). A medida que el potencial avanza hasta el segundo proceso de oxidación las bandas de absorción antes mencionadas comienzan a disminuir en absorbancia mientras que aparece una nueva banda ancha a 775nm. El comportamiento espectroelectroquímico es el esperado para los cationes radicales y dicaciones radicales bicarbazol^{58,157,159,162}

Adicionalmente, en el estudio espectroelectroquímico realizado para el dendrímero MIM-106, la película neutra exhibió dos ondas de absorción de luz identificables: en

335nm y 657nm, con un hombro a 548nm. La banda a 657 nm no se observa en el análisis electroquímico del polímero de MIM-115 (véase la **FIGURA 92 a**) y, por lo tanto, es atribuida a la presencia del grupo TPA en la película polimérica del dendrímero MIM-106. Es decir, la banda se puede asignar a la transición electrónica típica en cationes radicales de TPA ^{59,142,159}, lo que indica que en la película generada a partir de MIM-106, permanecen cargas positivas atrapadas probablemente en el núcleo del dendrímero, de manera que incluso a bajo potencial se puede distinguir la presencia de estas cargas.

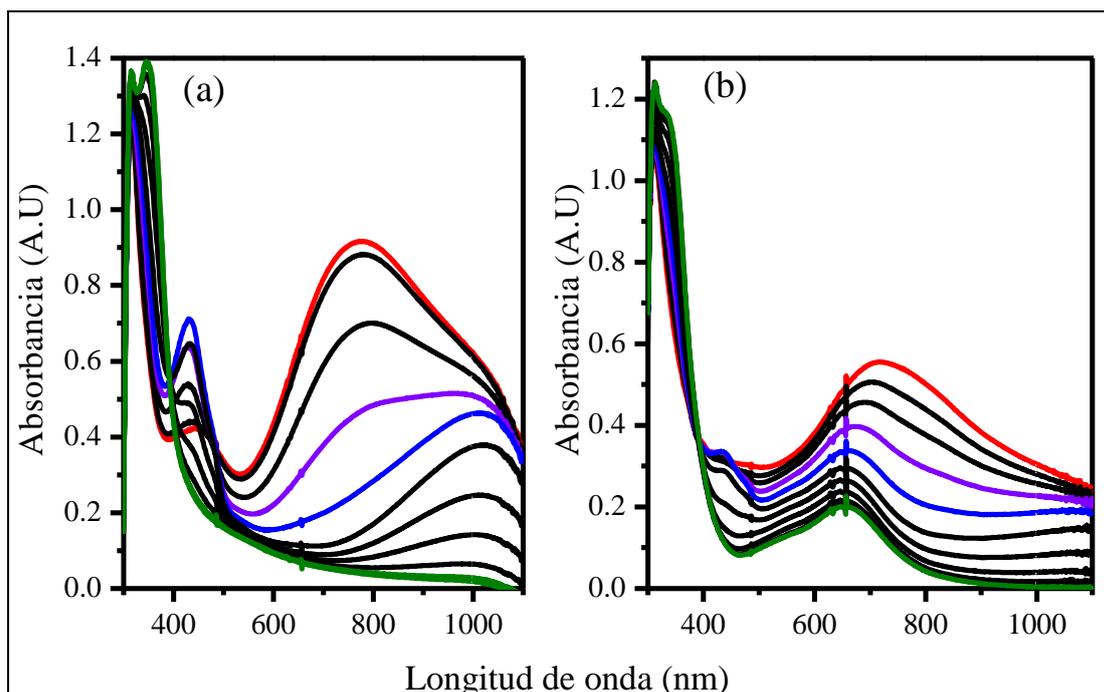


FIGURA 92: Espectros de absorción UV-Visible de películas electrodepositadas sobre un electrodo de ITO en función de los potenciales aplicados: (a) MIM-115 y (b) MIM-106. El potencial aplicado a los espectros señalados en color corresponde a los puntos superpuestos sobre los voltagramas mostrados en la **FIGURA 89b** y **FIGURA 90b** con el mismo color.

Los resultados obtenidos para la electroquímica realizada a la película polimérica de MIM-106 se corresponden con los obtenidos para MIM-115. Cuando el potencial aplicado aumenta, las bandas ópticas atribuidas a la formación del catión radical de biscalbazol aumentaron su intensidad a 437 nm y 1034 nm (ver **FIGURA 92 a y b**), a potenciales más elevados se exhibió una amplia banda de absorción centrada a 722 nm correspondiente a la formación del dicatión.¹⁴²

Por lo tanto, el análisis electroquímico está de acuerdo con los procesos electroquímicos asociados al núcleo central de TPA y a los grupos periféricos CBZ en la estructura polimérica hiperramificada.

En función de este análisis se propuso un mecanismo de polimerización, en el que las dimerizaciones de los grupos CBZ están involucradas en el proceso de electropolimerización de ambos monómeros, como se muestra en la **FIGURA 93** y **¡Error!** o se encuentra el origen de la referencia..

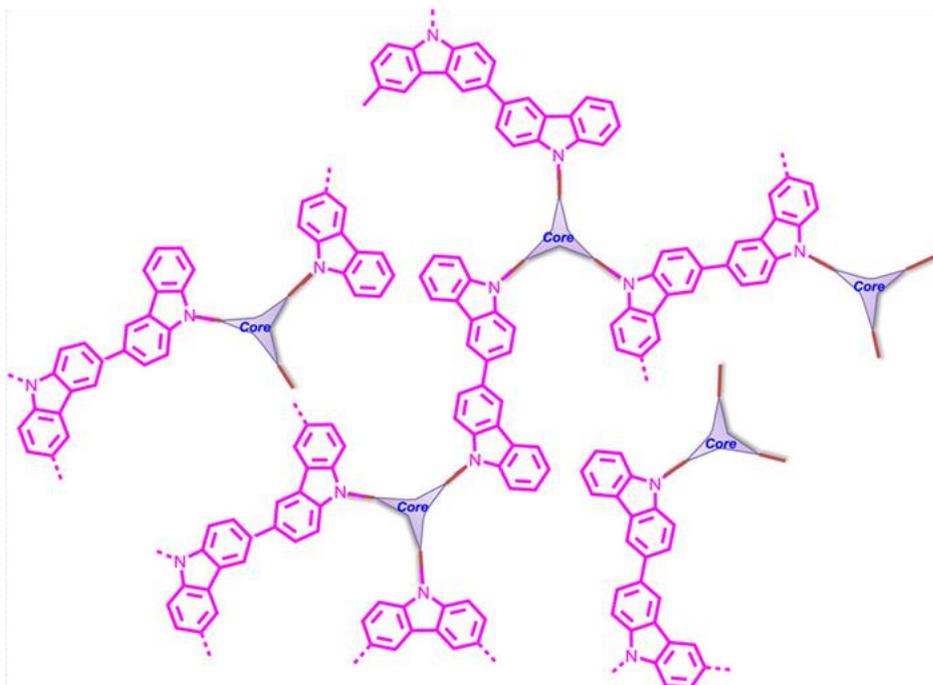
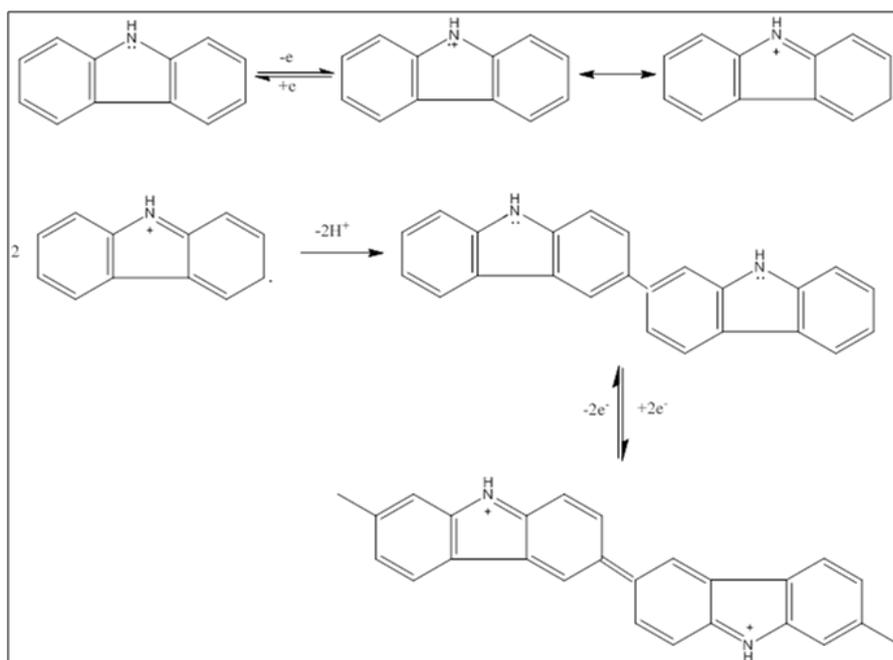


FIGURA 93: Polimerización electroquímica de dendrímeros



ESQUEMA 14: Mecanismo de electropolimerización de carbazol

Desde otra perspectiva es posible notar que los cambios que se manifiestan en la absorción UV-visible cuando se varía el potencial aplicado en las películas dendriméricas, son totalmente reversibles y están asociadas a cambios de color significativos que se pueden apreciar a simple vista. La **FIGURA 94 a** muestra fotografías de una película de dendrímero MIM-115 en su estado neutro (potencial aplicado, $E_{app} = 0,00$ V), semioxidado ($E_{app} = 0,60$ V) y totalmente oxidado ($E_{app} = 1,25$ V).

Las coloraciones de la película (transparente, amarillo pálido y verde, respectivamente) son exhibidas de manera homogénea en la superficie ITO, lo que muestra la capacidad electrocrómica del material. La **FIGURA 94 b** muestra los cambios secuenciales en la transmitancia a 772 nm cuando el potencial aplicado se conmuta entre los estados neutro y oxidado (E_{app} 0,00 y 1,25 V). Como puede verse, la película de MIM-115 posee una elevada relación de contraste, con transmitancias de alrededor de 90 y 10% en los estados neutro y totalmente oxidado, respectivamente.

Conjuntamente, la **FIGURA 94 c** muestra los cambios de corriente asociados a los procesos de coloración. Estos cambios reflejan la cinética de los procesos de transporte de carga y se pueden correlacionar con el tiempo de respuesta de la coloración. El tiempo transcurrido necesario para el 90% de los cambios de transmitancia total a 772 nm fue de 7.0 s para la etapa de coloración y de 2.0 s para la etapa de decoloración, ello reflejó las diferentes conductividades entre las formas reducida y oxidada de la película de MIM-115.

Del mismo modo, se obtuvo un comportamiento electrocrómico similar con MIM-106. Sin embargo, los cambios en la coloración observada son menos intensos que las generadas por la variación del estado redox en los electrodos de la película correspondiente a MIM-115. La imagen correspondiente a la variación de color de MIM-106 se muestra en la **FIGURA 95 a**.

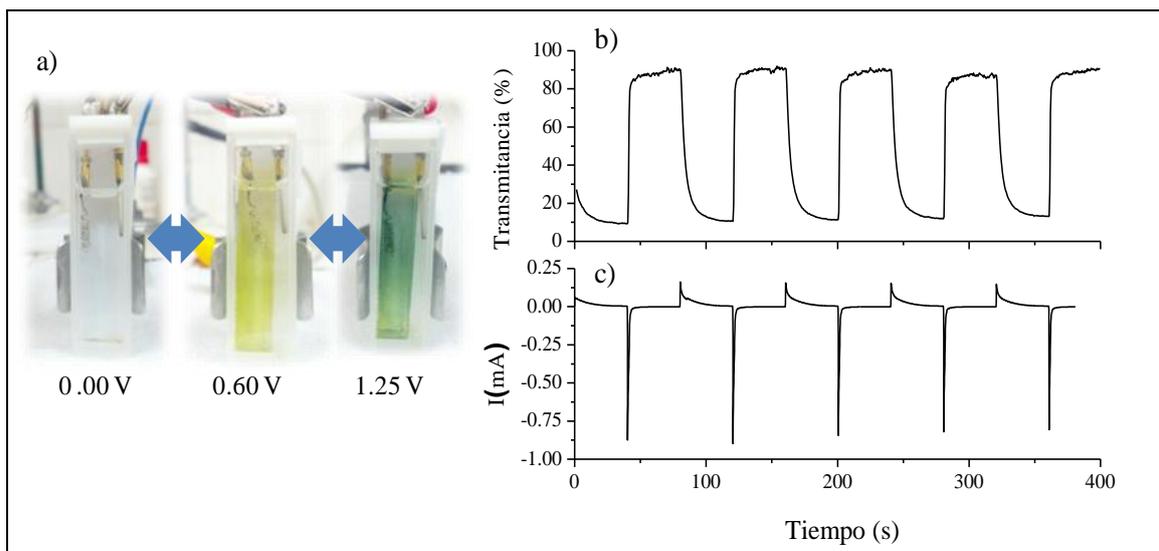


FIGURA 94: a) Película sobre un electrodo ITO con diferentes potenciales aplicados. b) Cambios de transmitancia al cambiar el potencial entre 0 y 1,25 V. c) Corriente generada por los potenciales aplicados al sistema. Correspondientes a MIM-115

