

# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE COMPLEJOS DE COBRE(I/II) CON LIGANDOS POLIPIRIDÍNICOS COMO MEDIADORES REDOX EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON TINTES

José A. Solera-Rojas,<sup>1,2</sup> Marisol Ledezma-Gairaud<sup>1,2</sup> & Leslie W. Pineda<sup>\*1,2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ), Universidad de Costa Rica, 11501-2060, San José, Costa Rica

<sup>2</sup>Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, 11501-2060, San José, Costa Rica

Recibido junio 2019, aceptado febrero 2020

Dedicado al Dr. Orlando Bravo Trejos, fundador del CELEQ.

## Abstract

In dye-sensitized solar cells (DSSCs), the redox mediator in the electrolyte is responsible for the charge transfer within the solar device allowing the regeneration of the dye during the cycle of operation. In this work, complexes of Cu(I) and Cu(II) of chemical composition  $\text{Cu}(\text{dmdpp})_2^{1+/2+}$  (dmdpp = 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) were synthesized and spectroscopically characterized, and further used as redox couples in assembled DSSC devices. Various sensitizing organic dyes such as D35, Y123 and Y123/XY1b were investigated with the electrolyte  $\text{Cu}(\text{dmdpp})_2^{1+/2+}$  resulting in efficiencies of power conversion (PCE, 1000 W m<sup>-2</sup> illumination, and AM 1.5G) of 1.57, 1.52, and 1.54 %, respectively. Differences in short-circuit currents obtained from the integration of the incident photon-to-current efficiency (IPCE) spectra and from density-voltage (*J-V*) curves were observed, probably because of the mass transport limitations in the diffusion of the redox pair in solution, which is likely associated with the larger size of the dmdpp ligand. Transient photovoltage measurements yield shorter electron lifetimes when the complex  $\text{Cu}(\text{dmdpp})_2^{1+/2+}$  was incorporated in devices with the Y123 dye in comparison to D35 and Y123/XY1b dye, accounting for the lower open-circuit voltage (*V*<sub>OC</sub>) in comparison to D35 and Y123/XY1b.

## Resumen

En las celdas solares sensibilizadas con tintes (DSSCs), el mediador redox en el electrolito permite la transferencia de cargas al regenerar las moléculas del tinte durante su operación. Se sintetizaron y caracterizaron espectroscópicamente los complejos de Cu(I) y Cu(II) de composición química  $\text{Cu}(\text{dmdpp})_2^{1+/2+}$  (dmdpp = 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina) como pares redox y se caracterizaron en las DSSC ensambladas. Los tintes orgánicos sensibilizantes D35, Y123 y Y123/XY1b se investigaron con el electrolito  $\text{Cu}(\text{dmdpp})_2^{1+/2+}$ , obteniéndose eficiencias de conversión de energía solar en eléctrica (PCE) de 1,57; 1,52 y 1,54 %, respectivamente (1000 W m<sup>-2</sup> y AM 1.5G). Se encontró diferencia en la corriente de corto circuito obtenida mediante la integración de las eficiencias de conversión de fotones incidentes a corriente (IPCE) y las curvas corriente voltaje (*J-V*, 1 Sol), lo que podría deberse a las limitaciones en la difusión del par redox en la disolución por el mayor tamaño del ligando dmdpp. Las mediciones de fotovoltaje transiente permitieron obtener los tiempos de vida de los electrones, los cuales resultaron menores al usar el complejo  $\text{Cu}(\text{dmdpp})_2^{1+/2+}$  con el tinte Y123 en comparación con los que tenían el tinte D35 y el tinte Y123/XY1b, justificando el menor voltaje de circuito abierto (*V*<sub>OC</sub>) obtenido para este tinte.

**Keywords:** dye-sensitized solar cells (DSSCs), copper complexes, electrochemistry, photovoltaic parameters, incident photon-to-current efficiency (IPCE).

**Palabras clave:** celdas solares sensibilizadas con tintes (DSSCs), complejos de cobre, electroquímica, eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente (IPCE), parámetros fotovoltáicos.

---

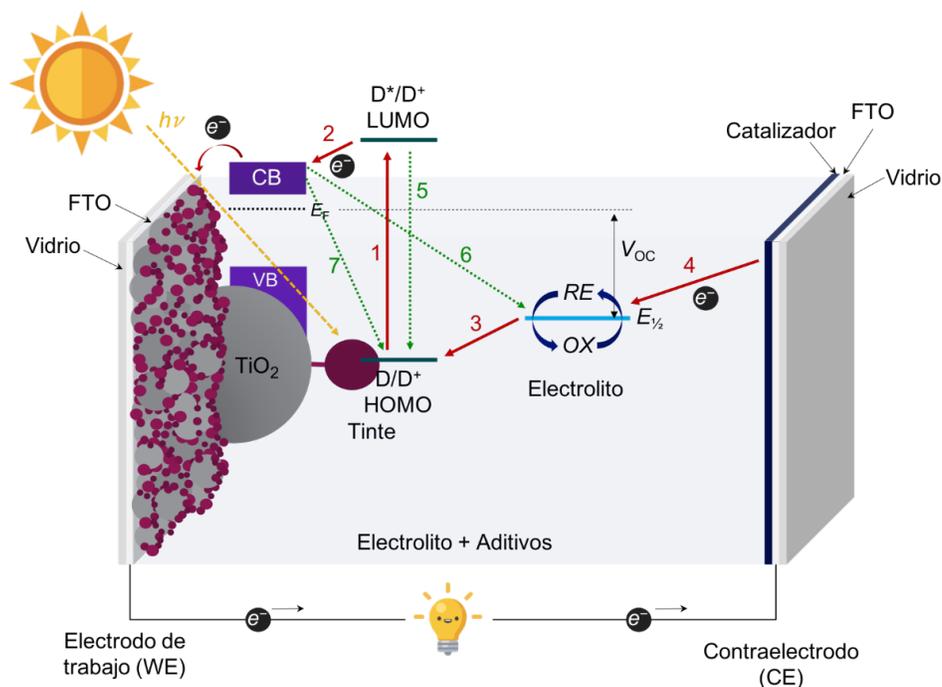
\*Autor para correspondencia: leslie.pineda@ucr.ac.cr

## I. INTRODUCCIÓN

Las celdas solares sensibilizadas con tintes (DSSCs) son dispositivos solares de tercera generación cuyo funcionamiento se inspira en el proceso fotosintético de las plantas (Hagfeldt *et al.*, 2010). Estos dispositivos contienen un vidrio con un óxido conductor transparente (TCO) generalmente de óxido de estaño dopado con flúor (F:SnO<sub>2</sub>, FTO) como sustrato para el ánodo, que permite el paso de la luz y la transferencia de electrones, y una capa de un óxido semiconductor mesoporoso nanoparticulado depositado sobre el TCO que permite el transporte eficiente de electrones (TiO<sub>2</sub>), sobre el cual se quimiadsorbe una película monomolecular de la molécula de tinte para la captura de la luz solar y generación de fotoelectrones, todos estos componentes constituyen el electrodo de trabajo (WE). Además, una mezcla de electrolito con el mediador redox y aditivos en un disolvente orgánico regenera las cargas en las moléculas de tinte que se excitan, y un contraelectrodo (CE) de FTO con una película de catalizador (por ejemplo, platino, poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) o grafito) se encarga de la regeneración del par redox a través de la recolección y transferencia de los electrones procedentes del circuito externo (Figura 1) (Hagfeldt *et al.*, 2010; Solera-Rojas *et al.*, 2018).

El porcentaje de eficiencia de conversión de energía solar a eléctrica (PCE) en las DSSC ha alcanzado valores de hasta un 14,7 % en sistemas co-sensibilizados con tintes orgánicos (ADEKA-1, Apéndice, Figura A2e, y un tinte orgánico basado en trifenilaminas como en LEG4) con mediadores redox de cobalto (Kakiage *et al.*, 2015). En ese sentido, los valores de PCE van a estar determinados por los parámetros de densidad de corriente de corto circuito ( $J_{SC}$ ), potencial de circuito abierto ( $V_{OC}$ ), y el factor de llenado ( $FF$ ), y sus magnitudes se verán afectadas significativamente según el electrolito a utilizar y por las interacciones en las interfases semiconductor/tinte/electrolito/CE (Wu *et al.*, 2015; Cong *et al.*, 2012). Usualmente, la  $J_{SC}$  puede ser influenciada por la velocidad de difusión del par redox en el electrolito de la celda, el  $FF$  también puede verse afectado por el transporte de carga en el electrolito y la habilidad de transferencia por el catalizador depositado en el CE hacia el componente oxidado ( $OX$ ) del sistema redox, así como el  $V_{OC}$  será repercutido definitivamente por el potencial redox que presente el electrolito a utilizar (Wu *et al.*, 2015; Cong *et al.*, 2012).

El mediador redox  $I^-/I_3^-$  ha sido ampliamente estudiado desde un inicio en las DSSC, ya que éste tiene una rápida regeneración del tinte y lenta recombinación, buena solubilidad, alta conductividad y una penetración favorable en los poros del semiconductor (Boschloo & Hagfeldt, 2009). Con este sistema se ha alcanzado un PCE de hasta 11,1 % con un tinte que contiene rutenio (N749) (Chiba *et al.*, 2006). Sin embargo, el par  $I^-/I_3^-$  tiene desventajas por ser corrosivo a los sellantes utilizados en las celdas solares, lo que dificulta el ensamblaje y sellado de dispositivos con mayores áreas, y presenta una alta presión de vapor que provoca una rápida evaporación, y absorbe en una parte de la región visible por lo que baja la fotocorriente (Wu *et al.*, 2015). Además, la posibilidad de aumentar el  $V_{OC}$  cuando se utiliza este par redox está limitado, debido al desajuste o pérdida de potencial (aproximadamente 0,8 V) entre el potencial redox de un tinte típico ( $\sim 1,1$  V vs electrodo normal de hidrógeno, NHE) y potencial del  $I^-/I_3^-$  ( $\sim 0,3$  V vs NHE) (Cong *et al.*, 2012; Tian & Sun, 2011; Hamann, 2012). También, el mecanismo de regeneración de este par redox procede por un proceso complejo de transferencia de carga múltiple, siendo éste el paso donde se pierde más potencial en el dispositivo (Boschloo & Hagfeldt, 2009).

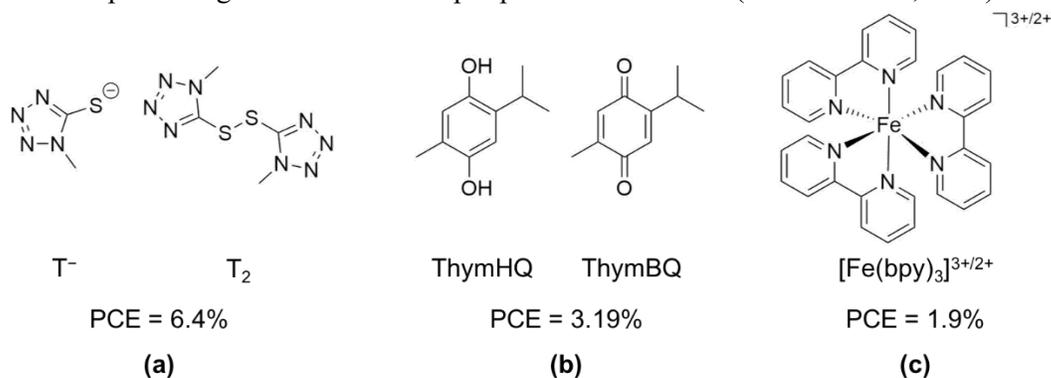


**Figura 1.** Diagrama del funcionamiento de una DSSC. Las líneas rojas representan los procesos deseados y las líneas verdes punteadas indican los procesos no deseados o de recombinación. Estado basal del tinte (D), estado excitado del tinte (D\*), oxidación del tinte (D<sup>+</sup>), orbital molecular ocupado más alto (HOMO), orbital molecular desocupado más bajo (LUMO), banda de valencia (VB), banda de conducción (CB), componente reducido del electrolito (RE), forma oxidada del electrolito (OX), nivel de Fermi ( $E_F$ ), potencial redox ( $E_{1/2}$ ).

A la fecha han sido investigados varios mediadores redox, algunos de los cuales incluyen parejas inorgánicas de halógenos como  $Br^-/Br_3^-$  (Wang *et al.*, 2005), pseudohalógenos  $SeCN^-/[SeCN]_3^-$  (Wang *et al.*, 2004),  $SCN^-/[SCN]_3^-$  (Oskan *et al.*, 2001), compuestos orgánicos como  $T_2/T^-$  (Figura 2a) (Wang *et al.*, 2010), hidroquinonas/benzoquinonas (ThymHQ/ThymBQ) (Figura 2b) (Flores-Díaz *et al.*, 2018) y complejos de metales de transición de un electrón como  $Fe(bpy)_3^{3+/2+}$  ( $bpy = 2,2'$ -bipiridina) (Figura 2c) el cual presenta el mayor potencial de circuito abierto reportado ( $V_{OC} = 1,4$  V) (Rodrigues *et al.*, 2018). Además de los compuestos de Co(II/III) y Cu(I/II), que reportan las mejores eficiencias en DSSC y, por lo tanto, de ahí que sean los más aplicados últimamente en esta área de investigación.

