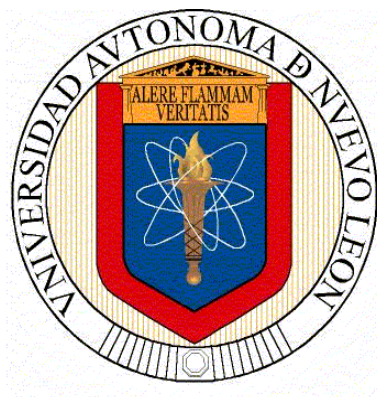


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**DISEÑO Y SÍNTESIS DE UN DERIVADO DE
OXADIAZOL α,β -INSATURADO PARA SU APLICACIÓN
COMO COLORANTE EN CELDAS SOLARES TIPO DSSC**

**PRESENTADO POR:
LQI ALBERTO TADEO RODRÍGUEZ GONZÁLEZ**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON
ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

MARZO, 2026

Diseño y síntesis de un derivado de oxadiazol α,β -insaturado para su aplicación
como colorante en celdas solares tipo DSSC

Aprobación de la tesis

Dr. Eugenio Hernández Fernández

Director

Dr. Israel Alejandro López Hernández

Codirector

Dra. Shadai Lugo Loreda

Comité tutorial

Dr. Alejandro Vázquez Dimas

Comité tutorial

Dra. Susana Thelma López Cortina

Comité tutorial

Agradecimientos

Agradezco a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por los materiales brindados en la elaboración de este proyecto.

Agradezco al SECIHTI, por la beca otorgada durante mi estadía en mis estudios, con CVU 1342472.

Agradezco a mi asesor, el Dr. Eugenio Hernández Fernández, por su apoyo durante la elaboración de este proyecto; a mi co-asesor el Dr. Israel Alejandro López Hernández por su conocimiento práctico y teórico en la comprensión de aspectos básicos del proyecto. A la Dra. Shadai Lugo Loredo y la Dra. Andrea Quetzalli Cerdán Pasarán por su apoyo técnico y asesoría específica en la comprensión de conceptos intrínsecos de esta tesis. Al Dr. David Avellaneda Avellaneda por su apoyo técnico en la medición de mis celdas durante mi estancia de investigación.

Agradezco a mi comité, por infundirme la curiosidad en ahondar más en la información de mi proyecto y sobretodo en su acompañamiento durante la realización de este.

A mis amigos, el “laboratorio de cotorreo industrial” que hicieron más llevadera mi estancia en el laboratorio donde me formé.

A mi madre, mi padre y hermano que han confiado en mí desde el principio y me acompañan en la alegría de la culminación de este camino lleno de aprendizaje, madurez y buenas experiencias.

A mis profesores, que infundieron en mi corazón el arduo deseo de servir a la sociedad, y en despertar la vocación de docencia y divulgación científica.

A todos mis amados seres queridos, a los que están y ya no están en este mundo terrenal.

A todos ustedes, quienes contribuyeron en hacer esto posible: muchas gracias.

Dedicatoria

A todos mis amados seres queridos.

A todos y cada uno de mis mentores.

Y al pequeño Tadeo del pasado, que creció con un sueño, y hoy lo ve hecho realidad...

Resumen

Monterrey, Nuevo León

Octubre, 2025

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: **Diseño y síntesis de un derivado de oxadiazol α,β -insaturado para su aplicación como colorante en celdas solares tipo DSSC**

Área de estudio: Química de Materiales

Número de páginas: 76

Propósito y método de estudio: La demanda de energía eléctrica ha aumentado debido a la creciente población en nuestro país, volviendo los métodos tradicionales de obtención de energía no redituables a largo plazo, pues consisten en la quema de combustibles fósiles, recursos naturales no renovables que liberan contaminantes al medio ambiente. El apostar por el uso de energías renovables y abundantes, como lo es la luz del sol, se ha convertido en un reto para el sector de investigación, con el fin de sustentar las necesidades cotidianas de la población. Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC, por sus siglas en inglés) son atractivas por su ingeniería y manufactura simple, así como la facilidad de modificación en sus componentes, reduciendo costos de elaboración, mantenimiento y adquisición.

Contribuciones y conclusiones: Se realizó la síntesis de un derivado de oxadiazol α,β -insaturado con aplicación en celdas solares tipo DSSC. El derivado de oxadiazol V fue caracterizado estructuralmente mediante FT.-IR, RMN¹H y EMAR; óptica y electroquímicamente mediante espectrofotometría UV-Vis y Voltamperometría cíclica. Se determinó para el oxadiazol V dos bandas de absorción λ_{abs} en 318 y 417 nm, una E_g de 2.41 eV, E_{HOMO} = -5.27 eV, E_{LUMO} = -2.86 eV. La variación de TiO₂ Anatasa:Nanométrico 0:3, presentó un V_{oc} de 0.59 ± 0.01 V, J_{sc} de 3.24 ± 0.19 mA/cm², FF de 0.43 ± 0.01 y eficiencia η de 0.83 ± 0.08 %.

Dr. Eugenio Hernández Fernández

Director de tesis

Diseño y síntesis de un derivado de oxadiazol α,β -insaturado para su aplicación como colorante en celdas solares tipo DSSC

Presentado por:

LQI Alberto Tadeo Rodríguez González 1865552

El presente proyecto de investigación, cuyo número de folio es 03-98326-QMT-24-118, fue realizado en el Centro de Laboratorios Especializados (CELAES) de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección del Dr. Eugenio Hernández Fernández y el Dr. Israel Alejandro López Hernández. Además, se contó con la asesoría técnica de la Dra. Shadai Lugo Loredó, la Dra. Andrea Quetzalli Cerdán Pasarán y el Dr. David Avellaneda Avellaneda. Este proyecto fue realizado con los recursos dados por la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI).

Contenido

Capítulo I INTRODUCCIÓN	1
I.1 Introducción.....	1
I.2 MARCO TEÓRICO	3
I.2.1 Celdas solares	3
I.2.2 Celda Solares Sensibilizadas por Colorante (DSSC).....	5
I.2.3 Colorantes	7
I.2.4 Oxadiazol	10
I.2.5 Óxido de Titanio (IV) TiO₂.....	11
I.2.6 Electrolito.....	12
I.2.7 Vidrio conductor	12
I.2.8 Síntesis orgánica	12
I.2.9 Caracterización Estructural.....	14
I.2.10 Caracterización opto-electroquímica	16
Capítulo II Antecedentes.....	19
II.1 Colorantes	19
II.2 Síntesis.....	23
II.3 Análisis crítico	24
II.4 Contribución científica	25
II.5 Hipótesis.....	25
II.6 Objetivos	25
II.6.1 Objetivo general	25
II.6.2 Objetivos específicos	25
Capítulo III Metodología.....	27
III.1 Parte experimental.....	28
III.1.1 Síntesis del derivado de oxadiazol III.....	28
III.1.2 Síntesis del derivado de éster de oxadiazol IV.....	28

III.1.3	Hidrólisis del éster de oxadiazol V	29
III.1.4	Ensamble de las celdas solares tipo DSSC	29
III.2	Contraelectrodo o cátodo	30
III.3	Ensamblado	30
Capítulo IV	Resultados y discusión	31
IV.1	Síntesis del derivado de oxadiazol III.....	31
IV.2	Síntesis del derivado de éster de oxadiazol IV	31
IV.3	Hidrólisis del éster de oxadiazol V.....	34
IV.4	Propiedades ópticas y electroquímicas.....	38
IV.4.1	UV-Vis.....	38
IV.4.2	Voltamperometría cíclica	40
IV.5	Deposición de TiO ₂	45
IV.6	Construcción de la celda.....	47
Capítulo V	Conclusiones.....	53
Capítulo VI	Referencias	55

Listado de figuras

Figura 1. Estructura base del derivado de oxadiazol V	3
Figura 2. Arquitectura de una celda solar sensibilizada por colorante.....	5
Figura 3. Estructuras de colorantes N719 , N3 y N749	8
Figura 4. Configuraciones de colorantes orgánicos plausibles.	9
Figura 5. Modos de coordinación del ácido carboxílico con TiO_2	10
Figura 6. Isómeros de oxadiazol.	10
Figura 7. Polimorfos de TiO_2 y sus celdas unitarias. (Copyright (2023), con el permiso de CINVESTAV).....	11
Figura 8. Comparación de mecanismo de acción entre el calentamiento convencional y calentamiento por microondas.	13
Figura 9. Proceso de cavitación en ultrasonido.....	14
Figura 10. Vibraciones en la espectroscopía infrarrojo.....	15
Figura 11. Transiciones electrónicas de una molécula en UV-Vis.	17
Figura 12. Configuración típica de una celda electroquímica para caracterización de un colorante por voltamperometría cíclica.	18
Figura 13. Apariencia física del oxadiazol IV y placas TLC del compuesto III , 4-DMAbenzaldehído y éster de oxadiazol IV bajo luz visible (Vis) y luz UV (254 nm y 350 nm).	32
Figura 14. Espectro FT-IR del derivado de oxadiazol IV	33
Figura 15. Espectro RMN- ^1H del oxadiazol IV en CDCl_3 , 500 MHz.	34
Figura 16. Apariencia física del oxadiazol V y placas TLC del éster de oxadiazol IV y ácido de oxadiazol V bajo luz visible (Vis) y luz UV (254 nm y 350 nm).	35
Figura 17. Espectro FT-IR del derivado de oxadiazol V	36
Figura 18. Espectro FT-IR del derivado de oxadiazol V y oxadiazol V impregnado en TiO_2	37
Figura 19. Espectro RMN- ^1H del oxadiazol V en $\text{DMSO}-d_6$, 500 Hz.....	38
Figura 20. Espectro UV-Vis del derivado de oxadiazol α,β -insaturado V en DCM ($2.4 \times 10^{-4} \text{ M}$).....	39
Figura 21. Configuración tradicional de celda electroquímica del derivado de oxadiazol V	40

Figura 22. Voltamperometría cíclica del compuesto de oxadiazol V , bajo estudio preliminar 1 (negro) y estudio preliminar 2 (rojo).....	42
Figura 23. Voltamperometría cíclica del compuesto de oxadiazol V , bajo estudio preliminar 1 (negro) y estudio preliminar 2 (rojo).....	43
Figura 24. Micrografía SEM de TiO ₂ : A) 3 capas de TiO ₂ anatasa a 25.0 k, B) 3 capas de TiO ₂ nanométrico a 25.0 k, C) 3 capas de TiO ₂ anatasa a 10.0 k y D) 3 capas de TiO ₂ nanométrico a 10.0 k.	46
Figura 25. Apariencia física de muestras de sustratos (ANA : NANO 0:3 y ANA : NANO 3:0) sin impregnar con colorante e impregnados con colorante V	48
Figura 26. Curvas J-V de celda solar con colorante de oxadiazol V con diferentes proporciones de TiO ₂	50

Listado de tablas

Tabla 1. Estado del arte en colorantes en celdas solares DSSC.	21
Tabla 2. Parámetros ópticos del compuesto V	40
Tabla 3. Potenciales obtenidos de la voltamperometría cíclica del oxadiazol V	44
Tabla 4. Variaciones de capa mesoporosa de TiO ₂	47
Tabla 5. Espesores de capas de TiO ₂ mesoporoso.....	47
Tabla 6. Parámetros de celdas con colorante oxadiazol V	49

Listado de esquemas

Esquema 1. Funcionamiento de una celda solar sensibilizada por colorante.....	6
Esquema 2. Ruta sintética general del derivado de oxadiazol α,β -insaturado V	24
Esquema 3. Síntesis del derivado de oxadiazol α,β -insaturado III	31
Esquema 4. Síntesis del derivado de oxadiazol α,β -insaturado IV	31
Esquema 5. Síntesis del derivado de oxadiazol α,β -insaturado V	34
Esquema 6. Niveles energéticos del colorante V y su representación en la celda solar.....	44
Esquema 7. Construcción de la celda solar sensibilizada con el colorante de oxadiazol V	48

Capítulo I INTRODUCCIÓN

I.1 Introducción

La generación de energía eléctrica mediante el uso de recursos renovables se ha convertido en un gran atractivo en la actualidad, especialmente como alternativa viable a los métodos convencionales con recursos no renovables, tales como los combustibles fósiles.

Aunado a esto, su gasto desmedido ha generado una grave crisis ambiental, afectando de manera significativa la calidad del aire y en consecuencia la calidad de vida de los regiomontanos. Esta situación ha derivado en enfermedades respiratorias y suspensión de actividades al aire libre, según reportes del Sistema Integral de Monitoreo Ambiental *SIMA* (1,2).

Un recurso energético de excelencia por su vasta presencia en el mundo es la energía solar, misma que es captada por dispositivos especiales que posteriormente la transforma en energía eléctrica. Estos dispositivos son llamados celdas fotovoltaicas, o bien celdas solares.

Existen tres generaciones de celdas solares: Las de primera generación están hechas exclusivamente de silicio; son las mejores que han existido debido a su alta eficiencia de conversión de energía solar (> 20%); sin embargo, son difíciles de diseñar y fabricar, lo que encarece mucho su adquisición y mantenimiento (3).

Por otro lado, la segunda generación de celdas solares, conformadas por compuestos inorgánicos tales como CdTe, CIGS (seleniuro/sulfuro de Cu-In- Ga, por siglas en inglés) y perovskitas; su eficiencia es comparable con las de silicio, no obstante, se degradan fácilmente ya sea por el electrolito utilizado o por algún factor ambiental.

Por último, se encuentran las celdas fotovoltaicas de tercera generación, las cuales incluyen aquellas celdas conformadas por polímeros, CZTS (Seleniuro/Sulfuro de Cu-Zn-Sn, por sus siglas en inglés), y las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC, por sus siglas en inglés).

Las DSSC fueron desarrolladas por Grätzel y colaboradores, en 1991 (4). Este tipo de celdas, a diferencia de sus análogas antes descritas, son mucho más baratas y fáciles de ensamblar. Sin embargo, en términos de eficiencia, estas se quedan considerablemente rezagadas en comparación con las celdas de silicio, por lo que es crucial una buena elección del colorante o tinte a utilizar como sensibilizador.

Los colorantes por excelencia que brindan una buena eficiencia son los complejos organometálicos de rutenio **N719** y **N3**, pero su alto costo provoca que su rentabilidad sea nula. Los compuestos orgánicos libres de metales son una opción más viable y rentable y, mediante cálculos teóricos previos, es posible lograr un adecuado diseño del tinte a experimentar. Es necesario que, bajo ese estudio previo, el valor de los orbitales HOMO (> -4.0 eV) y LUMO (< -4.7 eV), así como su longitud de onda de absorción máxima sean adecuados para conseguir una configuración óptima.(5) En este sentido, los oxadiazoles tienen un amplio rango de absorción de luz, son más sencillos de modificar estructuralmente, proveen buena conductividad eléctrica debido a su carácter donador y son más estables a nivel químico y térmico, lo que los vuelve candidatos adecuados para su uso como sensibilizadores (6–8). Otras características importantes que deben tomarse en cuenta para un óptimo sensibilizador son, el incluir en su estructura un grupo con una alta capacidad de donar electrones (generalmente aminas o compuestos aromáticos) y que estos puedan ser transferidos adecuadamente a través del sistema espaciador mediante resonancia; además de agregar un grupo ácido carboxílico, ya que, al ser un grupo aceptor de electrones también permite el anclaje mediante una coordinación en los sitios de la superficie en la capa del fotoánodo, en este caso TiO_2 .

Es por eso que, en este proyecto se plantea el diseño y síntesis de un derivado α,β -insaturado de oxadiazol para ser aplicado como colorante en celdas solares tipo DSSC (Figura 1).

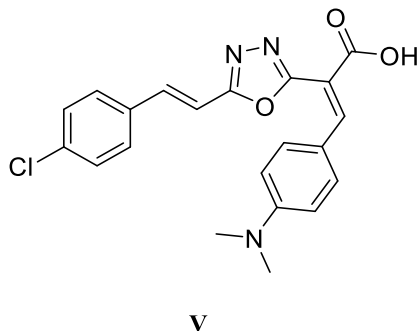


Figura 1. Estructura base del derivado de oxadiazol V.

I.2 MARCO TEÓRICO

I.2.1 Celdas solares

La luz solar abarca un amplio espectro de emisión, que va desde la región del infrarrojo a la región ultravioleta; sin embargo, la región que impera en la emisión del sol es la visible, por lo que debe aprovecharse al máximo esta región.

Las celdas solares son dispositivos electrónicos que convierten la luz solar incidida sobre ellas en energía eléctrica. La celda constituye el eslabón principal de los módulos que conforman una estructura de gran escala denominada panel solar (9).

Existen tres generaciones de celdas solares: Las de primera generación están hechas exclusivamente de silicio; son las mejores que han existido debido a su alta eficiencia de conversión de energía solar (> 20%); sin embargo, son difíciles de diseñar y fabricar, lo que encarece mucho su adquisición y mantenimiento. Por otro lado, la segunda generación de celdas solares, las conformadas por compuestos inorgánicos tales como CdTe, CIGS (seleniuro/sulfuro de Cu-In- Ga, por siglas en inglés) y perovskitas, cuya eficiencia es comparable con las de silicio; no obstante, se degradan fácilmente ya sea por el electrolito utilizado o por algún factor ambiental. Por último, se encuentran las celdas fotovoltaicas de tercera generación, las cuales incluyen aquellas celdas conformadas por polímeros, CZTS (Seleniuro/Sulfuro de Cu-Zn-Sn, por sus siglas en inglés) y las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC, por sus siglas en inglés) (10).

Por ejemplo, en las celdas típicas comerciales (basadas en silicio monocristalino), los fotones de la luz solar son absorbidos por la celda. Estos fotones energizan los

electrones de los átomos que conforman el entramado cristalino, promoviéndose a un estado energético mayor; luego estos chocan con los átomos colindantes provocando *in situ* una reacción en cadena, formando pares de cargas: una positiva (huecos) y otra negativa (electrones). A este conjunto se le denomina pares electrón-hueco ó excitones. Son estos excitones quienes generan una diferencia de potencial, que es aprovechada para proveer energía eléctrica a dispositivos electrónicos. A este fenómeno se le llama *efecto fotovoltaico* (11,12).

El comportamiento electrónico de los semiconductores inorgánicos, sean intrínsecos o extrínsecos, se rige bajo los postulados de la teoría de bandas. Esta teoría indica que los electrones son promovidos de un estado de baja energía (banda de valencia) a un estado de alta energía (banda de conducción); y para que esta promoción ocurra, los electrones deben absorber fotones de una energía (E) específica, que a su vez es directamente proporcional a la frecuencia (ν) en que se encuentra el fotón, e inversamente proporcional a la longitud de onda aplicada, tal y como se muestra en la Ecuación 1 (13).

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde E es la energía del fotón (J), h es la constante de Plank (6.626×10^{-34} J·s), c la velocidad de la luz (3.00×10^8 m/s) y λ es la longitud de onda de la luz (m).

La diferencia energética entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) se denomina *ancho o brecha de banda prohibida* E_g (band gap, por su término en inglés), por lo que la ecuación anterior se reescribe a:

$$E_{g(eV)} = \frac{1240}{\lambda_{(nm)}} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde E_g es la energía del ancho de banda prohibida (eV), λ es la longitud de onda del fotón (nm) y 1240 es un factor de conversión, tomando en cuenta que $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ y $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$.

