UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

RODOLFO LOPES COPPO

**Dispositivos moleculares para conversão
de energia: filmes compactos de TiO₂
em DSPECs e complexos de Ir(III)**

Versão corrigida da Tese defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
14/11/2018

RODOLFO LOPES COPPO

Dispositivos moleculares para conversão de energia: filmes compactos de TiO₂ em DSPECs e complexos de Ir(III)

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Ciências (Programa de Química)

Orientadora: Profa. Dra. Neyde Yukie Murakami Iha

São Paulo
2018

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

C785d	<p>Coppo, Rodolfo Lopes Dispositivos moleculares para conversão de energia: filmes compactos de TiO₂ em DSPECs e complexos de Ir(III) / Rodolfo Lopes Coppo. - São Paulo, 2018. 115 p.</p> <p>Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Murakami Iha, Neyde Yukie</p> <p>1. fotossíntese artificial. 2. DSPECs. 3. filmes compactos de TiO₂ nanoestruturado. 4. fotofísica de complexos de Ir(III). I. T. II. Murakami Iha, Neyde Yukie, orientador.</p>
-------	---

À minha família, dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que dispensa predicados, agradeço, pois tudo é por sua honra e glória.

A Profa. Dra. Neyde Yukie Murakami Iha, pela orientação e compreensão, e ao Prof. Dr. Thomas Meyer, pela co-orientação e também respeito e inspiração.

A minha amada família (em especial, aos meus pais Helena e Antonio, minha irmã e cunhado Taciana e Anderson, e minha sobrinha Lívia) pelo incondicional apoio, exemplo de amor e dedicação, e por serem indiscutivelmente a inspiração para o meu trabalho e minha vida.

Aos docentes, técnicos e pós-doutorandos do Instituto de Química da USP e do Departamento de Química da *University of North Carolina*. Aos colegas do IQ: Cida, Ronaldo, Laís, Danilo, Profa. Karina e, de modo bastante especial, ao Kassio pelo incansável e brilhante auxílio durante a execução das tarefas; ao Mario M. Sanematsu, da Escola Politécnica da USP pela preparação dos cátodos de alumínio; a Ana Paula, Antonio, Augusto e Cleia. Agradeço também a(o) Amar, Benjamin, Bing, Byron, Kyle, Seth, Ying da UNC e aos amigos e colegas de Cambé, Londrina, São Paulo, *Chapel Hill* e Quedas do Iguaçu, que torceram por mim.

Agradeço à FAPESP e CAPES, pela bolsa de doutorado e reserva técnica, concedidas tanto no Brasil quanto no estágio no exterior (processos nº 2014/04903-8 e 2015/08139-3, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), bem como ao CNPq pelo financiamento de projetos coordenados pela professora Neyde.

Por fim, mas não menos importante, agradeço aos servidores do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná – IFPR Campus Avançado Quedas do Iguaçu, pela imensa ajuda dispensada durante o período de conclusão deste trabalho.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Martin Luther King

RESUMO

Coppo, R.L. **Dispositivos moleculares para conversão de energia: filmes compactos de TiO₂ em DSPECs e complexos de Ir(III)**. 2018. 115 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nessa tese, duas frentes de trabalho foram abordadas: a aplicação de camadas compactas de TiO₂ nanoestruturado em células fotoeletrossintéticas sensibilizadas por corante (DSPECs) e a síntese e caracterização de uma série de complexos polipiridínicos de Ir(III), visando à aplicação em dispositivos moleculares. A primeira investigação focou na obtenção de sóis de TiO₂ nanoestruturado utilizando um método sol-gel. As deposições dessas nanopartículas pelo método *Layer-by-Layer* levaram ao crescimento de filmes finos, que foram aplicados no fotoanodo das DSPECs, entre o substrato condutor e o óxido mesoporoso, com o objetivo de avaliar o desempenho desses dispositivos. Os filmes obtidos são altamente compactos e a caracterização fotoeletroquímica das DSPECs apontou que eles propiciaram o aumento da fotocorrente em até 53%, em comparação aos dispositivos não modificados. A voltametria mostrou que as camadas compactas atuam também no deslocamento a potenciais mais negativos, o que pode levar a um aumento na eficiência da geração de oxigênio. As eficiências de conversão de fótons incidentes em corrente (IPCE) corroboraram o papel dessas camadas nos fotoanodos dos dispositivos. As medidas de decaimento de potencial/tempo de vida do elétron no eletrodo – realizados pioneiramente em DSPECs – demonstraram o sucesso na implementação dessa proposta inovadora.