Los complejos de cobalto presentan reacciones de transferencia de electrones (ET) de esfera externa de un electrón y potenciales redox más positivos y ajustables a partir de los ligandos, con lo cual se logra una mejora en el  $V_{OC}$  y el rendimiento de los dispositivos solares. Asimismo, el centro metálico de cobalto presenta geometrías octaédricas con absorciones despreciables en la región visible del espectro debido a transiciones  $d-d$  con coeficientes de absorptividad molar bajos ( $\epsilon = 1-10$  L · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), que mejoran las fotocorrientes en comparación con  $I^-/I_3^-$  (Hamann, 2012). En 2001, se informa del primer complejo de cobalto para DSSC empleando  $[Co(dbbip)_2]^{3+/2+}$  ( $dbbip = 2,6$ -bis(1'-butilbenzimidazol-2'-il)piridina), con un PCE de 2,2 %, sin embargo, el complejo presentó problemas de difusión en la celda limitando su funcionamiento (Nusbaumer *et al.*, 2001). Posteriormente, un mayor avance se alcanzó con tintes orgánicos con altos valores de coeficientes de absorptividad molar, por ejemplo,  $[Co(bpy)_3]^{3+/2+}$  como mediador redox, y D35 (Figura A2a) como tinte, resultando en un PCE de 6,7 % y un alto  $V_{OC}$  de 0,92 V (Feldt *et al.*, 2010). En este caso, los grupos voluminosos del tinte permitieron disminuir los

procesos de recombinación y favorecer el transporte de masa. Grätzel y colaboradores, sintetizaron el tinte tipo D- $\pi$ -A, YD2-*o*-C8 (Figura A2c) diseñado para retardar la velocidad de recombinación de los electrones en la CB del TiO<sub>2</sub> con el electrolito [Co(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+/2+</sup>, y obtuvieron un fotovoltaje cercano a 1 V (Yella *et al.*, 2011). El tinte porfirínico SM315 (Figura A2d) maximiza la compatibilidad con el electrolito [Co(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+/2+</sup> y mejora las propiedades de absorción de luz en el dispositivo (PCE = 13 % y  $V_{OC}$  = 0,91 V) (Mathew *et al.*, 2014). No obstante, los complejos de cobalto han presentado problemas de estabilidad a largo plazo (Gao *et al.*, 2014), un transporte de masa lento en la disolución del electrolito debido a su tamaño voluminoso (Heiniger *et al.*, 2014) y una alta energía de reorganización interna durante el cambio redox de Co<sup>2+</sup>  $d^7$  (espín alto) a Co<sup>3+</sup>  $d^6$  (espín bajo). Como consecuencia de lo anterior, se afecta la fuerza motriz para la regeneración del tinte por parte del electrolito (Mosconi *et al.*, 2012).



**Figura 2.** Estructuras de diferentes compuestos como pares redox en electrolitos para DSSCs: orgánicos **(a)** T<sub>2</sub>/T<sup>-</sup>, **(b)** ThymHQ/ThymBQ y complejo de transición **(c)** Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>3+/2+</sup>.

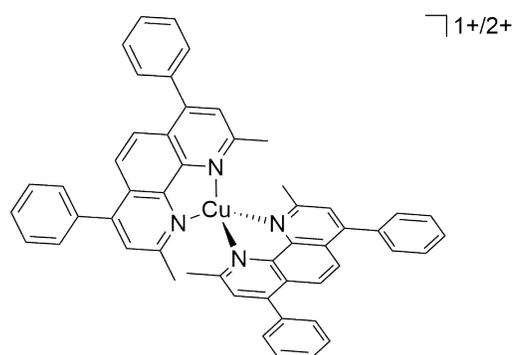
Para superar dichos inconvenientes, se han investigado complejos de cobre(I/II) como pareja redox en la composición química en el electrolito. La selección cuidadosa de los ligandos puede mantener una geometría similar entre los complejos de Cu(I) y Cu(II), de modo que se disminuye la energía de reorganización durante el proceso de transferencia de carga, lo que permite una mayor rapidez en la regeneración del tinte. (Freitag *et al.*, 2016). En estos complejos de Cu, los ligandos ajustan el potencial redox a valores más positivos ( $V_{OC}$  > 1 V), además el tamaño molecular más pequeño (en comparación con los complejos de cobalto) resulta en constantes de difusión más altas en condiciones de simulación del espectro solar (1 Sol), así como con luz difusa o luz interior de menor intensidad. Lo anterior pone de manifiesto el potencial de estos electrolitos en celdas sensibilizadas con tintes.

En 2005, Fukuzumi y colaboradores (Hattori *et al.*, 2005), reportaron la síntesis de [Cu(dmp)<sub>2</sub>]<sup>1+/2+</sup> (dmp = 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina), donde la estructura tetragonal distorsionada de ambas especies provee una baja energía de reorganización (PCE = 1,4 %, tinte N719). Dicho sistema fue mejorado aplicando el tinte C218 (Figura A2f), a partir del cual se alcanzó un PCE = 7,0 % y  $V_{OC}$  = 932 mV (Bai *et al.*, 2011). Posteriormente, se investigó LEG4 como molécula de tinte y [Cu(dmp)<sub>2</sub>]<sup>1+/2+</sup> como mediador redox obteniéndose un PCE de 8,3 %, y un  $V_{OC}$  de 1020 mV (Freitag *et al.*, 2016), superando a el mediador redox [Co(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+/2+</sup> utilizado como referencia. Los autores atribuyen el buen funcionamiento del dispositivo DSSC al potencial de reducción más positivo (0,94 V vs NHE), a la pequeña fuerza motriz (0,2 eV) y al tiempo de vida (1,3  $\mu$ s) para la regeneración del tinte por parte del Cu(I).

Asimismo, han sido estudiados los complejos [Cu(dmp)<sub>2</sub>]<sup>1+/2+</sup>, [Cu(dmby)<sub>2</sub>]<sup>1+/2+</sup> (dmby = 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina) y [Cu(tmby)<sub>2</sub>]<sup>1+/2+</sup> (tmby = 4,4',6,6'-tetrametil-2,2'-bipiridina), en combinación con el tinte Y123 (Figura A2b) (Saygili *et al.*, 2016), alcanzando valores de PCE de 10,3; 10,0 y 10,3 % para los complejos [Cu(tmby)<sub>2</sub>]<sup>1+/2+</sup>, [Cu(dmby)<sub>2</sub>]<sup>1+/2+</sup> y [Cu(dmp)<sub>2</sub>]<sup>1+/2+</sup> respectivamente, con  $V_{OC}$  > 1 V, siendo [Cu(tmby)<sub>2</sub>]<sup>1+/2+</sup> el que alcanzó una mayor fotocorriente ( $J_{SC}$  = 15,53 mA cm<sup>-2</sup>) (Saygili *et al.*, 2016). Una

característica interesante en estos dispositivos se presenta cuando se evapora lentamente el disolvente del electrolito  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^{1+/2+}$ , ya que el dispositivo aún continúa funcionando con un PCE de 8,2 % y manteniendo un alto  $V_{\text{OC}}$  de 1010 mV, de modo que se transforma en una DSSC en estado sólido (ssDSSC), donde la mezcla sólida funciona como un material conductor de huecos (HTM). Estas celdas ssDSSC de cobre se conocen coloquialmente como tipo “zombi” porque funcionan nuevamente después de estar inactivas (Freitag *et al.*, 2015). El par redox  $[\text{Cu}(\text{tmby})_2]^{1+/2+}$  se ha empleado con distintos tintes y/o configuraciones de dispositivos, por ejemplo, con el uso del tinte WS-72 (Figura A2g) (Zhang *et al.*, 2018) hay un aumento en el  $V_{\text{OC}}$  de hasta 1,10 V con un PCE de 11,6 %, mientras que el compuesto ND (Figura A2h) (Ferdowsi *et al.*, 2018) como sensibilizante alcanzó un PCE de 7,15 %. Por otro lado, se han reportado compuestos con ligandos fenantrolina con distintos sustituyentes voluminosos en las posiciones 2 y/o 9 que favorecen la disminución de la energía de reorganización, manteniendo una geometría similar entre los centros metálicos de Cu(I) y Cu(II). Por ejemplo, el par redox  $[\text{Cu}(\text{mmp})_2]^{1+/2+}$  (mmp = 2-mesitil-4,7-dimetil-1,10-fenantrolina) en conjunto con el tinte G3 (Figura A3a) obtuvo un PCE de 4,4 %. En este caso, la alta eficiencia en la colección de electrones permitió una cinética rápida de regeneración del tinte asociado con la transferencia de carga por el Cu(I) (Magni *et al.*, 2016), mientras que con el uso de un tinte porfirínico Zn-D1 se obtuvo un menor PCE de 3,7 %, lo cual se atribuye a una posible agregación del tinte en el dispositivo solar. (Colombo *et al.*, 2017) (Figura A3b) También, se demostró que los complejos del tipo  $[\text{Cu}(\text{TBP})_{4+x}(\text{CH}_3\text{CN})_y]^{2+}$  (donde TBP = 4-*tert*-butilpiridina) al emplear  $\text{Cu}(\text{PDTO})^{2+/1+}$  (PDTO = 1,8-bis(2-piridil)3,6-ditiooctano) (Figura A1g) como electrolito, Carbz-PAHTDIT (Figura A3c) como tinte y TBP como aditivo, influyen negativamente en la regeneración del tinte, debido a las pérdidas en el potencial por la transferencia de electrones entre una estructura de Cu(I) tetracoordinada hacia una estructura penta o hexacoordinada en la especie Cu(II) (Hoffeditz *et al.*, 2016).

Nuestro interés en la síntesis de compuestos de cobre(I/II) como electrolitos con ligandos de gran versatilidad es modular la esfera de coordinación y los potenciales de oxidación. Es por ello, que en este trabajo se sintetizó y caracterizó espectroscópicamente las especies de Cu(I) y Cu(II) con la composición química  $[\text{Cu}(\text{dmdpp})_2]^{2+/1+}$  (dmdpp = 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina) (Figura 3) y su evaluación como par redox en dispositivos fabricados de DSSC. La deslocalización electrónica del ligando dmdpp podría contribuir con acceder a potenciales redox más positivos para mejorar el potencial de circuito abierto, además, la presencia de grupos metilo en las posiciones 2 y 9 favorece una geometría similar entre los complejos de Cu(I) y Cu(II) lo que podría asociarse con una menor energía de reorganización.



**Figura 3.** Estructura del par redox sintetizada en este trabajo  $[\text{Cu}(\text{dmdpp})_2]^{2+/1+}$ .

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

**Datos generales:** Se utilizaron todos los reactivos obtenidos de Sigma-Aldrich tal y como se recibieron, a menos que se indique lo contrario. Las síntesis se realizaron utilizando técnicas Schlenk y de caja seca (Lab MBraun) con protección de atmósfera de nitrógeno cuando corresponda. Los disolventes empleados en la síntesis fueron grado anhidro y se emplearon con protección de atmósfera inerte. Las mediciones de espectroscopia infrarroja (IR) se realizaron en un FTIR-ATR Nicolet 6700 Evolution Thermo Scientific en el ámbito de  $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  (Código para vibraciones *st*: fuerte, *m*: medio, *w*: débil, *s*: agudo), para las determinaciones por espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis) se empleó un equipo Thermo Scientific Evolution 600 UV-Vis. Las mediciones de  $^1\text{H}$ - y  $^{19}\text{F}$ -RMN se realizaron en un RMN Bruker 400 MHz, Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, los datos se reportan según su desplazamiento  $\delta$  en ppm. Los espectros de masas (EIS-MS) se realizaron en un equipo Water Synapt G1 Q-ToF en el Centro de Investigaciones en Productos Naturales (CIPRONA), Universidad de Costa Rica.  $\text{Cu}(\text{tmbpy})_2\text{TFSI}_{1/2}$  (Figura A1c) y los tintes Y123, D35 y XY1b (Figura A2) se obtuvieron de Dyenamo AB (Estocolmo, Suecia) y se emplearon tal y como se recibieron.

