DERIVAȚI CALCONICI CU GRUPA 4-(DIMETILAMINO)FENIL ÎN APLICAȚII FOTOVOLTAICE

CHALCONS DERIVATIVES WITH 4-(DIMETHYLAMINO)PHENYL GROUP IN PHOTOVOLTAICS APPLICATIONS

CZU: 547.6:620.97 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.90**

Ana POPUȘOI,
ORCID: 0000-0002-7718-4771
e-mail: ana.popusoi@usm.md
Universiatea de Stat din Moldova
Tamara POTLOG,
ORCID: 0000-0003-1243-9371
e-mail: tpotlog@gmail.com
Universiatea de Stat din Moldova
Ștefan ROBU,
ORCID: 0000-0002-9804-5543
e-mail: s.v.robu@mail.ru
Universiatea de Stat din Moldova
Elena JORA,
ORCID: 0000-0002-9301-9848
e-mail: elena.jora@usmf.md
Universiatea de Stat din Moldova

Summary. *In this paper, dye-sensitized solar cells (DSSCs) are fabricated and studied using chalconic derivatives as sensitizing dyes. The chalconic derivatives containing the 4-N,N-dimethyl group present two absorption bands with maxima located at the 241 nm and 416 nm, with maximum intensity in the visible region and absorption coefficient of the order 10^4 cm^{-1}. The analysis of the current-voltage characteristics of the DSSCs with the respective chalconic derivative indicattes the best solar energy conversion efficiency (η = 0.4%), due to the fact that it has the highest absorption value in the band located in the visible region. The best short-circuits current density with value of 2.45 mA/cm^2. are obtained for the DSSCs sensitized with chalconic derivative containing 4-N, N-dimethyl SH group.*

Keywords: absorbance, luminescent chalcones, solar cell, current, electrolyte.
Cuvinte-cheie*: absorbanță, calcone luminescente, celulă solară, curent, electrolit.*

INTRODUCERE

Extinderea domeniului de utilizare a pigmenților luminofori în elaborarea laserului color, a tehnicilor de fotografiere și de fotocopiere, în crearea elementelor de memorie și de înregistrare pentru computere, precum și la marcarea proteinelor în

vederea descifrării structurii celulare au condus la intensificarea cercetării în domeniul calconelor luminescente. În literatura de specialitate se descrie că derivații calconici ce conți fragmentul 4-N,N-dimetilamino în poziția 4- a inelului benzenic manifestă proprietăți fotoluminescente [1-5]. Generarea energiei electrice prin absorbția radiațiilor solare necesită fotosensibilizatori care sunt eficienți în absorbția razelor solare în domeniul vizibil și injectarea electronilor excitați la fotoanod. În literatura de specialitate se descriu modalități de utilizare a derivaților calconici la fabricarea celulelor solare organice [6]. Derivații calconici ce conțin grupa 4-N,N-dimetil, donoră de electroni, sunt utilizați pe scară largă ca fotosensibilizatori la fabricarea celulelor solare pe bază de TiO_2 [7].

MATERIALE ȘI METODE

Pentru derivații calconici **1a-e**, care conțin gruparea 4-N,N-dimetil substituită în inelul aromatic al calconelor s-a cercetat absorbanța. Substanțele au fost dizolvate în acetonitril. Spectrele de absorbanță UV-Vis au fost obținute cu ajutorul spectrofotometrului *Hitachi U3310*, care permite de a efectua măsurări într-un interval de lungime de undă începând cu ultraviolet și până la vecinătatea infraroșu apropiat. Tioureidocalcona **1c**, care conține grupa OH în poziția *para-* în inelul benzenic, este mai puțin solubilă și a fost nevoie de a mări cantitatea solventului aproximativ de două ori. Pentru studiul corelației structură–proprietăți fotoluminescente la compușii dați s-a folosit ca substanță de referință 3-(4-(dimetillamino)fenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona **1** care nu conține substituienți în inelul aromatic calconic. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 1 şi în Figura 2.

