

R. Soto-Rojo^{1,2}, J. Baldenebro-López², N. Flores-Holguín¹ and D. Glossman-Mitnik¹

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), NANOCOSMOS Virtual Lab, Miguel de Cervantes No. 120, C.P. 31136, Chihuahua, Chihuahua, México.

²Universidad Autónoma de Sinaloa, Facultad de Ingeniería Mochis, Fuente de Poseidón y Prol. Angel Flores S/N, C.P. 81223, Los Mochis, Sinaloa, México.

RESUMÉN

Nueve moléculas derivadas de cumarinas fueron estudiadas, las cuales están reportadas como colorantes de celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) en condiciones muy similares. La optimización de geometrías, los espectros de absorción UV-Vis y los parámetros de reactividad química fueron obtenidos mediante la Teoría de Funcionales de la Densidad, cuyos resultados se compararon con datos experimentales relacionados con la eficiencia de la DSSC. Una nueva propuesta fue obtenida para predecir el potencial uso de colorantes en la DSSC.

INTRODUCCIÓN

Hara *et al.* [1-3] sintetizaron moléculas derivadas de cumarinas y se utilizaron en celdas solares sensibilizadas por colorante alcanzando altas eficiencias de conversión. Se ha reportado que el colorante es el elemento más influyente de la DSSC en los resultados de eficiencia [4], por lo tanto, se ha estudiado ampliamente, en especial a través de cálculos teóricos debido a la obtención rápida de resultados y además evita desechos al medio ambiente. Sin embargo, el reto hasta ahora es predecir la eficiencia de las DSSCs a través de los resultados teóricos obtenidos [5,6]. Así, con la intención de predecir el valor de la eficiencia de la celda hemos realizado cálculos teóricos cuyos resultados fueron comparados con datos experimentales de eficiencia mediante un análisis estadístico de correlación de Pearson.

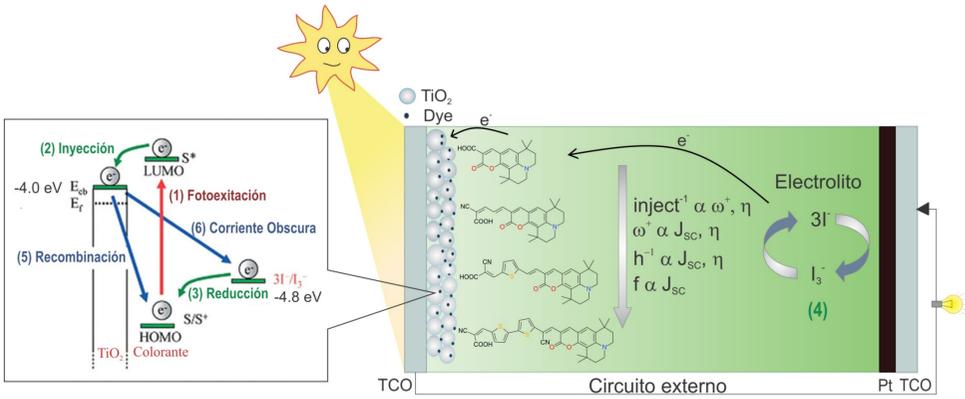


Fig 1. Representación esquemática y funcionamiento de la DSSC.

Las moléculas colorantes para llevar a cabo este estudio fueron elegidas considerando que cada una de ellas fue utilizada en una DSSC bajo condiciones de fabricación y medición muy similares, con la intención de que la única variable sea el colorante. De este modo se propuso el grupo de moléculas reportadas por Hara y colaboradores mostradas en la Figura 2.

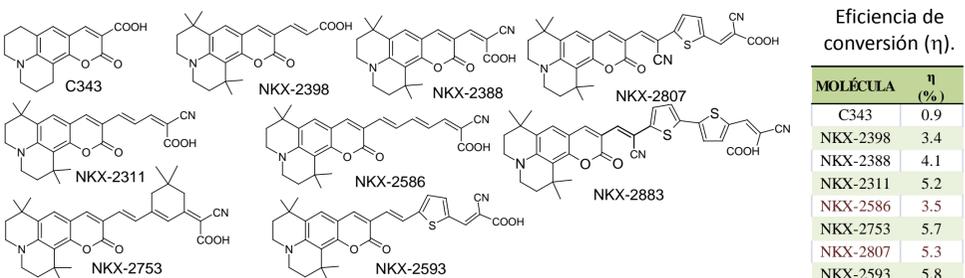


Fig 2. Estructura Molecular de cumarinas del presente estudio.