**Síntesis de  $\text{Cu}(\text{dmdpp})_2\text{TFSI}$ :** En un balón Schlenk de 100 mL con protección de atmósfera de  $\text{N}_2$ , se disolvió dmdpp (0,200 g, 0,555 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidro (30 mL), luego se agregó CuI (0,052 g, 0,273 mmol) resultando inmediatamente en el cambio de color a una disolución roja, la cual se dejó en agitación por 5 h. Posteriormente, se añadió LiTFSI en exceso (0,431 g, 1,501 mmol) y se dejó en agitación por 16 h. Luego, se filtró utilizando Celite para eliminar el exceso de LiTFSI y LiI. El disolvente del filtrado resultante se evaporó aplicando vacío hasta obtener un sólido rojo, el cual se lavó con porciones de éter etílico ( $3 \times 10\text{ mL}$ ) y agua ( $4 \times 10\text{ mL}$ ), el sólido se secó al vacío por 10 h. Rendimiento 83% (0,241 g, 0,226 mmol). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2962 (*w*), 1616 (*s*), 1582 (*w*), 1569 (*s*), 1550 (*w*), 1484 (*w*), 1445 (*w*), 1404 (*w*), 1350 (*st*), 1260 (*m*), 1178 (*st*), 1134 (*m*), 1057 (*m*), 795 (*m*). UV-Vis (1 mM en  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 496\text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 3,83 \times 10^3\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  8,07 (*s*, 1H), 7,87 (*s*, 1H), 7,66 (*m*, 5H), 2,68 (*s*, 3H).  $^{19}\text{F}$ -RMN (376 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  -80,22 (*s*, 3F). EIS-MS *m/z*: 1064,180.

**Síntesis de  $\text{Cu}(\text{dmdpp})_2(\text{TFSI})_2$ :** En un balón Schlenk de 100 mL con protección de atmósfera de  $\text{N}_2$ , se disolvió  $\text{Cu}(\text{dmdpp})_2\text{TFSI}$  (0,208 g, 0,195 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhidro (30 mL), luego utilizando técnicas de caja seca se agregó  $\text{NOBF}_4$  (0,042 g, 0,360 mmol) y se dejó en agitación, después de 5 min, la mezcla de reacción cambió de color rojo a una disolución verde. Se realizaron cinco purgas de vacío/nitrógeno en la línea de vacío para eliminar el gas NO y, luego, se dejó en agitación por 16 h. Se evaporó el disolvente aplicando vacío y el sólido obtenido se disolvió en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidro, posteriormente, se agregó LiTFSI (0,268 g, 0,933 mmol) en exceso. Se filtró utilizando Celite para eliminar el exceso de LiTFSI y  $\text{LiBF}_4$ . Se aisló un sólido verde luego de remover al vacío el disolvente del filtrado resultante. El sólido verde se lavó con porciones de éter etílico ( $3 \times 10\text{ mL}$ ) y agua ( $4 \times 10\text{ mL}$ ), el sólido se secó al vacío por 10 h. Rendimiento 79% (0,207 g, 0,154 mmol). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2962 (*w*), 1622 (*s*), 1584 (*w*), 1572 (*w*), 1552 (*w*), 1488 (*w*), 1444 (*w*), 1405 (*w*), 1346 (*st*), 1260 (*m*), 1181 (*st*), 1131 (*m*), 1050 (*m*), 791 (*m*). UV-Vis (1 mM en  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 299\text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 2,22 \times 10^3\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ . EIS-MS *m/z*: 1344,097.

**Caracterización electroquímica:** Toda la cristalería que se empleó para los experimentos de voltamperometría cíclica (CV) se lavó con  $\text{HNO}_3$  concentrado caliente y luego se lavó tres veces con agua desionizada hirviendo. Entre cada experimento se guardó la cristalería en una disolución de  $\text{HNO}_3$  al 10%. Las mediciones electroquímicas se realizaron en un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT128N (programa Nova 1.9). Se utilizó una celda de tres electrodos con electrodo de referencia (RE) Ag/AgCl (3 M LiCl/EtOH), contraelectrodo (CE) de Pt y electrodo de trabajo (WE) de Pt (Metrohm 6.1204.170, diámetro = 3 mm). Se empleó como electrolito soporte una disolución 0,1 M LiTFSI en  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhidro, y se prepararon disoluciones 2 mM de los complejos de cobre  $\text{Cu}(\text{dmdpp})_2(\text{TFSI})_{1/2}$  en el electrolito soporte. Los potenciales redox, se referencian contra el ferroceno/ferrocinio ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) y se empleó como factor de corrección +630 mV vs NHE. (Pavlishchuk & Addison, 2000).

**Ensamblado de las celdas simétricas:** Se ensamblaron celdas PEDOT-PEDOT para evaluar el coeficiente de difusión. Se emplearon dos CE cubiertos por PEDOT y separados por un marco del termopolímero (Surlyn). El espacio entre ambos se llenó con la mezcla de electrolito en las concentraciones: 0,2 M Cu<sup>1+</sup>, 0,05 M Cu<sup>2+</sup>, 0,6 M TBP y 0,1 M LiTFSI. El [Cu(dmdpp)<sub>2</sub>]<sup>1+/2+</sup> se preparó en CHCl<sub>3</sub> anhidro y se utilizó [Cu(tmby)<sub>2</sub>]<sup>1+/2+</sup> como referencia en MeCN anhidro. Se colocaron contactos de plata, y se determinó el coeficiente de difusión ( $D_0$ ) a partir de la densidad de corriente limitante  $J_{lim}$ .

**Ensamblado de los dispositivos DSSC:** Los fotoánodos con la capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub>/tinte, contraelectrodos y electrolitos se prepararon por separado y, luego, se ensamblaron en una celda solar empleando un método previamente reportado, (Michaels *et al.*, 2018). Se utilizó vidrio de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, TEC15, Pilkington, St. Helens, Reino Unido) y se lavaron previamente en un baño ultrasónico con disolución RBS™ 50 (Sigma-Aldrich), agua desionizada, etanol absoluto, 30 min cada uno, y se secaron con pistola de aire comprimido.

**Preparación de WE:** Sobre un vidrio de FTO previamente limpio, se depositó una capa densa de TiO<sub>2</sub> aplicando con un atomizador en una superficie caliente (pirólisis en aerosol) a 450 °C de una disolución 0,2 M tetraisopropóxido de titanio y 2 M acetilacetona en *iso*-propanol. Posteriormente, se depositó por serigrafía el TiO<sub>2</sub> con un área de 0,25 cm<sup>2</sup> y grosor 4 μm (capa activa), empleando una pasta coloidal TiO<sub>2</sub> DSL 30 NRD-T (GreatCellSolar, Queanbeyan, Australia) diluida en una proporción 7:3 con una disolución saturada de celulosa en terpineol. Luego se colocaron a secar a 120 °C por 10 min, cuando se enfriaron se depositó la capa de dispersión de TiO<sub>2</sub> WER2-0 (GreatCellSolar, Queanbeyan, Australia) con un área de 0,25 cm<sup>2</sup> y grosor 4 μm sobre la capa activa, seguido de un proceso de sinterizado a 450 °C empleando una rampa de calentamiento (180 °C 30 min, 320 °C 30 min, 390 °C 30 min, 450 °C 1 h, 20 min apagado). Después de enfriarse, los sustratos se sumergieron en una disolución acuosa 40 mM TiCl<sub>4</sub> por 30 min a 70 °C, seguido de otro proceso de sinterizado a 450 °C, empleando la misma rampa de calentamiento.

**Preparación de las disoluciones de los tintes:** El tinte Y123 se preparó en una disolución 0,1 mM en *tert*-butanol/acetoneitrilo (1:1 v/v) y 0,2 mM de ácido quenodeoxicólico (CDCA) como aditivo. Se preparó una disolución del tinte D35 0,2 mM en EtOH absoluto. La mezcla de tinte Y123/XY1b se preparó combinando disoluciones 1:1 en volumen de 0,2 mM Y123 en *tert*-butanol/acetoneitrilo (1:1 v/v) y 0,2 mM XY1b, 5 mM CDCA en THF/EtOH (1:4 v/v). Los WE con las capas de TiO<sub>2</sub> se sumergieron en estas disoluciones por 16 h antes de ensamblar los dispositivos fotovoltaicos.

**Preparación de las disoluciones de los electrolitos:** Se preparó el electrolito con las siguientes concentraciones: 0,2 M Cu<sup>1+</sup>, 0,05 M Cu<sup>2+</sup>, 0,6 M TBP y 0,1 M LiTFSI. Se empleó [Cu(tmby)<sub>2</sub>]<sup>1+/2+</sup> como referencia y las disoluciones se prepararon en CH<sub>3</sub>CN anhidro. El electrolito [Cu(dmdpp)<sub>2</sub>]<sup>1+/2+</sup> se preparó en CHCl<sub>3</sub> anhidro.

**Preparación del CE:** Se siguió un procedimiento previamente reportado (Ellis *et al.*, 2013). En un vidrio de FTO limpio con un pequeño agujero que se realizó previamente, se electrodepositó una capa de poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), a partir de una disolución acuosa 0,01 mM 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) y 0,1 M dodecilsulfato de sodio (SDS). Se realizó a una corriente constante de 13 mA por 175 s.

**Ensamblado completo de dispositivos DSSC:** Las celdas se ensamblaron con un polímero Surlyn (Dupont) de 25 μm que provee el espaciamiento entre los dos electrodos (WE y CE) y sellado con presión (2 mbar) y calor (127 °C) por 40 s (HeptaChroma Sealing Machine, Dyenamo AB, Estocolmo, Suecia). La disolución del electrolito se inyectó con vacío a través del hueco previamente hecho en el CE. Después de la inyección, las celdas se sellaron (con calor y presión) con una cobertura de Surlyn y un cubreobjetos de vidrio. Finalmente, se colocaron contactos eléctricos con pintura de plata.

**Caracterización fotovoltaica por curvas  $J-V$ :** Las mediciones de las curvas  $J-V$  se realizaron en condiciones de iluminación AM 1,5 G y 1 Sol a partir de un simulador solar (91160 Newport, Irvine, California, EE. UU.) conectando la DSSC a una fuente de voltaje (2400 Keithley, Cleveland, Ohio, EE.

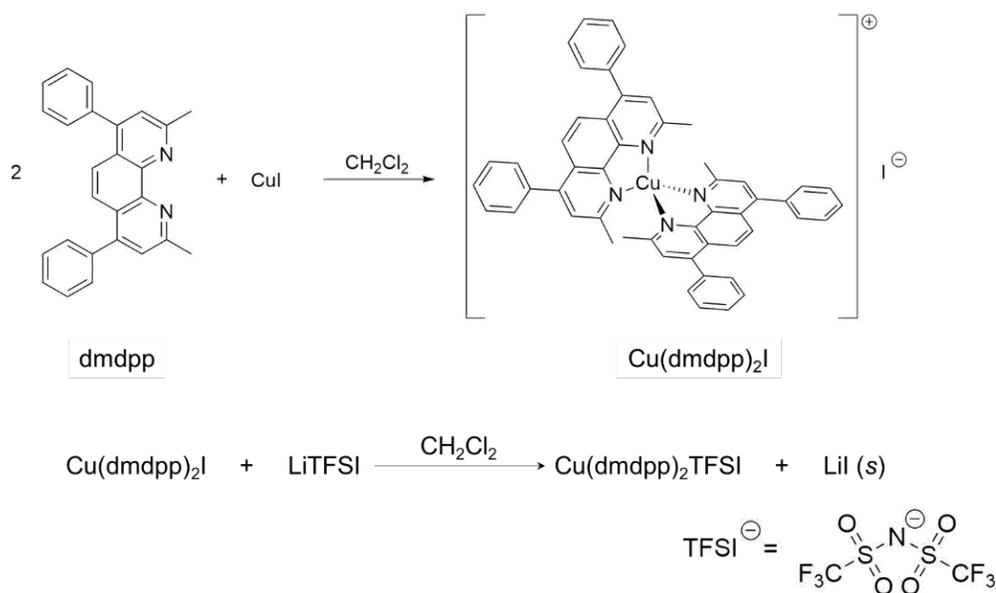
UU.). Se calibró previamente con una celda de referencia de silicio certificada (Fraunhofer ISE, Múnich, Alemania). Para las mediciones de las DSSC se empleó una máscara con área activa de  $0,16 \text{ cm}^2$  y se emplearon filtros de densidad neutral que se colocaron entre la fuente de luz y la celda para las mediciones a baja intensidad de luz.

**Eficiencia de la conversión de fotones incidentes a corriente (IPCE):** Los espectros de IPCE se midieron con una fuente de luz de xenón ( $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) ASB-XE-175 (Spectral Products, Putnam, Connecticut, EE. UU.) y monocromador CM110 (Spectral Products, Putnam, Connecticut, EE. UU.). La fotocorriente se midió con un tablero de adquisición digital U6 (LabJack, Lakewood, Colorado, EE. UU.). Se calibraron las mediciones con una celda certificada de referencia de silicio (Fraunhofer ISE, Múnich, Alemania) y la fotocorriente (corriente de corto circuito) se integró a partir de la distribución de luz solar espectral.