Esto quiere decir que entre mayor sea el ancho de banda prohibida del semiconductor, requiere absorber fotones de longitud de onda menor, y viceversa; para lograr la promoción de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

Semiconductores como el silicio o GaAs, tienen un ancho de banda prohibida de 1.1 eV y 1.45 eV, respectivamente, por lo que absorbe fotones de baja energía (mayor longitud de onda), criterio que coincide con las regiones más emitidas de la luz solar.

I.2.2 Celda Solares Sensibilizadas por Colorante (DSSC)

Otros semiconductores, tal y como el TiO_2 , cuya banda prohibida es 3.2 eV, no pueden llevar a cabo este proceso por como ocurre espontáneamente con el Si o GaAs, dado que la longitud de onda que se requiere aplicar ronda la región del ultravioleta, radiación emitida en menor proporción por el sol. Para lograr el efecto fotovoltaico en él, es necesario incluir un elemento mediante la fijación de una sustancia que absorba en las regiones abundantes de la radiación solar y, en consecuencia, los electrones excitados sean cedidos, o mejor dicho inyectados en la banda de conducción del colorante. A este proceso se le llama *sensibilización*.

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) fueron desarrolladas por primera vez por Grätzel y su grupo de investigación en 1991, en el Swiss Federal Institute of Technology. Las celdas solares sensibilizadas por colorante poseen una arquitectura e ingeniería simple y reproducible, con una estructura tipo “sándwich”, según se reporta en la literatura (Figura 2).

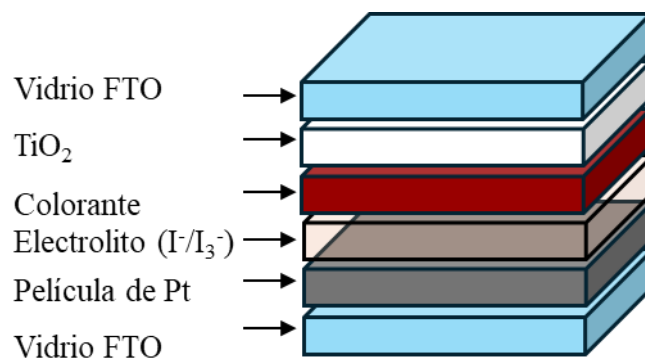


Figura 2. Arquitectura de una celda solar sensibilizada por colorante.

Esta analogía refiere a los componentes de este dispositivo: Dos vidrios conductores donde uno corresponde al fotoánodo y otro al cátodo.

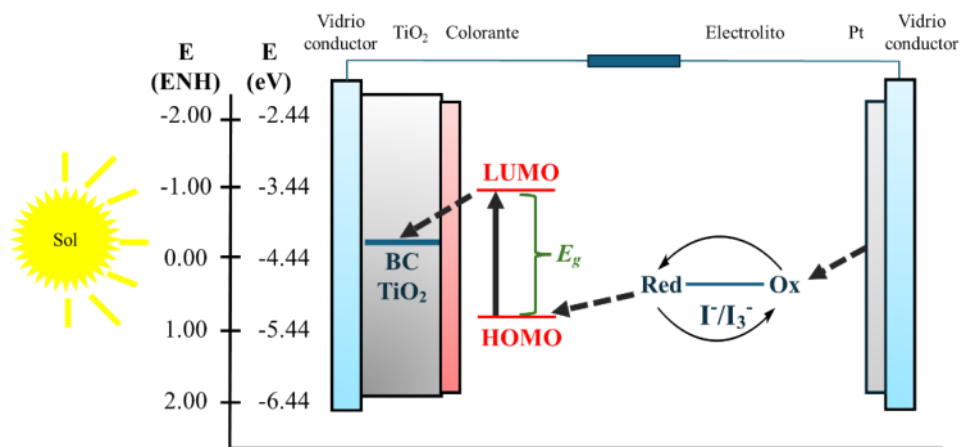
El fotoánodo es un vidrio conductor cuya superficie está recubierta por un semiconductor mesoporoso (generalmente TiO_2) y éste a su vez está impregnado por un

compuesto químico denominado *colorante o sensibilizador*. Por otro lado, el cátodo, prácticamente es el contraelectrodo que cierra el circuito, conformado por un vidrio conductor recubierto de un material no reactivo y conductor (generalmente se utiliza C grafitico o Pt), que dirija el flujo de electrones del proceso electroquímico provenientes del fotoánodo hacia él (14,15).

Ambos, fotoánodo y cátodo se encuentran en contacto mediante un electrolito (generalmente se utiliza el par I^-/I_3^-), que funciona como mediador dada su facilidad de oxidarse y reducirse cuando se es requerido, además de no alterar la composición química del colorante o sensibilizador.

El proceso electroquímico de las celdas sensibilizadas por colorante consiste en que el colorante absorbe los fotones incididos, promoviendo sus electrones de un estado de menor energía a otro de mayor energía; o bien, se promueven del Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía (HOMO) al Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía (LUMO).

Cuando el electrón se ha excitado y ha sido promovido del orbital HOMO al orbital LUMO, éste es inyectado en la banda de conducción del semiconductor, luego, este se dirige al contraelectrodo, y posteriormente donado al electrolito, reduciéndolo en el proceso. El electrolito se oxida y devuelve el electrón al colorante que se encuentra en estado basal oxidado. El colorante se regenera, y el proceso vuelve al inicio (Esquema 1) (16).



Esquema 1. Funcionamiento de una celda solar sensibilizada por colorante.

Sin embargo, en términos de eficiencia, estas se quedan considerablemente rezagadas en comparación con las celdas de silicio, por lo que es crucial una buena elección del colorante o tinte a utilizar como sensibilizador (10,14).

I.2.3 Colorantes

Un colorante es una sustancia soluble en un medio de disolución, y se fija en un sustrato mediante una interacción química. Por otro lado, un sensibilizador es un compuesto químico que auxilia a un semiconductor a llevar a cabo sus transiciones electrónicas. Si bien la palabra colorante es la traducción directa del término en inglés *Dye*, sensibilizador sería más adecuado dada la función que ejerce, pero en la realidad no existe preferencia por el uso de un término u otro. Ambos términos son correctos y válidos: tinte, colorante y sensibilizador se toman como sinónimos en este contexto.

Existen sensibilizadores de excelencia que aprovechan al máximo la luz solar, los cuales están basados en Rutenio (II); como por ejemplo **N719** (cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) de rutenio(II) bis tetrabutilamonio) que es considerado un colorante estándar para esta aplicación, junto a **N3** (cis-bis(isotiocianato)bis(ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico) de rutenio(II)) y **Black Dye** (tris-isotiocianato(tricarboxilato de 2,2',2''-terpiridina) de rutenio(II)) (Figura 3) (17).

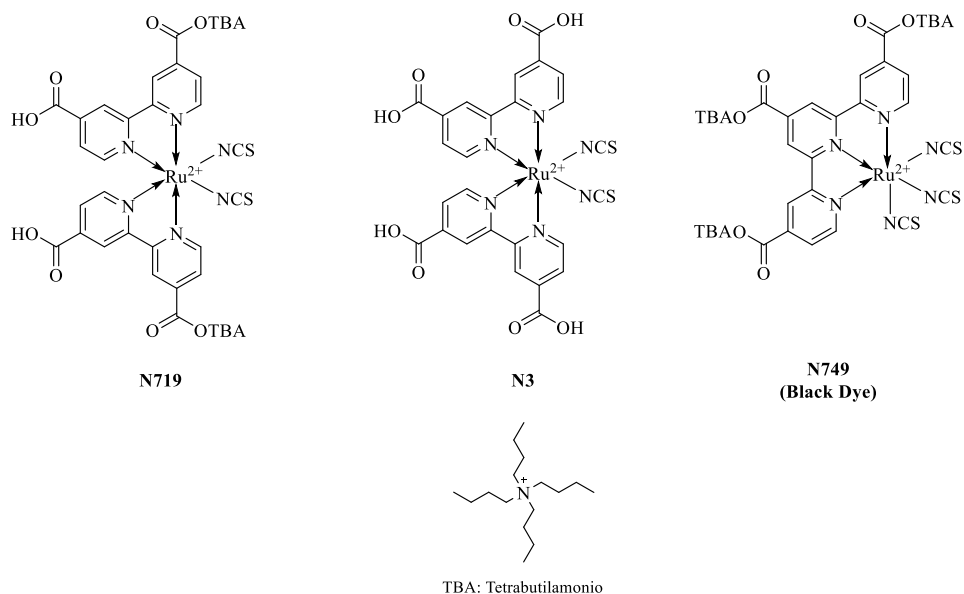


Figura 3. Estructuras de colorantes N719, N3 y N749.

Sin embargo, la toxicidad de este metal, además de su escasez, vuelven a estos colorantes no aptos para el escalamiento industrial, por el peligro que representan y su alto costo.

Dentro de los sensibilizadores se encuentran aquellos derivados libres de metales, es decir, puramente orgánicos, los cuales están conformados por un grupo donador de electrones (D), una parte que permite la deslocalización y movimiento de electrones (puente π), y un grupo aceptor de electrones (A). La configuración más simple y común es D- π -A, aunque también existen otras configuraciones reportadas: D-D- π -A, A-D- π -A-A, entre otras, como se muestra en la Figura 4 (18–21).

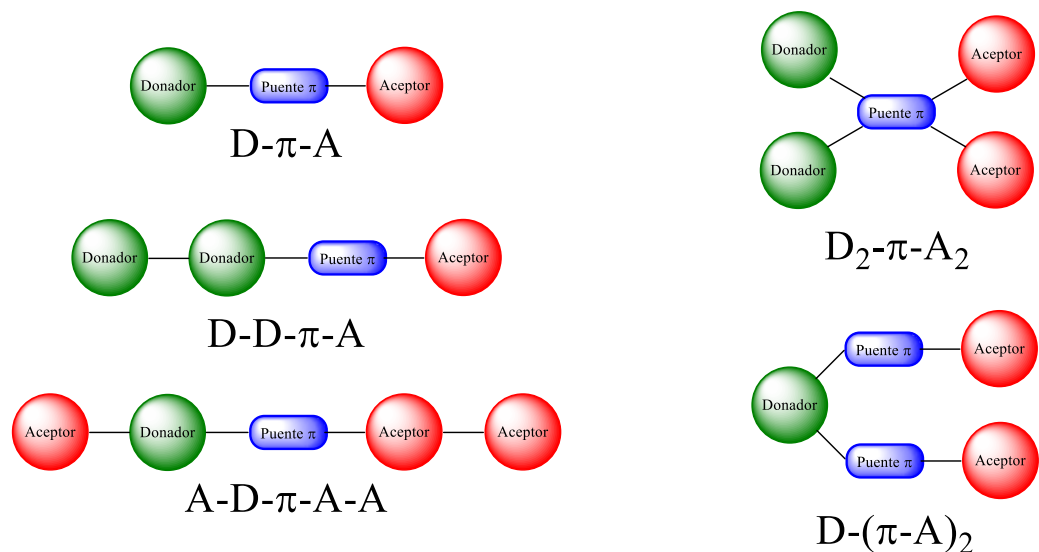


Figura 4. Configuraciones de colorantes orgánicos plausibles.

Una de las características más importantes para el buen funcionamiento de un colorante para este tipo de celdas son sus energías de los orbitales HOMO y LUMO, dado que deben coincidir con el potencial redox del electrolito (-4.7 eV, Γ/I_3^-) y la banda de conducción del semiconductor (-4.0 eV, TiO_2), pues de no hacerlo, la transferencia de carga no se lleva a cabo de manera efectiva o no procede. En la práctica, el ancho de banda prohibida del sensibilizador debe ser menor a la banda prohibida del semiconductor utilizado (22).

Otra característica importante para estos colorantes es el incluir en su estructura química un grupo aceptor de electrones, como es el grupo 1,3,4-oxadiazol; sin embargo, diversos autores recomiendan ampliamente la adición de un grupo aceptor de electrones que también funge como un grupo ancla, generalmente el grupo ácido carboxílico, que le permita unirse al TiO_2 mediante un enlace de coordinación, y en consecuencia el flujo de cargas generadas. Existen diferentes modos de coordinación que puede formar el colorante con el semiconductor (en este caso TiO_2), tal y como se muestra en la Figura 5.

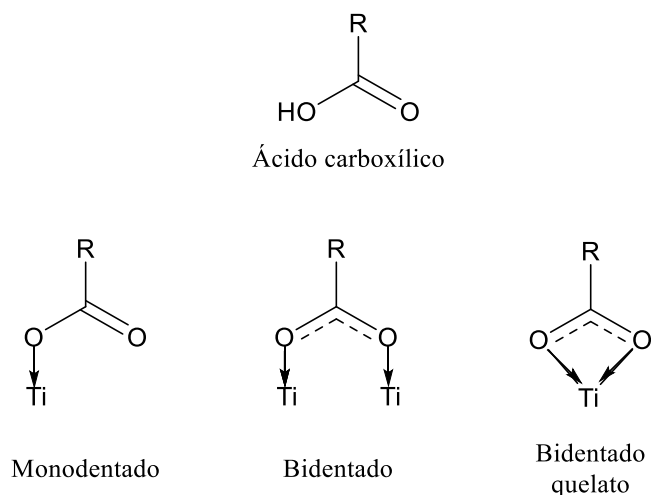


Figura 5. Modos de coordinación del ácido carboxílico con TiO_2 .

1.2.4 Oxadiazol

El oxadiazol es un heterociclo de cinco miembros, conformado por dos enlaces dobles, dos átomos de nitrógeno y un átomo de oxígeno. Existen diferentes isómeros de oxadiazol que son clasificados y nombrados en función de la posición de sus heteroátomos, siendo el 1,3,4-oxadiazol el isómero más utilizado por su estabilidad debida a las estructuras de resonancia que presenta (Figura 6) (23).

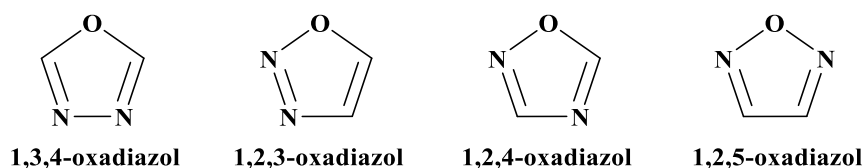


Figura 6. Isómeros de oxadiazol.

Los derivados de oxadiazol son ampliamente utilizados en muchos campos de aplicación como en bioimágenes o sensado de metales (24,25), debido a sus propiedades útiles como el poseer un carácter atractor de electrones, estabilidad química y térmica, junto con un alto coeficiente de absortividad molar, lo que le permite una mejor absorción de la luz, y, por tanto, una mayor captación de fotones. Todas estas cualidades conforman una sinergia, de manera que sea realizada la adecuada inyección de electrones en la banda de conducción del semiconductor, en este caso el más utilizado: el óxido de titanio (IV).

I.2.5 Óxido de Titanio (IV) TiO₂

El óxido de titanio (IV), TiO₂, es un compuesto inorgánico de apariencia granulada y blanca, que ha sido muy utilizado desde mucho tiempo atrás. Actualmente se utiliza como pigmento, estabilizador, agente mateante, fotocatalizador y como sustrato en celdas solares tipo DSSC.

Es un material con baja reactividad y alta mesoporosidad. Sus mesoporos poseen un diámetro entre los 2 y 50 nanómetros (un nivel intermedio entre los microporos y macroporos, respectivamente), confiriéndole una gran área superficial, permitiéndole adsorber materiales en su superficie, como en este caso, colorantes (26).

Existen tres arreglos cristalinos o fases que el TiO₂ puede adoptar: rutilo, anatasa, y brookita. Si bien la fase más estable es el rutilo, la más abundante y ampliamente utilizada en aplicaciones fotocatalíticas es la anatasa; ya que presenta mayor actividad fotoquímica que las otras fases (debido a los espacios interatómicos de su celda unitaria); lo que le permite aplicarse en diversos usos. Esta propiedad vuelve a la fase anatasa idónea para su aplicación como sustrato en celdas solares sensibilizadas con colorante (Figura 7) (27,28).

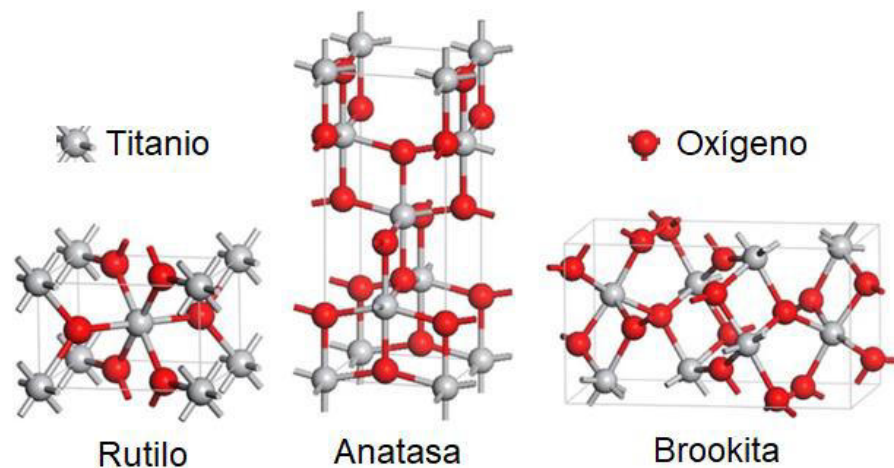


Figura 7. Polimorfos de TiO₂ y sus celdas unitarias. (Copyright (2023), con el permiso de CINVESTAV).

I.2.6 Electrolito

Es una sustancia que permite la transferencia de electrones que provienen del contraelectrodo hacia el colorante. Su función es mediadora gracias a su reversibilidad redox, que, al oxidarse y reducirse fácilmente, el electrón regresa al colorante regenerándolo en su estado basal.

Existen diferentes tipos de electrolitos utilizados en este campo de aplicación, como derivados de $[\text{Co}(\text{bpy})_2]^{3+/2+}$, $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^{2+/1+}$ e inclusive $\text{Br}_3^-/\text{Br}^-$; pero entre ellos se destaca el par triyoduro/yoduro I_3^-/I^- , que es preferido por su alta movilidad eléctrica, equivalencia con el potencial de circuito abierto del colorante y sobre todo porque no altera la composición química del sensibilizador (29–31).

I.2.7 Vidrio conductor

Es un vidrio común que se encuentra cubierto por una fina capa de un óxido conductor transparente. Si bien en la jerga coloquial en este campo suele decirse el uso de “vidrio conductor”, lo cierto es que el vidrio no es un material conductor, sino el óxido metálico dopado con el que se encuentra recubierto. El dopaje mismo es lo que permite el transporte de los electrones. Existen dos vidrios conductores ampliamente utilizados en celdas solares tipo DSSC, los cuales son: FTO (óxido de estaño (IV) dopado con flúor, $\text{SnO}_2:\text{F}$) e ITO (óxido de estaño (IV) dopado con indio, $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$), siendo el primero más asequible, versátil y con buena conductividad eléctrica (32–34).

