

DESARROLLO DE CELDAS FOTOELECTROQUIMICAS CONSTITUIDAS POR ELECTROPOLIMEROS ORGANICOS

Solis Claudia¹, Durantini Javier¹, Macor Lorena¹, Heredia Daniel², Gonzalez Lopez Edwin², Durantini Edgardo², Mangione María I.³, Rappich Jörg⁴, Dittrich Thomas⁴, Otero Luis¹ Y Miguel Gervaldo¹

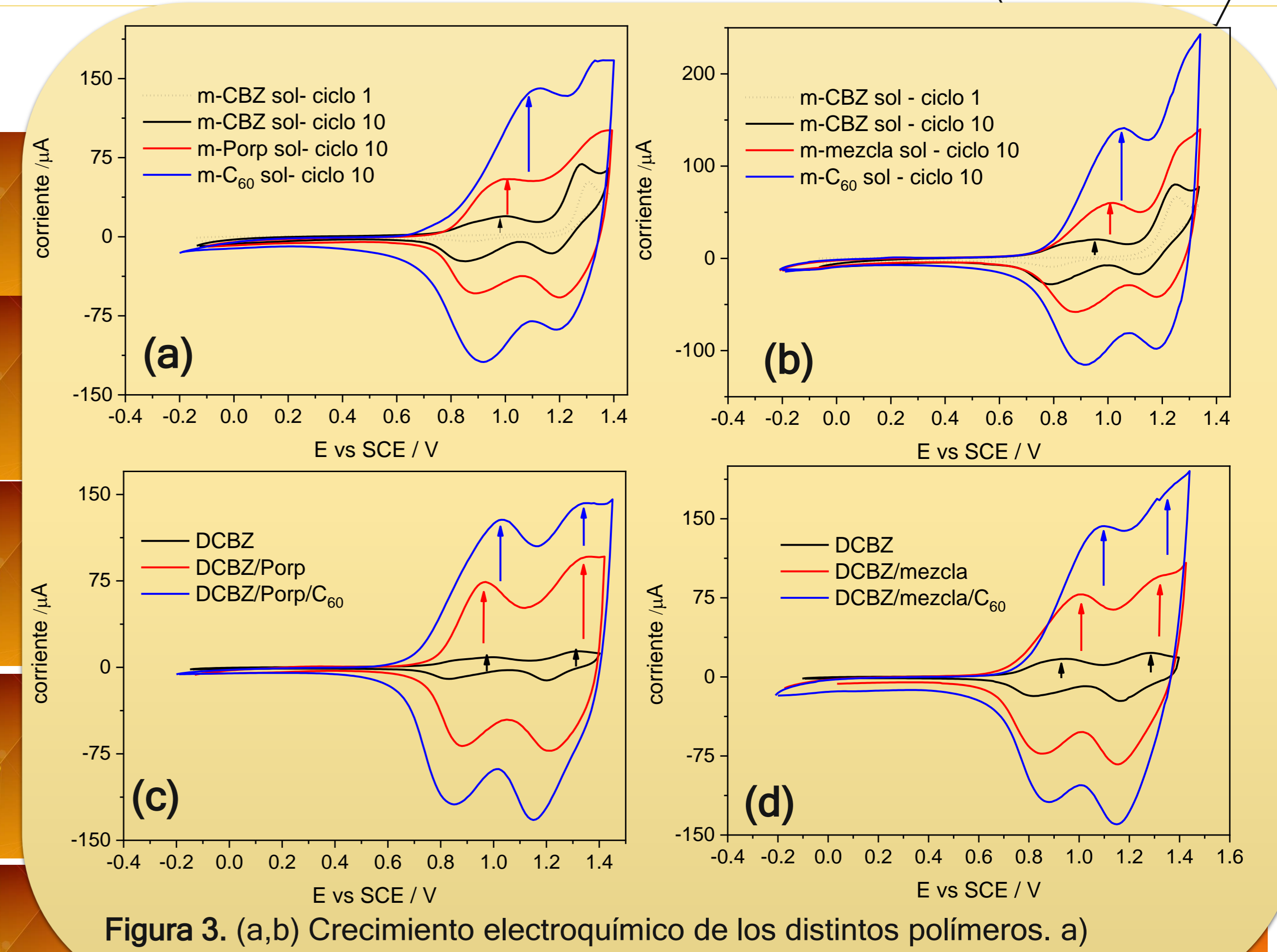
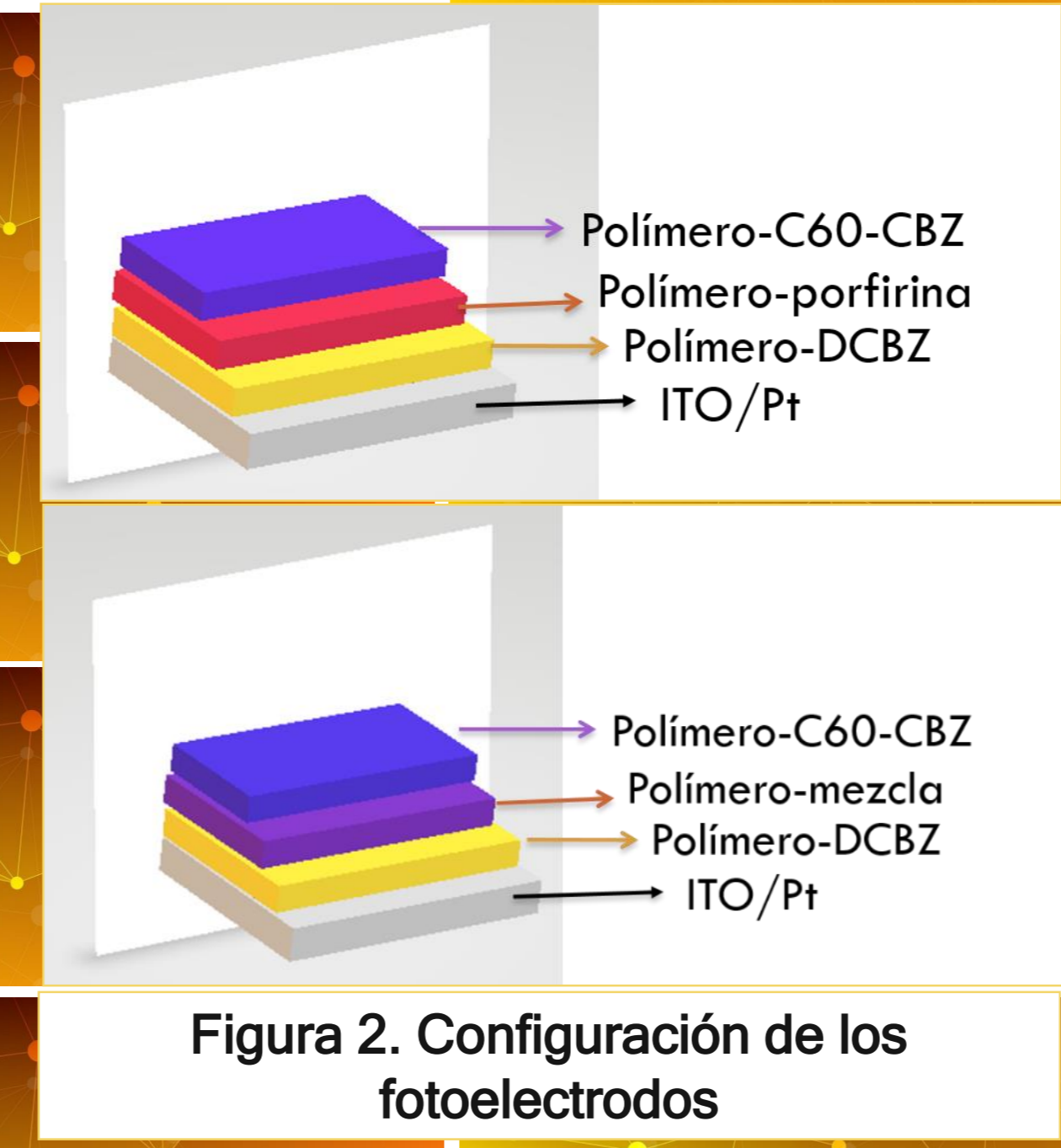
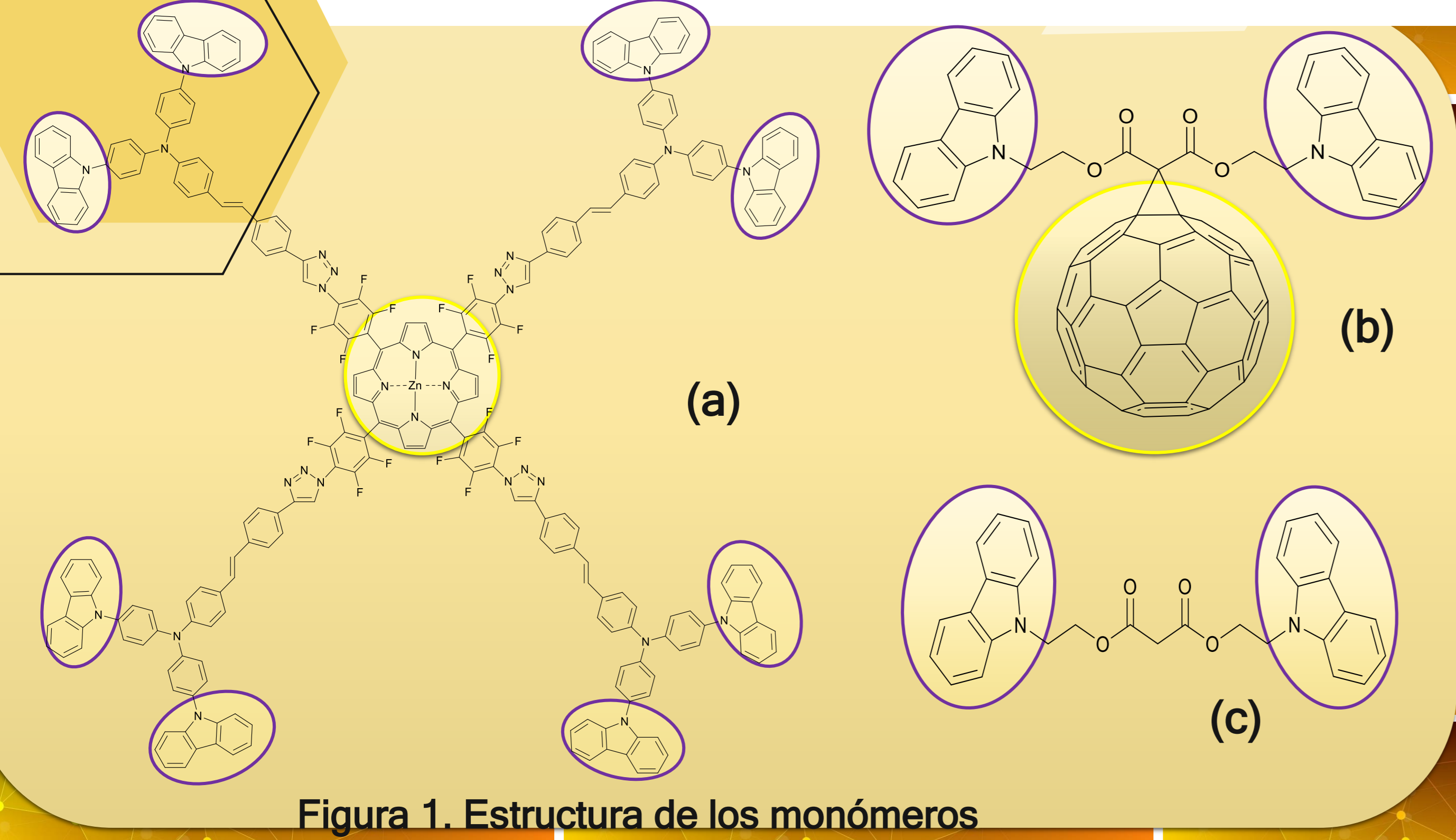
¹ IITEMA, Dpto de Química, UNRC-CONICET. ² IDAS, Dpto de Química, UNRC-CONICET (X5804BYA) Río Cuarto, Córdoba, Argentina. ³ IQUIR-CONICET, UNR (S2002LRK) Rosario, Argentina. ⁴ Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, 5, 12489 Berlin, Germany. * csolis@exa.unrc.edu.ar