**Medición de tiempos de vida de electrones:** Las mediciones de los tiempos de vida de los electrones se realizaron empleando una fuente de luz blanca LED (Luxeon Star, Lethbridge, Canadá) de 1 W. La respuesta de las celdas se registró con un tablero de adquisición digital de resolución de 16 cuadros (National Instruments, Austin, Texas) y los tiempos de vida se determinaron monitoreando el fotovoltaje transiente a diferentes intensidades de luz, por la aplicación de una pequeña modulación de onda cuadrada sobre la base de la intensidad de luz. Las respuestas del decaimiento del fotovoltaje a circuito abierto se ajustaron usando cinéticas de primer orden para obtener las constantes de tiempo.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Síntesis y caracterización espectroscópica:** El complejo de cobre(I) se sintetizó según el Esquema 1, mediante una reacción entre la sal de cobre,  $\text{CuI}$ , y el ligando dmdpp, seguida por una reacción de metátesis para intercambiar el contraión de  $\text{I}^-$  a  $\text{TFSI}^-$ , la cual se favorece por la formación de un sólido insoluble de  $\text{LiI}$ . Estas reacciones llevan al aislamiento de un sólido rojo con un rendimiento de 83%.

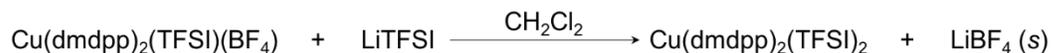


**Esquema 1.** Síntesis del complejo de cobre(I)  $\text{Cu(dmdpp)}_2\text{TFSI}$ .

Para la síntesis del complejo de cobre(II), se empleó tetrafluoroborato de nitrosilo ( $\text{NOBF}_4$ ) como agente oxidante (Esquema 2), igualmente se realizó una reacción de metátesis para obtener ambos

## SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE COMPLEJOS DE COBRE(I/II) CON LIGANDOS POLIPIRIDÍNICOS COMO MEDIADORES REDOX EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON TINTES

complejos con el contraión TFSI<sup>-</sup>. En este caso, también se obtiene un buen rendimiento en la reacción (79%).

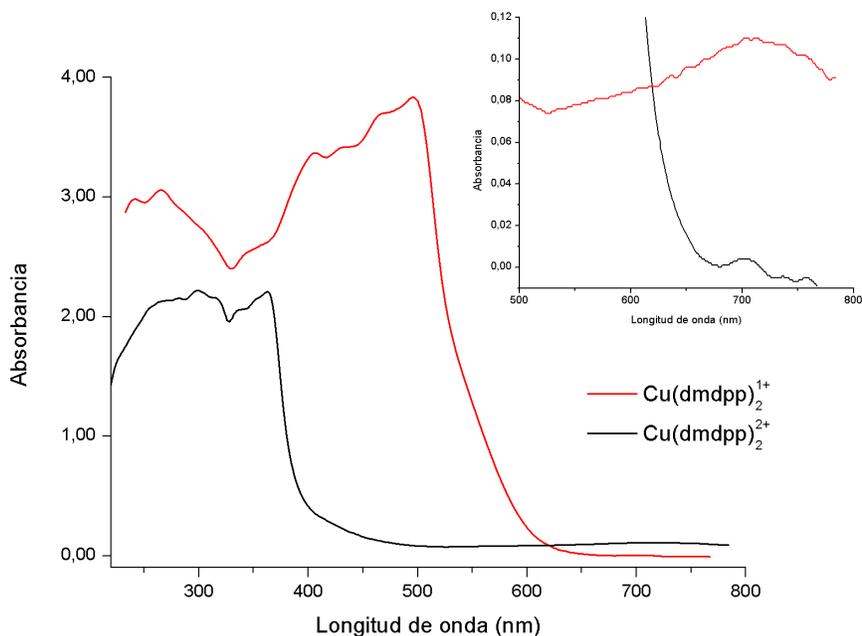


### Esquema 2. Síntesis del complejo de cobre(II) Cu(dmdpp)<sub>2</sub>(TFSI)<sub>2</sub>.

Ambos complejos de Cu(dmdpp)<sub>2</sub>TFSI y Cu(dmdpp)<sub>2</sub>(TFSI)<sub>2</sub> se caracterizaron por espectroscopia IR (Figuras A4-A5) y muestran una banda a 2962 cm<sup>-1</sup> con intensidad aguda-débil que se puede asignar con el estiramiento del enlace C-H. En la región 1620 a 1400 cm<sup>-1</sup> se observan una serie de señales agudas debido a las vibraciones de los enlaces C=C y C=N de los anillos aromáticos. En la literatura se reporta que en el ligando fenantrolina y sus derivados, la asignación de dichas bandas es complicada debido a la difícil asignación entre C=C o C=N. (Campos-Vallette *et al.*, 1996) En 1350 y 1346 cm<sup>-1</sup> para los complejos de Cu(I) y Cu(II), respectivamente, hay una vibración fuerte debido a los estiramientos asimétricos ( $\nu_a$ ) del fragmento SO<sub>2</sub> del contraión TFSI<sup>-</sup>, mientras que  $\nu_a(\text{CF}_3)$  se observa a 1350 y 1346 cm<sup>-1</sup>, y el estiramiento simétrico  $\nu_s(\text{CF}_3)$  a 1260 cm<sup>-1</sup> para los contraiones del complejo de Cu(I) y Cu(II), respectivamente. Las señales a 795 y 791 cm<sup>-1</sup> se asignan al estiramiento del enlace C-S del TFSI, para Cu(I) y Cu(II) según corresponda, estas vibraciones están dentro de los rangos reportados previamente para dicho anión (Rey *et al.*, 1998). El espectro de <sup>1</sup>H-RMN del complejo [Cu(dmdpp)<sub>2</sub>]<sup>1+</sup> (Figura A6), muestra los desplazamientos químicos del grupo CH<sub>3</sub> a 2,58 ppm (posiciones 2 y 9 anillo fenantrolina, protones H<sub>D</sub> según código Figura A6), a 7,66 ppm se presenta un multiplete asignado a los grupos fenilo en las posiciones 4, 7 (protones H<sub>C</sub>), y singuletes a 8,07 y 7,87 ppm corresponden a los átomos de hidrógeno en las posiciones 3 (H<sub>A</sub>) y 6 (H<sub>B</sub>) del anillo fenantrolina, respectivamente. Además, mediante <sup>19</sup>F-RMN (Figura A7) se confirma la presencia del contraión TFSI<sup>-</sup> con una señal a -80,22 ppm del átomo de flúor.

El crecimiento de monocristales de los complejos de Cu(I/II) para el análisis por difracción de rayos X, a partir de la evaporación lenta o a -20 °C de disoluciones en CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano, CH<sub>3</sub>OH, no generó buenos datos cristalográficos.

Los espectros de excitación electrónica de los complejos de Cu(I/II) se muestran en la Figura 4. Para el caso de Cu(I), se presenta un máximo de absorción a 496 nm con un  $\epsilon_{\text{max}} = 3,83 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , atribuido a transferencia de carga metal a ligando (MLCT), estos datos espectroscópicos son comparables con ejemplos previamente reportados en la literatura. (Saygili *et al.*, 2016); Freitag *et al.*, 2015). La especie de Cu(II) tiene un máximo de absorción en la región UV a 299 nm con un  $\epsilon_{\text{max}} = 2,22 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  asociado a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ , (Bai *et al.*, 2011), siendo mínima su contribución por la competencia en la absorción de luz comparado con la molécula de tinte. La banda a 710 nm (Figura 4) se atribuye a las transiciones *d-d*, (Magni *et al.*, 2016) con un máximo de absorbancia de 0,110 y  $\epsilon = 1,10 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.** Espectro de absorción UV-Vis del mediador redox  $\text{Cu}(\text{dmdpp})_2^{1+/2+}$  a una concentración de 1 mM en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

El par redox Cu(I/II) podría competir por la absorción de la luz dada la relativamente alta absorptividad molar del cobre(I) asociado a la deslocalización electrónica en el ligando dmdpp, sin embargo, las moléculas de tintes utilizadas en este trabajo de investigación poseen mayores coeficientes de absorptividad ( $70100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para D35, (Hagberg *et al.*, 2009)  $48000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para Y123, (Tsao *et al.*, 2011),  $56500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para XY1b (Zhang *et al.*, 2016). En la Tabla I se resumen los datos de absorción y electroquímicos de los complejos de Cu(I) y Cu(II).

**Tabla I.** Datos absorción UV-Vis y electroquímicos de los complejos de Cu(I) y Cu(II).

Complejo	$\epsilon_{\text{max}} (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{max}} (\text{nm})$	$E_{\text{redox}}^{\circ}$ (V vs NHE)*
$\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dmdpp})_2\text{TFSI}$	$3,83 \times 10^3$	496	0.90
$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmdpp})_2(\text{TFSI})_2$	$2,22 \times 10^3$	299	

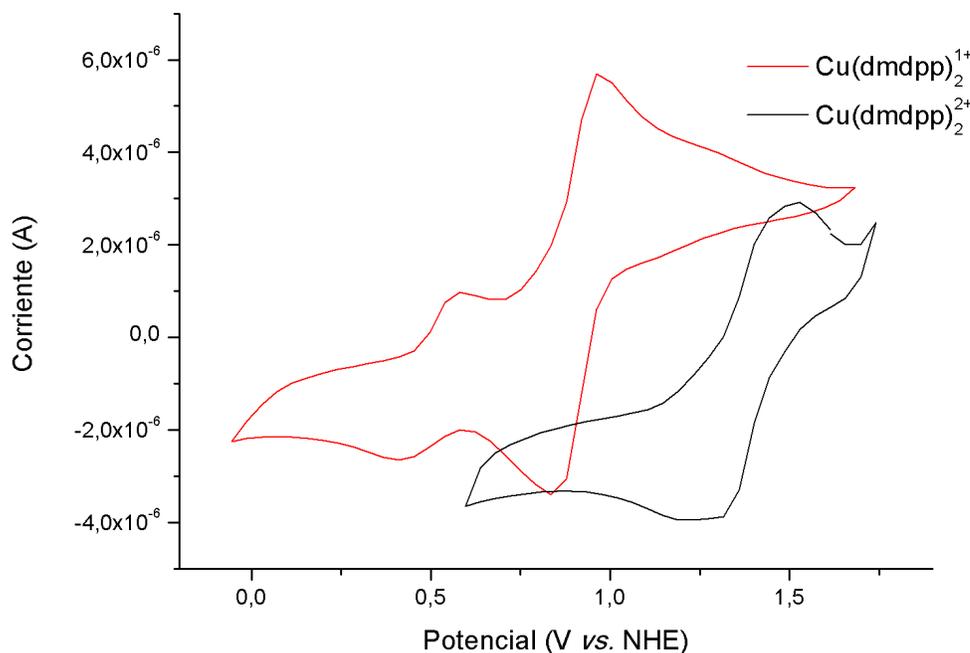
\* Determinado a partir del CV de la especie de Cu(I).

**Caracterización electroquímica:** Por medio de voltamperometría cíclica empleando las condiciones experimentales señaladas en la sección de materiales y métodos, se determinó el potencial redox formal  $E_{\text{redox}}^{\circ}$  del par  $\text{Cu}(\text{dmdpp})_2^{1+/2+}$ , a partir de los potenciales del pico catódico  $E_{\text{pc}}$  y anódico  $E_{\text{pa}}$  según la ecuación (1).

$$E_{\text{redox}}^{\circ} = \frac{E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}}}{2} \quad (1)$$

Se obtuvo un  $E_{\text{redox}}^{\circ}$  de 0,90 V vs NHE para la especie de Cu(I), similar a los complejos de cobre con dmp y tmby previamente reportados ( $\sim 0,87$  V). (Freitag *et al.*, 2016; Magni *et al.*, 2014) Este potencial indica una buena ubicación de los niveles energéticos como par redox con respecto a los tintes empleados, por ejemplo, el nivel HOMO de un tinte típico es alrededor de 1,1 V vs NHE, esperando una baja pérdida de  $V_{\text{OC}}$ . Sin embargo, hay que tomar en cuenta que en un dispositivo DSSC completo van a ocurrir otra serie de procesos electrónicos complejos que afectarían los parámetros fotovoltaicos finales, como se evaluará en las siguientes secciones.

En la Figura 5 se muestra el CV de los complejos  $\text{Cu}^{1+/2+}$ . El compuesto de Cu(I) es electroquímicamente cuasi-reversible, dado que la diferencia de picos  $\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$  es 120 mV y la relación entre corrientes anódicas  $i_a$  catódicas  $i_c$  es cercana a la unidad ( $i_a/i_p = 1,4$ ), mientras que la especie Cu(II) muestra un CV más “complejo” con un  $\Delta E_p = 297$  mV e  $i_a/i_p = 0,7$ ; algunos autores sugieren que el desplazamiento del potencial formal ( $E_{\text{redox,Cu}^{2+}}^0 = 1,38$  vs NHE) se debe a la presencia de moléculas de disolventes coordinantes (Magni *et al.*, 2014), impurezas de Cu(I) sin reaccionar (Kavan *et al.*, 2017) o la coordinación de contraiones (Leandri *et al.*, 2018).