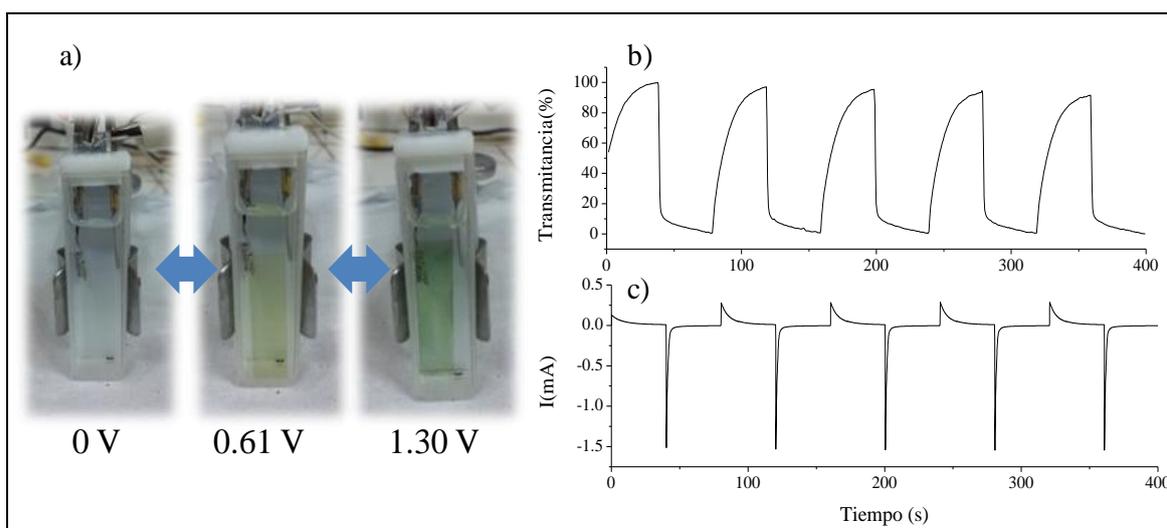


FIGURA 95: a) Película sobre un electrodo ITO con diferentes potenciales aplicados. b) Cambios de transmitancia al cambiar el potencial entre 0 y 1,25 V. c) Corriente generada por los potenciales aplicados al sistema. Correspondientes a MIM-106

5.3.1.4 MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM)

Si se estudian las diferencias entre ambos polímeros desde otro punto de vista, se sabe que las características morfológicas de la superficie de la película están asociadas a su capacidad de ser utilizadas como capa activa en dispositivos electrónicos u optoelectrónicos.^{14,162} La **FIGURA 96** muestra imágenes SEM de superficies correspondientes a los polímeros electrodepositadas a partir de MIM-115 y MIM-106

sobre electrodos de ITO. Ambas películas poliméricas cubren completamente la superficie de ITO, pero se ve claramente que exhiben morfologías diferentes. Si bien ambas películas muestran superficies granuladas, el polímero obtenido a partir de MIM-115 tiene un tamaño de grano menor que el observado para la película producida por la electropolimerización de MIM-106. Las diferencias morfológicas podrían originarse debido a la diferencia que poseen ambos dendrímeros en su estructura molecular. En el caso de MIM-106 la presencia del grupo electroactivo TPA en el núcleo del dendrímero juega un rol relevante en su electrodeposición, ya que permanece cargado positivamente durante el proceso. Como consecuencia, la morfología de la superficie electrodepositada también sufre modificaciones.

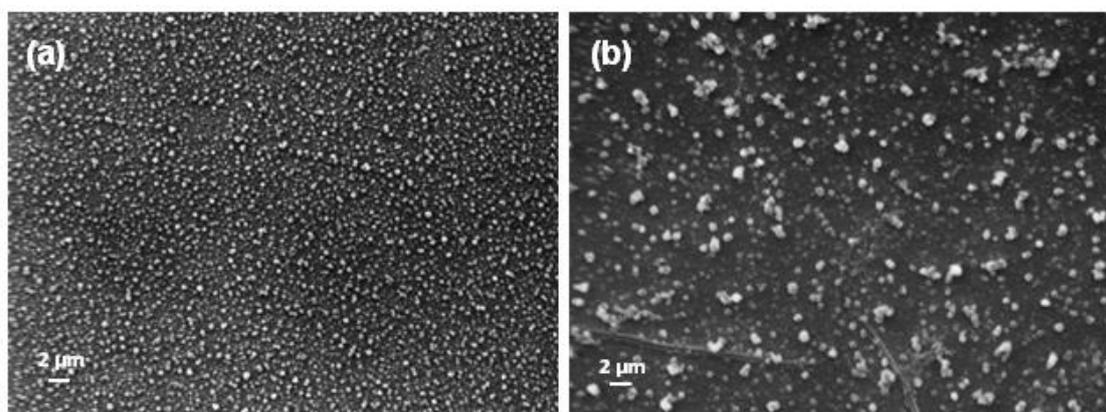


FIGURA 96: Imágenes SEM de películas poliméricas electrodepositadas correspondientes a : a) MIM-115 y b) MIM-106.

En resumen, con los dendrímeros diseñados se lograron obtener películas electroactivas a través de deposición electroquímica debido a la oxidación de los grupos CBZ periféricos. Mediante esta metodología, los dendrímeros se depositaron como películas conductoras sobre ITO. Se estudiaron los efectos de las características estructurales de los monómeros sobre las propiedades morfológicas y fisicoquímicas de las películas. De esta manera, se ha evidenciado la importancia de la presencia de una conjugación extendida en las ramas del dendrímero para la formación eficiente de una película sobre el electrodo. También se demostró que la existencia de un núcleo electroactivo en la estructura dendrímica afecta tanto a las propiedades electrocrómicas como a la morfología de la película.

5.3.2 POLÍMEROS ELECTROGENERADOS A PARTIR DE DENDRÍMEROS DE DI-CARBAZOL-TRIFENILAMINA

Los dendrímeros D1, D2y D3 (**FIGURA 97**) poseen en sus grupos periféricos o terminales dos unidades carbazol (CBZ), los cuales son ampliamente conocidos en el campo de la optoelectrónica por su capacidad de transporte de huecos como así también por su reacción de dimerización. Dentro de este grupo, D1 resulta de la unión de dos dendrones, la macromolécula D2 tiene como centro un anillo de benceno, mientras que D3 posee un núcleo redox electroactivo trifenilamina(TPA).

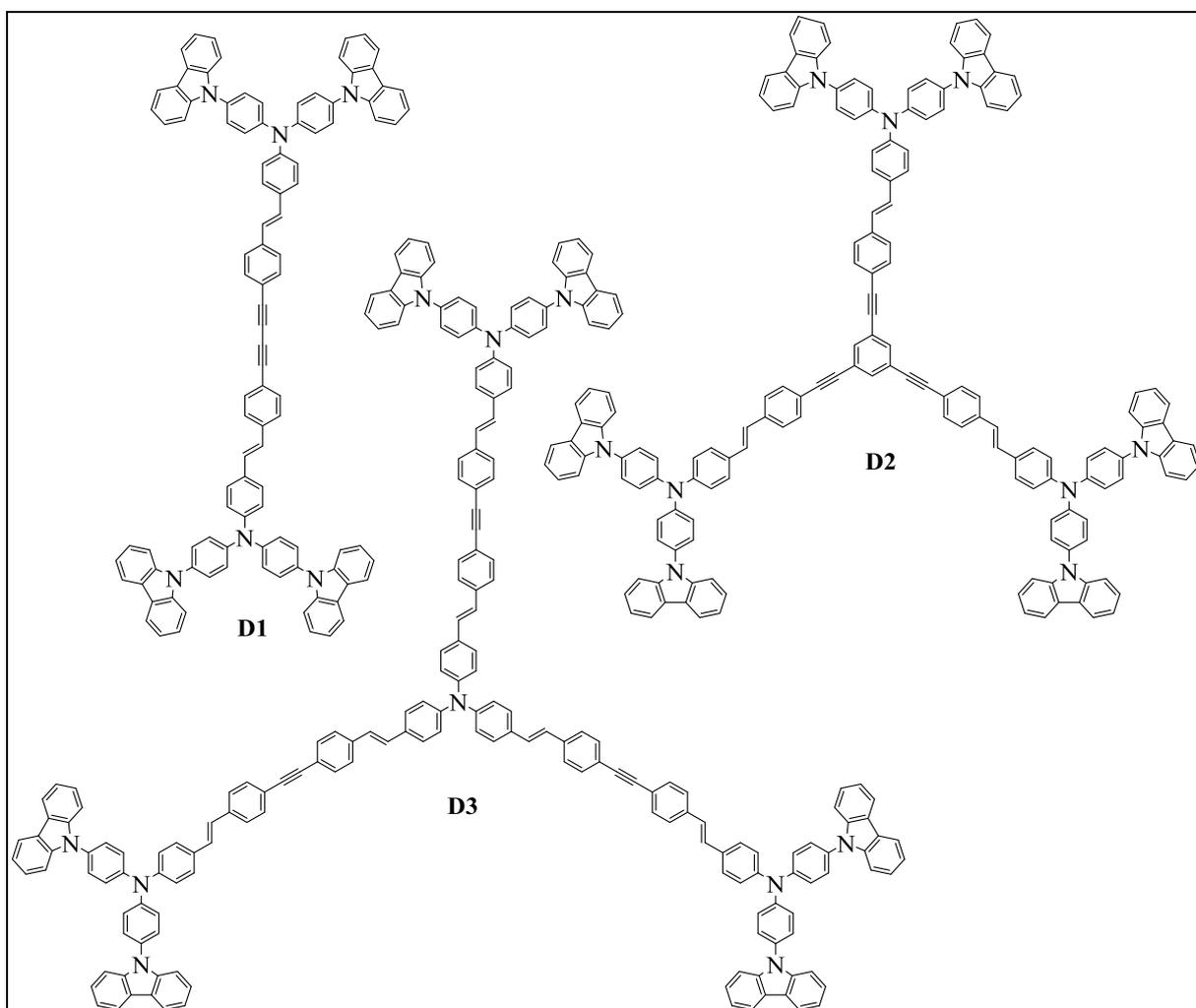


FIGURA 97: Estructura molecular de los dendrímeros electropolimerizados

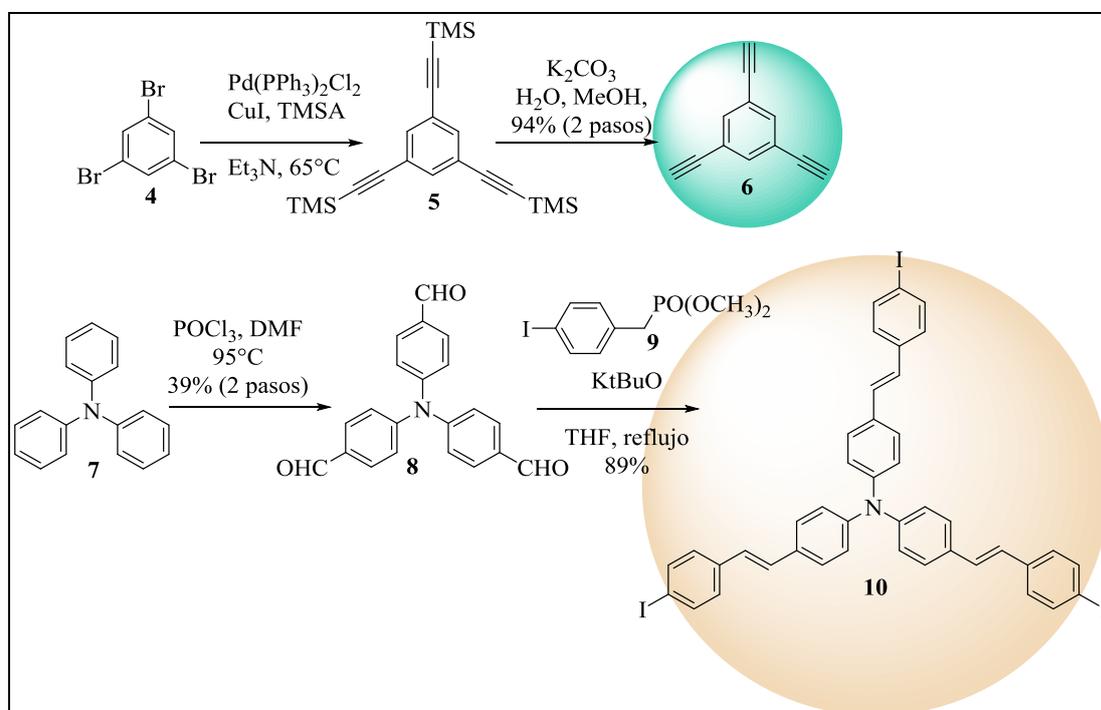
5.3.2.1 SÍNTESIS DE LOS DENDRÍMEROS.