I.2.8 Síntesis orgánica

I.2.8.1 Microondas

La radiación de microondas es un tipo de radiación electromagnética que comprende una longitud de onda oscilante entre 1 m hasta 1 mm (o bien, 300 MHz hasta 300 GHz). Este tipo de radiación es la antesala de la radiación infrarroja. Su uso se destaca en la síntesis química, desplazando en mayor medida la síntesis bajo calentamiento convencional, debido a que el calentamiento ocurre desde el seno de la reacción (de adentro hacia afuera) y no por convección y conducción como su contraparte (afuera hacia adentro), como puede apreciarse en la Figura 8. Además, este método presenta varias ventajas tales como la disminución del tiempo de reacción al mínimo, menor gasto de

disolvente y la capacidad de calentar los disolventes más allá de su punto de ebullición; esto se logra gracias a que el vial de reacción se encuentra dentro del reactor en un sistema cerrado, lo que aumenta la presión interna del recipiente, y en consecuencia, un aumento en la temperatura. La síntesis bajo irradiación por microondas es apreciada por llevar a cabo el calentamiento de manera uniforme y controlada. Sin embargo, para que pueda llevarse a cabo este proceso, las sustancias participantes en la reacción deben tener cierto carácter dipolar, de lo contrario las fuerzas intramoleculares se anularían tras la absorción de las microondas; también, los solventes deben poseer un alta constante dieléctrica, para que las mismas moléculas del disolvente al absorber la radiación roten generando fricción entre ellas, produciendo el calor necesario para activar la reacción. Si dicha constante dieléctrica fuese nula, el calentamiento no procede (Figura 8) (35–37).

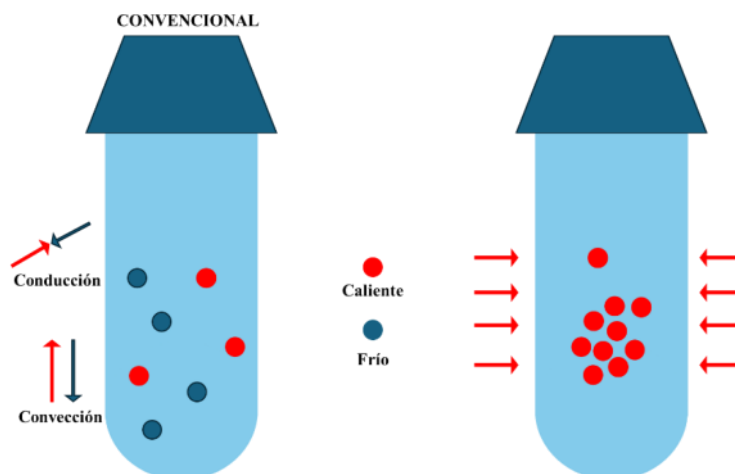


Figura 8. Comparación de mecanismo de acción entre el calentamiento convencional y calentamiento por microondas.

1.2.8.2 Ultrasonido

La síntesis química por ultrasonido o sonicación, a diferencia de las microondas, hace uso de ondas mecánicas de alta frecuencia, en el que se requiere un medio para su propagación, generalmente medios líquidos. La longitud de onda del sonido oscila entre 10 a 0.01 cm, con frecuencias que van de 15 kHz a 10 MHz, respectivamente. Es un método alternativo moderno útil en los laboratorios (38).

Su funcionamiento se basa en el fenómeno de cavitación: las ondas de sonido ejercen presión sobre el líquido, y cuando esta presión es más baja que la presión de vapor del líquido se forman pequeñas burbujas que se comprimen y descomprimen al estar en resonancia con el sonido. Cuando la burbuja llega a un tamaño mayor del que puede realizar (generalmente 170 μm de diámetro), la presión dentro de la burbuja es menor que la presión que ejerce el líquido en la burbuja; entonces la burbuja colapsa e implosiona, generando microchorros (microjets) que alcanzan velocidades de hasta 500 m/s y puntos calientes (hot spots) de alta energía, cuya temperatura puede alcanzar los 1000 $^{\circ}\text{C}$, y presiones localizadas de hasta 1000 atm. (Figura 9) En un medio heterogéneo sólido-líquido, los microjets erosionan la superficie del sólido, disminuyendo el tamaño de partícula y aumentando *in situ* el área de contacto y a su vez, su reactividad. La cuasi-fluidización del sólido permite la generación de nuevos compuestos químicos (39–42).

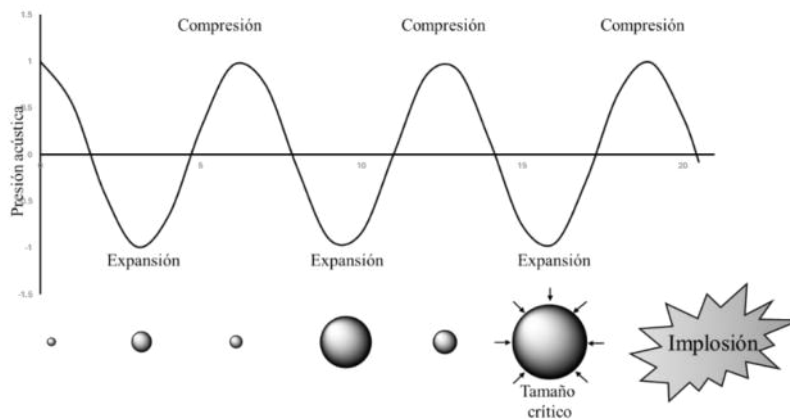


Figura 9. Proceso de cavitación en ultrasonido.

I.2.9 Caracterización Estructural

I.2.9.1 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Es la radiación electromagnética que secunda la radiación de microondas. Comprende longitudes de onda entre 1 mm y 0.7 μm . Por convención, a diferencia de otras espectroscopías, esta técnica va en función del número de onda y se expresa comúnmente en cm^{-1} . La radiación infrarroja puede clasificarse en tres tipos, en función de su número de onda: Infrarrojo cercano (14 000 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}), Infrarrojo medio

(4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) e Infrarrojo lejano (400 cm^{-1} a 10 cm^{-1}), siendo el infrarrojo medio el más utilizado en el campo químico para la identificación de grupos funcionales.

Es preciso que el compuesto químico a analizar presente algún momento dipolar, dado que bajo este principio los enlaces pueden vibrar mediante diferentes modos de vibración, que pueden ser tanto de tensión o flexión (Figura 10). El compuesto químico absorbe la luz infrarroja, y los enlaces que lo conforman comienzan a vibrar gracias a las transiciones vibracionales que ocurren a nivel molecular: los electrones al absorber los fotones infrarrojos son promovidos a estados de mayor energía, sin embargo, la energía de este fotón no es suficiente para que el electrón llegue a un estado singulete, por lo que dicha perturbación por la absorción da como respuesta una vibración en el enlace, y por tanto, puede ser detectada (Figura 10).

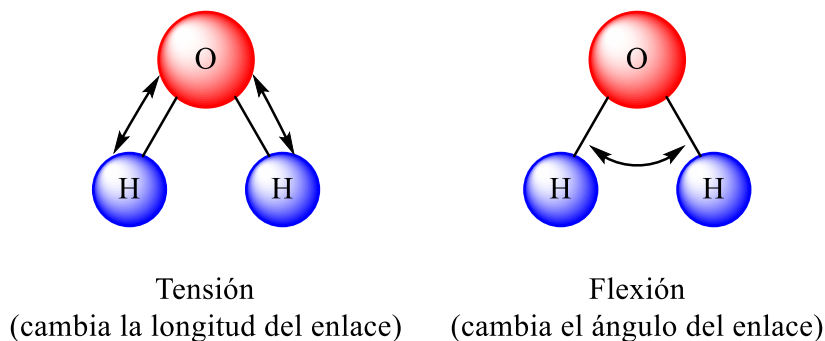


Figura 10. Vibraciones en la espectroscopía infrarrojo.

La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier permite análisis mucho más rápidos que una técnica infrarroja tradicional, dado que se basa en el uso de interferómetro, lo que le permite registrar todas las longitudes de onda de manera simultánea, además de mayor sensibilidad y resolución en los espectros (43–46).

1.2.9.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN- ^1H)

Es una técnica de análisis no destructiva de grupos funcionales presentes en un compuesto químico. Útil en la caracterización estructural de compuestos nuevos. Su funcionamiento se basa en la perturbación del espín del núcleo a determinar (generalmente protón, carbono 13, fósforo-31, entre otros) gracias a un fuerte campo magnético que se le incide. Al hacerlo, los núcleos cambian la dirección de su espín, y una vez retirada esa fuente electromagnética, retorna a su espín original, liberando energía que posteriormente

es detectada por el equipo, registrando las frecuencias resonantes en señales múltiples que van en función del desplazamiento químico. Dicho desplazamiento químico puede ser afectado por el entorno químico que rodea a dicho núcleo. Por ejemplo, en RMN- ^1H , los protones son afectados por la nube electrónica de los átomos que tiene a su alrededor. Si un protón es cercano o vecino a un átomo electronegativo, se traduce en una desprotección (o desapantallamiento) del protón, requiere mayor frecuencia de resonancia, señales múltiples a desplazamientos químicos mayores; y viceversa.

Su versatilidad le ha convertido en una herramienta útil en el campo de la síntesis orgánica (43,47–49).

I.2.9.3 Espectrometría de masas de alta resolución (EMAR)

Es una técnica de análisis cualitativo, ampliamente utilizado en el campo de la química orgánica. Se basa en bombardear con electrones una muestra de un compuesto orgánico en fase gaseosa, que posteriormente fragmentará en iones radicales, luego estos serán dirigidos a través de campos eléctricos y magnéticos en función de la masa de dicho ión. Este valor lleva por unidad de medida masa-carga (m/z).

Del patrón de fragmentación, se observa un valor masa carga que para el contexto sintético orgánico es de vital importancia, es el valor masa carga del ión molecular, puesto que este valor coincide con el valor de la masa molecular del compuesto de interés (43,48).

I.2.10 Caracterización opto-electroquímica

I.2.10.1 Espectroscopía de ultravioleta-Visible.

Es una técnica de caracterización óptica. Se basa en el principio de absorción de fotones, mismos que excitarán los electrones de la molécula de interés de un estado basal o baja energía a un estado excitado o de alta energía. Para lograrlo, es necesario que dichos fotones posean la energía necesaria para lograr la transición electrónica, lo cual va en función de la longitud de onda. Entre más pequeña sea la longitud de onda de la luz de donde proviene el fotón, más alta será su energía. Esta energía requerida dependerá del tipo de transición electrónica. Las transiciones plausibles en la espectroscopía de UV-Vis son: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$, y las más comunes en moléculas insaturadas y heteroatómicas

son $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$. Gráficamente, entre más pronunciada la distancia entre cada transición, más energético el fotón se requiere. (Figura 11)

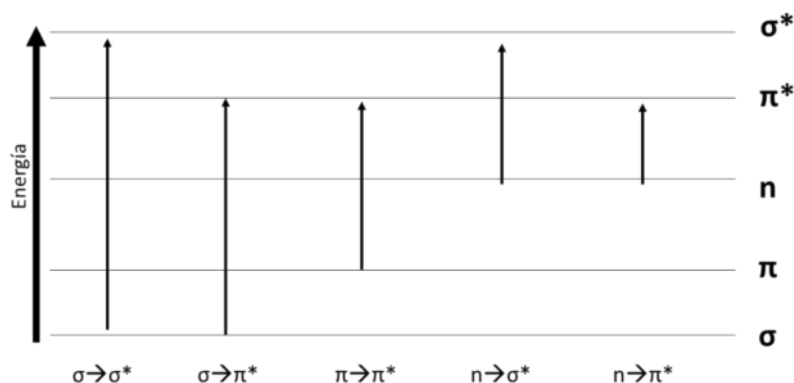


Figura 11. Transiciones electrónicas de una molécula en UV-Vis.

La información que ofrece el espectro de absorción de UV-Vis, además de la longitud de onda máxima absorción (λ_{max}), coeficiente de absortividad molar (ϵ), es la posibilidad en obtener el ancho de la banda energética o prohibida E_g propiamente de un compuesto orgánico que actúa como semiconductor, el cual se consigue transformando el valor de la longitud de onda de la tangente interpolada en el borde de la banda de absorción (u offset, por su término en inglés), convirtiéndolo el valor de nanómetros en eV a través de la ecuación 1 (50–58).

I.2.10.2 Voltamperometría cíclica

Es una técnica electroquímica muy versátil y útil en la caracterización de nuevos derivados. Puede utilizarse tanto complejos metálicos como derivados orgánicos activos, es decir, que tengan grupos funcionales que se puedan reducir y oxidar.

Generalmente, este método se realiza en solución, donde se encuentra disuelto el compuesto de interés. En una voltamperometría cíclica típica se utilizan tres instrumentos para realizar dicho experimento: electrodo de trabajo (en ella se llevan a cabo las reacciones electroquímicas), electrodo de referencia (se obtienen los valores de potencial con base al tipo que referencia usada), y electrodo auxiliar (sirve para cerrar el circuito), además de la inclusión de un electrolito soporte, que como su nombre lo indica, favorece

el transporte de carga en el seno de la celda electroquímica. Para este tipo de determinaciones, el seno de la celda electroquímica debe estar en reposo.

En el campo de los sensibilizadores orgánicos para celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC), esta técnica se usa primordialmente para determinar sus niveles energéticos HOMO y LUMO, siendo el potencial de oxidación y de reducción, respectivamente (Figura 12) (59–61).

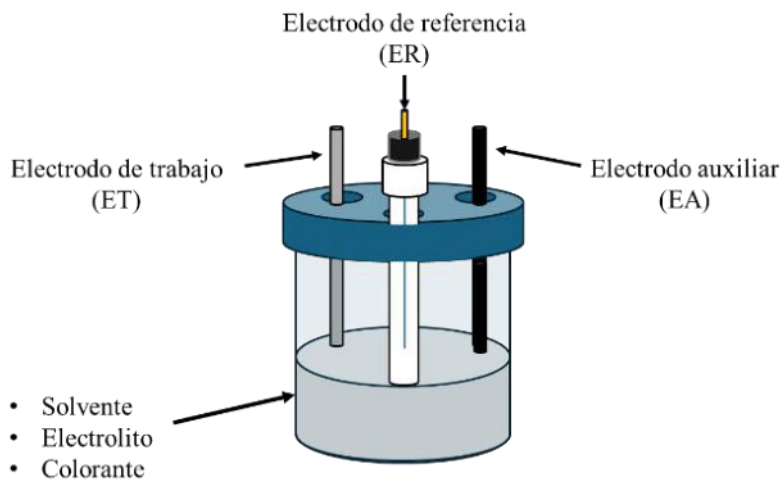


Figura 12. Configuración típica de una celda electroquímica para caracterización de un colorante por voltamperometría cíclica.

Capítulo II Antecedentes

II.1 Colorantes

En el siguiente extracto del estado del arte, se resume la información de diversos colorantes que han sido utilizados en la construcción de celdas solares tipo DSSC, en los que incluyen un grupo ácido carboxílico como sitio de anclaje; aminas o anillos aromáticos como grupos donadores de electrones e/o incluyen un anillo 1,3,4-oxadiazol en su estructura. Todas las estructuras de los colorantes utilizados, así como la arquitectura desarrollada de las celdas construidas se condensa en la Tabla 1.

En 2015, Mane S.B. y colaboradores (62) sintetizaron un derivado de oxadiazol (**OD3**), incluyendo como grupo ancla el ácido cianoacrílico y como grupo donador de electrones el grupo difenilamino. Se obtuvo mediante UV-Vis una $\lambda_{\text{abs}} = 406 \text{ nm}$, $E_{\text{HOMO}} = -5.26 \text{ eV}$ y $E_{\text{LUMO}} = -2.84 \text{ eV}$, y una eficiencia de conversión de energía η de 2.72%.

En el mismo año, Mehmood U. y colaboradores (63) sintetizaron un derivado de oxadiazol (**D3**), incluyendo como grupo ancla el ácido cianoacrílico, como grupo donador de electrones antraceno y como puente π el anillo de tiofeno. Se obtuvo mediante UV-Vis una $\lambda_{\text{abs}} = 380 \text{ nm}$, $E_{\text{HOMO}} = -4.87 \text{ eV}$ y $E_{\text{LUMO}} = -2.84 \text{ eV}$, y una eficiencia de conversión de energía η de 2.72%.

En 2019, Singh A. y colaboradores (64) sintetizaron un derivado de oxadiazol (**D4**), incluyendo un anillo de 1,3,4-oxadiazol y 1,2,4-oxadiazol, y además como grupo ancla un grupo nitro; como grupo donador de electrones el ferroceno, y como puente π el anillo de benceno. Se obtuvo mediante UV-Vis una $\lambda_{\text{abs}} = 470 - 500 \text{ nm}$, $E_{\text{HOMO}} = -4.96 \text{ eV}$ y $E_{\text{LUMO}} = -2.34 \text{ eV}$, y una eficiencia de conversión de energía η de 4.70%.

En 2020, Zhang W. y colaboradores (65) sintetizaron un derivado polimérico (**TQ2**) que incluye cuatro grupos aceptores/ancla de ácido cianoacrílico. Se obtuvo mediante UV-Vis una $\lambda_{\text{abs}} = 467 \text{ nm}$, $E_{\text{HOMO}} = -5.46 \text{ eV}$ y $E_{\text{LUMO}} = -3.41 \text{ eV}$, y una eficiencia de conversión de energía η de 6.77%.

En el mismo año, Abdellah IM. y colaboradores (66) sintetizaron un derivado de tiofeno (**TET(QA)₄**) que incluye cuatro grupos aceptores/ancla de ácido carboxílico. Se

obtuvo mediante UV-Vis una $\lambda_{\text{abs}}= 402\text{-}433$ nm, $E_{\text{HOMO}}= -5.68$ eV y $E_{\text{LUMO}}= -2.20$ eV, y una eficiencia de conversión de energía η de 5.13%.

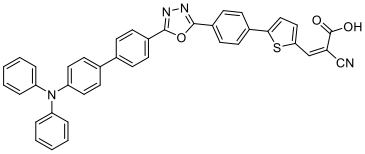
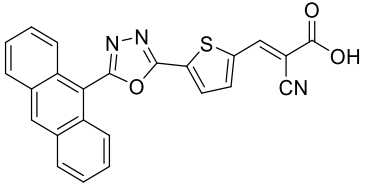
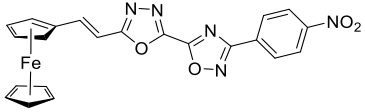
En 2020, Mikhailov MS. y colaboradores (67) sintetizaron un derivado de benzotiodiazol (**MAX114**), que incluye como grupo donador de electrones un derivado de amina, el benzotiodiazol como puente π , y como grupo aceptor/ancla el ácido cianoacrílico. Se obtuvo mediante UV-Vis una $\lambda_{\text{abs}}= 482$ nm, $E_{\text{HOMO}}= -5.39$ eV y $E_{\text{LUMO}}= -3.48$ eV, y una eficiencia de conversión de energía η de 5.86%.

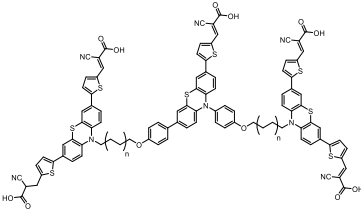
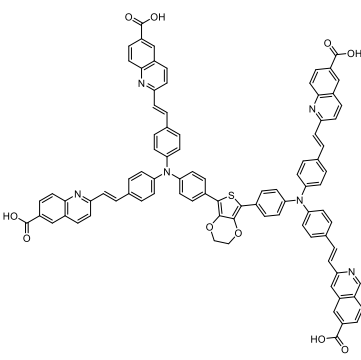
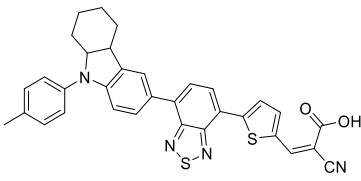
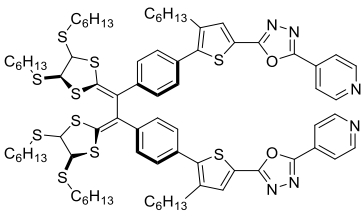
En 2021, Xu H. y colaboradores (68) sintetizaron un derivado de ditiofulveno (**D-DTFPy7**), siendo este grupo el que actúa como donador de electrones, como puente π los anillos de oxadiazol y como aceptor de electrones anillos de piridina. Se obtuvo mediante UV-Vis una $\lambda_{\text{abs}}= 320\text{-}403$ nm, $E_{\text{HOMO}}= -5.43$ eV y $E_{\text{LUMO}}= -2.77$ eV, y una eficiencia de conversión de energía η de 6.56%.