Introducción

Los materiales poliméricos orgánicos que se utilizan en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos poseen como característica en común la capacidad para el transporte de cargas, y en muchos casos una fuerte interacción con la luz. Adicionalmente, los métodos electroquímicos de polimerización tienen la ventaja de permitir la síntesis del material en forma de películas activas sobre electrodos base en un solo paso, con un adecuado control del espesor y la morfología, dos aspectos primordiales para la construcción de dispositivos de alta eficiencia. En el presente trabajo se propone la formación de heterouniones orgánicas fotoactivas mediante la electrodeposición de fases de polímeros donador-aceptor.

Resultados:

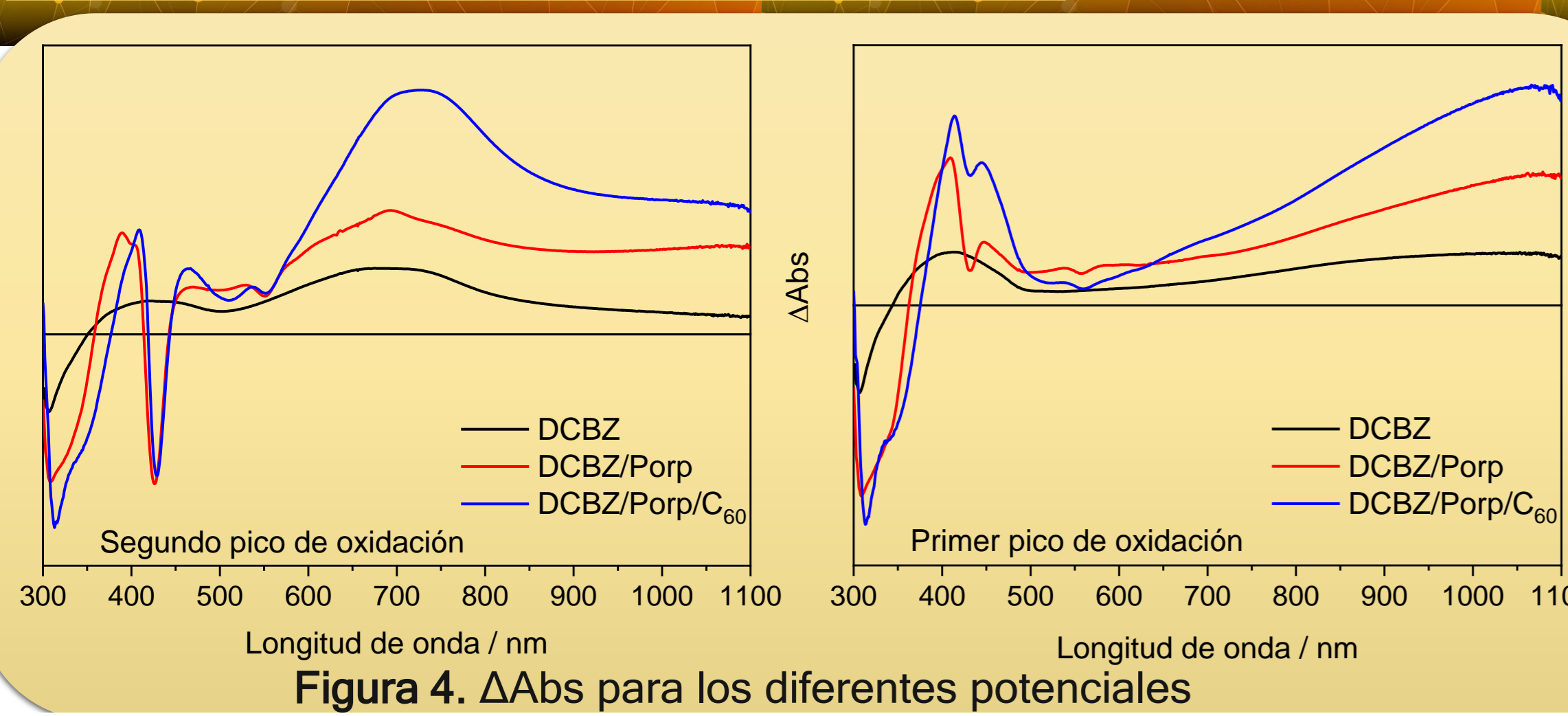
1- Preparación fotocátodos: Electrosíntesis de polímeros