Los monómeros fueron obtenidos por medio de una estrategia de síntesis convergente, es decir que “avanza” desde los grupos funcionales periféricos hacia un punto focal interior reactivo, dando lugar a la formación de lo que se denomina dendrón. Luego,

varios dendrones reaccionan con un núcleo multifuncional para dar lugar al dendrímero. Es decir, es un método de síntesis “desde afuera hacia adentro”. Este método de síntesis permite obtener las macromoléculas buscadas con una mejor facilidad de purificación y aislamiento

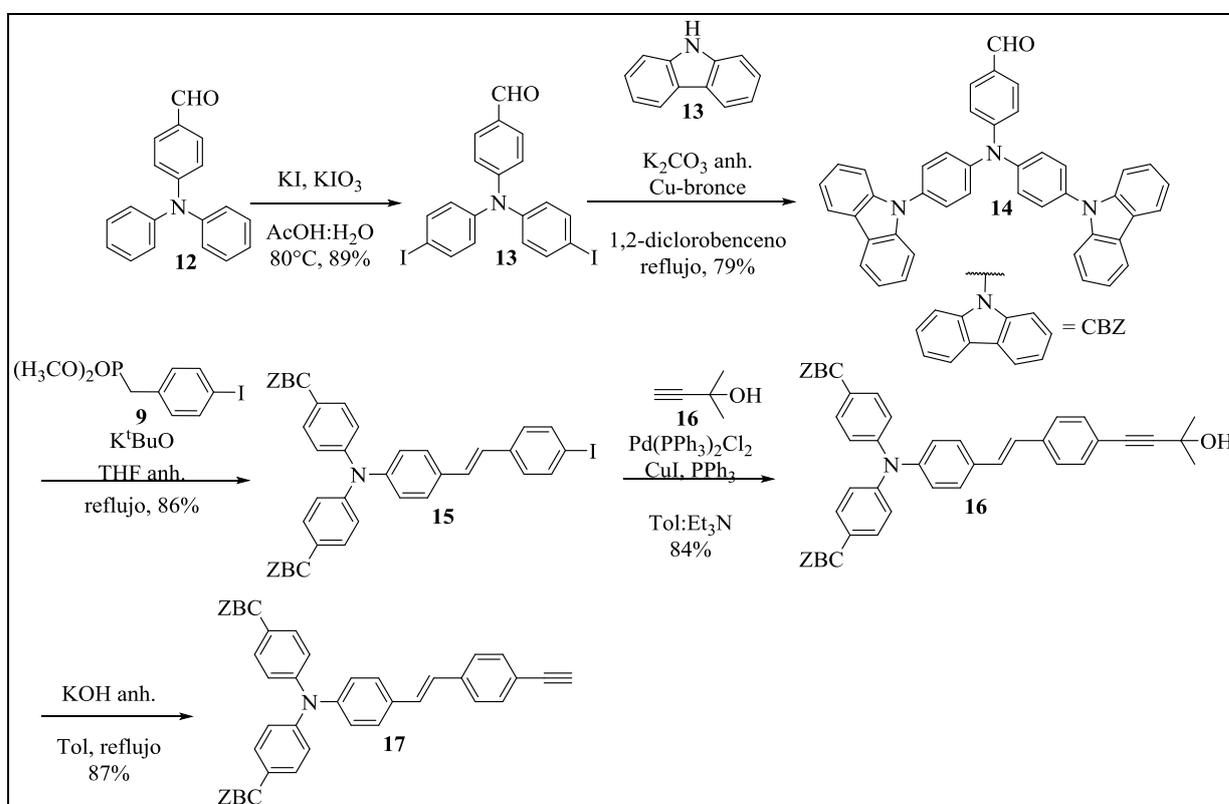
Dendrímeros y dendrones se sintetizaron a través de reacciones de acoplamiento carbono-carbono (Sonogashira) y carbono-heteroátomo (Ullmann). Se han logrado obtener los sistemas poliaromáticos π -conjugados D1, D2, D3, en forma de estrella, con rendimientos moderados a muy buenos.

A continuación se describe de modo general la síntesis de núcleos y dendrones empleados para esta familia de macromoléculas. La síntesis de los núcleos se detalla en el **ESQUEMA 15**. El núcleo 6 se obtiene a través de dos pasos consecutivos con un 94% de rendimiento: partiendo del tribromobenceno comercial se realizó una reacción de Sonogashira con trimetilsililacetileno y posteriormente, se desprotegeron los grupos sililos con K_2CO_3 . La secuencia para sintetizar el núcleo de TPA (10), comenzó con la reacción de formilación de Vilsmeier-Haack de la TPA comercial (28% en dos etapas) y posterior reacción de Horner-Emmons con el fosfonato 9 (88%).¹⁵⁰



ESQUEMA 15: síntesis de los grupos funcionales que van a ser núcleos de las moléculas dendriméricas

La preparación de los dendrones 15 y 17 se detallan en el **ESQUEMA 16**. El dendrón 15 se obtiene desde 12 (producto de la monoformilación de Vilsmeier-Haack de trifetilamina) mediante una yodación de arenos para obtener 13, posterior reacción tipo Ullman con carbazol para generar 14 y por último, una reacción de Horner-Emmons con el fosfonato 8. A partir de 15 también se obtiene 17, mediante una reacción de Sonogashira con 2-metil-but-3-in-2-ol dando 16 y posterior tratamiento con KOH del compuesto 16 obtenido para generar 17. Nuevamente, los rendimientos de las etapas intermedias de síntesis son muy buenos. Con estos núcleos y dendrones se realizaron las reacciones de acoplamiento C-C de Sonogashira.



ESQUEMA 16: síntesis de los dendrones utilizados para obtener los dendrímeros objetivo

El subproducto D1 es resultante de un homoacoplamiento de los dendrones empleados en la síntesis de D2 bajo las condiciones de Sonogashira empleadas. Los cocatalizadores de Cu (I) pueden conducir a la formación de dímeros de alquinos, esta reacción se conoce como el acoplamiento de Glaser,¹⁶³ es responsable de la formación de productos de homoacoplamiento derivados de acetilenos.

5.3.2.2 ESTUDIOS ÓPTICOS

Las transiciones electrónicas de los dendrímeros en estudio fueron investigadas mediante medidas de espectros de absorción y fluorescencia en soluciones diluidas, utilizando solventes de diferente polaridad. En la **FIGURA 98** se pueden observar dichos espectros en soluciones de 1,2-Dicloroetano y Tolueno. Los espectros de absorción de luz de los distintos monómeros son prácticamente independientes de la polaridad del solvente, ya que muestran perfiles similares en todos ellos.

En general el comportamiento óptico puede ser analizado y entendido teniendo en cuenta los diferentes cromóforos que componen la estructura. Los gráficos presentados en la **FIGURA 98** demostraron que los espectros de absorción en DCE de los tres compuestos presentan dos transiciones principales, una banda con un máximo de absorción en $\sim 330\text{nm}$ que es característica de los compuestos que poseen en su estructura los grupos TPA y CBZ^{135,164,165} y una banda de menor energía, centrada en la región visible del espectro, en el rango de 395-410nm, que puede ser atribuida a las transiciones $\pi-\pi^*$ que se generan en los segmentos de *p*-fenilvinileno.^{150,166} Conjuntamente, en los gráficos es posible notar claramente que el máximo de absorción debido a la transición $\pi-\pi^*$ en el dendrímero D1 presenta un marcado desplazamiento a menores longitudes de onda con respecto a D2 y D3 esto puede asociarse a la diferencia en la longitud de la conjugación de las ramas dendriméricas.

Por otra parte, no se observa un efecto de polaridad de solvente en los espectros de absorción, lo que indica que los estados electrónicos implicados en las transiciones ópticas tienen un bajo carácter de transferencia de carga. Los datos correspondientes a las longitudes de onda de los máximos de absorción y emisión se exponen en la **TABLA 11**.

Las propiedades de fotoluminiscencia de los dendrímeros se estudiaron en solución de DCE y TOL por excitación de los monómeros en la longitud de onda de los máximos correspondientes a las bandas de menor energía, todos los dendrímeros exhibieron fluorescencia cuando fueron excitados a temperatura ambiente. Si se observan los resultados obtenidos (**FIGURA 98**), se detecta un elevada sensibilidad a la polaridad del solvente, y como consecuencia, un marcado desplazamiento al rojo en los máximos de emisión cuando los espectros de fluorescencia se midieron en DCE (línea negra en el espectro de emisión) con respecto a los mismos obtenidos en un medio de menor polaridad como lo es el tolueno (línea roja en el espectro de emisión).

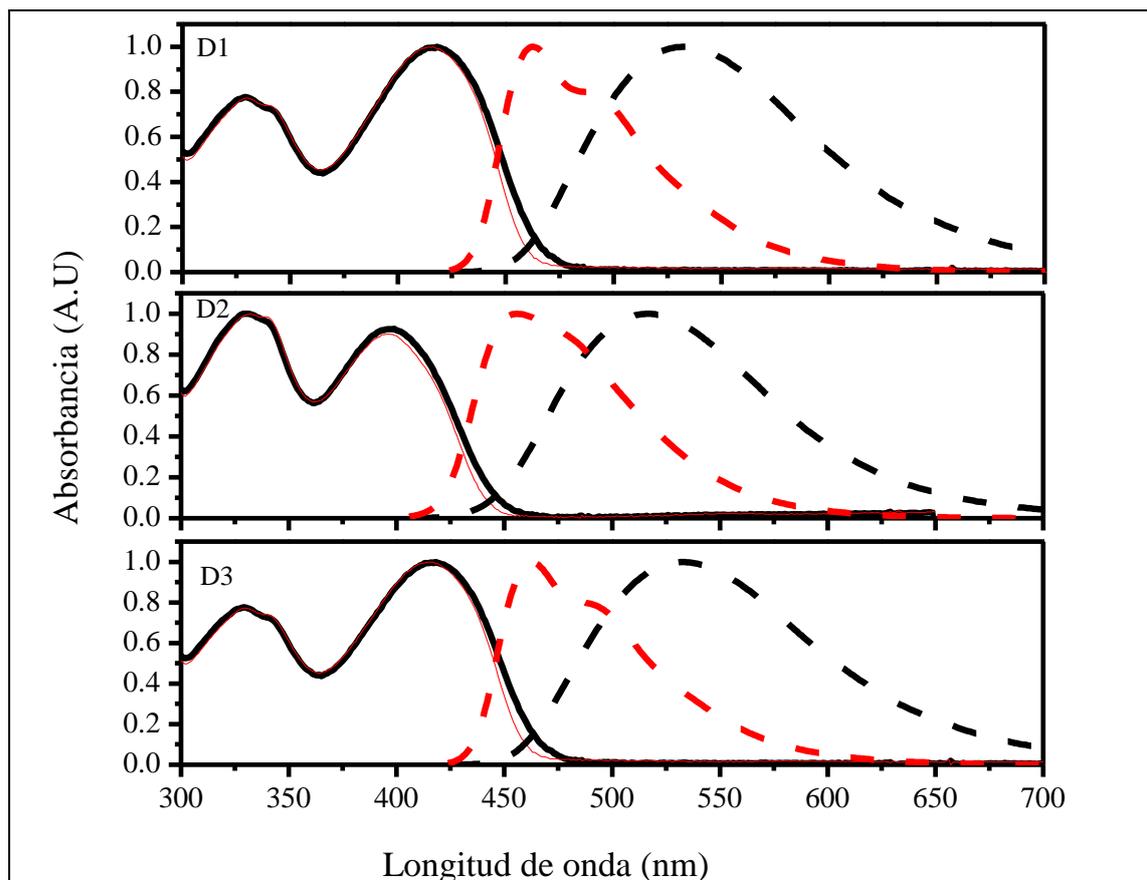


FIGURA 98 espectros de absorción y emisión de cada uno de los dendrímeros en estudio tomados en 1,2-dicloroetano y tolueno.

Este desplazamiento batocrómico indica la formación de momento dipolares más grandes en el estado excitado^{59,150}. Dicho comportamiento se asocia a la presencia del grupo *p*-vinileno en la estructura molecular del dendrímero, donde el carácter de transferencia de carga se presenta en el estado excitado que se forma luego del proceso de absorción de luz.

TABLA 11: Longitudes de onda correspondientes a los máximos de absorción y emisión de los dendrímeros estudiados, en 1,2-Dicloroetano y Tolueno.

DENDRÍMERO	$\lambda_{\text{MÁX DE ABSORCIÓN}}$ (nm)		$\lambda_{\text{MÁX DE FLUORESCENCIA}}$ (nm)	
	Dicloroetano	Tolueno	Dicloroetano	Tolueno
D1	329/418	329/416	532	462
D2	329/396	332/397	516	456
D3	330/419	330/420	520	466

5.3.2.3 CARACTERIZACION ELECTROQUÍMICA Y ELECTRODEPOSICION

La caracterización electroquímica de los dendrímeros permitió obtener información acerca de la reversibilidad de los procesos electroquímicos que están involucrados, como así también los potenciales redox de estos sistemas. El estudio electroquímico se realizó utilizando la técnica de voltametría cíclica en una solución de DCE con 0,1 M de TBAHFF como electrolito soporte. Como electrodo de trabajo se utilizó un disco de Pt y como electrodo de referencia un alambre de Ag (electrodo de cuasireferencia). Los potenciales medidos fueron referidos a la cupla Ferroceno/Ferrocinio.

Antes de comenzar la caracterización electroquímica es importante recordar que los tres dendrímeros en estudio poseen como grupos periféricos dos unidades del grupo carbazol unidos a una trifenilamina, por cada uno de sus dendrones. Debido a que estos son los grupos electroactivos de las estructuras, el comportamiento electroquímico está regido por dichos grupos. Los voltagramas correspondientes a la electroquímica del monómero, electrodeposición y electroquímica de la película electrogenerada de todos los compuestos se muestran en la **FIGURA 99**.

El voltagrama cíclico correspondiente a D1 (**FIGURA 99 a**) que contiene solo dos ramificaciones en su estructura, muestra claramente tres procesos de oxidación (**FIGURA 99 a I**) cuyos potenciales de pico son 0,41 V, 0,82V y 1,19V, mientras que el barrido inverso de potencial los picos de reducción no están bien definidos. Se ha establecido que los centros de TPA tienen un potencial de oxidación más bajo que los grupos de CBZ.^{157,164} De manera que, el primer pico de oxidación puede ser asignado a la formación del catión radical de TPA mientras que el segundo y tercer pico se originan debido a la oxidación de los grupos periféricos CBZ. La existencia de dos picos con diferente potencial asignado a la oxidación CBZ se atribuye a interacción electrostática entre las dos cargas adyacentes.⁸¹

La asignación del primer pico a la oxidación del grupo TPA es corroborado por el hecho de que cuando se realizaron sucesivos ciclos de voltametría hasta ese pico no ocurrió un incremento en la corriente, mientras que cuando se realizaron sucesivos ciclos, tanto en el segundo como el tercer pico, se manifestó claramente un continuo incremento en la corriente de pico (**FIGURA 99 a II**), esto es debido al acoplamiento de los cationes radicales formados de CBZ. Los cuales conducen a la formación de una película polimérica electroactiva sobre el electrodo¹⁶⁷. Este proceso no es posible cuando solo se oxida el centro TPA debido a que todos sus sitios reactivos están bloqueados en esta

estructura.^{58,164,167} Además, cuando los grupos CBZ son oxidados tras sucesivos ciclos, los voltagramas tienen un perfil similar pero se puede observar un marcado incremento en la densidad de corriente, lo que hace que analicemos el comportamiento electroquímico de la película formada luego de 10 ciclos de crecimiento sobre el electrodo de Pt.