A segunda parte deste trabalho focou na obtenção de complexos de Ir(III) com potenciais aplicações em sistemas luminescentes. Três novos complexos polipiridínicos heterolépticos de Ir(III) [Ir(*Fppy*)₂(*CF₃pic*)], [Ir(*ppy*)₂(*CF₃pic*)] e [Ir(*Meppy*)₂(*CF₃pic*)], em que *Fppy* = 2-(2,4-difluorofenil)piridina, *ppy* = 2-fenilpiridina, *Meppy* = 2-(*p*-toluil)piridina e *CF₃pic* = 3-(trifluorometil)piridina-2-carboxilato, foram obtidos para avaliar suas propriedades fotofísicas em diferentes meios. Dentre os compostos investigados, o [Ir(*Fppy*)₂(*CF₃pic*)] apresentou um perfil bastante diferenciado. Seu estado excitado em meio fluido, acetonitrila, é característico de ³MLCT (transferência de carga metal-ligante) com 13% de rendimento quântico de emissão. Em meio de rigidez intermediária, poli(metil metacrilato) (PMMA), observa-

se uma inversão do estado excitado de mais baixa energia, com um decaimento radiativo típico de ^3IL (transição eletrônica intra-ligante), ao passo que para os demais complexos investigados, a emissão em PMMA ainda é do tipo $^3\text{MLCT}$. Em meio vítreo, altamente rígido, a emissão de todos os compostos apresenta bandas características de ^3IL , bastante estruturadas e deslocadas para o azul. O efeito rigidocrômico foi discutido e sumarizado em termos de diagramas de energia. Diagramas de cromaticidade também foram obtidos, mostrando as coordenadas CIE (*Commission Internationale d'Eclairage*) referentes às cores de emissão de cada complexo. Esse trabalho apresenta a importância da fotofísica desses compostos para potenciais aplicações em dispositivos moleculares.

Palavras-chave: fotossíntese artificial, DSPECs, filmes compactos de TiO_2 nanoestruturado, fotofísica de complexos de Ir(III)

ABSTRACT

Coppo, R.L. **Molecular devices for energy conversion: TiO₂ compact films in DSPECs and Ir(III) complexes.** 2018. 115 p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The main focus of this thesis is: application of nanostructured TiO₂ compact layers in dye-sensitized photoelectrosynthesis cells (DSPECs) and syntheses and characterization of Ir(III) polypyridyl complexes towards molecular devices. The first investigation focused on the preparation of nanostructured TiO₂ sols using a sol-gel method. The deposition of these nanoparticles through the Layer-by-Layer method led to a thin film growth, which were applied at the photoanode of DSPECs between the conducting glass and the mesoporous network to evaluate the performance of these devices. The obtained thin films are highly compact and the photoelectrochemical characterization of DSPECs showed photocurrent enhancements of 53%, compared with non-modified devices. Voltammetry analyses depicted that the compact layers promote shifts to more negative potentials, which may lead to higher oxygen evolution efficiencies. Incident photon-to-current efficiencies (IPCE) corroborate the role of compact layers in these devices. Potential decay/electron lifetime measurements – pioneered in DSPECs – demonstrated a successful accomplishment of such an innovative approach.

The second part of this work focused on the obtention of Ir(III) complexes with potential application in luminescent systems. Three new polypyridyl heteroleptic Ir(III) complexes [Ir(*Fppy*)₂(*CF₃pic*)], [Ir(*ppy*)₂(*CF₃pic*)] and [Ir(*Meppy*)₂(*CF₃pic*)], where *Fppy* = 2-(2,4-difluorophenyl)pyridine, *ppy* = 2-phenylpyridine, *Meppy* = 2-(*p*-tolyl)pyridine and *CF₃pic* = 3-(trifluoromethyl)pyridine-2-carboxylate, were obtained to evaluate their photophysical properties in different media. Among the investigated complexes, [Ir(*Fppy*)₂(*CF₃pic*)] showed a distinct profile and its excited state in fluid medium, acetonitrile, is typically ³MLCT (metal-to-ligand charge transfer) in character with an emission quantum yield of 13%. In an intermediate-rigidity medium, as *poly*(methyl metacrilate) (PMMA), an inversion of the lowest-lying state is observed, with a ³IL (intra-ligand) character emission, whereas for other complexes in PMMA remain ³MLCT. In glassy medium, highly rigid, all compounds depict characteristic ³IL bands, well structured and blue-shifted. This rigidochromic effect was rationalized through energy diagrams. Chromaticity diagrams were also obtained and show the

CIE (*Comission Internationale d'Eclairage*) coordinates for the emitted color of each complex. This work features an appealing study of complex photophysics, where potential application of these compounds are pointed out.