- Se sintetizaron y caracterizaron los diferentes monómeros y sus polímeros, las propiedades conductoras y fotoactivas ya han sido reportadas [1,2].
- Los monómeros de porfirina de estructura hiperramificada (m-porp, Figura 1-a) y fulereno (m-C₆₀, Figura 1-b) están convenientemente sustituidos por grupos electropolimerizables (carbazol, CBZ). También se emplea un monómero de dicabazol (m-DCBZ, Figura 1-c) para generar un polímero transportador de huecos.
- Se electro-depositaron las películas poliméricas en diferentes configuraciones (Figura 2). Cada polímero se generó a partir de la solución de monómero correspondiente (o mezcla de monómeros) en DCE con

- electrolito soporte mediante voltametría cíclica sobre ITO (Figura 3-a y 3-b). Luego de cada polimerización se caracterizó electroquímicamente (Figura 3-c y 3-d) y por espectroscopia de absorción UV-Vis (ver Figura 6-a).
- A partir del ciclado hasta el pico de oxidación más anódico (oxidación de los grupos CBZ) se observa un aumento en las corrientes de oxidación/reducción, indicando que está ocurriendo la deposición de material electroactivo sobre la superficie del electrodo.
- Las respuestas electroquímicas son similares a las observadas para el polímero de DCZ solo pero con mayores corrientes de oxidación- reducción, lo cual indica más material electroactivo depositado.