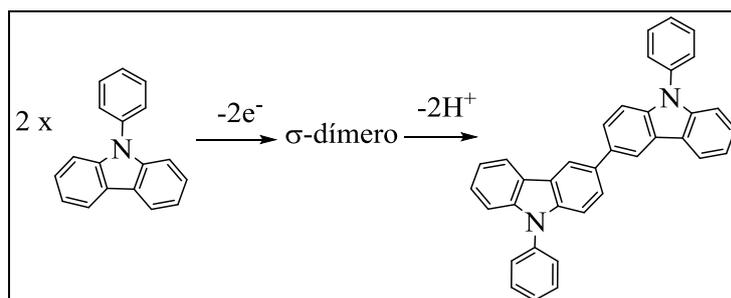
La respuesta electroquímica de la película se midió en una solución con electrolito soporte libre de monómero, la cual se puede ver en la **FIGURA 99 a III**. La película polimérica electrodepositada muestra picos de oxidación y reducción bien definidos a $\sim 1,00$ V, que es el comportamiento característico de centros redox inmovilizados.^{14,58,162,164}

Por otra parte, el comportamiento electroquímico de las macromoléculas tri-ramificadas D2 y D3 es similar al observado para D1 (**FIGURA 99 I-III y c I -III**). Adicionalmente, el grupo de TPA ubicado en el centro de D3 parece no afectar la forma del voltagrama, pero este dendrímero exhibe el menor potencial de oxidación, lo que indica que el núcleo de TPA ayuda a estabilizar el catión radical del grupo CBZ. Esta observación indica que la disposición de las ramas del dendrímero en el espacio tiene un efecto insignificante en el comportamiento electroquímico. Otra característica común de los tres dendrímeros observada en el comportamiento redox son los picos catódicos irreversibles en el rango de $-0,2$ V a $-1,5$ V, que se producen en el barrido inverso de potencial después de oxidar los materiales dendriméricos. Estos procesos de reducción se observan tanto en presencia como en ausencia de los monómeros, (véanse los voltagramas cíclicos que se muestran en la **FIGURA 99**). Se sabe que después de la oxidación de los centros de TPA y CBZ se produce una dimerización intermolecular reversible que conduce a la formación de σ -dímeros cargados., que se regeneran parcialmente a bajos potenciales (aproximadamente a $-1,0$ V frente a Fc/Fc^+) regenerando el estado de las especies de partida¹⁴²

La oxidación de grupos CBZ como TPA conduce a la formación de cationes radicales altamente reactivos que se acoplan rápidamente a σ -dímeros cargados como especies intermedias. Después de la eliminación del protón se forman dímeros neutros, que luego pueden someterse a pasos adicionales de oxidación y acoplamiento que conducen a sistemas conjugados extendidos, es decir, oligómeros y polímeros. La fuerza motriz de estas reacciones de acoplamiento es una elevada densidad de espín en las posiciones características de las moléculas, y la estabilidad de estos cationes radicales π -conjugados aumenta con la extensión de la conjugación.

En el caso de la oxidación de CBZ, los picos de reducción del dímero son relativamente pequeños debido a la oxidación parcial del monómero de partida y al

descenso de la concentración del dímero. Por lo tanto, la reducción de dicación de CBZ puede detectarse solo en el barrido inverso del segundo ciclo. Después de la oxidación a los cationes radicales correspondientes, ambas especies se acoplan bajo generación de enlaces covalentes a dímeros dicatiónicos. Posteriormente, se eliminan rápidamente dos protones por enlace y se forman los dímeros neutros (**ESQUEMA 17**). La eliminación del protón se lleva a cabo en la escala de tiempo del experimento.



ESQUEMA 17: Mecanismo de dimerización de CBZ bajo oxidación

En las películas de polímero D1, D2 y D3 electrodepositadas, se espera que la densidad de carga localizada en los centros reactivos sea alta estimulando la formación de dímeros σ .

En conclusión, los tres compuestos producen películas electroactivas estables y reproducibles que permanecen en la superficie del electrodo con un potencial "onset" de alrededor de 0,30 V. A partir de este parámetro, se estimaron los valores de energía correspondientes a los niveles HOMO y LUMO (ver **TABLA 12**).

La posición del LUMO-HOMO en la escala de energía absoluta está en el rango esperado para los materiales derivados de fenilamina y tiofeno, utilizados en dispositivos optoelectrónicos⁶. Por lo tanto, es posible que las películas dendriméricas electrodepositadas sean adecuadas para su aplicación como capa transportadora de huecos en dispositivos optoelectrónicos. En la **TABLA 12** se resumen los datos electroquímicos de los monómeros y los potenciales "onset" de las películas formadas a partir de los dendrímeros MIM sobre el electrodo de Pt. Todos los valores reportados están referidos a la cupla redox ferroceno/ferrocinio

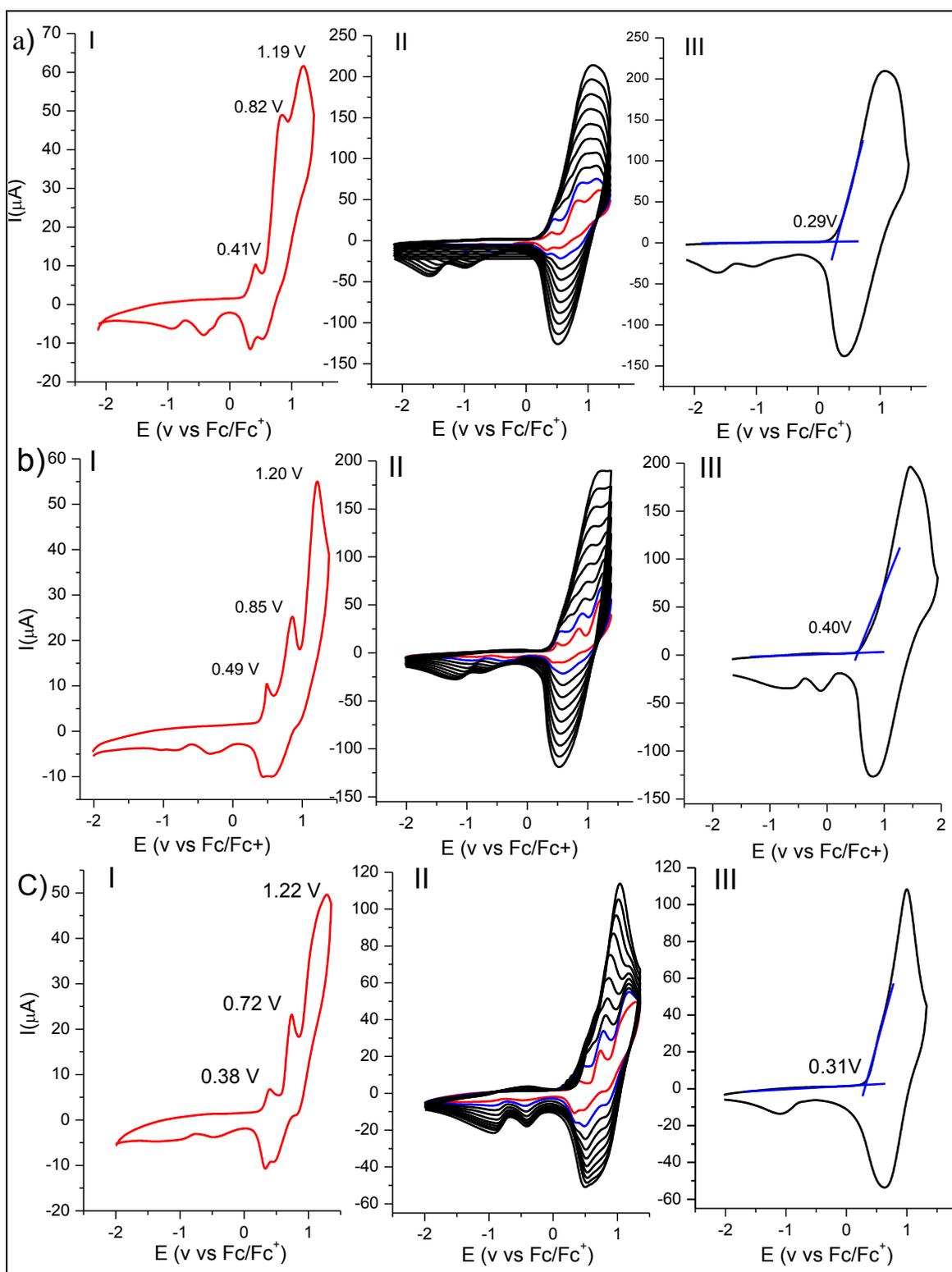


FIGURA 99: Voltamogramas cíclicos de monómeros y polímeros de (a) D1. (b) D2 y (c) D3. I) Primer ciclo de voltametría (rojo) II) Primeros ciclos de voltametría (rojo), segundo (azul) y subsecuente (negro). III) Voltamogramas cíclicos de la película depositada en Pt. Condiciones: DCE con 0,1 M de TBAHPP, $v = 0,075 \text{ V / s}$

TABLA 12: Potenciales de oxidación y reducción de los monómeros MIM, Potenciales "onset" de la películas electrodepositadas.

ELECTROQUÍMICA		NIVELES DE ENERGÍA (eV)
Potenciales de Oxidación (V)		
$E_{\text{monómero}}$	$E_{\text{"onset" de la película}}$	LUMO HOMO
0,41/0,82/1,19	0,29 (210)	-2.89 -5.39
0,49/0,85/1,20	0,24 (363)	-2.97 -5.50
0,38/0,72/1,22	0,31 (180) ^f	-2.71 -5.41

5.3.2.4 ESPECTROELECTROQUÍMICA DE LAS PELÍCULAS

Antes de realizar los estudios espectroelectroquímicos fue necesario electrodepositar los polímeros correspondientes a los dendrímeros sobre ITO. Las condiciones de electrodeposición fueron las mismas que utilizadas sobre Pt, DCE con 0,1 M de TBAHFP a temperatura ambiente. Luego de la deposición electroquímica de las películas sobre ITO se llevaron a cabo los estudios espectroelectroquímicos con el objetivo de obtener información acerca de la estructura molecular y el mecanismo de polimerización.

En la FIGURA 100 se pueden observar los espectros de absorción a diferentes potenciales aplicados de las películas electropolimerizadas obtenidas a partir de D2, D1 y D3. Los espectros de absorción de los polímeros fueron obtenidos en función del potencial aplicado entre 0 y 1,2 V. (FIGURA 100 a-c I), las películas en su estado neutro (por debajo del potencial "onset" de la oxidación, véase la TABLA 12) son semitransparentes, exhibiendo una gran absorción de luz en la región UV (características de las transiciones π - π^* de los bicarbazoles).^{58,167} Los espectros también muestran una pequeña absorción que se extiende a la región visible y le confiere una coloración amarillo pálido a las películas. Cuando el potencial es incrementado a valores positivos, la intensidad de estas bandas disminuye, mientras que nuevas bandas aparecen en el rango de longitudes de onda entre 400 y 1000 nm, las cuales producen un cambio en el color de las películas de amarillo a azul que se puede observar fácilmente a simple vista (ver las fotografías de los electrodos en la FIGURA 100 a-c I).

Este comportamiento puede analizarse teniendo en cuenta las propiedades espectroscópicas esperadas para las especies electrogeneradas en las películas poliméricas

dendriméricas. Se sabe que los cationes radicales de TPA tienen una transición electrónica alrededor de 650 nm, y los cationes radicales del grupo bicarbazol muestran dos transiciones electrónicas a 435 nm y 1030 nm aproximadamente. Esta banda de absorción de la región IR cercana ha sido asignada a una transferencia de carga entre estados en los que la carga positiva está centrada en los diferentes grupos amino (bicarbazol)¹⁶⁷, mientras que los dicaciones del bicarbazol absorben luz a 722 nm.^{142,159}

Todas estas especies cargadas se pueden electrogenerar en las películas poliméricas de los dendrímeros. Por lo tanto, todos los cambios espectrales observados que se muestran en la **FIGURA 100 a-c I** están de acuerdo con la generación, tras la oxidación de la película, de cationes radicales de TPA y cationes / dicaciones de dímeros de CBZ.

Analizando el comportamiento espectroelectroquímico con más detalle, es posible observar para D2 (ver **FIGURA 100 b I**) que en las primeras etapas de oxidación (hasta 1V de potencial aplicado) una banda a ~ 650 nm incrementa su intensidad, debido a la absorción de los cationes radicales de TPA electrogenerados. A un mayor potencial anódico, esta banda disminuye y se observa la aparición de la banda de absorción de luz de bicarbazol centrada a ~ 750 nm. Además, es evidente la formación y desaparición de la banda asociada a los cationes radicales de carbazol a ~ 420 nm. Estos cambios espectrales representados también se observan para las otras dos películas dendriméricas (D1 y D3), como se muestra en la **FIGURA 100 a-c I**.

De manera que, el análisis espectroelectroquímico respalda la hipótesis de que la electrodeposición de los dendrímeros se produce a través del acoplamiento de los cationes radiales CBZ periféricos y, en consecuencia, los centros electroactivos CBZ-CBZ generados funcionan como reticuladores en la estructura molecular de la película dendrimérica.

Por otro lado, en el caso de D3, se detecta la aparición de una banda asignada al catión de radical TPA (~ 650 nm), incluso a valores de potenciales en los que no se espera su formación (véase la **FIGURA 100 c I**). Este resultado concuerda con las características espectrales ya observadas para estructuras relacionadas⁵⁹, donde una carga positiva permaneció atrapada o aislada en el núcleo del dendrímero TPA.