Derivați **1a-e** pot fi aplicați la elaborarea celulelor solare organice cu coloranți sau celulei de tipul DSSCs (celulă solară sensibilizată la colorant). În cazul derivaților cercetați de noi, se pot utiliza derivații **1b-e** ce conțin grupările OH, OCH_3, SH. Ca electrod în realizarea acestor tipuri de celule solare sensibilizate cu derivații calconici s-a folosit sticla achiziționată de la Sigma-Aldrich, acoperită cu peliculă conductoare de dioxid de titan (TiO_2) dopat cu fluor, cu o grosime de 2 nm, rezistența 7 Ω/cm^2 şi transmitanta 80-82%. Electrolitul lichid, cu rol de mediator, folosit în realizarea celulelor solare sensibilizate cu colorant–calconă, a constat din 0,1 M perclorat de Co(II/III)tris(4,4'-dimetoxi-bipiridină), 0,1 M 4-terţ-butilpiridină, 0,2 M perclorat de terț-butil amoniu și 0,015 M hexafluorofosfat de nitrosoniu ($NOPF_6$) în carbonat de propilenă ca solvent. Metodica de obținere a acestui tip de celule solare este descrisă în literatura de specialitate [8].

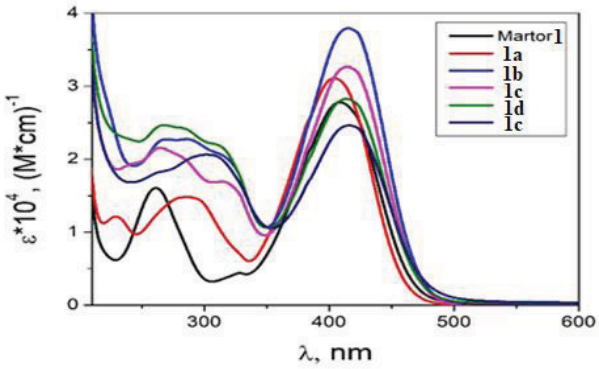
În cazul nostru, în calitate de anod a servit TiO_2, deoarece având lățimea benzii interzise în jur de 3,2 - 3,3 eV, absoarbe puternic lumina cu lungime de undă sub 380 nm, ducând la formarea perechilor *gol-electron* în interiorul masei nanocristaline. La suprafața oxidului TiO_2 este extins un strat de derivați calconici care sunt responsabili de captarea luminii, absorbția și inducerea reacției de transfer de electroni. Catodul este construit de obicei dintr-o plăcuță de sticlă acoperită cu strat subțire de platină. Electroli-

tul este în contact cu suprafaţa sensibilizată cu colorantul anodului și cu stratul de platină care serveste ca catod.

Pentru măsurarea caracteristicii curent-tensiune a celulei solare s-a folosit simulatorul luminii solare cu o lampă cu arc de xenon, iar măsurarea a fost realizată sub o iluminare (condiţii AM 1.5) cu o intensitate a luminii de 100 mW/cm^2. Temperatura de lucru a fost de cca 23-25^{o}C. În prezența luminii moleculele de colorant sunt excitate și astfel sunt injectaţi electroni în stratul de TiO_2. Electronii din colorant sunt injectaţi foarte rapid pe suprafaţa stratului de TiO_2, iar regenerarea colorantului se face foarte repede cu ajutorul electronilor de la percloratul de Co(II/III)tris(4,4’-dimetoxi-bipiridină).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În literatura de specialitate se descrie sinteza derivaților calconici **1** și **1a-e** care conțin gruparea 4-N,N-dimetil substituită în inelul aromatic al calconelor [9]. Pentru derivații calconici respectivi, care conțin gruparea 4-N,N-dimetil substituită în inelul aromatic al calconelor, s-a cercetat absorbanța:



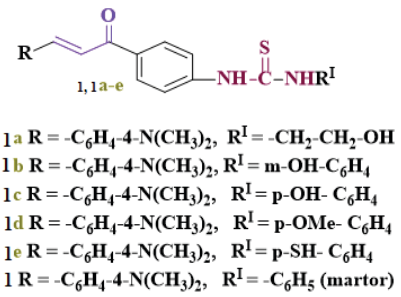


Fig. 1. Spectrul UV-Vis pentru derivații calconici *1, 1a-e*

Proba martor **1** și derivații **1a-e** prezintă două benzi de absorbție cu maxime la λ_{max} = 270 nm și λ_{max} = 400 nm, ceea ce corespunde domeniului ultraviolet și vizibil. Banda din domeniul vizibil este mai intensă decât cea situată în ultraviolet. Acest fenomen poate fi atribuit unui cromofor parțial independent cum ar fi arilcetonele. Banda de absorbție situată la 400 nm, probabil, se datorează inelului benzenic substituit cu grupe donore de electroni.

Pentru fiecare derivat s-a cercetat în particular absorbanța (Fig. 2).