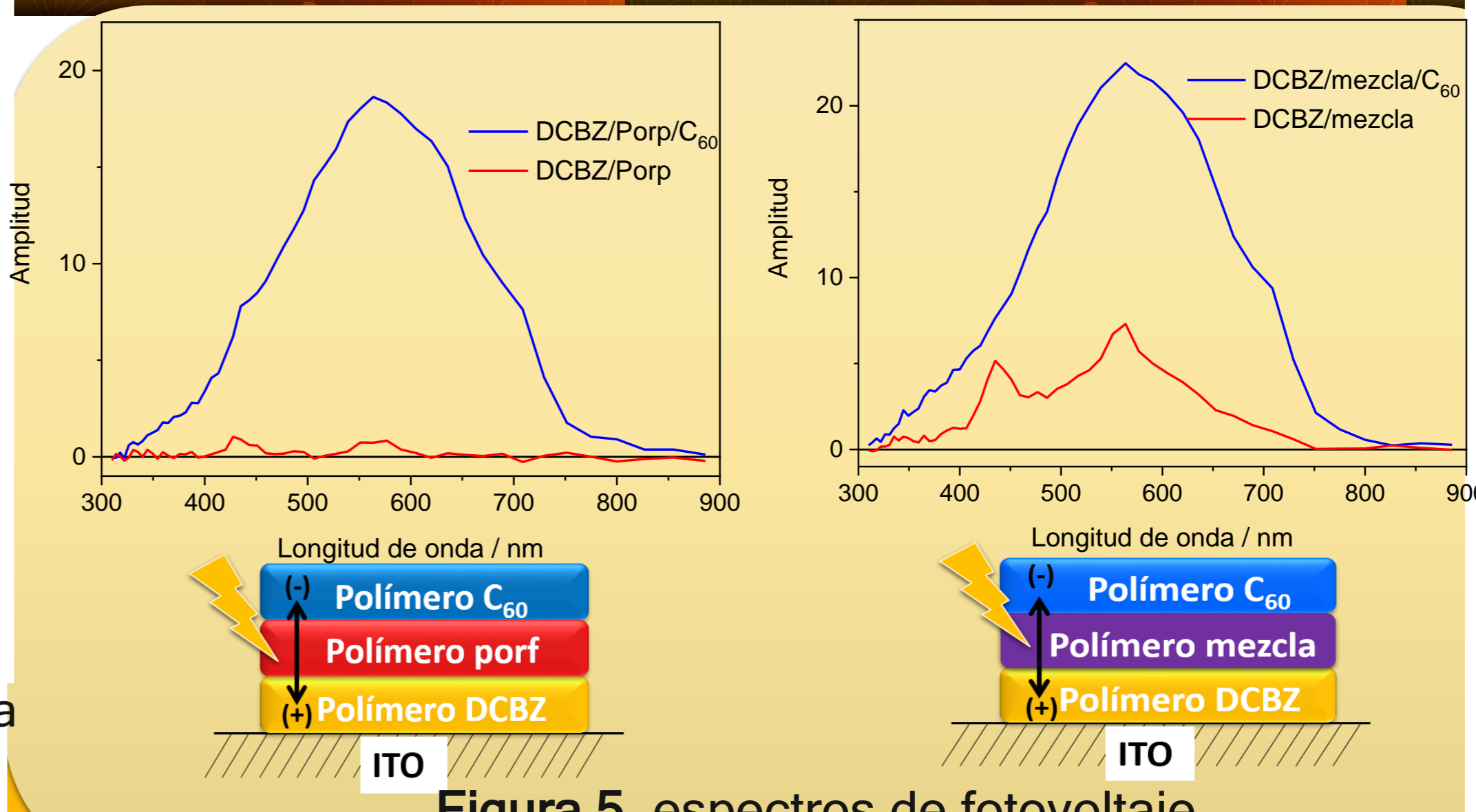
2- Espectroelectroquímica



Los resultados muestran la aparición/desaparición de bandas de absorción a distintas longitudes de onda debido a la oxidación de los diferentes grupos que conforman los polímeros de cada fotoelectrodo. Se graficó la diferencia de Absorbancia (ΔAbs) sustrayendo el espectro correspondiente a 0 V a cada espectro obtenido para los diferentes potenciales seleccionando el 1er y 2do pico de oxidación.