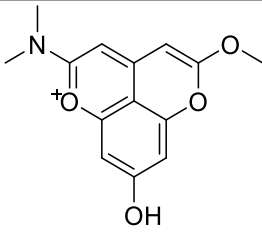
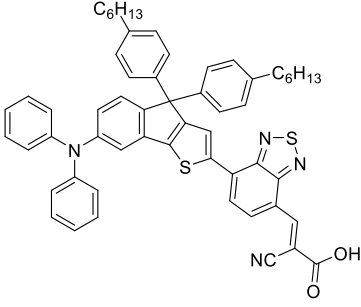
En 2022, Shi X. y colaboradores (69) sintetizaron un derivado de ácido barbitúrico (**AF3-1**), siendo este grupo el que actúa como aceptor/ancla, mediante el OH en su estructura. Se obtuvo mediante UV-Vis una $\lambda_{\text{abs}}= 550$ nm, $E_{\text{HOMO}}= -5.37$ eV y $E_{\text{LUMO}}= -2.81$ eV, y una eficiencia de conversión de energía η de 1.78%.

Por último, en el mismo año, en 2022, Gonzalez Flores CA. y colaboradores (70) sintetizaron un derivado de benzotiodiazol (**YKP-88**), siendo este grupo el que actúa como puente π ; como grupo donador el difenilamino y como grupo aceptor/ancla el ácido cianoacrílico. Se obtuvo mediante UV-Vis una $\lambda_{\text{abs}}= 350\text{-}500$ nm, $E_{\text{HOMO}}= -5.61$ eV y $E_{\text{LUMO}}= -3.61$ eV, y una eficiencia de conversión de energía η de 3.70%.

Tabla 1. Estado del arte en colorantes en celdas solares DSSC.

AÑO	AUTOR	MOLÉCULA/ ESTRUCTURA DE LA CELDA	E LUMO (eV)	E HOMO (eV)	λ_{abs} (nm)	η (%)
2015	Mane S.B. <i>et al.</i>	 <p>FTO/TiO₂/OD3/I₃⁻/I⁻/Pt/FTO</p>	-2.84	-5.26	406	2.72
2015	Mehmood U. <i>et al.</i>	 <p>FTO/TiO₂/D3/I₃⁻/I⁻/Pt/FTO</p>	-3.70	-4.87	380	2.54
2019	Singh A. <i>et al.</i>	 <p>FTO/TiO₂/D4/I₃⁻/I⁻/Pt/FTO</p>	-2.34	-4.96	470- 500	4.70

2020	Zhang W. <i>et al.</i>	 <p>FTO/TiO₂/TQ2/I₃⁻/I⁻/Pt/FTO</p>	-3.41	-5.46	467	6.77
2020	Abdellah IM. <i>et al.</i>	 <p>FTO/TiO₂/TET(QA)₄/I₃⁻/I⁻ /Pt/FTO</p>	-2.20	-5.68	402- 433	5.13
2020	Mikhailov MS. <i>et al.</i>	 <p>FTO/TiO₂/MAX114/I₃⁻/I⁻ /Pt/FTO</p>	-3.48	-5.39	482	5.86
2021	Xu H. <i>et al.</i>	 <p>FTO/TiO₂/D-DTFPy7/I₃⁻/I⁻ /Pt/FTO</p>	-2.77	-5.43	320- 403	6.56

2022	Shi X. <i>et al.</i>	 FTO/TiO ₂ /AF3-1/I ₃ ⁻ /I ⁻ /Pt/FTO	-2.81	-5.37	550	1.78
2022	Gonzalez-Flores CA. <i>et al.</i>	 FTO/ZnO/YKP-88/I ₃ ⁻ /I ⁻ /Pt/FTO	-3.61	-5.61	350-500	3.70

II.2 Síntesis

La ruta de síntesis de este proyecto se muestra en el Esquema 2, y se siguió con los procedimientos del grupo de investigación y de acuerdo con la literatura consultada. En primer lugar, se realizó un rearrreglo de Huisgen acoplado el ácido 4-clorocinámico **I** con el acetato de *1H*-tetrazolilo **II** y ser convertido en el derivado α,β -insaturado de 1,3,4-oxadiazol **III** (71,72). Luego se transformó en el oxadiazol **IV** tras una condensación de Knoevenagel con el 4-dimetilaminobenzaldehído, y finalmente mediante la hidrólisis del éster etílico en condiciones básicas se produjo el derivado α,β -insaturado de oxadiazol **V** deseado.

4.0 eV, TiO₂), y el potencial del orbital HOMO sea menor que el potencial redox del electrolito utilizado, generalmente, el par I⁻/I₃⁻ (-4.7 eV). En adición, el valor de su brecha de energía (E_g) debe ser ligeramente menor que la E_g del semiconductor (3.2 eV, TiO₂). La eficiencia de conversión de energía η que un sensibilizador orgánico libre de metales con una configuración análoga a las antes descritas, tiene el potencial de alcanzar un valor mayor o igual a 6% (73–75).

Respecto al 1,3,4-oxadiazol, no ha sido ampliamente estudiado y explotado como análogo de los colorantes **N719** y **N3**, pese a que presenta características como un grupo aceptor, posee un coeficiente de extinción molar alto y alta estabilidad frente a diferentes condiciones físicas y químicas. La integración de diferentes grupos funcionales en anillos de 1,3,4-oxadiazol con configuraciones análogas push-pull, en posiciones estratégicas podrían proveer propiedades interesantes como sensibilizadores en este tipo de celdas solares. Por eso en este proyecto se desarrolló la síntesis de un derivado de oxadiazol aplicado en celdas solares tipo DSSC.

II.4 Contribución científica

La síntesis de un derivado de oxadiazol α,β -insaturado aplicado como sensibilizador en celdas solares tipo DSSC.

II.5 Hipótesis

El derivado de oxadiazol α,β -insaturado utilizado como sensibilizador en las celdas solares presenta un valor de eficiencia mayor o igual a 6%.

II.6 Objetivos

II.6.1 Objetivo general

Obtener una celda solar sensibilizada con colorante basada en un derivado de oxadiazol α,β -insaturado.

II.6.2 Objetivos específicos

- Sintetizar el oxadiazol α,β -insaturado **III** asistido por irradiación de microondas.

- Sintetizar el oxadiazol α,β -insaturado **IV** por condensación de Knoevenagel bajo irradiación de microondas.
- Sintetizar el ácido carboxílico de oxadiazol α,β -insaturado **V** por hidrólisis básica asistida por ultrasonido.
- Caracterizar el compuesto **V** sintetizado mediante técnicas espectroscópicas (FT-IR, RMN- ^1H) y espectrométricas (EMAR).
- Evaluar las propiedades ópticas (UV-Vis y fluorescencia) y electroquímicas (voltamperometría cíclica) del compuesto **V**.
- Evaluar la solubilidad del compuesto **V** en diferentes disolventes orgánicos.
- Ensamblar celdas solares sensibilizadas por colorante con estructura FTO/TiO₂/COLORANTE/I₃⁻/I⁻/Pt.
- Evaluar el desempeño de la celda solar mediante curva intensidad-voltaje (I-V) en condiciones de luz y oscuridad.
- Obtener los parámetros V_{oc} (voltaje de circuito abierto), J_{sc} (corriente de corto circuito), FF (factor de llenado) y $\eta\%$ (eficiencia) mediante curva J-V.

Capítulo III Metodología

Todos los reactivos fueron adquiridos en Sigma-Aldrich y se utilizaron sin ninguna purificación adicional.

La síntesis orgánica se realizó en el Laboratorio de Química Industrial (CELAES-FCQ-UANL). Los equipos empleados incluyen un reactor de microondas Anton Paar Monowave 300 y un baño de ultrasonido Branson 5510. Los puntos de fusión se registraron mediante un aparato electrotérmico Mel-Temp y no se corrigieron. Los compuestos se revelaron mediante lámparas UV (254 y 365 nm, Spectroline).

La caracterización estructural de los compuestos se realizó mediante Resonancia Magnética Nuclear, Bruker 500 MHz (edificio Ezra Taft Benson, Universidad de Brigham Young, Utah, EUA), y Espectroscopía Infrarroja, Perkin Elmer Spectrum-One (Laboratorio de Análisis Instrumental FCQ-UANL).

Para la caracterización óptica, los espectros de absorción UV-Vis se determinaron en un espectrofotómetro Mettler Toledo UV5, ubicado en Laboratorio de Química Orgánica 4, FCQ-UANL.

La caracterización electroquímica mediante voltamperometría cíclica se realizó con un potenciostato galvanostato EC Epsilon Eclipse modelo E2, ubicado en el Laboratorio de Energía, en el Edificio de Ingeniería Química II, FCQ-UANL. El análisis SEM se realizó con un microscopio electrónico de barrido Hitachi SU 8020; y las mediciones de las curvas I-V de las celdas formadas se realizaron con un picoamperímetro / fuente de voltaje Keithley modelo 6487 y el simulador solar marca Oriel (Newport) modelo 67005, bajo radiación filtrada de AM 1.5 G e intensidad de 1000 W/m^2 , en condiciones de oscuridad e iluminación. Estos equipos están ubicados en el Laboratorio de posgrado en el Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIDET, FIME-UANL).

Mediante las curvas J-V se obtuvieron los parámetros propios de la celda: voltaje de circuito abierto (V_{oc}), densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), factor de llenado (FF) y eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica (η). Estos últimos dos fueron calculados a partir de las Ecuaciones 3 y 4:

$$FF = \frac{P_{max}}{P_T} = \frac{J_{pm} V_{pm}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde el factor de llenado se obtuvo relacionando la potencia máxima P_{max} respecto a la potencia eléctrica de trabajo de la celda P_T , que es producto de J_{sc} y V_{oc} . La potencia máxima es el máximo de la curva de Potencia vs Voltaje, donde la potencia es el producto de cada punto de voltaje y densidad de corriente. La eficiencia se calculó relacionando los parámetros previamente calculados con la potencia incidente del simulador solar.

III.1 Parte experimental

III.1.1 Síntesis del derivado de oxadiazol III

En un vial G-30 para microondas, provisto de agitación magnética, se añadieron 1.0 eq (0.5 g) del tetrazol **II**, 1.0 eq de ácido 4-clorocinámico **I**, 0.8 eq de N,N'-diclohexilcarbodiimida (DCC) y 10 mL de tolueno. La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 12 h con agitación constante. El progreso de la reacción se siguió por cromatografía en capa fina (TLC, por sus siglas en inglés) usando Hexano:Acetato de etilo en proporción 7:3 volumen/volumen (Hex:AcOEt 7:3 v/v). Una vez completada la reacción, se filtró el sólido resultante, y al licor se evaporó el disolvente a presión reducida. El licor resultante se utilizó sin tratamiento ni purificación, y se continuó con el siguiente paso de reacción.

III.1.2 Síntesis del derivado de éster de oxadiazol IV

En un vial G-10 para microondas, provisto de agitación magnética, se añadió la mezcla del compuesto **III** del paso anterior. Se tomó el peso del licor, y tomando este peso como 1.0 eq, se añadieron 1.2 eq de 4-(dimetilamino)benzaldehído, 1.5 eq de piperidina y 3.5 mL de etanol anhidro. La mezcla resultante se calentó a 100 °C durante 60 min bajo irradiación de microondas con agitación constante. El progreso de la reacción se monitoreó por TLC usando Hex:AcOEt 7:3 v/v. Se enfrió la mezcla de reacción a

temperatura ambiente y el sólido generado se filtró a vacío, lavando con la mezcla Hex:AcOEt 8:2 (v/v).

III.1.3 Hidrólisis del éster de oxadiazol V

En un matraz redondo de fondo plano se pesó 1.0 eq (0.2 g) de compuesto **IV**. Simultáneamente, en un vaso de precipitados de 50 mL se pesaron 3.0 eq de LiOH, y se disolvieron en 9 mL de un sistema MeOH:H₂O (2:1 v/v). Posteriormente se añadió este sistema en el matraz. La mezcla resultante se colocó en un baño de ultrasonido durante cuatro horas a 50 °C. El progreso de la reacción se monitoreó por TLC usando Hex:AcOEt 7:3 v/v. El disolvente de la mezcla de reacción se evaporó a presión reducida y el sólido resultante se filtró a vacío lavando con AcOEt frío. Se reservó el sólido y se añadieron 20 mL de agua destilada y se acidificó con HCl concentrado a pH 3.

III.1.4 Ensamble de las celdas solares tipo DSSC

III.1.4.1 Preparación de placas de vidrio FTO

Mediante un baño ultrasónico se lavaron placas de vidrio FTO (óxido de estaño dopado con flúor SnO₂:F) (medidas 2.0 cm x 2.0 cm) con agua destilada, acetona y etanol, cada uno durante 10 minutos. Al terminar, se secaron con flujo de aire caliente.

III.1.4.2 Preparación de pasta de TiO₂ mesoporoso.

La pasta de TiO₂ se preparó de la siguiente forma: En un vaso de precipitados de 25 mL se pesaron 0.18 g de TiO₂ de tamaño nanométrico y se añadieron 3.6 mL de etanol, se agitó por 10 min a temperatura ambiente y luego se añadieron 1.96 g de terpineol. En otro vaso de precipitados de 25 mL se pesaron 0.072 g de etilcelulosa y se añadieron 3.6 mL de etanol, luego se agitó a temperatura ambiente hasta completa disolución. El contenido de ambos vasos se mezcló y se calentó a 70 °C durante 30 min o hasta espesar. Este procedimiento se repite para la preparación de TiO₂ fase anatasa.

III.1.4.3 Preparación del fotoánodo de TiO₂

a. Deposición de TiO₂ compacto

En un área alrededor de 0.5 cm² de vidrio FTO limpio se colocaron 30 µL de sol-gel de TiO₂ y se depositó por la técnica de spin-coating, posteriormente se calentó en una plancha calefactora a 100 °C durante 10 minutos. Este paso se repitió hasta obtener tres

capas del sol-gel TiO₂ depositado. Al finalizar, se trató térmicamente en una mufla a 450 °C durante 1 h.

b. Deposición de TiO₂ mesoporoso

En una placa de vidrio con TiO₂ compacto se depositó una capa de TiO₂ nanométrico por la técnica de Dr. Blade, se calentó en una plancha calefactora a 100 °C por 10 min. Luego, se depositó una capa de TiO₂ fase anatasa, se calentó a 100 °C por 10 min, y finalmente se trató térmicamente en una mufla a 450 °C durante 1 h.

III.1.4.4 Construcción de la celda

a. Inmersión

Se preparó una solución de 0.5 mM del derivado α,β -insaturado de oxadiazol V en un solvente orgánico adecuado. Posteriormente, se sumergieron las placas del vidrio con TiO₂ en la solución durante 24 h.

III.2 Contraelectrodo o cátodo

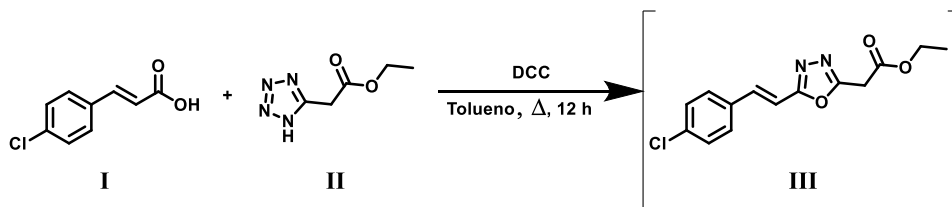
En un área alrededor de 0.5 cm² de vidrio FTO limpio se colocaron 30 μ L de Platisol T (Solaronix) y se depositó por la técnica de spin-coating, posteriormente se calentó en una plancha calefactora a 100 °C durante 10 minutos en oscuridad. Este paso se repitió hasta obtener tres capas de Pt depositado. Al finalizar, se trató térmicamente en una mufla a 450 °C durante 15 minutos. Se reservaron en un lugar seco y oscuro.

III.3 Ensamblado

Las celdas solares tipo Grätzel se ensamblaron con la siguiente estructura: FTO/TiO₂/Oxadiazol V/I₃⁻/I⁻/Pt/FTO. Se añadió 1 gota de Yodolito HI-30, (I₃⁻/I⁻) como electrolito en la interfase del vidrio FTO/TiO₂/Oxadiazol V y Pt/FTO. Finalmente se midió la celda utilizando un simulador solar con filtro AM 1.5. Las mediciones se realizaron por triplicado.

Capítulo IV Resultados y discusión

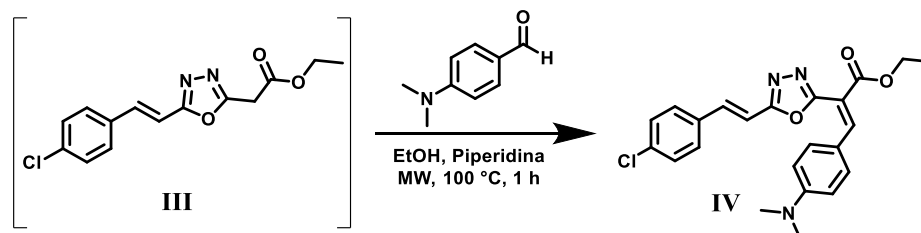
IV.1 Síntesis del derivado de oxadiazol III



Esquema 3. Síntesis del derivado de oxadiazol α,β -insaturado III.

Al término de la reacción, el licor de reacción se tornó a una coloración verde-amarillento. Una vez completada la reacción, se filtró un sólido blanco resultante, correspondiente a un subproducto. El licor del filtrado se le evaporó el disolvente a presión reducida, obteniéndose un líquido amarillento aceitoso de aroma característico. La mezcla oleosa resultante de esta evaporación se utilizó en el siguiente paso de reacción.

IV.2 Síntesis del derivado de éster de oxadiazol IV



Esquema 4. Síntesis del derivado de oxadiazol α,β -insaturado IV.

Su apariencia cambió de blanco translúcido a un licor marrón y sólido naranja. El progreso de la reacción se monitoreó por TLC usando Hex:AcOEt 7:3 v/v. Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y el sólido generado se filtró a vacío, lavando con la mezcla Hex:AcOEt 8:2 (v/v). Esta mezcla se utilizó para doble función: 1) precipitar el compuesto deseado con el hexano y 2) remover las impurezas con el acetato de etilo. Los lavados deben realizarse con la menor cantidad de acetato de etilo posible, debido a la parcial solubilidad del compuesto deseado en este solvente.

Se obtuvo un rendimiento químico de 9%, correspondiente a un rendimiento de dos pasos. Este valor se debe a la presencia de múltiples subproductos provenientes del

licor de reacción del paso anterior, intrínsecos del rearrreglo de Huisgen, así como materia prima sin reaccionar. Se obtuvo un punto de fusión de 122-124 °C y, por medio de TLC presentó un factor de retención r.f. de 0.41 utilizando como eluente la mezcla Hex:AcOEt 7:3 (v/v) (Figura 13).