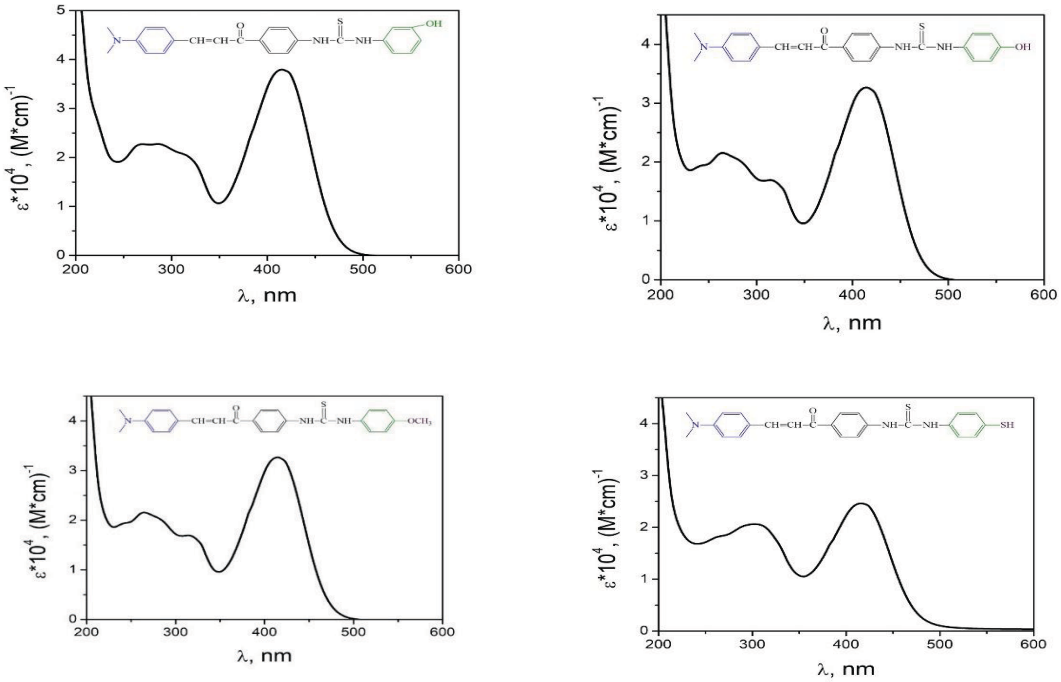
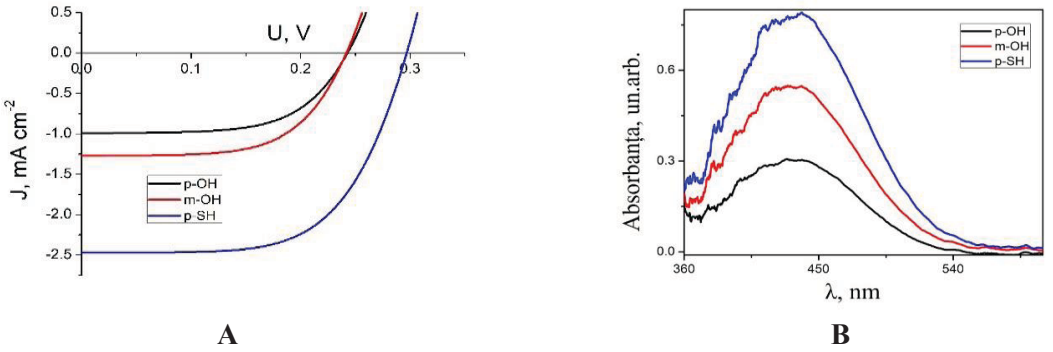