Las **FIGURA 100 a-c II** muestran las trazas de absorbancia correspondientes a las principales longitudes de onda de absorción, a medida que cambia el potencial aplicado. Es posible distinguir claramente que todas las trazas en la región IR cercana alcanzan un

máximo cuando la película está completamente oxidada, y disminuyen cuando el barrido de potencial se invierte, lo que denota la generación y reducción del dicatión bicarbazol.

Finalmente, las trazas en la región UV asignadas a las transiciones $\pi-\pi^*$ del bicarbazol decrece a medida que las películas se oxidan y se recuperan por completo al final de los voltagramas. De este modo, después del barrido inverso, todas las trazas alcanzaron los valores de absorción de la luz de partida, lo que indica que las películas dendriméricas se someten a procesos redox totalmente reversibles, destacando la estabilidad química de las especies cargadas generadas.

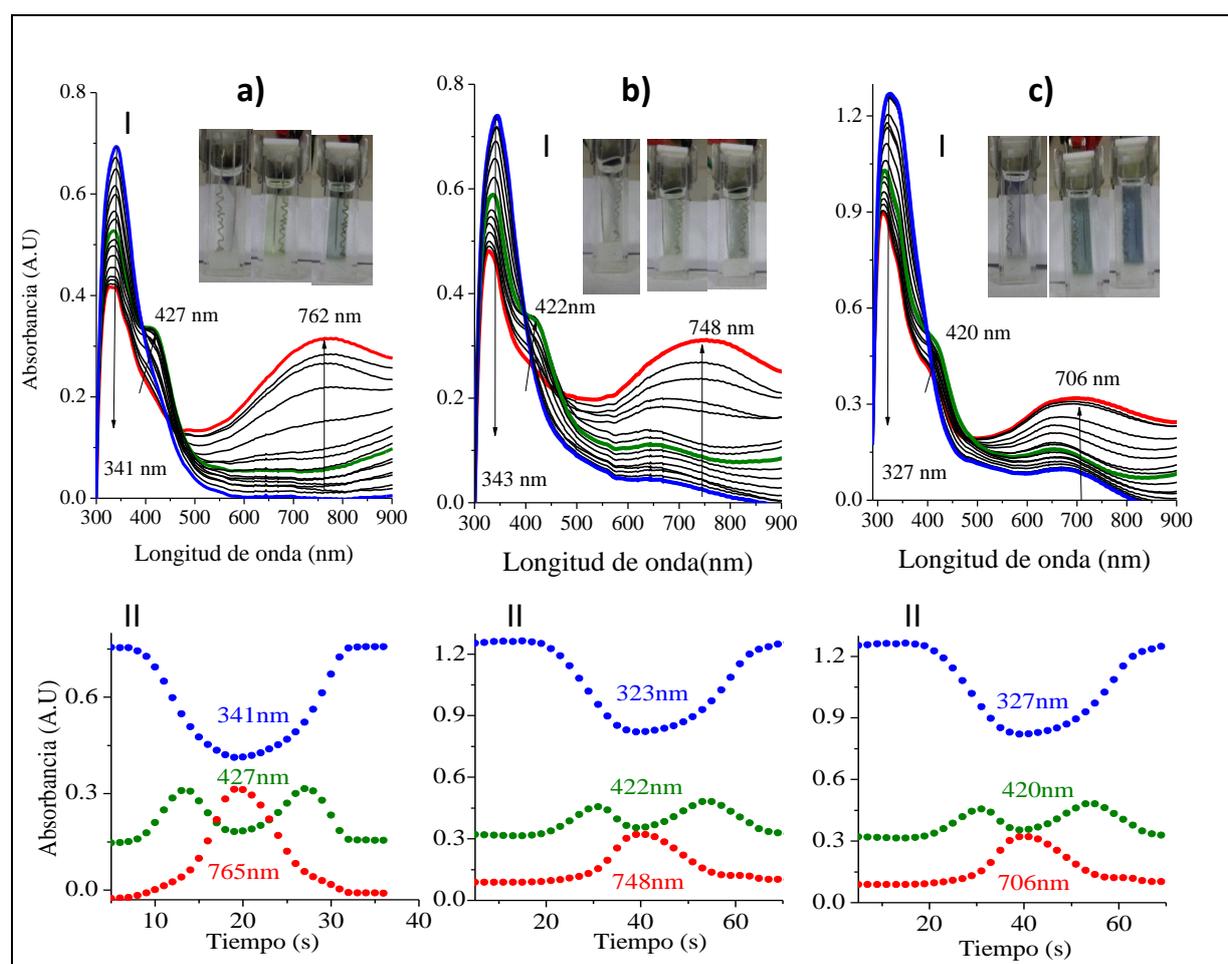


FIGURA 100 Espectroelectroquímica de películas delgadas electrodepositadas sobre electrodos de ITO con diferentes potenciales aplicados de: (a) D1, (b) D2 y (c) D3. I) Espectroelectrogramas. Las fotografías muestran el color de los electrodos en diferentes estados redox. II) Trazas de absorción a longitudes de onda seleccionadas.

5.3.2.5 MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM)

Como ya se mencionó para las películas mostradas en la sección anterior, la morfología de la película y las características topográficas pueden verse afectadas por las características estructurales y geométricas del dendrímero.⁵⁹ También juega un rol clave cuando se las utiliza como componentes en dispositivos optoelectrónicos. La presencia de grietas, “pinholes” e inhomogeneidades en la superficie pueden producir cortocircuito eléctrico o caminos de corriente con diferentes resistencias, lo cual afecta el desempeño y estabilidad de los dispositivos⁵⁷.

La microscopía electrónica de barrido de las películas poliméricas obtenidas en la superficie del electrodo ITO se muestra en la **FIGURA 101**. En todos los casos, la estructura del polímero cubre completamente el electrodo, sin dejar espacios sin rellenar. Sin embargo, las imágenes muestran la presencia de superficies granuladas, que en el caso de la película polimérica D1 exhibe una superficie más homogénea que la obtenida para los otros dos dendrímeros y, en oposición a ello, D3 forma la superficie más heterogénea.

Debido a que las condiciones de crecimiento (monómero, concentración, solvente, electrolito y temperatura) para todas las películas fueron las mismas, las diferencias observadas en la morfología de las películas están relacionadas con las estructuras moleculares de los dendrímeros. La principal diferencia entre D1 y D3 es la presencia del núcleo electroactivo TPA en D3. En los experimentos electroquímicos y espectroelectroquímicos se pudo demostrar que este núcleo TPA en D3 se oxida durante el proceso de electrodeposición, y esta carga positiva localizada en el corazón central de D3 podría producir repulsión coulombica entre las diferentes ramas poliméricas, con efectos sobre los procesos de nucleación y crecimiento de las películas, afectando así su morfología superficial.

Entonces, se puede apreciar que el dendrímero que forma una película con mejores características morfológicas para ser aplicadas en dispositivos optoelectrónicos es D1.

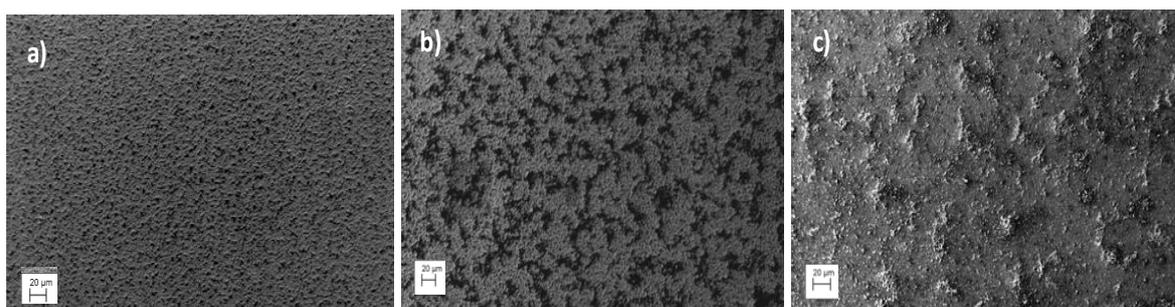


FIGURA 101: Imágenes SEM correspondientes a D1, D2 y D3 respectivamente.

5.3.2.6 MOVILIDAD DE HUECOS

La movilidad de los portadores de carga es un parámetro clave en el material para optimizar el rendimiento de los dispositivos optoelectrónicos ⁶. Entre los materiales orgánicos más utilizados con este fin se encuentran algunos derivados de las arilaminas, que exhiben una movilidad de huecos superior a $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y se han utilizado ampliamente como HTM en aplicaciones optoelectrónicas como los diodos emisores de luz orgánicos (OLED).^{168,169}

La estructura molecular de los materiales que se diseñan como transportadores de carga es un parámetro que puede influir de gran manera en las propiedades del material, por ejemplo la conformación spiro o la forma del dendrímero.^{170,171} Además, el método de deposición de la película puede afectar la movilidad de la carga.^{172,173} Por lo tanto, el estudio de la capacidad de transporte de huecos de las películas electrodepositadas dendriméricas puede proporcionar una comprensión crucial sobre la relación entre las estructuras moleculares y la movilidad de hueco.

La movilidad de la carga de los dendrímeros se determinó analizando las curvas de corriente-potencial de dispositivos que eran solo transportadores de huecos, usando la teoría de "Space-Charge-Limited Current" (SCLC).^{171,174} Este modelo predice que el comportamiento a bajos potenciales aplicados, considerando que el campo eléctrico no tiene ninguna contribución relevante, está dado por la siguiente ecuación:

$$J_{SCL} = \frac{9}{8} \epsilon \mu_p \frac{V^2}{d^3}$$

donde J es la densidad de corriente, $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ la permitividad del polímero, d el espesor de las películas dendriméricas y μ_p la movilidad de huecos. En la **FIGURA 102** se muestran las curvas experimentales J-V de los dispositivos transportadores de huecos construidos por el método de electrodeposición. Los dispositivos estudiados consisten en una única capa de polímero dendrimérico electrodepositada, que está intercalada entre dos electrodos con la siguiente configuración: ITO / dendrímeros / Ag. El electrodo de ITO se usa como un inyector de huecos, mientras que en la parte superior de la capa de polímero de dendrímero, se evaporó el contacto de Ag el cual se utiliza como colector de huecos. La función trabajo de ambos contactos está cerca del HOMO de los materiales dendriméricos, evitando la inyección de electrones del electrodo con polarización negativa (**FIGURA 102**).

La movilidad de huecos de cada película polimérica se calculó ajustando las curvas experimentales J-V con el modelo SCLC, usando una constante dieléctrica $\epsilon = 3$, que es el valor de constante más comúnmente utilizado para materiales transportadores de huecos de este tipo.¹⁷⁵ Los resultados obtenidos se muestran en la **FIGURA 102**. Se obtuvieron valores de μ_p $7.30 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$, y $7.30 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ para D3 y D2 respectivamente; mientras que D1 arrojó un valor de movilidad de huecos notablemente mayor, de $8.98 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V}$.

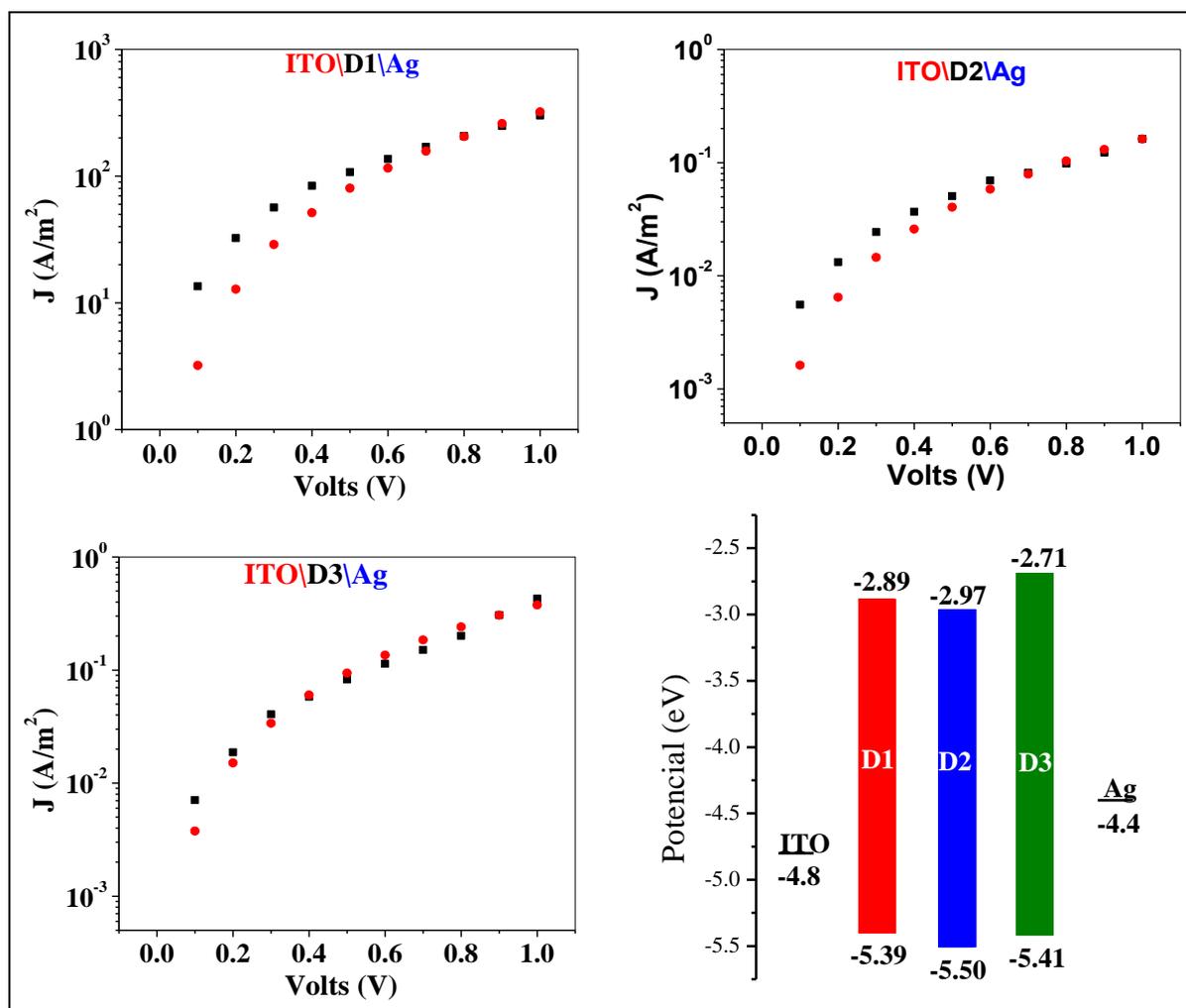


FIGURA 102: Densidad de corriente (■) vs. potencial aplicado, curvas medidas a temperatura ambiente de ITO / películas de dendrímero / Ag dispositivos de una sola capa. Valores J-V calculados (●) del modelo SCLC . Espesor de la película: D1 191 nm, D2 394 nm y D3 169 nm