Tabla 1. Eficiencia de conversión (η).

MOLÉCULA	η (%)
C343	0.9
NKX-2398	3.4
NKX-2388	4.1
NKX-2807	5.2
NKX-2586	3.5
NKX-2883	5.7
NKX-2753	5.3
NKX-2593	5.8
NKX-2883	6.3

METODOLOGÍA

Todos los cálculos teóricos fueron realizados usando la química modelo M06/6-31G(d). A través de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) se obtuvo:

Optimización de la Geométrica, Niveles de energía y la densidad de los orbitales HOMO y LUMO, Parámetros de Reactividad Química

Además se utilizó DFT dependiente del tiempo para obtener:

Espectros de absorción: la fuerza del oscilador y las transiciones involucradas en cada banda.

Finalmente, se emplearon aquellos resultados teóricos que mostraron efecto sobre la eficiencia para proponer una metodología que permita seleccionar el colorante más eficiente.

Se llevó a cabo un estudio de correlación de Pearson para determinar el efecto de las propiedades moleculares sobre los datos experimentales de eficiencia de la DSSC

$$r_{xy} = \frac{\sum xy}{\sqrt{\sum x^2} \sqrt{\sum y^2}} \quad x = X - \bar{X} \quad y = Y - \bar{Y}$$

RESULTADOS

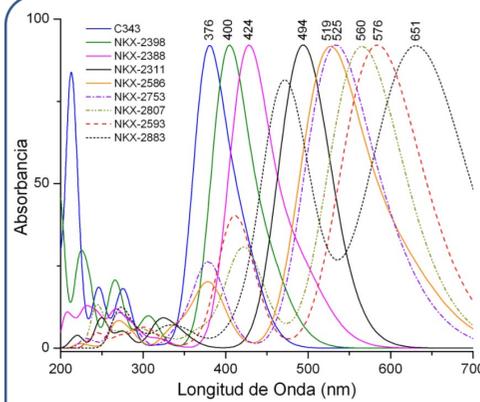


Fig 3. Espectros UV-Vis Teóricos.

Los colorantes con mayor eficiencia de conversión son aquellos que presentan longitudes de onda de absorción máxima (λ_{max}) mayormente desplazadas al rojo. Aquellos con λ_{max} encima de 500nm resultan en eficiencias similares entre ellos (Figura 3).

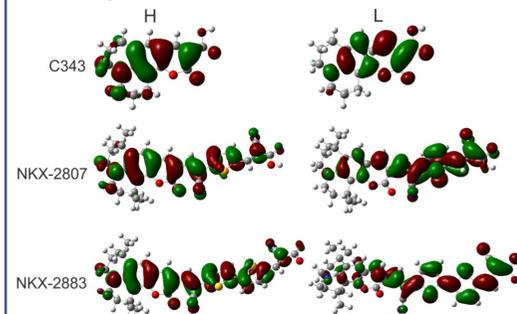


Fig 5. Densidad de los orbitales moleculares HOMO y LUMO de algunas cumarinas.

La separación de carga mejora con el incremento del puente π . En NKX-2807 se entorpece la transferencia intramolecular ya que una porción de LUMO se concentra en el grupo ciano (Figura 5).

Tabla 2. Coeficientes de correlación de Pearson.

PARAMETROS	Jsc	Voc	η	inject
Dureza química	-0.96	-0.774	-0.977	0.955
	0.001	0.041	0	0.001
Índice de electrofilicidad	0.912	0.7	0.937	-0.99
	0.004	0.08	0.002	0
Poder electrodonador	0.897	0.689	0.921	-0.993
	0.006	0.087	0.003	0
Poder electroaceptor	0.911	0.691	0.938	-0.982
	0.004	0.086	0.002	0
Fuerza del oscilador	0.717	0.845	0.693	-0.622
	0.07	0.017	0.084	0.136
Inject	-0.923	-0.738	-0.942	
	0.003	0.058	0.002	

Contenido de la celda: Coeficiente de correlación de Pearson y Valor P.