Fig. 2. Spectrele de absorbție UV-Vis separate al compușilor *1b-e*

Valoarea coeficientului de extincție molară (ε) a derivaților calconici **1b-e** este destul de înaltă (15.000-38.000 $L \cdot mol^{-1}\ cm^{-1}$), ceea ce este în concordanță cu faptul că coeficientul de extincție molară a derivaților calconici cercetați este atribuit excitației electronilor π – π. În rezultat produșii **1a-e** posedă o absorbție ridicată în regiunea vizibilă (Fig. 2.). Compusul **1a**, ce conține gruparea CH_2-CH_2-OH**,** prezintă deplasarea benzii *Soret* spre lungimi de undă mai mari, în timp ce *Banda Q* spre lungimi de undă mai mici în comparație cu martorul (**1**). În cazul derivaților **1b**, **1c** și **1d**, care conțin grupele OH și OCH_3. *Banda Soret* scindează în trei subbenzi pronunțate situate la 241 nm, 263 nm și 315 nm cu deplasare spre vizibil. Cel mai înalt coeficient de extincție în domeniul vizibil ε = 35000 $L \cdot mol^{-1}\ cm^{-1}$ la λ_{max} = 416 nm îl prezintă derivatul **1b**, urmat de derivatul **1c** (ε = 32750 $L \cdot mol^{-1}\ cm^{-1}$) și la compusul **1d** cu ε = 24700 $L \cdot mol^{-1}\ cm^{-1}$ la aceeași lungime de undă maximă λ_{max} = 416 nm.

Performanța celulelor solare este estimată din caracteristica **J-V** (curent-tensiune) prezentată în Figura 3.

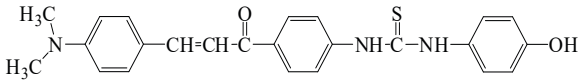
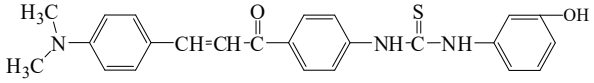
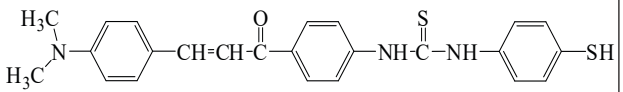


A **B**

Fig. 3. Caracteristicile curent-tensiune (J-V) ale derivaților calconici *1b*, *1c* și *1e* (A) și absorbanța derivaților *1b*, *1c* și *1e* (B)

Analiza curbelor **J-V** a permis estimarea următorilor parametri fotovoltaici: densitatea curentului de scurtcircuit ($\mathbf{J_{SC}}$), tensiunea circuitului deschis ($\mathbf{V_{CD}}$), factorul de umplere (**FF**) și eficiența de conversie fotovoltaică (**η**). Valorile parametrilor fotovoltaici pentru cele trei dispozitive sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1.Parametrii fotovoltaici ai celulelor solare organice de tip DSSCs ce conțin derivați calconici

Nr.	**Formula derivaților calconici**	**V_{CD}, V**	**J_{SC}, mA/cm²**	**FF**	**η, %**
1b		0.24	0.98	0.58	0.14
1c		0.24	1.28	0.63	0.2
1e		0.29	2.45	0.53	0.4

Analiza rezultatelor obținute ne permit să concluzionăm că, schimbarea poziției grupei OH în structura derivaților calconici **1b** și **1c** nu modifică valoarea tensiunii de circuit deschis. Poziționarea grupei respective în *meta*- sau *para*- în inelul benzenic îmbunătățește puțin densitatea curentului de scurtcircuit și, respectiv, crește valoarea eficienței celulei solare de la 0.14% la 0.2%. Cei mai buni parametri fotovoltaici îi pre-

zintă celula solară care în calitate de absorbant are derivatul **1e**, ce conține gruparea tiol (SH), valoarea eficienței celulei solare fiind de 0.4% (Tabelul 1).

Un alt parametru de importanță al dispozitivelor fotovoltaice este eficiența cuantică internă (IPCE). Eficiența de conversie a fotonilor incidenți în curent (IPCE) este ilustrată în Figura 4.

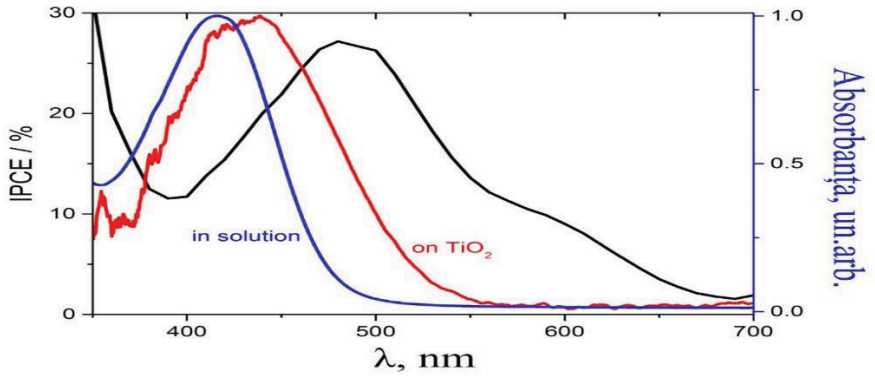


Fig. 4. Spectrul de eficiență cuantică internă (IPCE) a compusului *1e*, ce conține gruparea SH (negru), absorbția în soluție (albastru) și absorbția compusului *1e* pe TiO_2 (roșu)