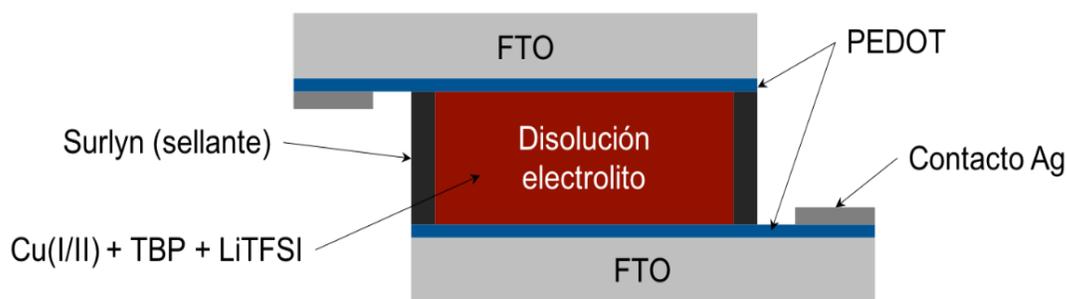
**Figura 5.** Voltamperogramas de las especies de Cu(I/II) a una concentración de 2 mM en 0,1 M LiTFSI/MeCN y WE de Pt.

Por medio de la ecuación de Randles-Sevcik (2) se determinó el coeficiente de difusión  $D_0$  en disolución con el disolvente MeCN para los complejos de Cu(I) y Cu(II). A partir de los CV a distintas velocidades de barrido (Figura A8) se calcula la corriente de pico ( $i_p$ ) y su variación con la velocidad de barrido ( $v$ ), para procesos reversibles a  $v$  rápidos se tiene una disminución del tamaño de la capa de difusión y el analito se difunde libremente en la disolución, es decir, no se adsorbe al electrodo (Elgrishi *et al.*, 2018). Con base en la ecuación (2) la corriente  $i_p$  aumenta linealmente en función de  $v^{1/2}$ , donde  $a_{\text{elect}}$  es el área del WE (Pt),  $c$  la concentración del analito ( $c = 2$  mM) y  $n$  el número de electrones en la reacción redox ( $n = 1$ ).

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} a_{\text{elect}} c \sqrt{D_0 v} \quad (2)$$

En la figura A9 Apéndice, se muestran los gráficos lineales de  $i_p$  en función de  $v^{1/2}$ , de tal forma que se obtuvieron los valores para  $D_0$  iguales a  $1,32 \times 10^{-7}$  y  $9,00 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para las especies de Cu(I) y Cu(II), respectivamente. Ambos valores  $D_0$  son menores cuando se comparan con los complejos basados en ligandos dmp y tmbp reportados en condiciones similares ( $D_0 \sim 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). (Saygili *et al.*, 2016). Estos resultados son un primer indicio de una difusión más lenta de los complejos  $[\text{Cu}(\text{dmdpp})_2]^{1+/2+}$ , probablemente debido al mayor tamaño molecular del ligando dmdpp. No obstante, este tipo de experimentos no toman en cuenta las condiciones reales de la celda solar, es decir, la presencia del par

Cu(I/II) al mismo tiempo, las altas concentraciones que se utilizan en los dispositivos en comparación con las empleadas en las mediciones electroquímicas de tres electrodos, y los aditivos LiTFSI y TBP. Es por ello, que también se determinó el coeficiente de difusión ( $D_o$ ) a partir de la densidad de corriente limitante  $J_{lim}$  en una celda simétrica (celdas PEDOT-PEDOT). Éstas consisten en dos CE cubiertos del catalizador (PEDOT) separadas por un polímero como espaciador (Figura 6), la disolución de electrolito llena el espacio entre ambos electrodos. Esto permite evaluar el comportamiento de todas las especies presentes en el electrolito (Cu(I/II), TBP, LiTFSI y disolvente) y obtener la corriente limitante y el coeficiente de difusión, a partir de la especie redox que limita el transporte dentro de la celda. Es decir, la que se encuentra en menor concentración ( $Cu^{2+}$ ) (Kavan, 2017; Hauch & Georg, 2001).



**Figura 6.** Diagrama de una celda simétrica PEDOT-PEDOT.

A partir de la ecuación (3) se puede estimar  $D_o$  por una curva semilogarítmica  $J-V$ , donde  $\delta$  es lo longitud del espaciamiento ( $25 \mu m$ ),  $c$  la concentración de la especie limitante y  $F$  la constante de Faraday. En este caso, se empleó la misma concentración de electrolito utilizada en un dispositivo DSSC:  $0,2 M Cu^{1+}$ ;  $0,05 M Cu^{2+}$ ;  $0,6 M TBP$  y  $0,1 M LiTFSI$ , el complejo  $[Cu(dmdpp)_2]^{1+/2+}$  se preparó en  $CHCl_3$  debido a la baja solubilidad de la especie de Cu(I) en MeCN. El complejo  $[Cu(tmby)_2]^{1+/2+}$  se preparó como referencia en MeCN. En la figura A10, (Apéndice), se muestran los gráficos de  $\log(J_{lim})$  en función de  $V$ .

$$J_{lim} = \frac{2nFc_{Cu^{2+}}D_o}{\delta} \quad (3)$$

En la Tabla II se comparan los coeficientes de difusión obtenidos por la ecuación de Randles-Sevcik y por celdas simétricas. Se estimó un coeficiente de difusión de  $7,31 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$  para  $Cu(tmby)_2^{2+}$  similar al obtenido en reportes previos en condiciones experimentales iguales, (Ferdowsi *et al.*, 2018; Kavan *et al.*, 2017; Michaels *et al.*, 2018) mientras que  $Cu(dmdpp)_2^{2+}$  tiene  $D_o$  de  $5,58 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$  menor que la referencia, pero en rangos esperables para la especie limitante, este resultado sugiere que el transporte de masa dentro de la celda se ralentiza. Por una parte, es razonable considerar el mayor tamaño molecular del ligando dmdpp (en comparación con los ligandos tmby y dmp,) como una explicación del coeficiente de difusión. Por otro lado, el uso de cloroformo como disolvente no polar podría afectar la disociación del par redox y el movimiento de carga, este disolvente fue el que permitió la disolución completa de las especies en las concentraciones empleadas.

**Tabla II.** Coeficientes de difusión para los complejos de cobre(I/II) obtenidos por la ecuación Randles-Sevcik y densidad de corriente limitante.

Compuesto	$D_0$ ( $\times 10^{-6}$ cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
Cu <sup>I</sup> (dmdpp) <sub>2</sub> TFSI <sup>†</sup>	0,13
Cu <sup>II</sup> (dmdpp) <sub>2</sub> (TFSI) <sub>2</sub> <sup>†</sup>	0,09
Cu <sup>II</sup> (dmdpp) <sub>2</sub> (TFSI) <sub>2</sub> <sup>‡</sup>	5,58
Cu <sup>II</sup> (tmby) <sub>2</sub> (TFSI) <sub>2</sub> <sup>‡</sup>	7,31

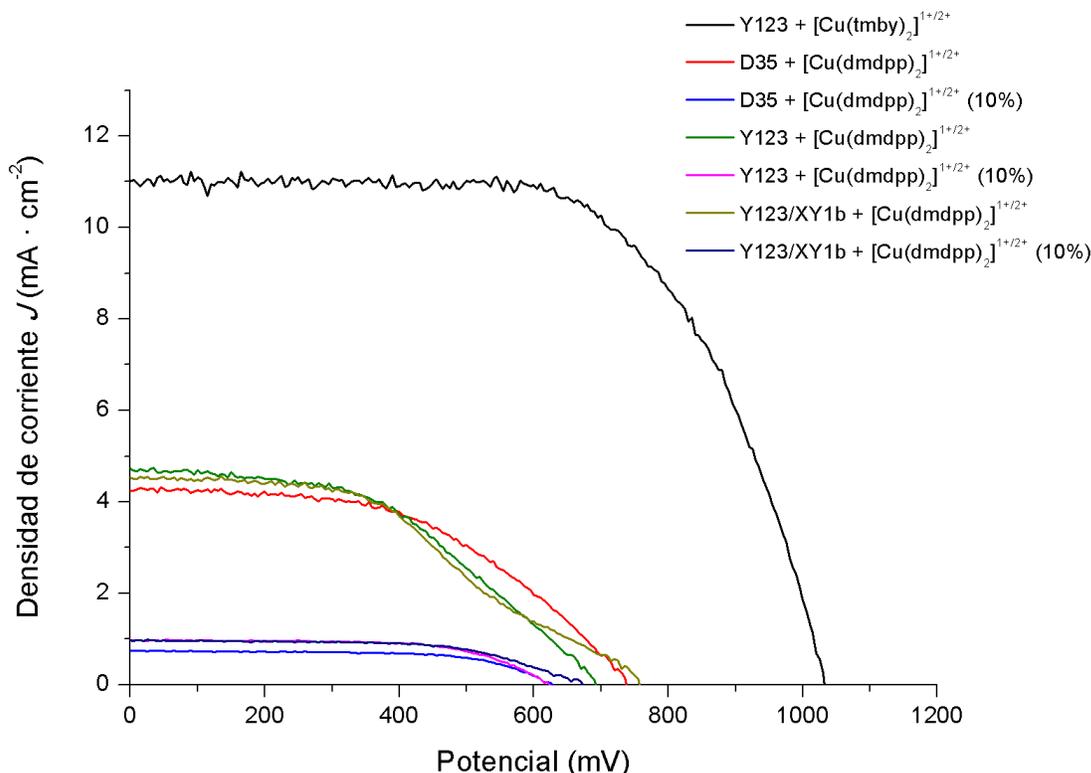
<sup>†</sup> Obtenido por ecuación Randles-Sevcik. <sup>‡</sup> Determinado por corriente limitante de celdas simétricas PEDOT-PEDOT.

En ese sentido, Kavan *et al.* (Kavan *et al.*, 2017), indican que modificaciones en la esfera de coordinación de la especie de Cu(II), ya sea por la introducción de un nuevo ligando como TBP o contraiones, vuelven más voluminoso el complejo, lo que podría limitar su difusión y asociarse con un transporte de carga lento.

### Caracterización fotovoltaica de dispositivos DSSC

**Parámetros fotovoltaicos:** Se ensamblaron las celdas solares sensibilizadas con los tintes Y123, D35 y una mezcla 1:1 Y123/XY1b con Cu(dmdpp)<sub>2</sub><sup>1+/2+</sup> y Cu(tmby)<sub>2</sub><sup>1+/2+</sup> (referencia con Y123) como electrolitos. En la Figura 7 se presentan las curvas de densidad de corriente en función del potencial ( $J-V$ ) y en la Tabla III se resumen los parámetros fotovoltaicos  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $FF$  y PCE de las mejores celdas obtenidos (de la medición de tres celdas) en condiciones de iluminación estándar AM 1,5 G y 100 mW · cm<sup>-2</sup>, así como a un 10 % de intensidad de luz. En general, los resultados de PCE para los complejos sintetizados muestran valores similares con los tintes empleados, sin embargo, en comparación con el compuesto de referencia, éstos resultaron menores. Asimismo, se observan diferencias entre los valores de fotocorriente, voltaje y  $FF$ .

Es importante destacar que en las mediciones a baja intensidad de luz (0,1 Sol) hay un aumento considerable en los PCE para [Cu(dmdpp)<sub>2</sub>]<sup>1+/2+</sup>, esto probablemente se debe a la relación con el efecto de transporte de masa dentro del electrolito para este par redox, lo cual podría relacionarse con las mediciones de IPCE y la dependencia del  $J_{SC}$  y  $V_{OC}$  con la intensidad de la luz. Cuando una DSSC está en condiciones de equilibrio en oscuridad, las especies oxidadas y reducidas del electrolito están igualmente distribuidas dentro de la celda, cuando se ilumina el sistema, se inicia el proceso de generación de carga y tiene lugar la regeneración del tinte por parte del electrolito. Al aumentar la iluminación, la concentración del tinte oxidado aumenta, por lo que se requiere de una concentración alta y suficiente del agente reductor en la interface, si éste está limitado por un transporte de masa lento, la eficiencia de regeneración del tinte disminuirá con un impacto en la fotocorriente, a su vez, se tendrán limitaciones de transporte de la especie oxidada hacia el CE, que podría afectar los valores de  $FF$ , lo que llevaría a diferencias entre los PCE a distintas intensidades de iluminación (García-Rodríguez *et al.*, 2017).