Los valores de movilidad obtenidos para estas películas dendriméricas están dentro del rango reportado para películas de compuestos derivados de carbazol, depositados por otros métodos y muy estudiados en la actualidad.^{168,169}

El modelo de transporte de carga en un sólido orgánico amorfo generalmente se describe como portadores de carga que saltan a lo largo de los canales entre sitios de salto localizados¹⁷⁶. Este mecanismo depende fuertemente de la distancia intermolecular y del grado de interacción entre los sitios de salto adyacentes. Se ha demostrado que el tamaño del dendrímico y los grupos periféricos son un parámetros clave para la movilidad de las cargas dendriméricas, ya que estas propiedades estructurales pueden afectar a la velocidad de transferencia de carga entre moléculas vecinas y generar un efecto aislante.¹⁷⁰ Entre las estructuras moleculares estudiadas, D1 exhibe la movilidad de hueco más alta y también genera películas con morfologías superficiales notablemente diferentes a la de las otras dos estructuras dendriméricas. Es posible que, tras la electropolimerización, D1 pueda generar una estructura con cadenas poliméricas lo suficientemente empaquetadas e intercaladas que le proporciona al material una mejor movilidad de huecos. Tal empaquetamiento también causa que la morfología superficial de la película sea más homogénea.

No obstante, la presencia de sitios en donde quedan cargas atrapadas en la estructura polimérica también puede afectar la movilidad de las mismas. En el caso de la película D3, que tiene la movilidad de carga más baja, la espectroelectroquímica mostró que el catión radical TPA permanece atrapado en el núcleo del dendrímico de manera que el núcleo de TPA puede actuar de manera eficiente como trampas en el transporte de huecos.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

En el presente trabajo de Tesis Doctoral se desarrollaron una serie de nuevos materiales con aplicación en optoelectrónica. Se lograron diseñar, sintetizar y caracterizar materiales que funcionan como sensibilizador en celdas solares de sensibilización espectral, estudiando en ellos el efecto de la inserción de grupos fluorados voluminosos en su estructura y la consecuencia que genera la presencia, en la estructura molecular, de dos grupos de anclaje sobre el TiO₂.

Por otra parte se generaron mediante electrodeposición materiales que tienen la capacidad de ser transportadores de huecos y que poseen características morfológicas y electroópticas óptimas para su aplicación en la construcción de dispositivos de conversión de energía (celdas solares), dispositivos de emisión de luz (OLEDs) y dispositivos electrocrómicos. Además se demostró la capacidad y la versatilidad de la técnica electroquímica para depositar estos materiales orgánicos y construir dispositivos optoelectrónicos eficientes.

En lo que concierne a los sensibilizadores para DSSC se ha demostrado que la inserción de dominios fluorados en la estructura molecular de fotosensibilizadores del tipo D- π -A influyen en la eficiencia del fotosensibilizador. En particular, la introducción de grupos voluminosos en el extremo donador de la estructura molecular reportó una mayor eficiencia de conversión de energía. Se propone entonces que esto es debido a las propiedades de antiagregación de los sustituyentes perfluoroalcoxi y la posible protección de la superficie de óxido de titanio, que evita la transferencia de electrones de vuelta hacia el electrolito.

Se demostraron los beneficios que provee la presencia de dos grupos de anclaje al TiO₂ en la estructura molecular de los sensibilizadores tales como las moléculas del tipo A- π -D- π -A y (D- π -A)₂ en comparación con los sensibilizadores de simple anclaje.

En el caso de las moléculas BG que en su estructura presenta las dos características favorables antes mencionadas para ser utilizadas como sensibilizadores, se demostró que la molécula que presentó mayor eficiencia (BG68) posee un sustituyente fluorado que protege la superficie del óxido semiconductor del paso de electrolito redox,

evitando así la recombinación con la cupla redox de sacrificio. Sin embargo esta protección por el grupo fluorado no impide que se regenere el colorante, es decir no aísla completamente la cupla redox de sacrificio del grupo oxidado del sensibilizador.

Los dispositivos DSSC que fueron armados con el colorante SCPDT1 exhibieron un elevado rendimiento, debido a que la estructura rígida de SCPDT1 contribuye a la separación de cargas fotogeneradas en la superficie de TiO_2 (centrado la densidad de carga positiva en los grupos trifenilamina), disminuyendo de este modo la recombinación de electrones que se traduce en una reducción de la eficiencia. Por otra parte, ambos grupos carboxilatos actúan como unidades de anclaje impeditivas, favoreciendo así la interacción efectiva del colorante con la superficie de TiO_2 . El sensibilizador SCPDT1 resultó ser el mejor diseño para la producción de dispositivos de conversión de energía solar eficientes que funcionan bajo el principio de sensibilización espectral. Por todas las ventajas que presenta en su estructura debido a la naturaleza de la conformación spiro y la novedosa utilización del centro spirobiditiofeno que le confiere propiedades optoelectricas altamente beneficiosas. Estos resultados pueden conducir a generar nuevas estructuras para la optimización del sensibilizador.

Por otra parte, los estudios centrados en materiales electrodepositados, con capacidad de transporte de hueco, derivados del núcleo SCPDT demostraron que la elección de TPA como grupo donador de electrones, en combinación con la configuración espiro que inhibe la conjugación π entre las dos unidades D- π -A de la molécula, permiten la formación de un polímero fotoelectroactivo que conserva la capacidad fotoinducida de ser donador-aceptor. Así, la película polimérica obtenida de la oxidación electroquímica del monómero SO1, presentando un espaciador de vinileno entre la unidad TPA y el núcleo SCPDT, mostró procesos electroquímicos reversibles y cambios de color estables, de acuerdo con el mecanismo de dimerización de TPA involucrado en el proceso de electropolimerización. Tras la electrooxidación de la molécula homóloga de SO2, también se generaron cationes radicales de TPA, determinados mediante espectroelectroquímica de capa fina, pero en este caso no se observó la formación de una película polimérica. El comportamiento diferente de SO1 y SO2 se relaciona con una mayor estabilidad de los radicales de TPA causados por la unión directa del grupo donador al núcleo de SCPDT. Esta propuesta se ve reforzada por la reversibilidad electroquímica observada en el análisis de voltametría cíclica de SO2.

Por otra parte, se ha demostrado que el grupo tiofeno como la unidad donora de electrones, unido al centro π -conjugado (SCPDT) permite la formación de un polímero fotoelectroactivo que retiene la capacidad de separación de carga fotoinducida del monómero.

Las películas poliméricas obtenidas a partir de las moléculas SO mostraron procesos electroquímicos reversibles y cambios de color estables. A partir del análisis de los resultados obtenidos para SO8 se demostró la importancia de la capacidad atractora del grupo dicianovinileno, favoreciendo la separación de carga fotoinducida. Además, se comprobó que la posición de los sustituyentes en el grupo tiofeno afecta en gran medida la electrooxidación de los monómeros, llegando a impedir la polimerización (como en el caso de SO6), y que la oxidación electroquímica de los monómeros SO genera cationes radicales y dicaciones involucrados en el proceso de electropolimerización.

Por último se obtuvieron una serie de dendrímeros electroactivos mediante síntesis convergente. Los compuestos estudiados contienen una estructura ramificada con grupos de CBZ en su periferia, lo que permite la dimerización independiente y la reacción de electrodeposición que modifica las superficies de los electrodos con películas poliméricas conductoras. Las estructuras de dendrímero se modificaron de manera sistemática, y se establecieron relaciones entre las características ópticas, electroquímicas y morfológicas de la superficie obtenida. Con ello se ha evidenciado la importancia de la conjugación extendida en las ramas del dendrímero para la formación eficiente de la película. También se demostró que la existencia de un núcleo electroactivo en la estructura dendrímica afecta tanto a las propiedades electrocrómicas como a la morfología de la película.

Además, mediante el estudio de otra familia de dendrímeros se observaron los cambios morfológicos y en las propiedades optoelectricas que se introducen al reemplazar los centros electroactivos CBZ por centros que contienen dos unidades de CBZ (que pueden polimerizar independientemente) unidos a un grupo TPA en la periferia del dendrímero. Todos los dendrímeros muestran una respuesta electroquímica y electroquímica similar, de acuerdo con la presencia de grupos TPA-CBZ en sus estructuras. Sin embargo, el polímero D1 exhibe una movilidad de huecos cerca de dos órdenes de magnitud mayor que los otros dendrímeros, lo que demuestra que este parámetro depende fuertemente de la geometría de la estructura molecular.

Por lo tanto, las películas poliméricas hiperramificadas electroactivas que se generan a partir de moléculas dendrímicas con forma de estrella poseen un elevado

potencial para ser aplicadas en el diseño y construcción de dispositivos electroópticos orgánicos.

REFERENCIAS

1. Tilca, F. CONSIDERACIONES SOBRE FUENTES DE ENERGÍA. **35**, 21–25 (2015).
2. U.S. Energy Information Administration (EIA). Available at: <https://www.eia.gov/>. (Accessed: 23rd June 2017)
3. Ministerio de Economía y finanzas Públicas. Energía Eléctrica. Ley 20.190. 1–13 (2014).
4. Pendón, M., Williams, E., Cibeira, N., Couselo, R. & Crespi, G.. 573–580 (2017).
5. Thelakkat, M. Star-shaped, dendrimeric and polymeric triarylamines as photoconductors and hole transport materials for electro-optical applications. *Macromol. Mater. Eng.* **287**, 442–461 (2002).
6. Shirota, Y. & Kageyama, H. Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices. *Chem. Rev.* **107**, 953–1010 (2007).
7. Ostroverkhova, O. Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications. *Chem. Rev.* **116**, 13279–13412 (2016).
8. Terminology in Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemical Energy. **63**, 569–596 (1991).
9. Bernius, B. M. T., Inbasekaran, M., Brien, J. O. & Wu, W. Progress with Light-Emitting Polymers. 1737–1750 (2000).
10. Akcelrud, L. Electroluminescent polymers. **28**, 875–962 (2003).
11. Mitschke, U. & Ba, P. The electroluminescence of organic materials. (2000). doi:10.1039/a908713c
12. Biswas, S., Shalev, O. & Shtein, M. Thin-Film Growth and Patterning Techniques for Small Molecular Organic Compounds Used in Optoelectronic Device Applications. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **4**, 289–317 (2013).
13. Petty, M. C. Organic Thin Film Deposition Techniques. *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 295–304 (2004).
14. Li, M. *et al.* Electrochemically deposited organic luminescent films: The effects of deposition parameters on morphologies and luminescent efficiency of films. *J. Phys. Chem. B* **110**, 17784–17789 (2006).
15. Physics, D. *ORGANIC*.
16. Tyagi, V. V., Kaushik, S. C. & Tyagi, S. K. Advancement in solar photovoltaic/thermal (PV/T) hybrid collector technology. *Renew. Sustain. Energy*

- Rev.* **16**, 1383–1398 (2012).
17. Jayawardena, K. D. G. I. *et al.* ‘Inorganics-in-Organics’: recent developments and outlook for 4G polymer solar cells. *Nanoscale* **5**, 8411 (2013).
 18. Grätzel, M. Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **4**, 145–153 (2003).
 19. Zaleska, A. Doped-TiO₂: A Review. *Recent Patents Eng.* **2008**, *2*, 157-164 157–164 (2008). doi:1872-2121/08
 20. Mishra, A., Fischer, M. K. R. & Bauerle, P. Metal-Free organic dyes for dye-Sensitized solar cells: From structure: Property relationships to design rules. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48**, 2474–2499 (2009).
 21. Grätzel, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg. Chem.* **44**, 6841–6851 (2005).
 22. Yum, J., Chen, P., Grätzel, M. & Nazeeruddin, M. K. Recent Developments in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. 699–707 (2008).
 23. Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. & Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. 1–5 (2012).
 24. Clifford, J. N., Martínez-Ferrero, E., Viterisi, A. & Palomares, E. Sensitizer molecular structure-device efficiency relationship in dye sensitized solar cells. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 1635–1646 (2011).
 25. Clifford, J. N. *et al.* Molecular Control of Recombination Dynamics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films: Free Energy vs Distance Dependence. **3**, 474–481 (2004).
 26. Nazeeruddin, M. K. *et al.* Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells. 1613–1624 (2001).
 27. Nair, A. S. Dye-Sensitized Solar Cells. 4474–4490 (2014). doi:10.1039/c3ta13374e
 28. Macor, L. *et al.* Near-IR sensitization of wide band gap oxide semiconductor by axially anchored Si-naphthalocyanines. *Energy Environ. Sci.* **2**, 529 (2009).
 29. Li, C. *et al.* Anthraquinone dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. **91**, 1863–1871 (2007).
 30. Burke, A., Schmidt-mende, L., Ito, S. & Gra, M. A novel blue dye for near-IR ‘ dye-sensitised ’ solar cell applications { . 234–236 (2007). doi:10.1039/b609266g
 31. Beard, M. C. Multiple Exciton Generation in Semiconductor Quantum Dots. 1282–1288 (2011).