Măsurările IPCE demonstrează că are loc o creștere semnificativă a absorbției fotonilor pe întreg domeniul vizibil, urmată de mecanismul efectiv de transfer de sarcină electrică. Derivatul calconic **1e** se atașează la TiO_2, dar performanța celulelor solare de tip DSSCs este limitată, probabil, că mecanismele de recombinare prematură a purtătorilor de sarcină se generează înainte de a fi colectați [6]. Prezența grupării –SH în compusul **1e** ne permite și conjugarea compusului dat cu metale nobile. Etapele respective ar îmbunătăți randamentul de conversie a energiei solare în energie electrică.

CONCLUZII

1. Din studiul spectrelor de absorție s-a constatat că derivații calconici *1a-e* prezintă două benzi de absorbție cu maxime situate în diapazonul λ_{max} = 241-416 nm, cu intensitate maximă în banda din domeniul vizibil și coeficienți de absorbție de ordinul 10^4 cm^{-1}.
2. Analiza caracteristicilor curent-tensiune ale celulelor solare cu derivații calconici *1b-e* indică cel mai bun randament de conversie a energiei solare în energie electrică la celula cu derivatul ce conține gruparea tiolică (η = 0.4%), datorită faptului că are cea mai ridicată valoare a absorbanței în banda situată în domeniul vizibil și la contacul cu TiO_2 conduce la formarea unui număr mai mare de perechi electron-gol care își aduc aportul în valoarea curentului de scurtcircuit.

REFERINȚE

1. TOMASCH, M., SCHWED, J., S., WEIZEL, L., STARK, H. Novel chalcone-based fluorescent human histamine h(3) receptor ligands as pharmacological tools. *Front Syst Neurosci.* 2012, 26, 6, pp. 1-14. În: DOI: 10.3389/fnsys.2012.00014.
2. WANGNGAE, S., PEWKLANG, T., CHANSAENPAK, K., GANTA, P., WORAKAENSAI, S., SIWAWANNAPONG, K., KLUAIPHANNAGAM, S., NANTAPONG, N., LAI, R., KAMKAEW, A. A chalcone-based fluorescent responsive probe for selective detection of nitroreductase activity in bacteria. *New Journal of Chemistry*. 2021, 45, pp. 11566-11573. În: https://doi.org/10.1039/D1NJ01794B.
3. MELLADO, M., SARIEGO-KLUGE, R., et. al. Synthesis of fluorescent chalcones, photophysical properties, quantitative structure-activuty relationship and their biological application. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2023, 291, article 122332. În: https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122332.
4. WANGNGAE, S., CHANSAENPAK, K. Photophysical study and biological applications of synthetic chalcone based fluorescent dyes. *Molecules*, 2021, 26 (10), pp. 2979-2992. În: https://doi.org/10.3390/molecules26102979.
5. VERLAN, V., POPUȘOI, A. et. al. New organic luminophore compounds-polymer nanocomposites: technology and absorbance. *Proc. SPIE 7821*, *Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies V*. 2010, 78211. 8p. În: https://doi.org/10.1117/12.882258.
6. NIZAR, A., M., et. al. The photovoltaic performance of sensitizers for organic solar cells containing fluorenated chalcones with diferent halogen substituents. *Cristals* 2021, 11(11), pp. 1357-1375. În: https://doi.org/10.3390/cryst11111357.
7. IBRAHIM, A., R. et al. Electron transfer from a new chalcone dye to TiO_2 nanoparticles: Synthesis, photophysics, and excited-state dynamics. *Journal of Molecular Structure*, 2023, 1271, 134012, 11 p. În: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134012.
8. SIRBU, D., TURTA, C., et al. Synthesis and properties of a meso tris-ferrocene appended zinc (II) porphyrin and a critical evaluation of its dye sensitiesed solar cell (DSSC) performance. *The Royal Society of Chemistry Advances*, 2014, 4, pp. 22733-22742. Disponibil: https://doi.org/10.1039/C4RA03105A.
9. POPUȘOI, A. *Izotiocianatocalcone și derivații lor. Sinteză și proprietăți*/ Autoreferat al tezei de doctor în științe chimice. Chișinău, 2024.