**Figura 7.** Curvas  $J$ - $V$  medidas en condiciones de iluminación estándar AM 1.5 G e intensidad de luz de  $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , así como del 10% de iluminación para los dispositivos con los pares redox electrolitos  $\text{Cu(dmdpp)}_2^{1+/2+}$  y  $\text{Cu(tmby)}_2^{1+/2+}$  en el electrolito.

**Tabla III.** Parámetros fotovoltaicos de los electrolitos  $\text{Cu(dmdpp)}_2^{1+/2+}$  y  $\text{Cu(tmby)}_2^{1+/2+}$  medidos a iluminación estándar (1 Sol y AM 1,5G) y a baja intensidad de luz (10 % ó 0,1 Sol).

Electrolito	Tinte	$V_{OC}$ (mV)	$J_{SC}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$FF$	PCE (%)
$[\text{Cu(tmby)}_2]^{1+/2+}$	Y123	1032	11,01	0,63	7,21
	D35	738	4,24	0,50	1,57
	D35 (10 %)	628	0,75	0,64	3,02
$[\text{Cu(dmdpp)}_2]^{1+/2+}$	Y123	692	4,74	0,46	1,52
	Y123 (10 %)	617	0,88	0,64	3,51
	Y123/XY1b	761	4,48	0,45	1,54
	Y123/XY1b (10 %)	677	0,94	0,62	3,96

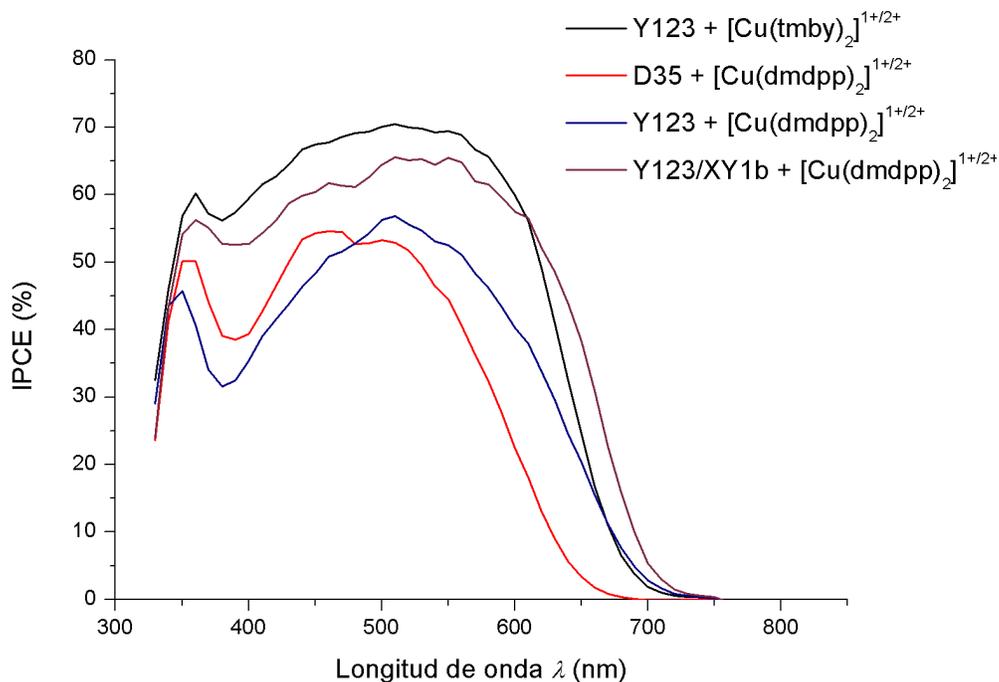
Por su parte, en términos del valor de  $V_{OC}$ , para el caso del  $[\text{Cu(dmdpp)}_2]^{1+/2+}$  se encuentra en el ámbito de 692–761 mV, siendo mayor para la mezcla del tinte Y123/XY1b (761 mV), pero menores cuando se comparan con  $[\text{Cu(tmby)}_2]^{1+/2+}$  ( $V_{OC} > 1 \text{ V}$ ), (Saygili *et al.*, 2016; Saygili *et al.*, 2018). Si bien se esperaban valores mayores según los análisis iniciales del potencial formal, el desempeño final del dispositivo depende de todos los componentes en la celda y de su interacción y condiciones en el electrolito

como tal, por lo cual es tan relevante evaluar no sólo las condiciones preliminares sino también la evaluación en el dispositivo y bajo las condiciones de funcionamiento.

En cuanto a los diferentes tintes evaluados junto con el par redox, el mayor valor se da cuando se utiliza la mezcla del tinte Y123/XY1b (761 mV).

En el caso de la fotocorriente, con la molécula de tinte Y123 se alcanzó una mayor corriente de corto circuito ( $4,74 \text{ mA cm}^{-2}$ ), mientras que la menor  $J_{SC}$  fue con D35 ( $4,24 \text{ mA cm}^{-2}$ ) para  $[\text{Cu}(\text{dmdpp})_2]^{1+/2+}$ . La molécula de tinte D35 recolecta los fotones principalmente debajo de 620 nm, mientras que en Y123, el puente CPDT extiende la respuesta espectral hacia el rojo, permitiendo obtener mayores  $J_{SC}$  (Tsao *et al.*, 2011). En comparación con la referencia, este parámetro es uno de los más afectados, por lo que se realizaron mediciones de IPCE para analizar dicho comportamiento.

En la Figura 8 se muestran los espectros IPCE de los electrolitos  $[\text{Cu}(\text{tmby})_2]^{1+/2+}$  (referencia) y  $[\text{Cu}(\text{dmdpp})_2]^{1+/2+}$ . El tinte Y123/XY1b exhibe un máximo de IPCE cerca de 66% a 510 nm, mientras que para Y123 y D35 los máximos están a 57 y 55% a 510 y 460 nm, respectivamente, para el par redox en estudio. La caída de IPCE entre 350 a 450 nm para ambos electrolitos, se atribuye a la absorción de la especie de Cu(I) y Cu(II) en esta región.



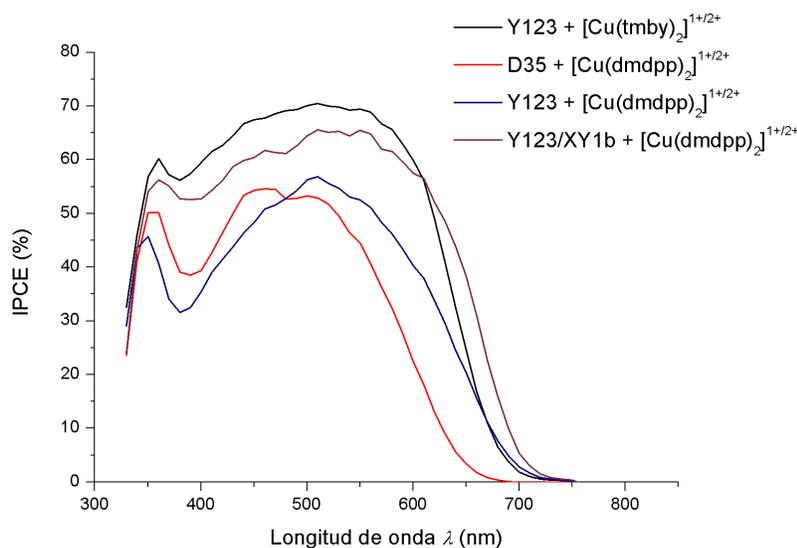
**Figura 8.** Espectros IPCE de los electrolitos  $[\text{Cu}(\text{tmby})_2]^{1+/2+}$  (referencia) y  $[\text{Cu}(\text{dmdpp})_2]^{1+/2+}$ .

Se muestra que con Y123 hay una disminución después de aproximadamente 600 nm, por lo que para alargar la región del espectro se introdujo el tinte XY1b como cosensibilizante, desplazando el espectro ~10 nm con respecto a Y123, lo que ayuda a aumentar la respuesta de la fotocorriente en el rango espectral de 600-750 nm comparado con el Y123 puro (Cao *et al.*, 2018). El resultado de lo anterior es un mayor IPCE para la mezcla de moléculas de tintes. En concordancia con los valores obtenidos de  $J_{SC}$ , se observan menores valores de IPCE para el electrolito  $[\text{Cu}(\text{dmdpp})_2]^{1+/2+}$  en comparación con Y123 +  $[\text{Cu}(\text{tmby})_2]^{1+/2+}$ . La corriente obtenida por IPCE corresponde al producto de las eficiencias requeridas para la conversión de fotones a electrones [ecuación (4)], si se comparan los espectros de IPCE utilizando el

mismo tinte Y123 con los pares redox  $[\text{Cu}(\text{dmdpp})_2]^{1+/2+}$  (línea azul, Figura 9) y el estándar  $[\text{Cu}(\text{tmby})_2]^{1+/2+}$  (línea negra, Figura 9), las diferencias entre los IPCE estarían relacionadas solamente con los procesos de regeneración  $\varphi_{\text{reg}}$  y/o recolección de carga  $\varphi_{\text{cc}}$  [ecuación (5)], dado que  $\text{LHE}(\lambda)$  y  $\varphi_{\text{inj}}(\lambda)$  depende únicamente del sensibilizante. Por lo tanto, de acuerdo con los resultados obtenidos de  $J_{\text{SC}}$  e IPCE, parece haber dificultades con el proceso de regeneración, el cual podría estar asociado con una difusión lenta como se observó en las determinaciones del coeficiente de difusión.

$$\text{IPCE}(\lambda) = \text{LHE}(\lambda) \cdot \varphi_{\text{inj}}(\lambda) \cdot \varphi_{\text{reg}}(\lambda) \cdot \varphi_{\text{cc}}(\lambda) \tag{4}$$

$$\text{IPCE}(\lambda) \propto \varphi_{\text{reg}}(\lambda) \cdot \varphi_{\text{cc}}(\lambda) \tag{5}$$



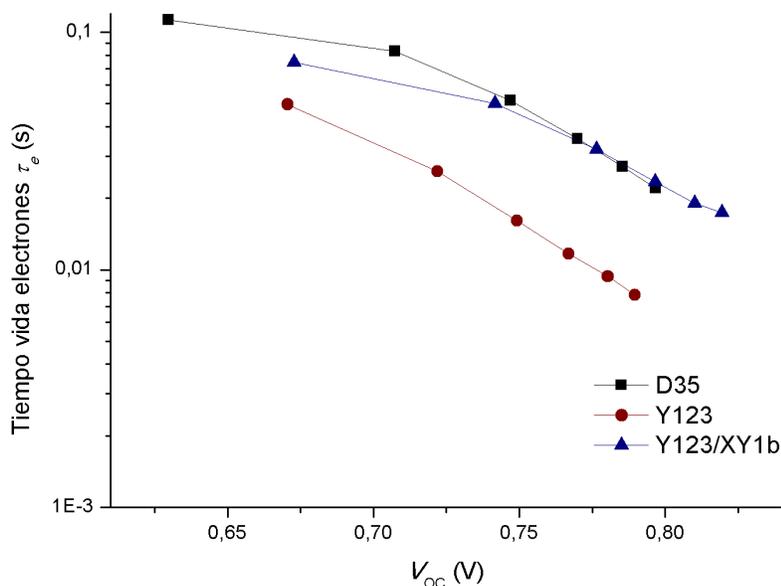
**Figura 9.** Espectros IPCE de los electrolitos  $[\text{Cu}(\text{tmby})_2]^{1+/2+}$  (referencia) y  $[\text{Cu}(\text{dmdpp})_2]^{1+/2+}$ .

Como se indicó anteriormente, la integración del espectro IPCE permite la estimación de la  $J_{\text{SC}}$  y los resultados se comparan en la Tabla III. Se obtuvieron diferencias notorias entre las densidades de corriente de corto circuito obtenidas por la curva  $J-V$  (a 1 Sol) y por IPCE, siendo menores para la determinación por curvas  $J-V$  comparado con la integración del espectro IPCE, por lo que como se observó con los menores coeficientes de difusión obtenidos, los procesos cinéticos que involucran el transporte de masa podrían estar asociados en este efecto final, debido al mayor tamaño molecular del ligando dmdpp.

**Tabla IV.** Comparación de las  $J_{\text{SC}}$  ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) para el par redox  $[\text{Cu}(\text{dmdpp})_2]^{1+/2+}$  calculadas a partir del espectro IPCE y por curvas  $J-V$  (1 Sol).