32. Dong, C., Li, X. & Qi, J. First-Principles Investigation on Electronic Properties of Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Based on Anatase TiO₂ Nanotubes. 20307–20315 (2011).
33. Nwanya, A. C., Ezema, F. I. and Ejikeme, P. M. Dyed sensitized solar cells : A technically and economically alternative concept to p-n junction photovoltaic devices. *Int. J. Phys. Sci.* **6**, 5190–5201 (2011).
34. Hardin, B. E., Snaith, H. J. & McGehee, M. D. The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nat. Photonics* **6**, 162–169 (2012).
35. Freitag, M. *et al.* Dye-sensitized solar cells for efficient power generation under ambient lighting. *Nat. Photonics* **11**, 372–378 (2017).
36. Ting, H., Tsai, C., Chen, J., Lin, L. & Chou, S. LETTERS A Novel Amine-Free Dianchoring Organic Dye for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. 2010–2013 (2012).
37. Song, J. *et al.* Phenylethyne-Bridged Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **113**, 13391–13397 (2009).
38. Sharma, G. D. New Triphenylamine-Based Organic Dyes with Different Numbers of Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells. (2012).
39. Nilsing, M., Persson, P. & Ojama, L. Anchor group influence on molecule – metal oxide interfaces : Periodic hybrid DFT study of pyridine bound to TiO₂ via carboxylic and phosphonic acid. **415**, 375–380 (2005).
40. Ning, Z. *et al.* Starburst Triarylamine Based Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. 3791–3797 (2008).
41. Ning, Z. *et al.* Photovoltage Improvement for Dye-Sensitized Solar Cells via Cone-Shaped Structural Design. 10307–10313 (2009).
42. Macor, L. & Fungo, F. Recientes avances en la generación de colorantes orgánicos multidentados . Aplicación en celdas solares de sensibilización espectral . (2012).
43. Lee, C.-P. *et al.* Recent progress in organic sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* **4**, 1166–1169 (2015).
44. Abbotto, A. *et al.* Di-branched di-anchoring organic dyes for dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.* **2**, 1094 (2009).
45. Dai, X. X. *et al.* Synthesis of phenothiazine-based di-anchoring dyes containing fluorene linker and their photovoltaic performance. *Dye. Pigment.* **114**, 47–54 (2015).
46. Ambrosio, F., Martsinovich, N. & Troisi, A. Effect of the Anchoring Group on

- Electron Injection : Theoretical Study of Phosphonated Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. 2622–2629 (2012).
47. Kumar, D. & Wong, K. Organic dianchor dyes for dye-sensitized solar cells. *Mater. Today Energy* **5**, 243–279 (2017).
 48. Saragi, T. P. I., Spehr, T., Siebert, A., Fuhrmann-Lieker, T. & Salbeck, J. Spiro Compounds for Organic Optoelectronic. *Chem. Rev.* **107**, 1011–1065 (2007).
 49. Grisanti, L. *et al.* Polar fluorenes and spirobifluorenes: Fluorescence and fluorescence anisotropy spectra. *J. Phys. Chem. B* **115**, 11420–11430 (2011).
 50. Lu, N., Shing, J. S., Tu, W. H., Hsu, Y. C. & Lin, J. T. Novel fluorous amphiphilic heteroleptic ru-based complexes for a dye-sensitized solar cell: The first fluorous bis-ponytailed amphiphilic Ru complexes. *Inorg. Chem.* **50**, 4289–4294 (2011).
 51. Pozzi, G. *et al.* Fluorous molecules for dye-sensitized solar cells: Synthesis and photoelectrochemistry of unsymmetrical zinc phthalocyanine sensitizers with bulky fluorophilic donor groups. *J. Phys. Chem. C* **115**, 3777–3788 (2011).
 52. Agarwala, P. & Kabra, D. A review on triphenylamine (TPA) based organic hole transport materials (HTMs) for dye sensitized solar cells (DSSCs) and perovskite solar cells (PSCs): evolution and molecular engineering. *J. Mater. Chem. A* **5**, 1348–1373 (2017).
 53. Arora, N. *et al.* High Open-Circuit Voltage: Fabrication of Formamidinium Lead Bromide Perovskite Solar Cells Using Fluorene–Dithiophene Derivatives as Hole-Transporting Materials. *ACS Energy Lett.* **1**, 107–112 (2016).
 54. Gratia, P. *et al.* A Methoxydiphenylamine-Substituted Carbazole Twin Derivative: An Efficient Hole-Transporting Material for Perovskite Solar Cells. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 11409–11413 (2015).
 55. Murphy, A. R. & Fréchet, J. M. J. Organic semiconducting oligomers for use in thin film transistors. *Chem. Rev.* **107**, 1066–1096 (2007).
 56. Bloom, E. Reproduced with permission of the copyright owner. Further reproduction prohibited without permission. (2004).
 57. Heredia, D. *et al.* Electrochemical Tuning of Morphological and Optoelectronic Characteristics of Donor À Acceptor Spiro-Fluorene Polymer Film . Application in the Building of an Electroluminescent Device. 21907–21914 (2011).
 58. Natera, J. *et al.* Synthesis and properties of a novel cross-linked electroactive polymer formed from a bipolar starburst monomer. *Macromolecules* **42**, 626–635 (2009).

59. Mangione, M. I. *et al.* Electrogenerated Conductive Polymers from Triphenylamine End-Capped Dendrimers. *Macromolecules* **46**, 4754–4763 (2013).
60. Schubert, M. *et al.* Tuning Side Chain and Main Chain Order in a Prototypical Donor – Acceptor Copolymer: Implications for Optical, Electronic, and Photovoltaic Characteristics. 243–265 (2017). doi:10.1007/978-3-319-28338-8
61. Monk, P. M. S. *et al.* *Fundamentals and Applications Further Titles of Interest by VCH Frontiers of Electrochemistry*.
62. Durantini, J. *et al.* Synthesis and characterization of porphyrin electrochromic and photovoltaic electropolymers. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **13**, 604–614 (2012).
63. Ullah, M. *et al.* Host-Free Blue Phosphorescent Dendrimer Organic Light-Emitting Field-Effect Transistors and Equivalent Light-Emitting Diodes: A Comparative Study. *ACS Photonics* **4**, 754–760 (2017).
64. Moonsin, P. *et al.* Carbazole dendronised triphenylamines as solution processed high T_g amorphous hole-transporting materials for organic electroluminescent devices. *Chem. Commun.* **48**, 3382 (2012).
65. Hagfeldt, A. & Grätzel, M. Molecular photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* **33**, 269–277 (2000).
66. Ohshita, J., Murakami, K., Tanaka, D., Ooyama, Y. & Mizumo, T. Synthesis of Group 14 Dipyridinometalloles with Enhanced Electron-deficient Properties and Solid State Phosphorescence. *Organometallics* **33**, 517–521 (2014).
67. Kulkarni, A. P., Tonzola, C. J., Babel, A. & Jenekhe, S. A. Electron transport materials for organic light-emitting diodes. *Chem. Mater.* **16**, 4556–4573 (2004).
68. Mortimer, R. J. 1,1'-disubstituted-4,4'-bipyridylium. **26**, 147–156 (1997).
69. Chapin, D. M., Fuller, C. S. & Pearson, G. L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power [3]. *J. Appl. Phys.* **25**, 676–677 (1954).
70. Wohrle, B. D. & Meissner, D. *Organic Solar Cells. Adv. Mat.* **3**, (1991).
71. O'Regan, B. & Gratzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **353**, 737–740 (1991).
72. Gonçalves, L. M., de Zea Bermudez, V., Ribeiro, H. A. & Mendes, A. M. Dye-sensitized solar cells: A safe bet for the future. *Energy Environ. Sci.* **1**, 655 (2008).
73. Hara, K. *et al.* Molecular design of coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. B* **107**, 597–606 (2003).

74. Anderson, N. A. & Lian, T. Ultrafast Electron Transfer At the Molecule-Semiconductor Nanoparticle Interface. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **56**, 491–519 (2005).
75. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **95**, 69–96 (1995).
76. Mehmood, U., Rahman, S., Harrabi, K., Hussein, I. A. & Reddy, B. V. S. Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, 1–12 (2014).
77. Han, L., Koide, N., Chiba, Y., Islam, A. & Mitate, T. Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells: improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reducing internal resistance. *Comptes Rendus Chim.* **9**, 645–651 (2006).
78. Guliani, R. Exact Analytical Analysis of Dye-Sensitized Solar Cell: Improved Method and Comparative Study. *Open Renew. Energy J.* **5**, 49–60 (2012).
79. Snaith, H. J., Schmidt-Mende, L., Grätzel, M. & Chiesa, M. Light intensity, temperature, and thickness dependence of the open-circuit voltage in solid-state dye-sensitized solar cells. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **74**, 1–6 (2006).
80. Usami, A. *et al.* Temperature dependence of open-circuit voltage in dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 840–842 (2009).
81. Bard, A. J. *et al.* *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications. Electrochemistry. I. Faulkner, Larry R* (1944). doi:10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9
82. Lewin, S. Z. Chemical Instrumentation. *J. Chem. Educ.* **40**, A87–A116 (1963).
83. Murray, R. W. Chemically Modified Electrodes. *Acc. Chem. Res.* **13**, 135–141 (1980).
84. Skotheim, T. A. & Reynolds, J. R. *Handbook of Conducting Polymers: Conjugated Polymers Processing and Applications. Chemistry & ...* (2007). doi:10.1002/marc.201100528
85. Lv, X. *et al.* Polymeric electrochromic materials with donor–acceptor structures. *J. Mater. Chem. C* **5**, 12–28 (2017).
86. Cosnier, S. & Karyakin, A. *Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications. Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications* (2010). doi:10.1002/9783527630592
87. Damlin, P., Kvarnström, C. & Ivaska, a. Electrochemical synthesis of poly (para phenylene vinylene) films. *Electrochim. Acta* **44**, 1919–1931 (1999).
88. Garcia, P. *et al.* Effect of end substitution on electrochemical and optical properties

- of oligothiophenes. *J. Phys. Chem.* **97**, 513–516 (1993).
89. Andrieux, C. P. *et al.* Substituent Effects on the Electrochemical Properties of Pyrroles and Small Oligopyrroles. *Chem. Mater.* **9**, 723–729 (1997).
 90. Smie, A. *et al.* β,β -Disubstituted oligothiophenes, a new oligomeric approach towards the synthesis of conducting polymers. *J. Electroanal. Chem.* **452**, 87–95 (1998).
 91. Frontana-uribe, B. A. Electrochemistry of Conducting Polymers- Persistent Models and New Concepts Electrochemistry of Conducting Polymers s Persistent Models and New. 4724–4771 (2016). doi:10.1021/cr900226k
 92. Wienk, M. M., Turbiez, M. G. R., Struijk, M. P., Fonrodona, M. & Janssen, R. A. J. Low-band gap poly(di-2-thienylthienopyrazine):fullerene solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 18–21 (2006).
 93. Meijer, E. J. *et al.* Solution-processed ambipolar organic field-effect transistors and inverters. *Nat. Mater.* **2**, 678–682 (2003).
 94. Cardona, C. M., Li, W., Kaifer, A. E., Stockdale, D. & Bazan, G. C. Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications. *Adv. Mater.* **23**, 2367–2371 (2011).
 95. Leonat, L. ., Sbârcea, G. . & Brânzoi, I. V. . Cyclic Voltammetry for Energy Levels Estimation of Organic Materials. *U.P.B. Sci. Bull., Ser. B* **75**, (2013).
 96. Shafiee, A., Salleh, M. M. & Yahaya, M. Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-phenyl C61-butyric acid 3-ethylthiophene ester and poly (3-octyl-thiophene-2, 5-diyl) through voltametry characterization. *Sains Malaysiana* **40**, 173–176 (2011).
 97. Lee, B. *et al.* Ultralow-k nanoporous organosilicate dielectric films imprinted with dendritic spheres. *Nat. Mater.* **4**, 147–151 (2005).
 98. Amama, P. B., Maschmann, M. R., Fisher, T. S. & Sands, T. D. Dendrimer-templated Fe nanoparticles for the growth of single-wall carbon nanotubes by plasma-enhanced CVD. *J. Phys. Chem. B* **110**, 10636–10644 (2006).
 99. Caminade, A.-M. Inorganic dendrimers: recent advances for catalysis, nanomaterials, and nanomedicine. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 5174–5186 (2016).
 100. Chandra, S., Mayer, M. & Baeumner, A. J. PAMAM dendrimers: A multifunctional nanomaterial for ECL biosensors. *Talanta* **168**, 126–129 (2017).
 101. Lo, S. & Burn, P. L. Development of Dendrimers : Macromolecules for Use in Organic Light-Emitting Diodes and Solar Cells Development of Dendrimers :

- Macromolecules for Use in Organic Light-Emitting Diodes and Solar Cells. **107**, 1097–1116 (2007).
102. Bäessler, H. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study. *Phys. Status Solidi* **175**, 15–56 (1993).
103. Schmidlin, F. W. Theory of trap-controlled transient photoconduction. *Phys. Rev. B* **16**, 2362–2385 (1977).
104. Li, L., Meller, G. & Kosina, H. Influence of traps on charge transport in organic semiconductors. *Solid. State. Electron.* **51**, 445–448 (2007).
105. Hoesterey, D. C. & Letson, G. M. The trapping of photocarriers in anthracene by anthraquinone, anthrone and naphthacene. *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 1609–1615 (1963).
106. Abkowitz, M. & Pai, D. M. Comparison of the drift mobility measured under transient and steady-state conditions in a prototypical hopping system. *Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter; Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop.* **53**, 193–216 (1986).
107. Spear, W. E. Drift mobility techniques for the study of electrical transport properties in insulating solids. *J. Non. Cryst. Solids* **1**, 197–214 (1969).
108. Juška, G. *et al.* Double-injection current transients as a way of measuring transport in insulating organic films. *J. Appl. Phys.* **101**, (2007).
109. Rutledge, S. A. & Helmy, A. S. Carrier mobility enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) having undergone rapid thermal annealing. *J. Appl. Phys.* **114**, 133708 (2013).
110. Bach, U. *et al.* Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature* **395**, 583–585 (1998).
111. Wang, P. *et al.* A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte. *Nat. Mater.* **2**, 402–407 (2003).
112. Marzari, G. *et al.* Fluorous molecules for dye-sensitized solar cells: Synthesis and characterization of fluorene-bridged donor/acceptor dyes with bulky perfluoroalkoxy substituents. *J. Phys. Chem. C* **116**, 21190–21200 (2012).
113. Klapars, A., Huang, X. & Buchwald, S. L. A General and Efficient Copper Catalyst for the Amidation of Aryl Halides extensively utilized in the medicinal chemistry and process. 7421–7428 (2002).
114. Wang, Y. *et al.* Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials.pdf. *J. Phys.*