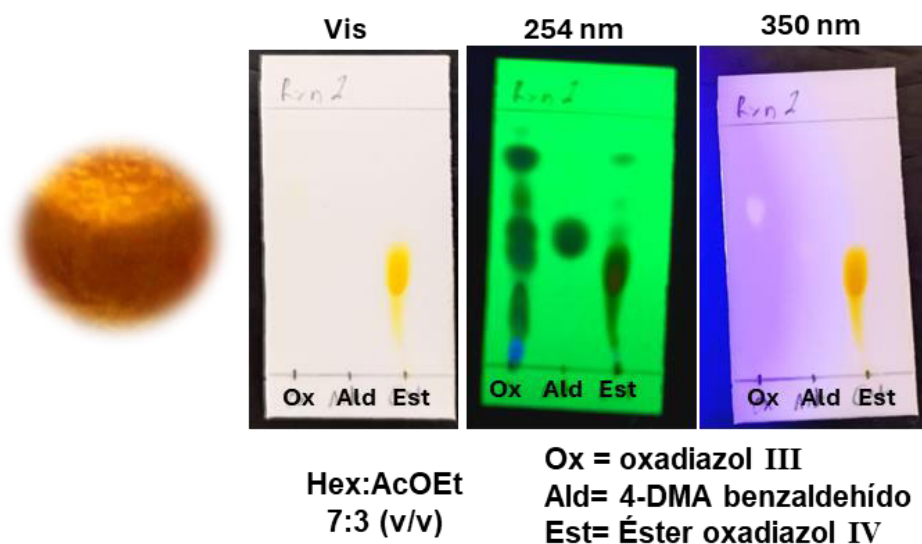


Figura 13. Apariencia física del oxadiazol IV y placas TLC del compuesto III, 4-DMA benzaldehyde y éster de oxadiazol IV bajo luz visible (Vis) y luz UV (254 nm y 350 nm).

Mediante análisis de FT-IR del derivado IV se destacan las siguientes bandas características: en 2929 cm^{-1} el estiramiento del enlace C-H proveniente de la sección alifática, en 1705 cm^{-1} a la tensión del enlace C=O del carbonilo, en 1573 cm^{-1} a la tensión del enlace C=N proveniente del anillo de oxadiazol, en 1517 cm^{-1} a la tensión del enlace C=C de la región aromática y por último en 1159 cm^{-1} a la tensión asimétrica del enlace C-O-C del grupo éster. Estas bandas principales dan indicio de la obtención del derivado en cuestión (Figura 14).

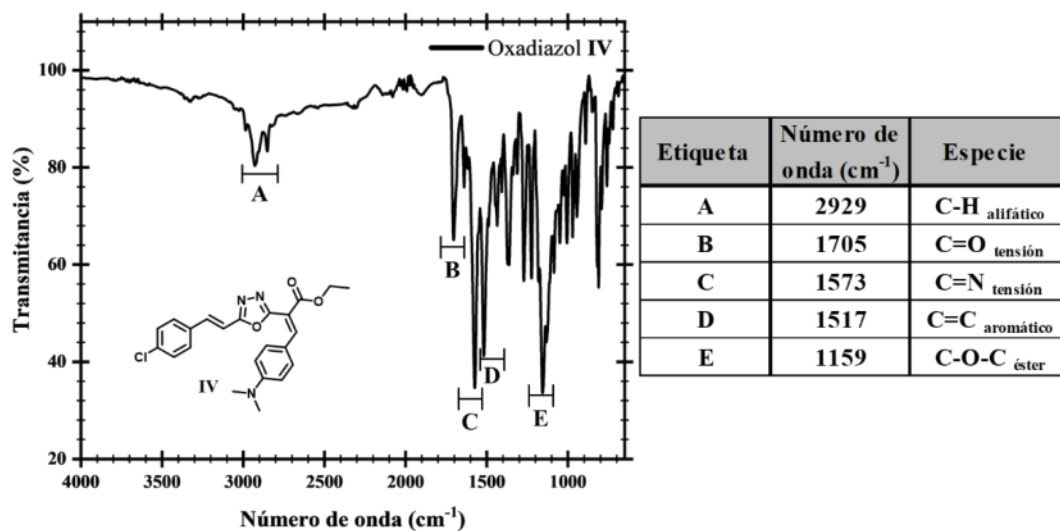


Figura 14. Espectro FT-IR del derivado de oxadiazol **IV**.

Mediante análisis de RMN-¹H del derivado **IV** se destacan las siguientes señales características que reafirman la obtención del derivado: en 1.29 ppm un triplete que integra a tres hidrógenos correspondiente al CH₃ del grupo éster; en 3.00 ppm un singulete que integra a seis hidrógenos, correspondientes a ambos metilos del (CH₃)₂N; en 4.26 ppm una señal de cuarteto que integra a 2 hidrógenos, correspondiente al CH₂ del grupo éster; en 7.06 ppm y en 7.51 ppm, ambas señales dobles, integran 1 hidrógeno y ambas presentan una constante de acoplamiento *J* de 16.5 Hz, correspondientes al enlace vinílico C=C; por último, una señal singulete en 8.11 ppm que integra a 1 H, correspondiente al hidrógeno vinílico formado, producto de la condensación. El resto de las señales corresponden a los hidrógenos aromáticos: señales dobles que integran a 2 hidrógenos (Figura 15).

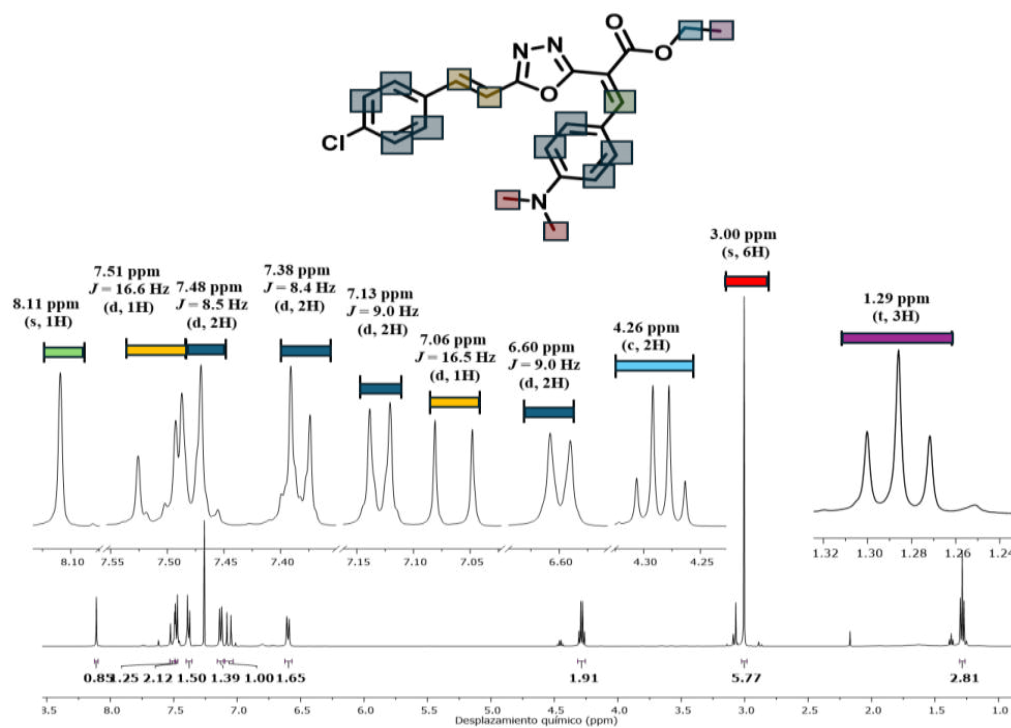
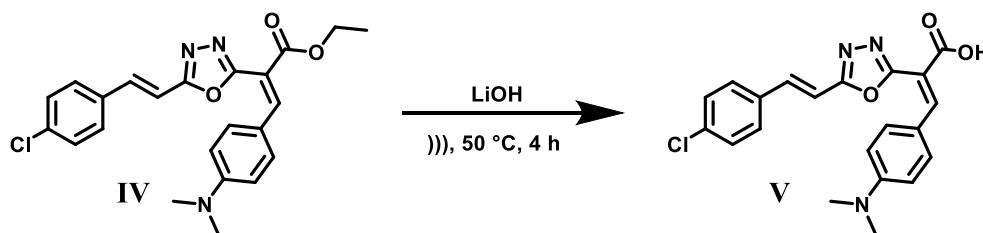


Figura 15. Espectro RMN-¹H del oxadiazol IV en CDCl₃, 500 MHz.

Mediante espectrometría de masas de alta resolución (EMAR) se obtuvo un valor experimental m/z de 424.1294 [M+H]⁺, el cual corresponde con el valor teórico calculado m/z de 424.1428, lo cual confirma la obtención de este derivado.

IV.3 Hidrólisis del éster de oxadiazol V



Esquema 5. Síntesis del derivado de oxadiazol α,β -insaturado V.

La apariencia del compuesto, originalmente naranja, cambió radicalmente a amarillo brillante y con un aroma característico. El progreso de la reacción se monitoreó por TLC usando Hex:AcOEt 7:3 (v/v). El disolvente de la mezcla de reacción se evaporó a presión reducida y el sólido resultante se filtró a vacío y se lavó con muy poco AcOEt frío, para remover restos de éster sin reaccionar. A este sólido se añadieron 20 mL de agua destilada y se acidificó con HCl concentrado a pH 3. La apariencia de este sólido cambió

de amarillo brillante a naranja pardo con un aroma característico, y finalmente se filtró a vacío sin ningún lavado.

Se obtuvo un rendimiento químico de 64%. Este valor puede atribuirse a pérdidas en los lavados con AcOEt frío, debido a la solubilidad parcial de la sal de carboxilato de litio en este solvente. Se obtuvo un punto de fusión de 177-180 °C y, por medio de TLC presentó un factor de retención r.f. de 0.60, utilizando como eluente la mezcla AcOEt:MeOH 2:1 (v/v) (Figura 16).

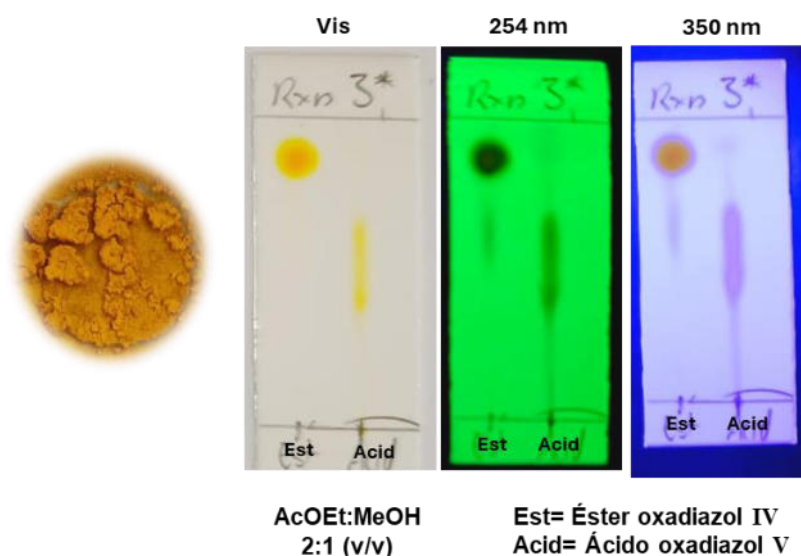


Figura 16. Apariencia física del oxadiazol V y placas TLC del éster de oxadiazol IV y ácido de oxadiazol V bajo luz visible (Vis) y luz UV (254 nm y 350 nm).

Mediante análisis de FT-IR del derivado V se destacan las siguientes bandas características: en 2823 cm^{-1} se aprecia una banda ancha débil correspondiente al estiramiento del enlace O-H del ácido carboxílico, y su baja intensidad puede deberse a dos plausibles razones: 1) Impedimento estérico que no permite la correcta vibración del enlace o 2) Generación de puentes de hidrógeno entre una molécula y otra, fenómeno característico en este tipo de derivados; además, se aprecian señales nítidas y muy débiles en la misma región perceptibles dentro de la banda ancha, correspondientes a la vibración C-H de los metilos del grupo dimetilamino, lo que puede traducirse en una posible competencia entre ambas vibraciones. En 1683 cm^{-1} , dicha banda corresponde a la vibración del enlace C=O del carbonilo, en 1587 cm^{-1} a la tensión C=N del anillo de oxadiazol, en 1520 cm^{-1} a la tensión del enlace C=C de las secciones aromáticas, y por

último en 1162 cm^{-1} a la tensión C-O del ácido carboxílico. Estas bandas principales dan indicio de la obtención del derivado en cuestión (Figura 17).

Así mismo, se comparó el espectro de FT-IR del oxadiazol **V** con el espectro del oxadiazol **V** impregnado en TiO_2 , de los cuales se observó lo siguiente: la señal ancha correspondiente a la tensión OH propia del ácido carboxílico y la señal del carbonilo $\text{C}=\text{O}$ desaparecieron, lo cual sugiere que se llevó a cabo una desprotonación al llevarse a cabo la impregnación y, por tanto, llevándose a cabo la coordinación; además, se observó la aparición de señales situadas en números de onda más bajos. De acuerdo con la literatura y siguiendo los criterios de Deacon-Phillips, mediante las señales nuevas se determinó que el tipo de coordinación que se llevó a cabo corresponde a un bidentado (Figura 18) (76).

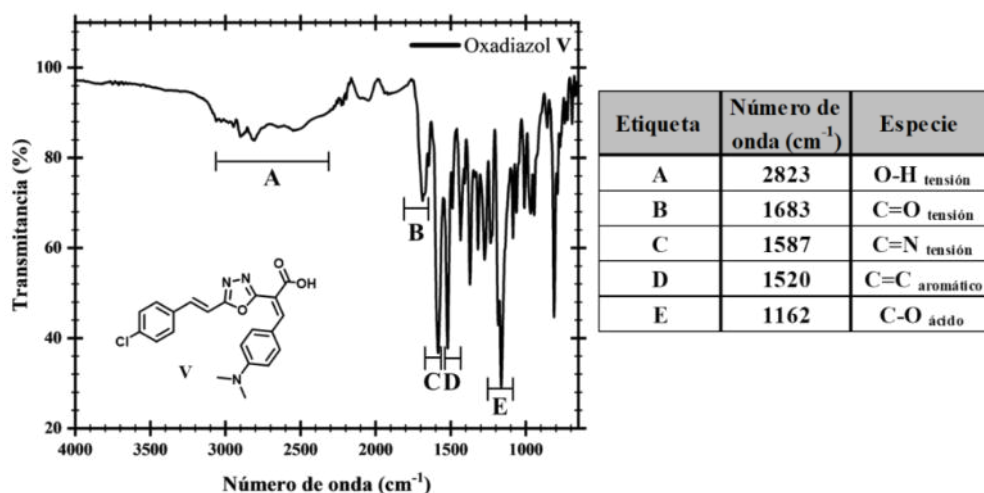


Figura 17. Espectro FT-IR del derivado de oxadiazol **V**.

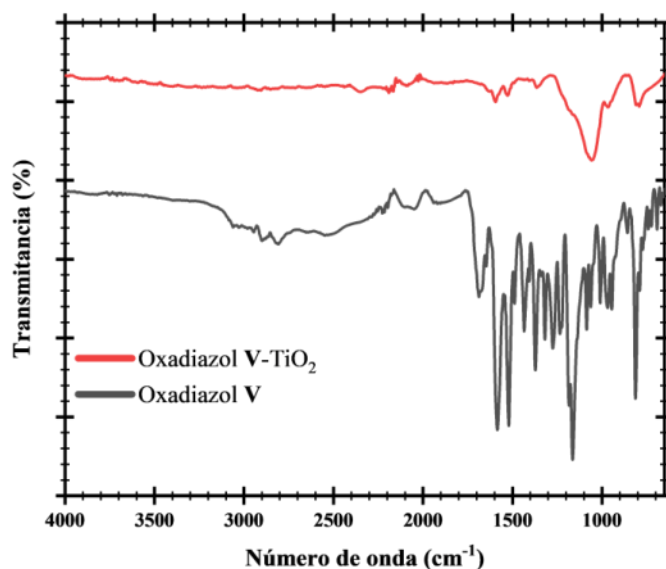


Figura 18. Espectro FT-IR del derivado de oxadiazol V y oxadiazol V impregnado en TiO₂.

Mediante análisis de RMN-¹H del derivado V se ratificó su obtención, de lo cual se discute lo siguiente: las señales que pertenecían al CH₂ y CH₃ del grupo éster ya no se observan, lo cual indica que se llevó a cabo la hidrólisis de este grupo funcional, muestra de la consecuente transformación en ácido carboxílico. Aunado a esto, se observó en 3.49 ppm una señal singulete que integra a seis hidrógenos, correspondientes a ambos metilos del (CH₃)₂N; en 7.76 ppm y 8.09 ppm, ambas señales dobles, integran a un hidrógeno y ambas presentan una constante de acoplamiento *J* de 16.6 Hz, los cuales corresponden al enlace vinílico C=C, y por último en 8.58 ppm una señal singulete que integra a un hidrógeno, correspondiente al enlace vinílico producto de la condensación. El resto de las señales corresponden a los hidrógenos aromáticos: señales dobles que integran a 2 hidrógenos (Figura 19).

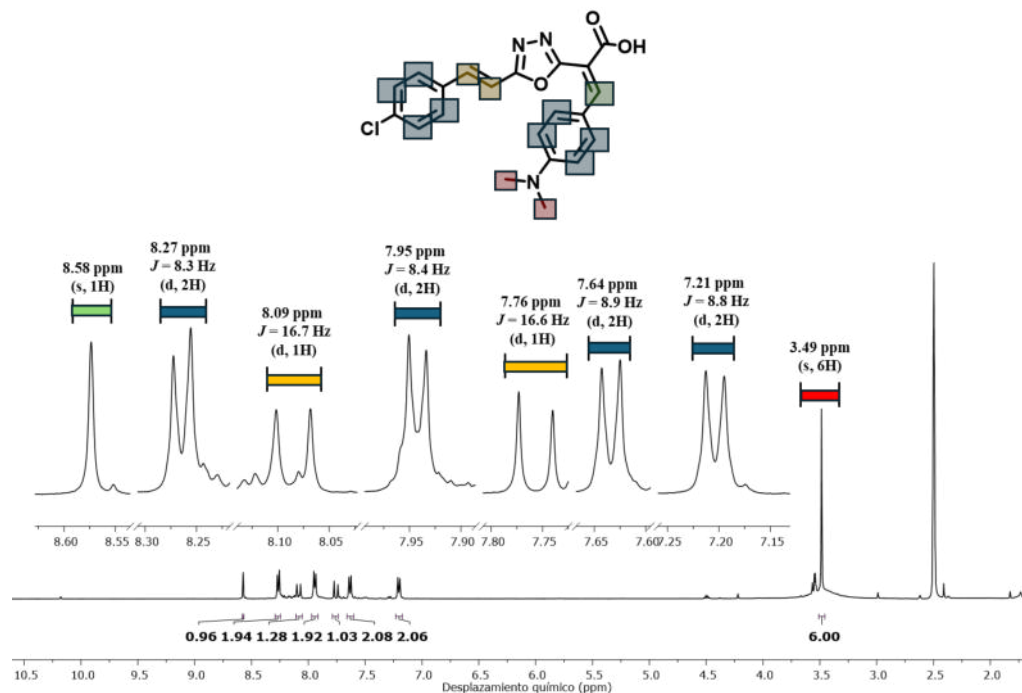


Figura 19. Espectro RMN-¹H del oxadiazol V en DMSO-*d*₆, 500 Hz.