Tinte	Densidad de fotocorriente $J_{\text{SC}}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	
	Curva $J-V$ (1 Sol)	Espectro IPCE
D35	4,24	6,39
Y123	4,74	7,86
Y123/XY1b	4,48	10,54

**Tiempos de vida de los electrones:** Se analizó la cinética de recombinación entre la forma oxidada del electrolito ( $\text{Cu}^{2+}$ ) y los electrones inyectados en la CB del óxido semiconductor, a partir de la medición de los tiempos de vida de los electrones  $\tau_e$  en la CB para el electrolito  $[\text{Cu}(\text{dmdpp})_2]^{1+/2+}$ . En la Figura 10, se muestra el gráfico semilogarítmico de  $\tau_e$  en función del potencial con valores que rondan el  $V_{OC}$  con los diferentes tintes utilizados. Las condiciones del potencial alrededor del valor de circuito abierto son apropiadas para estudiar los procesos de recombinación debido a que las cargas fotogeneradas no son extraídas (Correa-Baena *et al.*, 2017).



**Figura 10.** Tiempos de vida de los electrones en función del potencial alrededor de la condición de circuito abierto para el par redox  $\text{Cu}^{\text{III}}(\text{dmdpp})_2(\text{TFSI})_{1/2}$  según el tinte utilizado en el dispositivo.

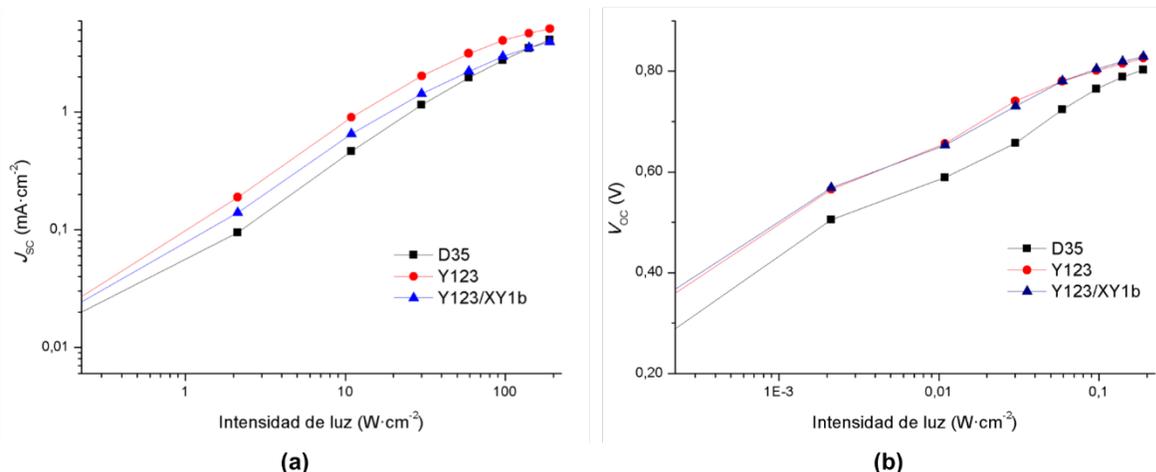
A un mismo valor de  $V_{OC}$  (0,75 V) los tiempos de vida de los electrones en la CB fueron 0,046; 0,015 y 0,040 s para los tintes D35, Y123 y Y123/XY1b, respectivamente, obteniéndose un menor tiempo para Y123, lo cual indica una mayor recombinación de los electrones en la CB con el electrolito, comparado con los otros dos tintes investigados. Estos resultados a su vez justifican los mayores  $V_{OC}$  obtenidos con D35 y Y123/XY1b comparado con Y123, dado que altos tiempos de vida son una indicación de mayor concentración de electrones en el  $\text{TiO}_2$  implicando un mayor nivel de Fermi ( $E_F$ ) de los electrones, llevando a un mayor  $V_{OC}$ , evitándose pérdidas por recombinación (Saygili *et al.*, 2016).

**Dependencia de  $J_{SC}$  y  $V_{OC}$  con la intensidad de luz:** La densidad de corriente se relaciona con la intensidad de la luz (I) por medio de la ecuación (6), en donde  $\alpha$  representa una constante de idealidad. Un  $\alpha$  cercano a 1 muestra una relación lineal e indica que no existen problemas en el transporte de masa significativos dentro del dispositivo (Pradhan *et al.*, 2018; García-Rodríguez *et al.*, 2017).

$$J_{SC} \propto I^\alpha \quad (6)$$

En la Figura 11a, se relaciona el gráfico log-log del  $J_{SC}$  en función de la intensidad de la luz para el electrolito  $[\text{Cu}(\text{dmdpp})_2]^{1+/2+}$  con los tintes empleados. Se observa una desviación de la linealidad con el aumento en la intensidad de la luz, y este efecto se relaciona con las características de difusión del mediador redox en la disolución.

Los valores de  $\alpha$  son 0,81; 0,80 y 0,78 para los tintes D35, Y123 y Y123/XY1b respectivamente, demostrando que los tintes no influyen significativamente en dicha determinación. Este efecto en la dependencia no lineal con la irradiación de la luz y la magnitud en los valores de  $\alpha$  son cercanos a los reportados para complejos de Co(II/III), ampliamente conocidos por sus limitaciones en la difusión en disolución (Pradhan *et al.*, 2018, Nelson *et al.*, 2008).



**Figura 11.** Dependencia de (a)  $J_{sc}$  y (b)  $V_{oc}$  con de la intensidad de la luz para dispositivos DSSC con el par redox  $Cu^{II}(dmdpp)_2(TFSI)_{1/2}$  y los tintes D35, Y123 y Y123/XY1b.

Del mismo modo, se espera una dependencia lineal del  $V_{oc}$  con la intensidad de la luz, el cual varía según la ecuación (7) para reacciones redox de  $n = 1$  electrón, siendo  $I$  la intensidad de la luz de salida y  $m$  un factor de idealidad, *i. e.*, si  $m \neq 1$  a  $T = 298$  K, se tendrán procesos de recombinación con los electrones localizados en trampas (según modelo de trampas múltiples, MT) del  $TiO_2$  (Bisquert & Mora-Seró, 2010; Salvador *et al.*, 2005; Bisquert *et al.*, 2002).

$$\frac{dV_{oc}}{d \log I} = \frac{2,30mk_B T}{n} \tag{7}$$

En la Figura 11b, se muestra el gráfico semilogarítmico de la variación del  $V_{oc}$  con la intensidad de la luz. La desviación de la linealidad con el aumento en la intensidad de la luz indica la posibilidad de recombinación con los estados superficiales del semiconductor, estas desviaciones muestran que la recombinación entre los electrones fotoinyectados y la especie aceptora del electrolito [proceso 6 en Figura y ecuación (8)] se da entre los electrones presentes en las trampas del  $TiO_2$ . Pradhan y colaboradores señalan que no se puede distinguir experimentalmente la recombinación por estados superficiales o estados en la CB (Pradhan *et al.*, 2018), pero nuestros resultados sugieren que ambos procesos se encuentran presentes.



Por ejemplo, para el electrolito  $I^-/I_3^-$  se ha reportado un valor de  $m$  cercano a 1, lo que demuestra que la recombinación  $TiO_2$ -electrolito se debe a la presencia de electrones en la CB (Pradhan *et al.*, 2018).

#### IV. CONCLUSIONES

Se estudió el ligando *dmdpp* por su mayor deslocalización electrónica en comparación con ligandos reportados en la literatura, para la síntesis y caracterización de complejos de Cu(I/II). La presencia de más anillos aromáticos resultó en potenciales de reducción más positivos ( $E_{redox}^0 = 0,90$  V vs NHE) para

el complejo  $\text{Cu}(\text{dmdpp})_2^{1+/2+}$  y valores de  $V_{\text{OC}}$  altos en dispositivos DSSC. No obstante, cuando los compuestos se utilizan en los dispositivos solares completos, se observó la importancia de las interacciones de todos los componentes en la celda solar.

En general, los dispositivos DSSC con los tintes D35, Y123 y una mezcla de Y123/XY1b y el  $\text{Cu}(\text{dmdpp})_2^{1+/2+}$  como par redox tienen valores de eficiencia en la conversión de luz a energía eléctrica similares, con un PCE promedio de 1,54%. Un análisis detallado de estos resultados fotovoltaicos mostró que los mayores  $V_{\text{OC}}$  obtenidos con D35 y Y123/XY1b se deben a mayores tiempos de vida de los electrones en la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  de modo que la velocidad de recombinación es más lenta con dichos tintes. Mientras que con el tinte Y123 parte de los electrones se están perdiendo por efecto de la recombinación.

Por otro lado, los tintes Y123 y Y123/XY1b resultaron en mayores  $J_{\text{SC}}$  en comparación con D35, relacionado con una respuesta espectral más amplia hacia el rojo ya conocida para los primeros, observado a partir del espectro IPCE.

La diferencia entre la  $J_{\text{SC}}$  de  $\text{Cu}(\text{dmdpp})_2^{1+/2+}$  comparado con  $\text{Cu}(\text{tmby})_2^{1+/2+}$  como referencia, se relaciona con la regeneración y/o recolección de la carga, confirmado a partir del IPCE, todo ello puede ser debido a la difusión de las especies redox voluminosas, donde se obtuvieron menores coeficientes de difusión para los complejos sintetizados. Lo anterior denota las limitaciones en el transporte de masa en el dispositivo solar. Al aumentar la iluminación, la concentración del tinte oxidado incrementa al inducirse la regeneración del tinte por lo que se necesita de una concentración del agente reductor suficiente en la interfase tinte/electrolito. Si la disponibilidad de éste se encuentra limitada por el transporte de masa, entonces el proceso de regeneración es afectado y, como resultado, la fotocorriente disminuye en comparación con el mediador de referencia, en el cual esta característica es menor.

Asimismo, se determinó una dependencia no lineal de la iluminación con respecto al  $V_{\text{OC}}$  que se justifica por la presencia de estados trampas cercanos al nivel del Fermi como punto de posible recombinación entre los electrones en la CB del  $\text{TiO}_2$  y el par redox.

## V. REFERENCIAS

- Bai, Y., Yu, Q., Cai, N., Wang, Y., Zhang, M., Wang, P. (2011). High-Efficiency Organic Dye-Sensitized Mesoscopic Solar Cells with a Copper Redox Shuttle. *Chem. Commun.*, 47 (15), 4376–4378.
- Bisquert, J., Mora-Seró, I. (2010). Simulation of Steady-State Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cells and the Interpretation of the Diffusion Length. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1 (1), 450–456.
- Bisquert, J., Zaban, A., Salvador, P. (2002). Analysis of the Mechanisms of Electron Recombination in Nanoporous  $\text{TiO}_2$  Dye-Sensitized Solar Cells. Nonequilibrium Steady-State Statistics and Interfacial Electron Transfer via Surface States. *J. Phys. Chem. B*, 106 (34), 8774–8782.
- Boschloo, G., Hagfeldt, A. (2009). Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells. *Acc. Chem. Res.*, 42 (11), 1819–1826.
- Campos-Valette, M. M., Clavijo, R. E., Mendizabal, F., Zamudio, W., Baraona, R., Diaz, G. (1996). Infrared Spectrum of the Bis-(1,10-Phenanthroline) Cu(I) and Cu(II) Perchlorate Complexes. *Vib. Spectrosc.*, 12, 37–44.
- Cao, Y., Liu, Y., Zakeeruddin, S. M., Hagfeldt, A., Grätzel, M. (2018). Direct Contact of Selective Charge Extraction Layers Enables High-Efficiency Molecular Photovoltaics. *Joule*, 2 (6), 1108–1117.
- Chiba, Y., Islam, A., Watanabe, Y., Komiya, R., Koide, N., Han, L. (2006). Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%. *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, 45 (25), L638–L640.
- Colombo, A., Di Carlo, G., Dragonetti, C., Magni, M., Orbelli Biroli, A., Pizzotti, M., Roberto, D., Tessore, F., Benazzi, E., Bignozzi, C. A., Casarin, L., Caramori, S. (2017). Coupling of Zinc