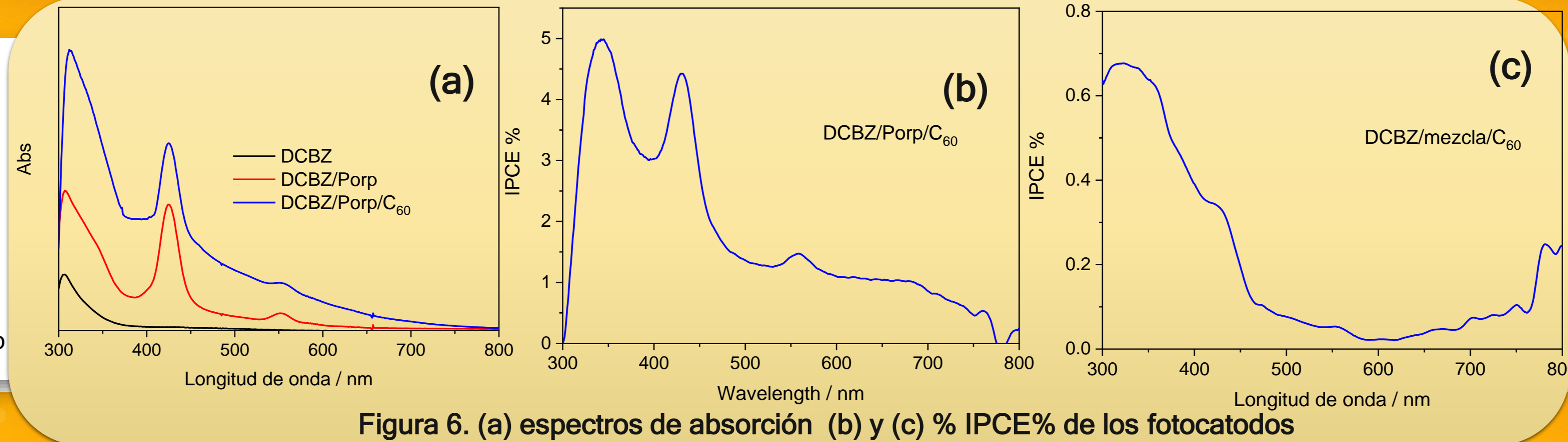
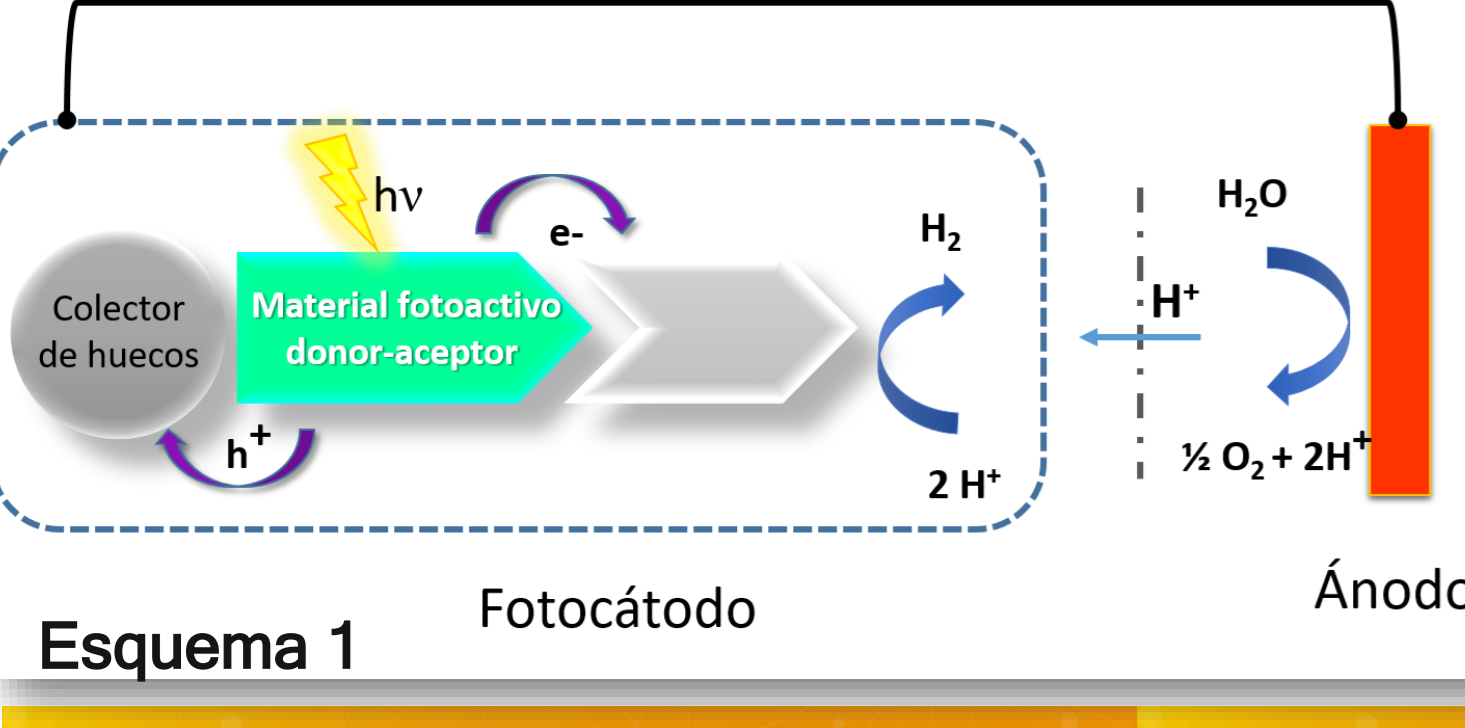
Para el 1er pico de oxidación se observa una banda ~ 410 nm y otra banda que inicia a 650nm y se extiende al IR. La intensidad de estas bandas crece luego de cada polimerización (que involucra unidades DCBZ). Para el 2do pico de oxidación en todos los casos se observa una Abs entre 500-850 nm, con la misma tendencia. Se pueden asignar las especies: DCBZ radical cation (980 nm) and DCBZ dication (760 nm). Se observa bleaching de la banda Soret (420 nm), lo cual indica que el macrociclo de la porp esta activo en la tricapa.