Si se comparan los espectros de RMN-¹H del éster de oxadiazol y del ácido de oxadiazol, existe un corrimiento en los desplazamientos químicos en las señales del espectro del compuesto V, debido al efecto de desprotección que ejerce el grupo ácido carboxílico con sus hidrógenos vecinos, y estos a su vez son desprotegidos por el efecto atractor que ejerce el átomo de cloro, y esto es muy notable en el desplazamiento del hidrógeno del enlace vinílico proveniente de la condensación.

Mediante espectrometría de masas de alta resolución (EMAR) se obtuvo un valor experimental *m/z* de 396.1116 [M+H]⁺, el cual corresponde con el valor teórico calculado *m/z* de 396.1115, lo cual confirma la obtención de este derivado.

IV.4 Propiedades ópticas y electroquímicas

IV.4.1 UV-Vis

En el espectro de absorción del oxadiazol V en diclorometano (DCM), se observaron dos bandas de absorción: la primera y más intensa en 318 nm, correspondiente

a una transición $\pi-\pi^*$, propia de este tipo de compuestos insaturados, y un coeficiente de absorptividad molar de $3621 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; en segundo lugar otra banda de absorción ancha en 417 nm , correspondiente a la transferencia de carga intramolecular (ICT, por sus siglas en inglés), muy típica en compuestos con configuración D- π -A o similares, con un coeficiente de absorptividad molar de $2639 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Figura 20).

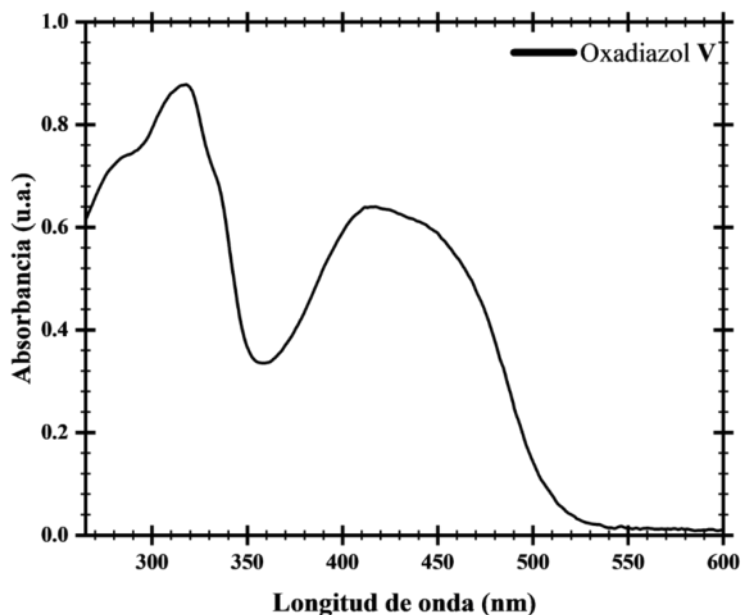


Figura 20. Espectro UV-Vis del derivado de oxadiazol α,β -insaturado **V** en DCM ($2.4 \times 10^{-4} \text{ M}$).

A través de la banda de absorción correspondiente al ICT se determinó el borde de absorción, que es 514 nm , con el cual se calculó el ancho de banda prohibida del compuesto derivado de oxadiazol α,β -insaturado, utilizando la **ecuación 2** para convertirlo en unidades de energía (eV), el cual fue de 2.41 eV . (50,51,57,58) El ancho de banda prohibida del compuesto **V** es menor que el ancho de banda prohibida del TiO_2 , que es de 3.2 eV ; por lo que este parámetro muestra la viabilidad de utilizar este derivado sintetizado como sensibilizador, y por tanto, llevar a cabo el desarrollo en la construcción del dispositivo fotovoltaico (Tabla 2).

Tabla 2. Parámetros ópticos del compuesto V.

$\lambda_{\text{absorción}} \text{ (nm)}$	Borde de absorción (nm)	$\epsilon \text{ (M}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$	$E_g \text{ (eV)}$
318 y 417	514	3621 y 2639	2.41

IV.4.2 Voltamperometría cíclica

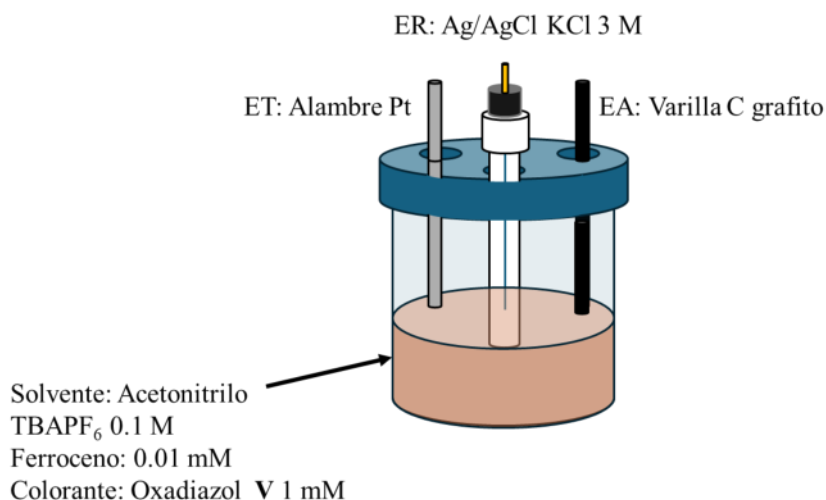


Figura 21. Configuración tradicional de celda electroquímica del derivado de oxadiazol V.

Se construyó una celda electroquímica de una configuración de tres electrodos: como electrodo de trabajo (ET) una varilla de Pt, electrodo auxiliar (EA) una varilla de grafito y electrodo de referencia Ag/AgCl KCl 3M. En 10 mL de acetonitrilo seco se disolvió el compuesto de oxadiazol V al 1 mM, hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAP₆) al 0.1 M como electrolito soporte, y ferroceno al 0.01 mM como estándar interno (Figura 21). Este estándar es totalmente recomendado por la IUPAC y ampliamente utilizado en la caracterización y/o determinación electroquímica de compuestos orgánicos, con la finalidad de calibrar la celda y eliminar el potencial de unión líquida, debido a que la celda electroquímica utiliza un solvente no acuoso (acetonitrilo)(59,77,78), y el electrodo de referencia contiene dentro de él una solución acuosa de KCl 3M; al sumergir este electrodo en el medio no acuoso puede ocurrir una migración de pequeñas partículas de agua, y el potencial que es registrado en el voltamperograma corresponde a la suma del potencial de oxidación del compuesto de interés y el potencial de unión líquida, de allí la

necesidad de la corrección mediante el uso de un estándar interno. La voltamperometría se realizó en sentido anódico, estableciendo como ventana de potencial de 2000 mV a -900 mV del blanco, siendo este rango apto para determinar los procesos electroquímicos del compuesto de oxadiazol **V**.

Se realizaron dos estudios preliminares, con la finalidad de designar los eventos electroquímicos presentes. En el primer estudio preliminar, con una ventana de potencial que abarca entre 1500 mV a -300 mV en sentido anódico, se discute lo siguiente: el primer evento en 400 mV, cuya pareja es A/E, corresponde a la oxidación y reducción del estándar interno añadido, ferroceno/ferricenio (Fc/Fc^+). El segundo evento B en 670 mV corresponde a un proceso de oxidación irreversible, típico en aminas terciarias, el cual equivale a la primera oxidación del compuesto **V**, y por tanto al potencial del Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía (HOMO, por sus siglas en inglés); por último, el proceso electroquímico C/D en un potencial de media onda de 993 mV corresponde a la óxido-reducción del anillo de oxadiazol. Con el estudio preliminar 2 se confirmó el primer proceso de oxidación de la molécula (Figura 22) (60,79,80).

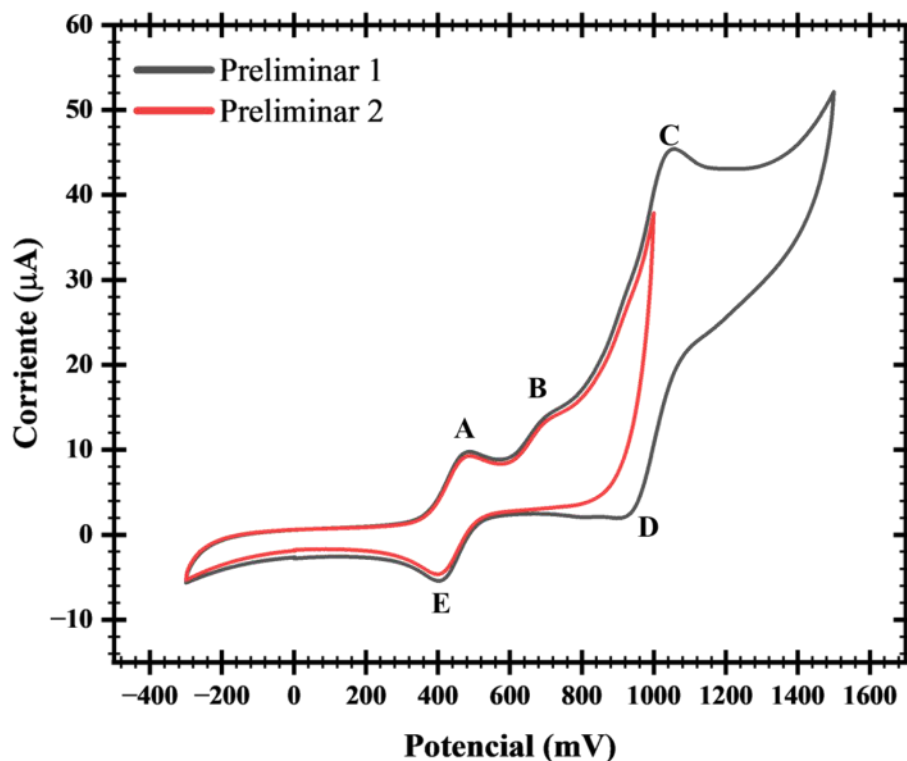


Figura 22. Voltamperometría cíclica del compuesto de oxadiazol V, bajo estudio preliminar 1 (negro) y estudio preliminar 2 (rojo).

Se realizó el estudio electroquímico a diferentes velocidades de barrido, a 50, 100 y 150 mV/s, con el objetivo de corroborar que los procesos electroquímicos permanezcan sin cambio alguno, por lo que se delimitó una ventana de potencial de 1000 mV a -100 mV, en el cual solo aparezca el proceso de la primera oxidación del derivado de oxadiazol.

Se observaron los mismos procesos del estudio preliminar 2, solo que a mayor velocidad de barrido exhibió un aumento en la corriente generada. Esto se debe a que la celda electroquímica utilizada depende totalmente de la transferencia de masa, y así cuando aumenta la velocidad de potencial aplicado, aumenta la población en el electrodo de trabajo (ánodo), lo cual se traduce en más moléculas oxidándose en la doble capa electroquímica y por tanto, mayor generación de corriente como respuesta (Figura 23).

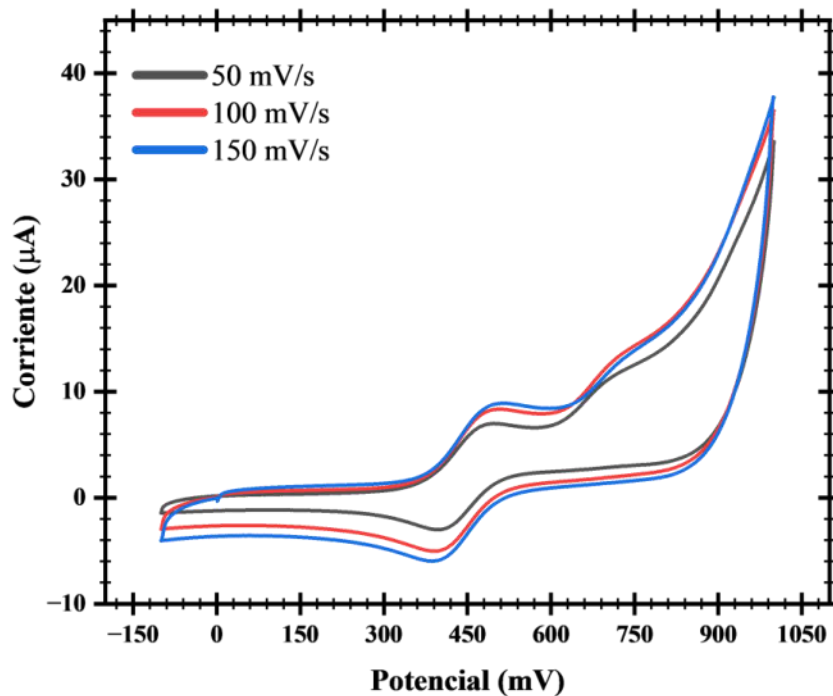


Figura 23. Voltamperometría cíclica del compuesto de oxadiazol V, bajo estudio preliminar 1 (negro) y estudio preliminar 2 (rojo).

El primer potencial de oxidación de la molécula versus Ag/AgCl $E_{colorante}^{vs Ag/AgCl}$ se determinó mediante el borde u offset del pico anódico, posteriormente se convirtió el potencial versus electrodo normal de hidrógeno $E_{colorante}^{vs ENH}$ utilizando el potencial comparado con el estándar interno $E_{colorante}^{vs Fc/Fc^+}$, un método muy utilizado en la caracterización electroquímica de compuestos orgánicos. Finalmente, este potencial relativo estándar se convirtió a un valor de potencial absoluto $E_{colorante}^{vs vacío}$ mediante la equivalencia del nivel de fermi del ENH (-4.44 eV) (Ecuación 5-8) (77,81).

$$E_{colorante}^{vs Fc/Fc^+} = E_{colorante}^{vs Ag/AgCl} - E_{Fc/Fc^+}^{vs Ag/AgCl} \quad (\text{Ecuación 5})$$

$$E_{colorante}^{vs ENH} = E_{colorante}^{vs Fc/Fc^+} + E_{Fc/Fc^+}^{vs ENH} \quad (\text{Ecuación 6})$$

$$E_{HOMO} = E_{colorante}^{vs vacío} = -(E_{colorante}^{vs ENH} + 4.44) \text{ en eV} \quad (\text{Ecuación 7})$$

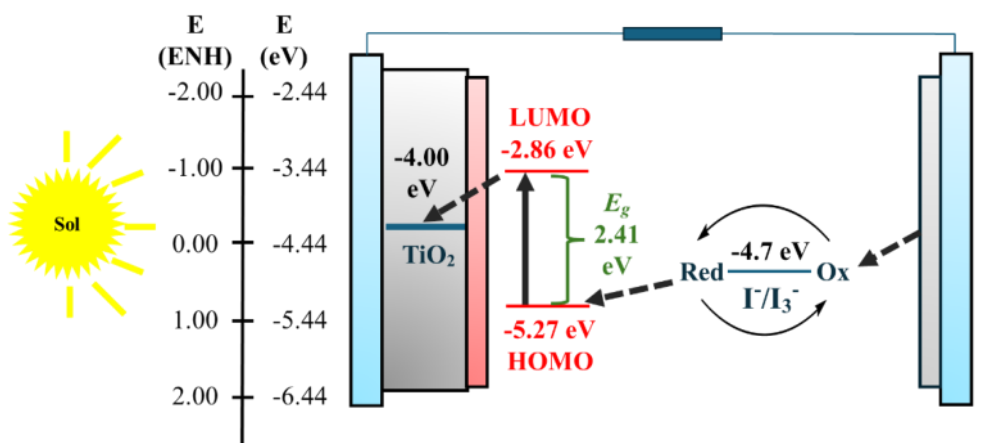
Mediante la ecuación de Bredas (82,83), se determinó el valor del orbital LUMO relacionando el valor del potencial HOMO y el ancho de la banda prohibida, previamente determinada mediante la técnica espectrofotométrica UV-Vis (Ecuación 8).

$$E_{LUMO} = E_{HOMO} - E_g \quad (\text{Ecuación 8})$$

En la Tabla 3 se condensan los valores obtenidos del orbital HOMO y LUMO, calculados con las Ecuaciones 12-14. La energía del orbital HOMO es más negativa que el potencial redox del electrolito (en eV), lo cual indica que su nivel energético coincide y es óptimo para la regeneración del colorante una vez que sus electrones se excitan, lo mismo ocurre con el orbital LUMO, que es más positivo que el potencial de la banda de conducción del TiO_2 , por lo que se esperaría que los electrones del colorante puedan ser inyectados en él (Esquema 6).

Tabla 3. Potenciales obtenidos de la voltamperometría cíclica del oxadiazol V.

$E_{colorante}^{vs Fc/Fc^+}$ (V)	$E_{colorante}^{vs ENH}$ (V)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
0.20	0.83	-5.27	-2.86



Esquema 6. Niveles energéticos del colorante V y su representación en la celda solar.

IV.5 Deposición de TiO₂

Se depositaron 30 μL de sol-gel de TiO₂ en la cara conductora de vidrios FTO previamente limpios, después de colocaron en una plancha calefactora a 100 °C durante 15 minutos para eliminar el solvente. Este paso se repitió hasta tener 3 capas de TiO₂, y finalmente se trató térmicamente en una mufla a 450 °C durante 1 h. A esta capa de TiO₂ se le denomina *capa compacta*. Su función es permitir el agarre de las capas mesoporosas y no se desprendan con facilidad del vidrio conductor, además de prevenir recombinaciones indeseadas que puedan afectar a la eficiencia del funcionamiento de la celda solar.

Se impregnó una capa de TiO₂ de tamaño nanométrico mediante la técnica de Dr. Blade, se colocó en una plancha calefactora a 100 °C durante 15 minutos para remover restos de solvente, posteriormente se repitió el procedimiento, pero con TiO₂ de fase Anatasa. Una vez impregnada la última capa, se trató térmicamente en una mufla a 450 °C durante 1 h, de esta manera se elimina toda la materia orgánica remanente procedente de la pasta de TiO₂. A esta capa de TiO₂ se le denomina *capa mesoporosa*.

Se varió la proporción entre la capa de TiO₂ Anatasa y TiO₂ Nanométrico (ANA:NANO), indicando así el número de capas de cada tipo de TiO₂, por ejemplo: en la proporción ANA:NANO 1:1 hay una capa de anatasa y una capa de nanométrico; en ANA:NANO 1:2 significa una capa de anatasa y dos capas de nanométrico; en ANA:NANO 0:3 significa que solo cuenta con tres capas de nanométrico y ninguna de anatasa. Esta información se encuentra condensada en la Tabla 4. Cada variación se realizó por triplicado. Mediante un perfilómetro se midieron los espesores de cada capa mesoporosa aplicada (Tabla 5). Los espesores con mayor número de capas de TiO₂ fase anatasa se debe a que el tamaño de partícula es mucho mayor que su contraparte nanométrica. La razón de incluir TiO₂ fase anatasa después de la capa de TiO₂ nanométrico se debe justamente a su tamaño de partícula, ya que al ser más grande y poseer menor área superficial que su contraparte realiza la función de barrera o “pared”, en el cual las cargas generadas tras la absorción de los fotones por parte del oxadiazol V, son bien aprovechadas en inyectarse a la banda de conducción del TiO₂ debido a un efecto de

retrodispersión y evitar el desvío de los electrones hacia otras zonas del dispositivo, como hacia el electrolito, que es otro tipo de recombinación posible.