La dureza química y el poder electroaceptor muestran un fuerte relación (cerca a -1 y 1, respectivamente) con la densidad de corriente de corto circuito y con la eficiencia. También inject tiene una fuerza de asociación importante con Jsc y η .

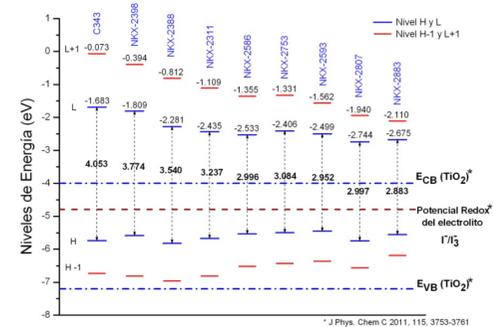


Fig 4. Niveles de energía HOMO-LUMO.

La fuerza impulsora de inyección electrónica (inject) es la distancia energética entre el LUMO del colorante y la banda de conducción del TiO_2 . En la Figura 4 se observa que a menor inject mayor eficiencia de conversión.

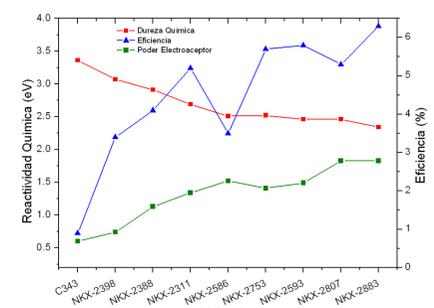


Fig 6. Reactividad química y eficiencia de conversión.

Existe una relación entre la reactividad química y la eficiencia reportada (Figura 6).

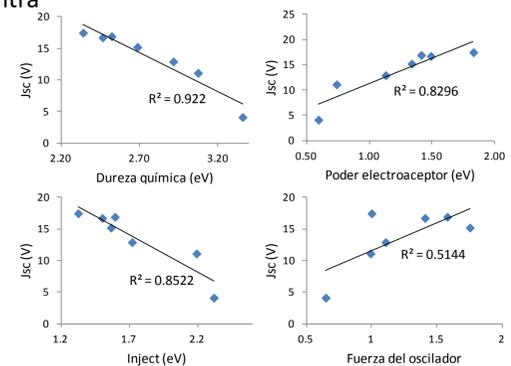


Fig 7. Gráficos de dispersión.

Se observa una relación lineal (R^2) entre la densidad de corriente Jsc y las propiedades moleculares, principalmente con dureza química con $R^2=0.92$ (Figura 7).

CONCLUSIONES

La metodología de estudio empleada muestra que NKX-2883 es colorante más eficiente, lo cual concuerda con los datos experimentales. Por lo tanto, el espectro de absorción UV-Vis y la fuerza impulsora de inyección electrónica son efectivos para la preselección de colorantes eficientes.

De acuerdo a los coeficientes de correlación de Pearson, los parámetros de reactividad química son un criterio bastante útil para elegir el colorante con la mayor eficiencia. Esta elección puede consistir en buscar la menor dureza química y el mayor poder electrodonador, lo cual resultará en la mejor eficiencia de conversión en una DSSC con el mismo proceso de manufactura. Las consideraciones mencionadas permiten determinar cual será el mejor colorante de un grupo de moléculas propuestas, por lo tanto solo será necesaria la síntesis de una molécula para corroborar su eficiencia. Este estudio puede ser la base para encontrar una expresión matemática capaz de predecir la eficiencia de conversión.

REFERENCIAS

[1] Kohjiro Hara et al, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003, 77, 89-103. [2] Zhong-Sheng Wang et al. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 3907-3914. [3] Zhong-Sheng Wang et al. J. Phys. Chem. C 2008, 112, 17011-17017. [4] G. C. Vougioukalakis et al. Coordination Chemistry Reviews, 2011, 255, 2602-2621. [5] R. Sanchez de Armas, et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14, 225-233. [6] J. Zhang, et al. Dyes Pigm., 2012, 95, 313-321.