- Porphyrin Dyes and Copper Electrolytes: A Springboard for Novel Sustainable Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorg. Chem.*, *56* (22), 14189–14197.
- Cong, J., Yang, X., Kloo, L., Sun, L. (2012). Iodine/Iodide-Free Redox Shuttles for Liquid Electrolyte-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.*, *5* (11), 9180–9194.
- Correa-Baena, J.-P., Saliba, M., Buonassisi, T., Grätzel, M., Abate, A., Tress, W., Hagfeldt, A. (2017). Promises and Challenges of Perovskite Solar Cells. *Science*, *358* (6364), 739–744.
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., Dempsey, J. L. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.*, *95* (2), 197–206.
- Ellis, H., Vlachopoulos, N., Häggman, L., Perruchot, C., Jouini, M., Boschloo, G., Hagfeldt, A. (2013). PEDOT counter electrodes for dye-sensitized solar cells prepared by aqueous micellar electrodeposition. *Electrochim. Acta*, *107*, 45–51.
- Ferdowsi, P., Saygili, Y., Zakeeruddin, S. M., Mokhtari, J., Grätzel, M., Hagfeldt, A., Kavan, L. (2018). Alternative Bases to 4-Tert-Butylpyridine for Dye-Sensitized Solar Cells Employing Copper Redox Mediator. *Electrochim. Acta*, *265*, 194–201.
- Ferdowsi, P., Saygili, Y., Zhang, W., Edvinson, T., Kavan, L., Mokhtari, J., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., Hagfeldt, A. (2018). Molecular Design of Efficient Organic D-A-Pi-A Dye Featuring Triphenylamine as Donor Fragment for Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem*, *11* (2), 494–502.
- Flores-Díaz, N., Soto-Navarro, A., Freitag, M., Lamoureux, G., Pineda, L. W. (2018). Neutral Organic Redox Pairs Based on Sterically Hindered Hydroquinone/Benzoquinone Derivatives for Dye-Sensitized Solar Cells. *Sol. Energy*, *167*, 76–83.
- Freitag, M., Daniel, Q., Pazoki, M., Sveinbjörnsson, K., Zhang, J., Sun, L., Hagfeldt, A., Boschloo, G. (2015). High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells with Molecular Copper Phenanthroline as Solid Hole Conductor. *Energy Environ. Sci.*, *8* (9), 2634–2637.
- Freitag, M., Giordano, F., Yang, W., Pazoki, M., Hao, Y., Zietz, B., Grätzel, M., Hagfeldt, A., Boschloo, G. (2016). Copper Phenanthroline as a Fast and High-Performance Redox Mediator for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, *120* (18), 9595–9603.
- Gao, J., Bhagavathi Achari, M., Kloo, L. (2014). Long-Term Stability for Cobalt-Based Dye-Sensitized Solar Cells Obtained by Electrolyte Optimization. *Chem. Commun.*, *50* (47), 6249–6251.
- García-Rodríguez, R., Jiang, R., Canto-Aguilar, E. J., Oskam, G., Boschloo, G. (2017). Improving the Mass Transport of Copper-Complex Redox Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells by Reducing the Inter-Electrode Distance. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *19* (47), 32132–32142.
- Hagberg, D. P., Jiang, X., Gabrielsson, E., Linder, M., Marinado, T., Brinck, T., Hagfeldt, A., Sun, L. (2009). Symmetric and Unsymmetric Donor Functionalization. Comparing Structural and Spectral Benefits of Chromophores for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem.*, *19* (39), 7232–7238.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H. (2010). Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.*, *110*, 6595–6663.
- Hamann, T. W. (2012). The End of Iodide? Cobalt Complex Redox Shuttles in DSSCs. *Dalton Trans.*, *41* (11), 3111–3115.
- Hattori, S., Wada, Y., Yanagida, S., Fukuzumi, S. (2005). Blue Copper Model Complexes with Distorted Tetragonal Geometry as Effective Electron-Transfer Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, *127*, 9648–9654.
- Hauch, A., Georg, A. (2001). Diffusion in the Electrolyte and Charge-Transfer Reaction at the Platinum Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta*, *46* (22), 3457–3466.
- Heiniger, L. P., Giordano, F., Moehl, T., Grätzel, M. (2014). Mesoporous TiO<sub>2</sub> Beads Offer Improved Mass Transport for Cobalt-Based Redox Couples Leading to High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, *4* (12), 1400168.
- Hoffeditz, W. L., Katz, M. J., Deria, P., Cutsail, G. E., Pellin, M. J., Farha, O. K., Hupp, J. T. (2016). One Electron Changes Everything. A Multispecies Copper Redox Shuttle for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, *120* (7), 3731–3740.

- Kakiage, K., Aoyama, Y., Yano, T., Oya, K., Fujisawa, J. I., Hanaya, M. (2015). Highly-Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with Collaborative Sensitization by Silyl-Anchor and Carboxy-Anchor Dyes. *Chem. Commun.*, 51 (88), 15894–15897.
- Kavan, L. (2017). Electrochemistry and Dye-Sensitized Solar Cells. *Curr. Opin. Electrochem.*, 2 (1), 88–96.
- Kavan, L., Krysova, H., Janda, P., Tarabkova, H., Saygili, Y., Freitag, M., Zakeeruddin, S. M., Hagfeldt, A., Grätzel, M. (2017). Novel Highly Active Pt/Graphene Catalyst for Cathodes of Cu(II/I)-Mediated Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta*, 251, 167–175.
- Kavan, L., Saygili, Y., Freitag, M., Zakeeruddin, S. M., Hagfeldt, A., Grätzel, M. (2017). Electrochemical Properties of Cu(II/I)-Based Redox Mediators for Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta*, 227, 194–202.
- Leandri, V., Daniel, Q., Chen, H., Sun, L., Gardner, J. M., Kloo, L. (2018). Electronic and Structural Effects of Inner Sphere Coordination of Chloride to a Homoleptic Copper(II) Diimine Complex. *Inorg. Chem.*, 57 (8), 4556–4562.
- Magni, M., Colombo, A., Dragonetti, C., Mussini, P. (2014). Coordination in the Electrochemistry of Phenanthroline-Based Copper Complexes. *Electrochim. Acta*, 141, 324–330.
- Magni, M., Giannuzzi, R., Colombo, A., Cipolla, M. P., Dragonetti, C., Caramori, S., Carli, S., Grisorio, R., Suranna, G. P., Bignozzi, C. A., Roberto, D., Manca, M. (2016). Tetracoordinated Bis-Phenanthroline Copper-Complex Couple as Efficient Redox Mediators for Dye Solar Cells. *Inorg. Chem.*, 55 (11), 5245–5253.
- Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F. E., Ashari-Astani, N., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M. (2014). Dye-Sensitized Solar Cells with 13% Efficiency Achieved through the Molecular Engineering of Porphyrin Sensitizers. *Nat. Chem.*, 6 (3), 242–247.
- Michaels, H., Benesperi, I., Edvinsson, T., Muñoz-García, A. B., Pavone, M., Boschloo, G., Freitag, M. (2018). Copper Complexes with Tetradentate Ligands for Enhanced Charge Transport in Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorganics*, 6 (53), 1–17.
- Mosconi, E., Yum, J. H., Kessler, F., Gómez García, C. J., Zuccaccia, C., Cinti, A., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M., De Angelis, F. (2012). Cobalt Electrolyte/Dye Interactions in Dye-Sensitized Solar Cells: A Combined Computational and Experimental Study. *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (47), 19438–19453.
- Nelson, J. J., Amick, T. J., Elliott, C. M. (2008). Mass Transport of Polypyridyl Cobalt Complexes in Dye-Sensitized Solar Cells with Mesoporous TiO<sub>2</sub> Photoanodes. *J. Phys. Chem. C*, 112 (46), 18255–18263.
- Nusbaumer, H., Moser, J.-E., Zakeeruddin, S. M., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M. (2001). [CoII(dbbip)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> Complex Rivals Tri-Iodide/Iodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *J. Phys. Chem. B*, 105, 10461–10464.
- Oskam, G., Bergeron, B. V., Meyer, G. J., Searson, P. C. (2001). Pseudohalogens for Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Photoelectrochemical Cells. *J. Phys. Chem. B*, 105 (29), 6867–6873.
- Pavlishchuk, V. V., Addison, A. W. (2000). Conversion Constants for Redox Potentials Measured versus Different Reference Electrodes in Acetonitrile Solutions at 25 °C. *Inorganica Chim. Acta*, 298 (1), 97–102.
- Pradhan, S. C., Hagfeldt, A., Soman, S. (2018). Resurgence of DSCs with Copper Electrolyte: A Detailed Investigation of Interfacial Charge Dynamics with Cobalt and Iodine Based Electrolytes. *J. Mater. Chem. A*, 6 (44), 22204–22214.
- Rey, I., Johansson, P., Lindgren, J., Lassègues, J. C., Grondin, J., Servant, L. (1998). Spectroscopic and Theoretical Study of (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> (TFSI) and (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH (HTFSI). *J. Phys. Chem. A*, 102 (19), 3249–3258.

- Rodrigues, R. R., Cheema, H., Delcamp, J. H. (2018). A High-Voltage Molecular-Engineered Organic Sensitizer–Iron Redox Shuttle Pair: 1.4 V DSSC and 3.3 V SSM-DSSC Devices. *Angew. Chem. Int. Ed.*, *130*, 5570–5574.
- Salvador, P., Hidalgo, M. G., Zaban, A., Bisquert, J. (2005). Illumination Intensity Dependence of the Photovoltage in Nanostructured TiO<sub>2</sub> Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B*, *109* (33), 15915–15926.
- Saygili, Y., Söderberg, M., Pellet, N., Giordano, F., Cao, Y., Munoz-García, A. B., Zakeeruddin, S. M., Vlachopoulos, N., Pavone, M., Boschloo, G., Kavan, L., Moser, J. E., Graetzel, M., Hagfeldt, A., Freitag, M. (2016). Copper Bipyridyl Redox Mediators for Dye-Sensitized Solar Cells with High Photovoltage. *J. Am. Chem. Soc.*, *138* (45), 15087–15096.
- Saygili, Y., Stojanovic, M., Michaels, H., Tjepelt, J., Teuscher, J., Massaro, A., Pavone, M., Giordano, F., Zakeeruddin, S. M., Boschloo, G., Moser, J. E., Gratzel M., Munoz-García, A. B., Hagfeldt, A., Freitag, M. (2018). Effect of Coordination Sphere Geometry of Copper Redox Mediators on Regeneration and Recombination Behavior in Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *ACS Appl. Energy Mater.*, *1*, 4950–4962.
- Solera-Rojas, J. A., Ledezma-Gairaud, M., Pineda, L. W. (2018). Dye-Sensitized Devices: Photovoltaic and Photoelectrolytic Applications. In *Transparent Conductive Materials: From Materials via Synthesis and Characterization to Applications*, Levy, D., Castellón, E., Eds., Wiley-VCH: Weinheim, pp 317–355.
- Tian, H., Sun, L. (2011). Iodine-Free Redox Couples for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem.*, *21* (29), 10592–10601.
- Tsao, H. N., Yi, C., Moehl, T., Yum, J., Zakeeruddin, S. M., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M. (2011). Cyclopentadithiophene Bridged Donor–Acceptor Dyes Achieve High Power Conversion Efficiencies in Dye-Sensitized Solar Cells Based on the Tris-Cobalt Bipyridine Redox Couple. *ChemSusChem*, *4*, 591–594.
- Wang, M., Chamberland, N., Breau, L., Moser, J.-E., Humphry-Baker, R., Marsan, B., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M. (2010). An Organic Redox Electrolyte to Rival Triiodide/Iodide in Dye-Sensitized Solar Cells. *Nat. Chem.*, *2*, 385–389.
- Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Moser, J.-E., Humphry-Baker, R., Grätzel, M. A. (2004). Solvent-Free, SeCN<sup>-</sup>/[(SeCN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> Based Ionic Liquid Electrolyte for High-Efficiency Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, *126* (23), 7164–7165.
- Wang, Z. S., Sayama, K., Sugihara, H. (2005). Efficient Eosin Y Dye-Sensitized Solar Cell Containing Br<sup>-</sup>/[Br<sub>3</sub>]<sup>-</sup> Electrolyte. *J. Phys. Chem. B*, *109* (47), 22449–22455.
- Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., Luo, G. (2015). Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.*, *115* (5), 2136–2173.
- Yella, A., Lee, H.-W., Tsao, H. N., Yi, C., Chandiran, A. K., Nazeeruddin, M. K., Diau, E. W.-G., Yeh, C.-Y., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M. (2011). Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt(II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science*, *334* (6056), 629–634.
- Zhang, X., Xu, Y., Giordano, F., Schreier, M., Pellet, N., Hu, Y., Yi, C., Robertson, N., Hua, J., Zakeeruddin, S. M., Tian, H., Gratzel, M. (2016). Molecular Engineering of Potent Sensitizers for Very Efficient Light Harvesting in Thin-Film Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, *138* (34), 10742–10745.

## AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al CELEQ, Universidad de Costa Rica (UCR), Escuela de Química (UCR), Posgrado en Química (UCR), Vicerrectoría de Investigación (UCR, proyecto 804-B7-279) y la Red de Investigación en Energías Renovables y Eficiencia Energética (RIDER) de la Universidad de Costa Rica. J. A. Solera-Rojas, reconoce al CELEQ (UCR) el apoyo económico Orlando Bravo y al

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE COMPLEJOS DE COBRE(I/II) CON LIGANDOS POLIPIRIDÍNICOS COMO MEDIADORES REDOX EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON TINTES**

Sistema de Estudios de Posgrado (UCR) por aportar parte de los recursos utilizados en la pasantía de investigación en el grupo de investigación de la Marina Freitag, Universidad de Uppsala, Suecia. L. W. Pineda, agradece a la Andrea Soto Navarro (CELEQ) por la fructífera discusión de los resultados y las valiosas sugerencias al manuscrito.