En la micrografía SEM (Figura 24) utilizando un voltaje de aceleración de 5 kV, se confirmó la morfología de TiO_2 anatasa y nanométrico: para el caso de TiO_2 anatasa es esférica-granulada y con una superficie irregular con valles. Estos valles podrían significar un problema debido al voluminoso tamaño del oxadiazol **V** lo que podría dificultar la adsorción. Sin embargo, el TiO_2 nanométrico, la superficie es regular y mayormente uniforme comparado con el TiO_2 anatasa. El tamaño de partícula nanométrico podría significar una mayor adsorción de colorante debido a que al disminuir el tamaño de partícula, aumenta el área superficial y, por tanto, una mayor capacidad de adsorción.

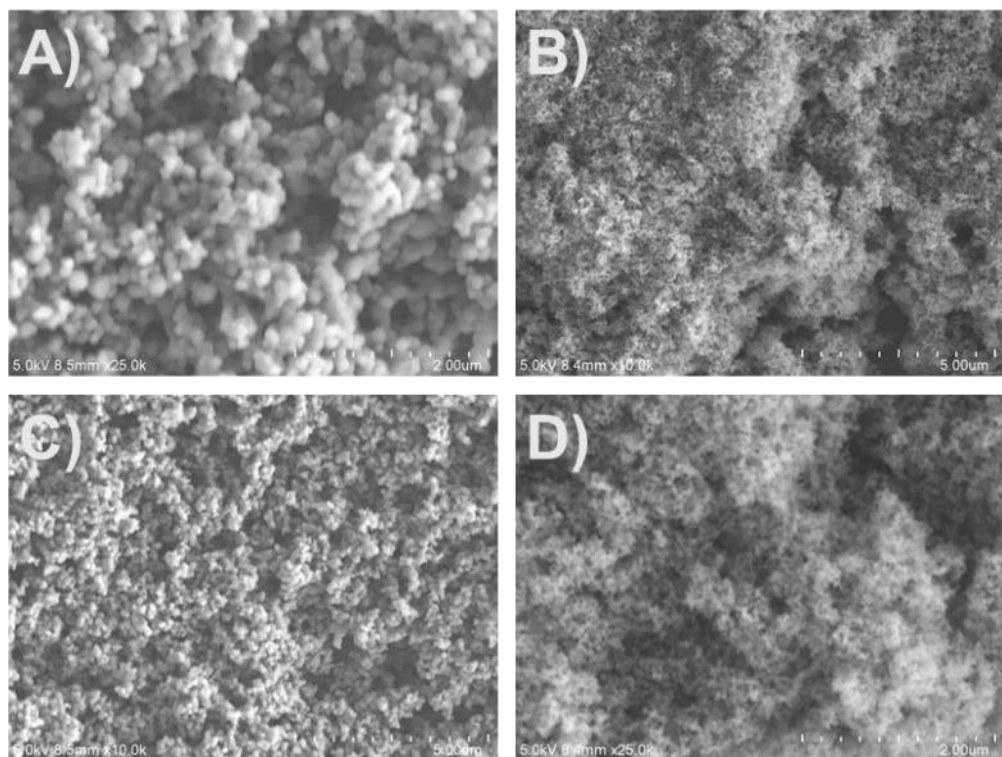


Figura 24. Micrografía SEM de TiO_2 : A) 3 capas de TiO_2 anatasa a 25.0 k, B) 3 capas de TiO_2 nanométrico a 25.0 k, C) 3 capas de TiO_2 anatasa a 10.0 k y D) 3 capas de TiO_2 nanométrico a 10.0 k.

Tabla 4. Variaciones de capa mesoporosa de TiO₂.

Nombre completo	Abreviatura
TiO₂ Anatasa : TiO₂ Nanométrico 1:1	ANA : NANO 1:1
TiO₂ Anatasa : TiO₂ Nanométrico 1:2	ANA : NANO 1:2
TiO₂ Anatasa : TiO₂ Nanométrico 2:1	ANA : NANO 2:1
TiO₂ Anatasa : TiO₂ Nanométrico 0:3	ANA : NANO 0:3
TiO₂ Anatasa : TiO₂ Nanométrico 3:0	ANA : NANO 3:0

Tabla 5. Espesores de capas de TiO₂ mesoporoso.

ANA : NANO	Espesor (μm)
1:1	5.22 \pm 0.27
1:2	8.63 \pm 0.28
2:1	9.92 \pm 0.20
0:3	8.25 \pm 0.19
3:0	10.71 \pm 0.34

IV.6 Construcción de la celda

Se sumergieron los vidrios con TiO₂ en una solución de colorante de oxadiazol V a una concentración de 1 mM en diclorometano (DCM) durante 24 h. Después, los vidrios se lavaron con DCM para remover el colorante no anclado, y se secaron bajo una corriente de nitrógeno, procurando que no caigan partículas de polvo o suciedad en ellos.

Tras la inmersión, todos los sustratos presentaron coloración. Se observó un color mucho más tenue con la variación de tres capas de TiO₂ fase anatasa (ANA:NANO 3:0); sin embargo, presentó una coloración más intensa aquella con tres capas de TiO₂ nanométrico (ANA:NANO 0:3). Esto se debe al tamaño nanométrico del TiO₂, ya que, al

ser tan pequeño, aumenta su área superficial, lo cual se traduce en mayor área en donde el colorante se puede anclar, y a su vez, mayor número de moléculas ancladas a él (Figura 25).

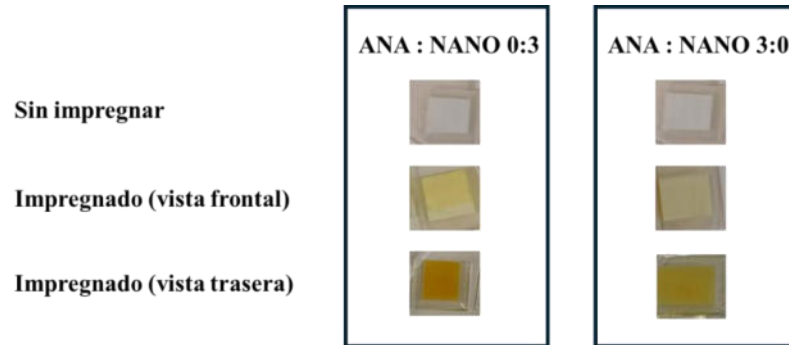
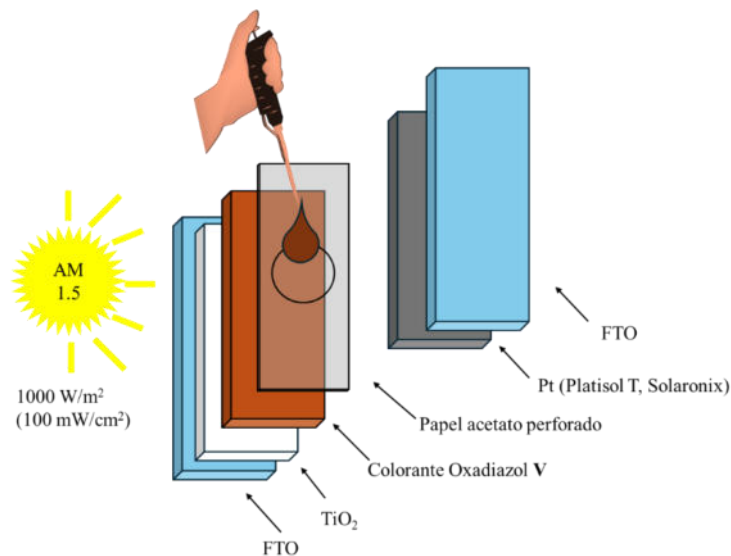


Figura 25. Apariencia física de muestras de sustratos (ANA : NANO 0:3 y ANA : NANO 3:0) sin impregnar con colorante e impregnados con colorante V.

Se colocó sobre los vidrios impregnados con el sensibilizador un trozo de papel acetato con un orificio, cuya área es de 0.28 cm^2 (6 mm de diámetro) con el fin de delimitar la corriente generada solamente a través de ese orificio. Sobre este mismo, se colocaron $30 \mu\text{L}$ de electrolito Iodolito HI-30 (Solaronix), y se cerró el circuito colocando encima de él los contraelectrodos impregnados con una película de Pt (Platisol T, Solaronix) (Esquema 7).



Esquema 7. Construcción de la celda solar sensibilizada con el colorante de oxadiazol V.

Para la determinación de las curvas J-V se utilizó un simulador solar con un filtro AM 1.5, con una potencia incidente de 1000 W/m^2 y se utilizó una velocidad de barrido de 100 mV/s (Figura 26). Se midieron las celdas construidas en condiciones de oscuridad y luz. La finalidad de las mediciones en condiciones de oscuridad es la confirmación de la estructura de la celda construida. Todos los parámetros fotovoltaicos de las celdas solares con cada una de las variaciones se condensan en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros de celdas con colorante oxadiazol V.

	TiO₂ ANATASA:NANOMÉTRICO				
	1:1	1:2	2:1	3:0	0:3
V_{oc} (V)	0.55 ± 0.03	0.58 ± 0.02	0.53 ± 0.02	0.55 ± 0.01	0.59 ± 0.01
J_{sc} (mA/cm²)	1.36 ± 0.73	3.21 ± 2.85	1.00 ± 0.24	1.29 ± 0.13	3.24 ± 0.19
FF	0.31 ± 0.05	0.33 ± 0.06	0.32 ± 0.04	0.33 ± 0.02	0.43 ± 0.01
η (%)	0.25 ± 0.17	0.69 ± 0.52	0.17 ± 0.06	0.24 ± 0.03	0.83 ± 0.08

Como se mencionó anteriormente, el TiO₂ nanométrico presenta mayor área superficial, lo cual adsorbe mayor cantidad de sensibilizador, y al haber mayor población de moléculas adsorbidas se genera mayor corriente al incidirse luz sobre la celda, como puede apreciarse en las variaciones ANA : NANO 0:3 y 1:2. Por otro lado, al aumentar las capas de TiO₂ de fase anatasa, la adsorción es menor, y esto se traduce en menor corriente generada, tal y como se aprecia en el resto de las variaciones.

El espesor es otro factor que influye, dado que entre más gruesa sea la capa de TiO₂, permite una mayor adsorción de colorante, y por tanto, en una mejor captación de fotones, aunque las posibilidades de recombinaciones de carga son altas, ya que frena la difusión de cargas. Tsai J. y colaboradores (84) en 2013 y Xu F. y colaboradores (85) en 2016 confirman este hecho: la inclusión de múltiples capas de TiO₂ favorece a la adsorción del colorante, y, por tanto, mejores resultados en los parámetros fotovoltaicos; sin

embargo, aseguran que la inclusión de capas de tamaño de partícula más grande promueve la dispersión de la luz y así reducir el riesgo de recombinación de cargas.

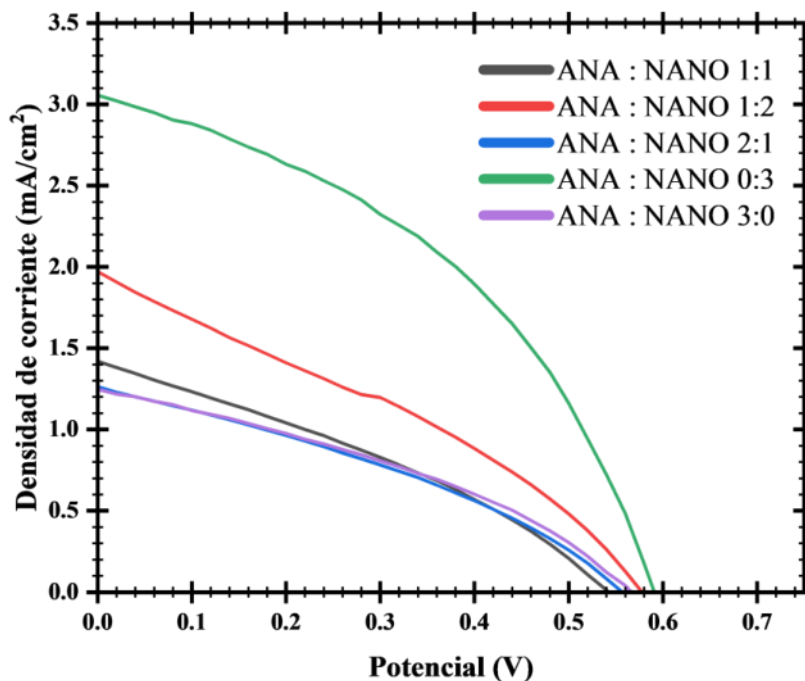


Figura 26. Curvas J-V de celda solar con colorante de oxadiazol V con diferentes proporciones de TiO₂.

El voltaje de circuito abierto refiere al potencial que puede proferir la celda cuando no circula corriente. Este parámetro es sensible a las recombinaciones que ocurren dentro del dispositivo. Cuando las recombinaciones persisten, disminuye el V_{oc} , y este fenómeno se observa a mayor número de capas de TiO₂. Esto cobra sentido dado que a mayor espesor de TiO₂, mayor probabilidad que surjan recombinaciones. Se observó un voltaje de circuito abierto mayor en ANA : NANO 0:3, mientras que disminuyó abruptamente en ANA : NANO 3:0. En el caso de ANA : NANO 1:1, si bien presenta menor V_{oc} , presenta mayor densidad de corriente que su contraparte ANA : NANO 3:0, debido a que esta combinación aprovecha el fenómeno de retrodispersión de las cargas formadas.

El factor de llenado FF, en la práctica, muestra la cuadratura de la curva J-V, el cual indica el aprovechamiento de las cargas al inyectarse en la banda de conducción del TiO₂. Este valor oscila entre 0 y 1. Un valor bajo de FF indica presencia de

recombinaciones en el dispositivo, ocasionando pérdida de electrones funcionales para inyectarse en el semiconductor, y a su vez, disminuyendo drásticamente la eficiencia de conversión de energía. Todas las variaciones presentaron un factor de llenado alrededor de 0.30, lo cual indica que las recombinaciones ocurren sea cual sea la variación realizada, a excepción de ANA : NANO 0:3, cuyo factor de llenado es de 0.43. Si bien este valor está lejos de los óptimos (generalmente alrededor de 0.60 ó 0.80), es mayor que sus contrapartes; esto supone que el TiO₂ fase anatasa influye en una plausible recombinación, o muy probablemente algún desajuste en los contactos del dispositivo. Pero, aún pese a la ausencia de la capa de fase anatasa en el sustrato, el factor de llenado sigue siendo bajo, lo cual conduce a suponer algún fenómeno proveniente del colorante.

La configuración del colorante es un análogo de Donador- π -Aceptor, cuya función principal es dirigir los electrones del grupo dimetilamino (donador) hacia el grupo ácido carboxílico (aceptor/ancla) a través de los enlaces insaturados conjugados (puente π) de la sección aromática y vinílica. Sin embargo, existe la sospecha de que estos electrones son atraídos por el grupo 1,3,4-oxadiazol, que también funge como un grupo atractor de electrones, y que el cloro ejerce un efecto inductivo en los electrones debido a su carácter electronegativo, desviando los electrones del grupo ancla hacia él. Esta suposición explica la baja respuesta en corriente tanto en la voltamperometría cíclica y en las curvas J-V y la obvia disminución en los parámetros fotovoltaicos de la celda solar.

En estudios realizados por Tingare Y. y colaboradores (86) en 2020; y por Mohd-Nizar S. y colaboradores (87) en 2021, observaron que al reemplazar los derivados fluorados disustituidos por un átomo de cloro, la eficiencia decrece, debido a una competición en la electronegatividad entre un átomo y otro, concluyendo que las cargas generadas son desviadas hacia el cloro por efecto inductivo. Por lo que, en cuanto al derivado de oxadiazol **V** realizado en este proyecto, encaja con este comportamiento. Sustituir el átomo de cloro por otro grupo donador de electrones, tal como dimetilamino, o metóxidos podría forzar la generación de cargas hacia el oxadiazol, y consecuentemente hacia el grupo ancla, favoreciendo de esta manera a los parámetros fotovoltaicos, especialmente la eficiencia de conversión de energía (η).

Finalmente, la eficiencia (η) de la variación ANA : NANO 0:3 es mayor que el resto de las variaciones, justamente gracias al tamaño nanométrico de las partículas de TiO_2 del sustrato, por lo cual hay más moléculas ancladas a él y por tanto, mayor respuesta en eficiencia de conversión de energía, por lo tanto, la variación ANA : NANO 0:3 es la mejor opción. La segunda variación con mayor eficiencia es ANA : NANO 1:2, lo que confirma lo dicho por Xu F. y colaboradores. (85)

La variabilidad tanto en la eficiencia como en la densidad de corriente generada en cada una de las proporciones de TiO_2 , se justifican también por el espesor de cada celda y la posible formación de agregados en la superficie de los sustratos, lo cual en puntos localizados existe mayor corriente y en otras no, de allí porqué la incertidumbre es relativamente elevada.

Capítulo V Conclusiones

- Se han completado todos los objetivos de este proyecto, finalizando con un 100% de progreso.
- El derivado de oxadiazol **V** fue sintetizado y caracterizado estructuralmente por FT-IR, RMN ^1H y ^{13}C , y EMAR, obteniéndose con éxito.
- El derivado de oxadiazol **V** fue caracterizado de UV-Vis y voltamperometría cíclica. Por UV-Vis se determinó para el colorante **V** un $\lambda_{\text{abs}} = 318$ y 417 nm, $\epsilon = 3621$ y 2639 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, $E_g = 2.41$ eV, $E_{\text{HOMO}} = -5.27$ eV, $E_{\text{LUMO}} = -2.86$ eV, coincidiendo en los niveles energéticos requeridos para el funcionamiento de la celda y su posterior aplicación.
- Se construyó la celda solar con el colorante derivado de oxadiazol **V** bajo diferentes proporciones de TiO_2 fase Anatasa y TiO_2 de tamaño nanométrico. Se observó que el TiO_2 nanométrico presenta mayor uniformidad al depositarse las capas por Dr. Blade.
- Se midieron curvas J-V bajo iluminación de simulador solar AM 1.5 a las celdas construidas, y se obtuvieron los mejores parámetros de celda con la proporción ANA:NANO 0:3, es decir, con tres capas de TiO_2 nanométrico, y se obtuvo un $V_{\text{oc}} = 0.59 \pm 0.01$ V, $J_{\text{sc}} = 3.24 \pm 0.19$ mA/cm^2 , $\text{FF} = 0.43 \pm 0.01$, $\eta = 0.83 \pm 0.08\%$, debido a la alta área superficial proveída por el tamaño nanométrico de partícula.
- El diseño estructural del colorante derivado de oxadiazol **V** debe ser optimizado, con el fin de evitar pérdidas o desviaciones de las cargas generadas.
- La eficiencia de la celda η es menor que el 6%, por lo cual la hipótesis se rechaza.

Perspectivas

- Evaluar coincidencias y efectos de transferencia electrónica intramolecular mediante estudios teóricos de DFT.
- Sustituir el cloro del ácido cinámico **I** por otros grupos funcionales como metóxido, difenilamino, morfolino y carbazol.
- Utilizar otros semiconductores mesoporosos como el ZnO.

- Reemplazar la técnica de deposición del TiO_2 mesoporoso de Dr. Blade por otras.
- Utilizar otro contraelectrodo como películas de C gráfico.
- Inclusión de dos o más anillos de oxadiazol en la estructura del colorante.
- Evaluar el efecto de la eficiencia utilizando otros electrolitos diferentes a I^-/I_3^- .
- Utilizar un agente antiagregante en la fijación del colorante **V** en el semiconductor, como el ácido quenodesoxicólico (CDCA, por sus siglas en inglés).