- Chem. C* **113**, 13103–13107 (2009).
115. Roquet, S. *et al.* Triphenylamine – Thienylenevinylene Hybrid Systems with Internal Charge Transfer as Donor Materials for Heterojunction Solar Cells Triphenylamine - Thienylenevinylene Hybrid Systems with Internal Charge Transfer as Donor Materials for Heterojunction Solar. 3459–3466 (2006). doi:10.1021/ja058178e
 116. Heredia, D. *et al.* Spirobifluorene-bridged donor/acceptor dye for organic dye-sensitized solar cells. *Org. Lett.* **12**, 12–15 (2010).
 117. Thomas, K. R. J. *et al.* 2,3-Disubstituted Thiophene-Based Organic Dyes for Solar Cells. *Chem. Mater.* **20**, 1830–1840 (2008).
 118. Shklover, V., Ovchinnikov, Y. E., Braginsky, L. S., Zakeeruddin, S. M. & Gra, M. Structure of Organic / Inorganic Interface in Assembled Materials Comprising Molecular Components . Crystal Structure of the Sensitizer Bis [(4, 4'-carboxy-2, 2'-bipyridine)(thiocyanato)] ruthenium (II). *Chem. Mater.* **4756**, 2533–2541 (1998).
 119. Sodeyama, K. *et al.* Protonated carboxyl anchor for stable adsorption of Ru N749 dye (black dye) on a TiO₂ anatase (101) surface. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 472–477 (2012).
 120. Wang, Z. S. *et al.* Thiophene-functionalized coumarin dye for efficient dye-sensitized solar cells: Electron lifetime improved by coadsorption of deoxycholic acid. *J. Phys. Chem. C* **111**, 7224–7230 (2007).
 121. Gierschner, J., Mack, H. G., Lüer, L. & Oelkrug, D. Fluorescence and absorption spectra of oligophenylenevinylenes: Vibronic coupling, band shapes, and solvatochromism. *J. Chem. Phys.* **116**, 8596–8609 (2002).
 122. Seo, E. T. *et al.* Anodic Oxidation Pathways of Aromatic Amines. Electrochemical and Electron Paramagnetic Resonance Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3498–3503 (1966).
 123. Grätzel, M. Photoelectrochemical cells. **414**, (2001).
 124. Pecnikaj, I. *et al.* Fluorous molecules for dye-sensitized solar cells: synthesis and properties of di-branched, di-anchoring organic sensitizers containing fluorene subunits. *New J. Chem.* **41**, 7729–7738 (2017).
 125. Wang, P., Klein, C., Humphry-Baker, R., Zakeeruddin, S. M. & Grätzel, M. A high molar extinction coefficient sensitizer for stable dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 808–809 (2005).

126. Zhang, F. *et al.* Precise Identification and Manipulation of Adsorption Geometry of Donor - π - Acceptor Dye on Nanocrystalline TiO₂ Films for Improved Photovoltaics. 1–3 (2014). doi:10.1021/am506365a
127. Li, W., Wu, Y., Li, X., Xie, Y. & Zhu, W. Absorption and photovoltaic properties of organic solar cell sensitizers containing fluorene unit as conjunction bridge. *Energy Environ. Sci.* **4**, 1830–1837 (2011).
128. Anderson, A.-L., Chen, S., Romero, L., Top, I. & Binions, R. Thin Films for Advanced Glazing Applications. *Buildings* **6**, 37 (2016).
129. Londenberg, J., Saragi, T. P. I., Suske, I. & Salbeck, J. 4,4'-Spirobi[cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene]: A new generation of heterocyclic spiro-type molecule. *Adv. Mater.* **19**, 4049–4053 (2007).
130. Mitschke, U. & Bäuerle, P. Synthesis, characterization, and electrogenerated chemiluminescence of. (2001). doi:10.1039/b006553f
131. Duan, T. *et al.* A new class of organic dyes containing ??-substituted 2, 2???-bithiophene unit as a ??-linker for dye-sensitized solar cells: Structural modification for understanding relationship of structure and photovoltaic performances. *J. Power Sources* **234**, 23–30 (2013).
132. Yang, Y., Mielczarek, K., Zakhidov, A. & Hu, W. Efficient Low Bandgap Polymer Solar Cell with Ordered Heterojunction Defined by Nanoimprint Lithography. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 19282–19287 (2014).
133. Krebs, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 394–412 (2009).
134. Romero-Nieto, C., Merino, S., Rodríguez-López, J. & Baumgartner, T. Dendrimeric oligo(phenylenevinylene)-extended dithieno[3,2-b:2', 3'-d]phospholes - synthesis, self-organization, and optical properties. *Chem. - A Eur. J.* **15**, 4135–4145 (2009).
135. Otero, L. *et al.* Synthesis and Properties of a Novel Electrochromic Polymer Obtained from the Electropolymerization of a 9, 9' -Spirobifluorene-Bridged Donor - Acceptor (D - A) Bichromophore System. 3495–3502 (2006).
136. Pozzi, G. *et al.* Synthesis and Photovoltaic Applications of a 4,40-Spirobi[cyclopenta- [2,1-b;3,4-b0]dithiophene]-Bridged Donor/Acceptor Dye. *Org. Lett.* **18**, 4642–4645 (2013).
137. Chai, Q. *et al.* Effect of a long alkyl group on cyclopentadithiophene as a conjugated bridge for D-A- π -A organic sensitizers: IPCE, electron diffusion length, and charge recombination. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 14621–14630 (2014).

138. Namuangruk, S. *et al.* D–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**, 25653–25663 (2012).
139. Zabel, P. *et al.* Engineering of gold surface work function by electrodeposition of spirobifluorene donor-acceptor bipolar systems. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **10**, 1307–1313 (2009).
140. Fungo, F., Wong, K., Ku, S., Hung, Y. & Bard, A. J. Electrogenerated Chemiluminescence . 81 . Influence of Donor and Acceptor Substituents on the ECL of a Spirobifluorene-Bridged Bipolar System. 3984–3989 (2005).
141. Barlow, S. *et al.* Electronic and optical properties of 4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']bithiophene derivatives and their 4-heteroatom-substituted analogues: a joint theoretical and experimental comparison. *J. Phys. Chem. B* **114**, 14397–407 (2010).
142. Yurchenko, O., Freytag, D., Borg, L., Zentel, R. & Ludwigs, S. Electrochemically Induced Reversible and Irreversible Coupling of Triarylaminines. 30–39 (2012).
143. Guay, J. *et al.* Chain-Length Dependence of Electrochemical and Electronic Properties of Neutral and Oxidized Soluble α, ω -Coupled Thiophene Oligomers. 1097–1105 (1992).
144. Fre, P., Allain, M., Elandaloussi, H. & Levillain, E. Effects of Structural Factors on the p-Dimerization and / or Disproportionation of the Cation Radical of Extended TTF Containing Thiophene-Based p-Conjugated Spacers. 784–792 (2002).
145. Roncali, J. Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. *Chem. Rev.* **92**, 711–738 (1992).
146. Nepomnyashchii, A. B. *et al.* Oligothiophene Nanoparticles: Photophysical and Electrogenerated Chemiluminescence Studies. 2035–2038 (2012).
147. Nepomnyashchii, A. B. *et al.* Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence of thiophene and fluorene oligomers. Benzoyl peroxide as a coreactant for oligomerization of thiophene dimers. *Chem. Sci.* **3**, 2628 (2012).
148. Wei, Y., Chan, C. C., Tian, J., Jang, G. W. & Hsueh, K. F. Electrochemical Polymerization of Thiophenes in the Presence of Bithiophene or Terthiophene: Kinetics and Mechanism of the Polymerization. *Chem. Mater.* **3**, 888–897 (1991).
149. Andrade, B. B. W. D. & Forrest, S. R. White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting . 1585–1595 (2004).
150. Mangione, M. I. *et al.* Electropolymerization of Functionalized Carbazole End-

- Capped Dendrimers. Formation of Conductive Films. *Electrochim. Acta* **207**, 143–151 (2016).
151. Johnson, E. & Johnson, E. A Spectroscopic Study of Carbazole by Photoselection. (1973).
152. Ray, K. & Misra, T. N. Spectroscopic Study of Nonamphiphilic 9-Phenylcarbazole Assembled in Langmuir - Blodgett Films. **7463**, 6731–6736 (1997).
153. Cho, Y.-J., Wee, K.-R., Son, H.-J., Cho, D. W. & Kang, S. O. A detailed investigation of light-harvesting efficiency of blue color emitting divergent iridium dendrimers with peripheral phenylcarbazole units. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 4510–4521 (2014).
154. Kato, S. *et al.* Bicarbazoles: systematic structure-property investigations on a series of conjugated carbazole dimers. *J Org Chem* **77**, 9120–9133 (2012).
155. Adhikari, R. M., Mondal, R., Shah, B. K. & Neckers, D. C. Synthesis and Photophysical Properties of Carbazole-Based Blue Light-Emitting Dendrimers. *J. Org. Chem.* **156**, 45–54 (2003).
156. Lu, S. *et al.* Polyfluorene-Based Light-Emitting Rod - Coil Block Copolymers. 8494–8502 (2005).
157. Natera, J. *et al.* A novel electrochromic polymer synthesized through electropolymerization of a new donor-acceptor bipolar system. *Macromolecules* **40**, 4456–4463 (2007).
158. Wong, K., Lin, Y., Wu, H. & Fungo, F. Synthesis and Properties of Dumbbell-Shaped Dendrimers Containing 9-Phenylcarbazole Dendrons. 9–12 (2007).
159. Chiu, S. K., Chung, Y. C., Liou, G. S. & Su, Y. O. Electrochemical and spectral characterizations of 9-phenylcarbazoles. *J. Chinese Chem. Soc.* **59**, 331–337 (2012).
160. Liao *et al.* 9, 9' -Spirobifluorene-Based Triaryldiamines and Their Application as Hole Transport Materials in OLEDs. 6350–6357 (2007).
161. Yen, H.-J. & Liou, G.-S. Solution-processable triarylamine-based electroactive high performance polymers for anodically electrochromic applications. *Polym. Chem.* **3**, 255–264 (2012).
162. Heredia, D. *et al.* Electrochemical tuning of morphological and optoelectronic characteristics of donor-acceptor spiro-fluorene polymer film. Application in the building of an electroluminescent device. *J. Phys. Chem. C* **115**, 21907–21914 (2011).
163. Glaser, C. Beiträge zur kenntniss des acetnylbenzols. *Chem. Ber* **2**, 422–424

- (1869).
164. Rajakumar, P., Thirunarayanan, A., Raja, S., Ganesan, S. & Maruthamuthu, P. Photophysical properties and dye-sensitized solar cell studies on thiadiazole-triazole-chalcone dendrimers. *Tetrahedron Lett.* **53**, 1139–1143 (2012).
 165. Tomkeviciene, A. *et al.* Impact of linking topology on the properties of carbazole trimers and dimers. *J. Phys. Chem. C* **115**, 4887–4897 (2011).
 166. Yang, X. *et al.* Modified 4,4',4''-Tri(N-carbazolyl)triphenylamine as a Versatile Bipolar Host for Highly Efficient Blue, Orange, and White Organic Light-Emitting Diodes. 4–10 (2012).
 167. Hsiao, S. H. & Hsueh, J. C. Electrochemical synthesis and electrochromic properties of new conjugated polycarbazoles from di(carbazol-9-yl)-substituted triphenylamine and N-phenylcarbazole derivatives. *J. Electroanal. Chem.* **758**, 100–110 (2015).
 168. Strohriegel, P. & Grazulevicius, J. V. Charge-transporting molecular glasses. *Adv. Mater.* **14**, 1439–1452 (2002).
 169. Fong, H. H., Lun, K. C. & So, S. K. Hole transports in molecularly doped triphenylamine derivative. *Chem. Phys. Lett.* **353**, 407–413 (2002).
 170. Mozer, A. J. *et al.* The effect of molecule size and shape on free charge generation, transport and recombination in all-thiophene dendrimer:fullerene bulk heterojunctions. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **11**, 573–582 (2010).
 171. Lupton, J. *et al.* Control of mobility in molecular organic semiconductors by dendrimer generation. *Phys. Rev. B* **63**, 155206 (2001).
 172. Yan, H. *et al.* A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. *Nature* **457**, 679–686 (2009).
 173. Dimitrakopoulos, C. D. & Mascaro, D. J. Organic thin-film transistors: A review of recent advances. *IBM J. Res. Dev.* **45**, 11–27 (2001).
 174. Bässler, H. & Köhler, A. *Charge carrier mobility in amorphous organic semiconductors. Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs)* (Woodhead Publishing Limited, 2013).
 175. Wang, Z. B. *et al.* Carrier mobility of organic semiconductors based on current-voltage characteristics. *J. Appl. Phys.* **107**, 2–5 (2010).
 176. Marcus, R. a. Electron Transfer Reactions in Chemistry: Theory and Experiment (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **32**, 1111–1121 (1993).