3- Fotovoltaje superficial (SPV)



- Se evaluó la capacidad de los sistemas de presentar estados de separación de carga fotoinducidos. La señal de la SPV en fase es negativa (positiva) si los electrones fotogenerados son preferentemente separados hacia la superficie externa (interna). En ambos casos los films presentan una señal SPV en fase positiva, indicando que el polímero es fotoactivo. Cuando la amplitud del espectro de fotovoltaje es normalizado por el flujo de fotones incidentes coincide con el espectro de absorción (figura 6-a) de la película orgánica, confirmando que la absorción de luz es responsable de la generación de fotovoltaje.

4- Fotoelectroquímica



Los fotocátodos fueron utilizados en una celda electroquímica conteniendo (MV²⁺) como aceptor de electrones y en medio ácido. La (Figura 6 b y c) muestra espectros de fotocorriente de las películas medidos en condiciones potenciales. Ambos sistemas son fotoactivos en el rango 300-700 nm, las corrientes son catódicas y los fotopotenciales positivos. Los valores de % IPCE coinciden con los espectros de absorción de las películas (Figura 6 a), indicando que los polímeros son los responsables de dicho efecto (esquema 1). La banda Soret y las bandas Q son claramente visibles, junto con la banda alrededor de 350 nm

Conclusiones

Se logró electropolimerizar las diferentes configuraciones sobre electrodos de Pt e ITO por ciclado electroquímico en el rango adecuado de potencial. as mediante la electrodeposición de fases de polímeros donador-aceptor. Las técnicas de síntesis electroquímicas permitieron obtener polímeros en un solo paso y con un control preciso del espesor de la película, un parámetro muy importante en la fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos. El análisis de fotovoltajesuperficial (SPV) son evidencia de la capacidad del sistema de generar estados de separación de cargas fotoinducidos. Se ha observado que las cargas fotogeneradas son capaces de reducir fotoquímicamente aceptores de electrones (como el metilviologeno) en medio acuoso. Potencial aplicación en el desarrollo de dispositivos de conversión de energía.

Referencias
 [1] Durantini, J.E., et al., *Electrosynthesis of a hyperbranched dendrimeric porphyrin polymer: optical and electronic characterization as a material for bifunctional electrochromic supercapacitors*. Sustainable Energy & Fuels, 2020.
 [2] Heredia, D.A., et al., *Electrochemical, spectroelectrochemical and surface photovoltage study of ambipolar C60-EDOT and C60-Carbazole based conducting polymers*. Electrochimica Acta, 2019. 311: p. 178-191.