Capítulo VI Referencias

1. Mayora F. Revista de investigación, Universidad Nacional Experimental Libertador Simón Rodríguez. 2019. Contaminación del aire en Monterrey, Nuevo León: interpretación del monitoreo ambiental 2005-2018.
2. ENERGÍA MEDIO AMBIENTE AC Mario Molina Presidente Ing Carlos Mena Director Ejecutivo SY, Danilo Gómez Sánchez Hugo Alberto Barrera Huertas Jennifer García Escalante M, Hernández Valdez N, Sánchez Martínez Juan Castillo Juliana Klakamp SJ. CENTRO MARIO MOLINA PARA ESTUDIOS ESTRATÉGICOS.
3. Sengupta S, Aggarwal R, Raula M. A review on chemical bath deposition of metal chalcogenide thin films for heterojunction solar cells. Vol. 38, Journal of Materials Research. Springer Nature; 2023. p. 142–53.
4. O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. Nature. 1991 Oct;353(6346):737–40.
5. Andualem A, Demiss S. Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs). Journal of Heterocyclics. 2018 Feb 7;29–34.
6. Devadiga D, Selvakumar M, Shetty P, Santosh MS. Recent progress in dye sensitized solar cell materials and photo-supercapacitors: A review. Vol. 493, Journal of Power Sources. Elsevier B.V.; 2021.
7. Conradie J. Effective dyes for DSSCs—Important experimental and calculated parameters. Vol. 13, Energy Nexus. Elsevier Ltd; 2024.
8. Naik P, Su R, Elmorsy MR, Babu DD, El-Shafei A, Adhikari AV. Molecular design and theoretical investigation of new metal-free heteroaromatic dyes with D- π -A architecture as photosensitizers for DSSC application. J Photochem Photobiol A Chem. 2017 Aug 1;345:63–73.
9. Labat F, Le Bahers T, Ciofini I, Adamo C. First-principles modeling of dye-sensitized solar cells: Challenges and perspectives. Acc Chem Res. 2012 Aug 21;45(8):1268–77.

10. Jiang R, Michaels H, Vlachopoulos N, Freitag M. Beyond the limitations of dye-sensitized solar cells. In: *Dye-Sensitized Solar Cells: Mathematical Modelling, and Materials Design and Optimization*. Elsevier; 2019. p. 285–323.
11. Nam SH, Lee KH, Yu JH, Boo JH. Review of the Development of Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. Vol. 28, *Applied Science and Convergence Technology*. Korean Vacuum Society; 2019. p. 194–206.
12. Rivera Calderón SJ. Preparation and Characterization of Dye Sensitized Solar Cells based on ZnO doped with Er and sensitized by natural dyes.
13. Wenham S R., et. al. *Applied Photovoltaics*. Wenham SR, Green MA, Watt ME, Corkish R, Sproul A, editors. Routledge; 2013.
14. O'Regan B, Xiao L, Ghaddar T. Dye adsorption, desorption, and distribution in mesoporous TiO₂ films, and its effects on recombination losses in dye sensitized solar cells. *Energy Environ Sci*. 2012 May;5(5):7203–15.
15. Shaikh JS, Shaikh NS, Mali SS, Patil J V., Pawar KK, Kanjanaboos P, et al. Nanoarchitectures in dye-sensitized solar cells: Metal oxides, oxide perovskites and carbon-based materials. Vol. 10, *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry; 2018. p. 4987–5034.
16. César P, Vela C, Rangel ER, Rangel R. Electrochemical process in solar cells sensibilized with a natural dye. Vol. 56, Número.
17. Yahya M, Bouziani A, Ocak C, Seferoğlu Z, Sillanpää M. Organic/metal-organic photosensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSC): Recent developments, new trends, and future perceptions. Vol. 192, *Dyes and Pigments*. Elsevier Ltd; 2021.
18. Qin P, Yang X, Chen R, Sun L, Marinado T, Edvinsson T, et al. Influence of π -conjugation units in organic dyes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*. 2007 Feb 1;111(4):1853–60.
19. Cheng M, Yang X, Zhang F, Zhao J, Sun L. Tuning the HOMO and LUMO energy levels of organic dyes with N-carboxomethylpyridinium as acceptor to optimize the efficiency of dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*. 2013 May 9;117(18):9076–83.

20. Elmorsy MR, Abdelhamed FH, Badawy SA, Abdel-Latif E, Abdel-Shafi AA, Ismail MA. Design, synthesis, and performance evaluation of TiO₂-dye sensitized solar cells using 2,2'-bithiophene-based co-sensitizers. *Sci Rep.* 2023 Dec 1;13(1).
21. Slimi A, Fitri A, Touimi Benjelloun A, Elkhatabi S, Benzakour M, Mcharfi M, et al. Molecular Design of D- π -A-A Organic Dyes Based on Triphenylamine Derivatives with Various Auxiliary Acceptors for High Performance DSSCs. *J Electron Mater.* 2019 Jul 15;48(7):4452–62.
22. Cardona CM, Li W, Kaifer AE, Stockdale D, Bazan GC. Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications. *Advanced Materials.* 2011 May 24;23(20):2367–71.
23. Naik L, Khazi IAM, Malimath GH. Studies on photosensitization of TiO₂ nanoparticles by novel 1,3,4-oxadiazoles derivatives. *Optik (Stuttg).* 2019 Apr 1;183:732–41.
24. Remya TM, Asha TM, Deepti A, Prakash P, Chakrapani PSB, P. A. U, et al. Biological and Sensing Applications of a Few 1,3,4-Oxadiazole Based Donor-Acceptor Systems. *J Fluoresc.* 2023 Sep 27;33(5):2023–39.
25. Sharma D, Om H, Sharma AK. Potential Synthetic Routes and Metal-Ion Sensing Applications of 1,3,4-Oxadiazoles: An Integrative Review. *Crit Rev Anal Chem.* 2024 Feb 17;54(2):416–36.
26. Jose R, Thavasi V, Ramakrishna S. Metal oxides for dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Ceramic Society.* 2009 Feb;92(2):289–301.
27. Costa JCS, Taveira RJS, Lima CFRAC, Mendes A, Santos LMNBF. Optical band gaps of organic semiconductor materials. *Opt Mater (Amst).* 2016 Aug 1;58:51–60.
28. Hanaor DAH, Sorrell CC. Review of the anatase to rutile phase transformation. Vol. 46, *Journal of Materials Science.* 2011. p. 855–74.

29. Jilakian M, Ghaddar TH. Eco-Friendly Aqueous Dye-Sensitized Solar Cell with a Copper(I/II) Electrolyte System: Efficient Performance under Ambient Light Conditions. *ACS Appl Energy Mater.* 2022 Jan 24;5(1):257–65.
30. Masud N, Kim HK. Redox Shuttle-Based Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells: Comprehensive Guidance, Recent Progress, and Future Perspective. Vol. 8, *ACS Omega.* American Chemical Society; 2023. p. 6139–63.
31. Boschloo G, Hagfeldt A. Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells. *Acc Chem Res.* 2009 Nov 17;42(11):1819–26.
32. Yoo B, Kim K, Lee DK, Ko MJ, Lee H, Kim YH, et al. Enhanced charge collection efficiency by thin-TiO₂-film deposition on FTO-coated ITO conductive oxide in dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem.* 2010;20(21):4392.
33. Enesca A, Bogatu C, Voinea M, Duta A. Opto-electronic properties of SnO₂ layers obtained by SPD and ECD techniques. *Thin Solid Films.* 2010 Nov;519(2):563–7.
34. Sima C, Grigoriu C, Antohe S. Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO. *Thin Solid Films.* 2010 Nov;519(2):595–7.
35. Cuevas Laura Paloma C, Baltazar Efrén H, Efrén Hernández Baltazar C. Volumen 42 • Número 4 • Octubre-Diciembre. 2011.
36. Tiwari G, Khanna A, Mishra VK, Sagar R. Recent developments on microwave-assisted organic synthesis of nitrogen- and oxygen-containing preferred heterocyclic scaffolds. *RSC Adv.* 2023;13(47):32858–92.
37. Martina K, Cravotto G, Varma RS. Impact of Microwaves on Organic Synthesis and Strategies toward Flow Processes and Scaling Up. *J Org Chem.* 2021 Oct 15;86(20):13857–72.
38. Loyzance Valdes C. El ultrasonido y su aplicación en la activación de reacciones. [Tesis, México, D.F]: Universidad Nacional Autónoma de México; 2004.
39. Savun-Hekimoğlu B. A Review on Sonochemistry and Its Environmental Applications. *Acoustics.* 2020 Oct 25;2(4):766–75.

40. Trinh QT, Golio N, Cheng Y, Cha H, Tai KU, Ouyang L, et al. Sonochemistry and sonocatalysis: current progress, existing limitations, and future opportunities in green and sustainable chemistry. *Green Chemistry*. 2025;27(18):4926–58.
41. Martínez RF, Cravotto G, Cintas P. Organic Sonochemistry: A Chemist's Timely Perspective on Mechanisms and Reactivity. *J Org Chem*. 2021 Oct 15;86(20):13833–56.
42. Asgharzadehahmadi S, Abdul Raman AA, Parthasarathy R, Sajjadi B. Sonochemical reactors: Review on features, advantages and limitations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016 Sep;63:302–14.
43. Gordon MH, Macrae R. Introduction to instrumental methods of analysis. In: *Instrumental Analysis in the Biological Sciences*. Boston, MA: Springer US; 1987. p. 1–5.
44. Gong Y, Chen X, Wu W. Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in sample preparation: Material characterization and mechanism investigation. *Advances in Sample Preparation*. 2024 Aug;11:100122.
45. Fourier transform infrared spectroscopic analysis of organic archaeological materials: background paper. *Analytical Methods*. 2021;13(26):2997–3000.
46. Lee G, Shim H, Cho J, Choi SI. Machine-Learning Approach to Identify Organic Functional Groups from FT-IR and NMR Spectral Data. *ACS Omega*. 2025 Apr 1;10(12):12717–23.
47. Wong KC. Review of NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry. *J Chem Educ*. 2014 Aug 12;91(8):1103–4.
48. Yadav LDS. *Organic Spectroscopy*. Dordrecht: Springer Netherlands; 2005.
49. Edgar M. Physical methods and techniques: NMR spectroscopy. *Annual Reports Section "B" (Organic Chemistry)*. 2013;109:256.
50. Aderne RE, Borges BGAL, Ávila HC, Von Kieseritzky F, Hellberg J, Koehler M, et al. On the energy gap determination of organic optoelectronic materials: The case of porphyrin derivatives. *Mater Adv*. 2022 Feb 7;3(3):1791–803.

51. Wallace AM, Curiac C, Delcamp JH, Fortenberry RC. Accurate determination of the onset wavelength (λ_{onset}) in optical spectroscopy. *J Quant Spectrosc Radiat Transf.* 2021 May 1;265.
52. Ajie H, Alvarez MM, Anz SJ, Beck RD, Diederich F, Fostiropoulos K, et al. Characterization of the Soluble All-Carbon Molecules CG0 and CT0. Vol. 94, *J. Phys. Chem.* 1990.
53. Costa JCS, Taveira RJS, Lima CFRAC, Mendes A, Santos LMNBF. Optical band gaps of organic semiconductor materials. *Opt Mater (Amst).* 2016 Aug 1;58:51–60.
54. Ajie H, Alvarez MM, Anz SJ, Beck RD, Diederich F, Fostiropoulos K, et al. Characterization of the Soluble All-Carbon Molecules CG0 and CT0. Vol. 94, *J. Phys. Chem.* 1990.
55. Hagberg DP, Marinado T, Karlsson KM, Nonomura K, Qin P, Boschloo G, et al. Tuning the HOMO and LUMO energy levels of organic chromophores for dye sensitized solar cells. *Journal of Organic Chemistry.* 2007 Dec 7;72(25):9550–6.
56. Liu H, Chen P, Hu D, Tang X, Pan Y, Zhang H, et al. Separation of electrical and optical energy gaps: Selectively adjusting the electrical and optical properties for a highly efficient blue emitter. *Chemistry - A European Journal.* 2014 Feb 17;20(8):2149–53.
57. Liu H, Chen P, Hu D, Tang X, Pan Y, Zhang H, et al. Separation of electrical and optical energy gaps: Selectively adjusting the electrical and optical properties for a highly efficient blue emitter. *Chemistry - A European Journal.* 2014 Feb 17;20(8):2149–53.
58. Makuła P, Pacia M, Macyk W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. Vol. 9, *Journal of Physical Chemistry Letters.* American Chemical Society; 2018. p. 6814–7.

59. Frenzel N, Hartley J, Frisch G. Voltammetric and spectroscopic study of ferrocene and hexacyanoferrate and the suitability of their redox couples as internal standards in ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017;19(42):28841–52.
60. Babejová M, Třísková I, Trnková L, Semrád H, Munzarová M, Heger D, et al. Synthesis, optical, electrochemical, and computational study of benzene/thiophene based D- π -A chromophores. *RSC Adv*. 2024 Nov 5;14(48):35424–37.
61. Freydank A, Janietz S, Schulz B. Synthesis and electrochemical behavior of amphiphilic 1,3,4-oxadiazole derivatives. Vol. 456, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1998.
62. Mane SB, Cheng CF, Sutanto AA, Datta A, Dutta A, Hung CH. D-A- π -A organic dyes for dye-sensitized solar cells: Effect of π -bridge length between two acceptors on photovoltaic properties. *Tetrahedron*. 2015 Oct 21;71(42):7977–84.
63. Mehmood U, Hussein IA, Daud M. New 1,3,4-Oxadiazole Based Photosensitizers for Dye Sensitized Solar Cells. *International Journal of Photoenergy*. 2015;2015.
64. Singh A, Kociok-Köhn G, Trivedi M, Chauhan R, Kumar A, Gosavi SW, et al. Ferrocenylethenyl-substituted oxadiazoles with phenolic and nitro anchors as sensitizers in dye sensitized solar cells. *New Journal of Chemistry*. 2019;43(12):4745–56.
65. Zhang W, Dai X, Liao X, Zang X, Zhang H, Yin X, et al. Phenothiazine (or phenoxazine) based (D- π -A)-L2-(A- π -D- π -A)₂-type organic dyes with five anchors for efficient dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*. 2020 Dec 1;212:220–30.
66. Abdellah IM, El-Shafei A. Synthesis and characterization of novel tetra anchoring A₂-D-D-D-A₂ architecture sensitizers for efficient dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*. 2020 Mar 1;198:25–35.
67. Mikhailov MS, Gudim NS, Knyazeva EA, Tanaka E, Zhang L, Mikhalchenko L V, et al. 9-(p-Tolyl)-2,3,4,4a,9,9a-hexahydro-1H-carbazole—A new donor building-block in the design of sensitizers for dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2020 Mar 15;391.

68. Xu H, Lartey PO, Wu Y, Liang X, Zhang F, Li D, et al. Dimeric dithiafulvene sensitizers involving a 1,3,4-oxadiazole as auxiliary acceptor and pyridine as electron-withdrawing anchoring group for efficient dye sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*. 2021 Sep 1;193.
69. Shi X, Li Y, Wang L. Two novel mono-hydroxyl pyranoanthocyanidins bearing dimethylamino substituent(s) for dye-sensitized solar cell. *J Mol Struct*. 2022 Mar 15;1252.
70. Gonzalez-Flores CA, Pourjafari D, Escalante R, Canto-Aguilar EJ, Poot AV, Andres Castán JM, et al. Influence of Redox Couple on the Performance of ZnO Dye Solar Cells and Minimodules with Benzothiadiazole-Based Photosensitizers. *ACS Appl Energy Mater*. 2022 Nov 28;5(11):14092–106.
71. Tan Y, Wang Z, Wei C, Liu Z, Bian Z, Huang C. Nondoped deep-blue fluorescent organic electroluminescent device with CIEy = 0.06 and low efficiency roll-off based on carbazole/oxadiazole derivatives. *Org Electron*. 2019 Jun;69:77–84.
72. Reichart B, Kappe CO. High-temperature continuous flow synthesis of 1,3,4-oxadiazoles via N-acylation of 5-substituted tetrazoles. *Tetrahedron Lett*. 2012 Feb;53(8):952–5.
73. Mandal S, Rao S, Ramanujam K. Understanding the photo-electrochemistry of metal-free di and tri substituted thiophene-based organic dyes in dye-sensitized solar cells using DFT/TD-DFT studies. *Ionics (Kiel)*. 2017 Dec 4;23(12):3545–54.
74. Navidpour AH, Abbasi S, Li D, Mojiri A, Zhou JL. Investigation of Advanced Oxidation Process in the Presence of TiO₂ Semiconductor as Photocatalyst: Property, Principle, Kinetic Analysis, and Photocatalytic Activity. *Catalysts*. 2023 Jan 19;13(2):232.
75. Pacheco S. D, Rico V. J, Díaz F. JH, Espitia R. MJ. Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. *Revista Colombiana de Materiales*. 2014 May 19;(5):179–85.

76. Deacon GB, Phillips RJ. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*. 1980.
77. Gagne RR, Koval CA, Lisensky GC. Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. *Inorg Chem* [Internet]. 1980 Sep 1;19(9):2854–5. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic50211a080>
78. Rogers EI, Silvester DS, Poole DL, Aldous L, Hardacre C, Compton RG. Voltammetric characterization of the ferrocene|ferrocenium and cobaltocenium|cobaltocene redox couples in RTILs. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008 Feb 21;112(7):2729–35.
79. Enyo M, Yokoyama T, Hickling ; A. *Electrochemical Behavior of Substituted Oxadiazoles*. Vol. 118, *Trans. Faraday Soc.* Interscience Publishers, Inc; 1970.
80. Abou-Elenien GM, Ismail + N A, El-Maghraby AA, Al-Abdallah + GM. *Electrochemical Studies on Some Pyrazole, Oxadiazole, and Thiadiazole Derivatives*.
81. Trasatti S. The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986). *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* [Internet]. 1986 Sep;209(2):417–28. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022072886805708>
82. Bredas JL, Silbey R, Boudreaux DS, Chance RR. Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems: polyacetylene, polyphenylene, polythiophene, and polypyrrole. *J Am Chem Soc*. 1983 Oct 1;105(22):6555–9.
83. Dandrade B, Datta S, Forrest S, Djurovich P, Polikarpov E, Thompson M. Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors. *Org Electron*. 2005 Feb;6(1):11–20.
84. Tsai JK, Hsu WD, Wu TC, Meen TH, Chong WJ. Effect of compressed TiO₂ nanoparticle thin film thickness on the performance of dye-sensitized solar cells. *Nanoscale Res Lett*. 2013 Dec 5;8(1):459.

85. Xu F, Zhu K, Zhao Y. The layer boundary effect on multi-layer mesoporous TiO₂ film based dye sensitized solar cells. *RSC Adv.* 2016;6(100):98167–70.
86. Tingare YS, Su C, Shen MT, Tsai SH, Ho SY, Li WR. New Oxindole-Bridged Acceptors for Organic Sensitizers: Substitution and Performance Studies in Dye-Sensitized Solar Cells. *Molecules.* 2020 May 5;25(9):2159.
87. Mohd Nizar SNA, Ab Rahman SNF, Zaini MF, Anizaim AH, Abdul Razak I, Arshad S. The Photovoltaic Performance of Sensitizers for Organic Solar Cells Containing Fluorinated Chalcones with Different Halogen Substituents. *Crystals (Basel).* 2021 Nov 8;11(11):1357.