Keywords: artificial photosynthesis, DSPECs, nanostructured TiO₂ compact films, photophysics of Ir(III) complexes

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AFM	<i>atomic force microscopy</i> , microscopia de força atômica
ALD	<i>atomic layer deposition</i> , deposição por camada atômica
BC	bicamada(s)
CD₃CN	acetonitrila deuterada
CF₃pic	ácido 3-(trifluorometil)piridina-2-carboxílico
CIE	<i>Comission Internationale d'Eclairage</i>
DSC	<i>Dye-Sensitized Solar Cell</i> , célula solar sensibilizada por corante
DSPEC	<i>Dye-Sensitized Photoelectrosynthesis Cell</i> , célula fotoeletrossintética sensibilizada por corante
EDS	<i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> , espectroscopia de energia dispersiva de raios X
E_F	energia do nível de Fermi
E.F.	eficiência Faradaica
ε	absortividade molar
ϕ	rendimento quântico de emissão
FTO	<i>fluorine-doped tin oxide</i> , óxido de estanho dopado com flúor
Fppy	2-(2,4-difluorofenil)piridina
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> , orbital molecular ocupado de maior energia
HPC	hidroxipropilcelulose
IL	<i>intraligand transition</i> , transição eletrônica intra-ligante
IPCE	<i>incident photon-to-current efficiency</i> , eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente
J	densidade de fotocorrente
λ_{exc}	comprimento de onda de excitação (nm)
LbL	<i>Layer-by-Layer</i>
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> , orbital molecular não-ocupado de menor energia
LEDs	<i>light-emitting diodes</i> , diodos emissores de luz
LLCT	<i>ligand-to-ligand charge transfer</i> , transferência de carga ligante-ligante

MLCT	<i>metal-to-ligand charge transfer</i> , transferência de carga metal-ligante
Meppy	2-(<i>p</i> -toluil)piridina
OLEDs	<i>organic light-emitting diodes</i> , diodos orgânicos emissores de luz
PEC	<i>photoelectrochemical cell</i> , célula fotoeletroquímica
PEDOT:PSS	poli(3,4- etilenodioxitiofeno):poli(estirenosulfonato)
ppy	2-fenilpiridina
PMMA	poli(metil metacrilato)
PV	<i>photovoltaic cell</i> , célula fotovoltaica
PVK	poli(vinicarbazol)
rms	<i>root main square</i> , raiz do valor quadrático médio
MEV	microscopia eletrônica de varredura
nanoITO	<i>tin-doped indium oxide</i> , óxido de índio dopado com estanho

[Ir(<i>Fppy</i>)₃]	<i>fac</i> -tris[2-(2,4-difluorofenil)piridina]irídio(III)
[Ir(<i>Fppy</i>)₂(<i>CF</i>₃<i>pic</i>)]	<i>mer</i> -bis[(4,6-difluorofenil)piridinato-N,C ²](3-(trifluorometil)piridina-2-carboxilato-O, <i>N</i>)irídio(III)
[Ir(<i>ppy</i>)₂(<i>CF</i>₃<i>pic</i>)]	<i>mer</i> -bis[fenilpiridinato-N,C ²](3-(trifluorometil)piridina-2-carboxilato-O, <i>N</i>)irídio(III)
[Ir(<i>Meppy</i>)₂(<i>CF</i>₃<i>pic</i>)]	<i>mer</i> -bis[(<i>p</i> -toluil)piridinato-N,C ²](3-(trifluorometil)piridina-2-carboxilato-O, <i>N</i>)irídio(III)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 Preparação das nanopartículas, dispositivos e complexos de Ir(III)....	21
3.2 Equipamentos e técnicas experimentais	28
4 TRATAMENTO DE DADOS	33
4.1 Eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente.....	33
4.2 Rendimento quântico de emissão	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 Células fotoeletrossintéticas sensibilizadas por corantes – DSPECs .	35
5.1.1 Obtenção e caracterização morfológica dos filmes de TiO ₂ nanoestruturado	45
5.1.2 Caracterização fotoeletroquímica.....	49
5.2 Complexos polipiridínicos heterolépticos de Ir(III)	58
5.2.1 Aspectos gerais da síntese	59
5.2.2 Caracterização UV-Vis	64
5.2.3 Emissão em meio fluido	66
5.2.4 Cinética e rendimentos quânticos de emissão	70
5.2.5 Emissão em meio rígido.....	73
5.2.6 Diagramas de cromaticidade.....	77
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	83
REFERÊNCIAS	87
APÊNDICE	102
SÚMULA CURRICULAR	109

1 INTRODUÇÃO

O uso, a distribuição e o gerenciamento de energia é um tema de fronteira em todo o mundo. Devido à alta demanda e à escassez de recursos energéticos, como os provenientes de combustíveis fósseis, fontes renováveis de energia têm sido investigadas e adaptadas para o uso racional e menos agressivo ao meio ambiente.

O consumo mundial de energia renovável tem aumentado progressivamente nos últimos anos, como observado na Figura 1.¹ A contribuição do Brasil nesse cenário, desconsiderando a biomassa, ainda é baixa, porém no decênio 2007-2017, um salto substancial de 4,2 TWh para 22,2 TWh no consumo de energia renovável foi observado e essa tendência projeta números cada vez mais expressivos para o país nos próximos anos.

Figura 1. Consumo de energia renovável por continente (CEI: comunidade dos estados independentes) e, em particular, no Brasil.

A luz do sol constitui uma fonte de energia viável, uma vez que é infinita e gera 3×10^{24} Joules por ano, o que representa 10.000 vezes o consumo global.² A energia solar, em particular, impulsionou de forma significativa o aumento do consumo de energia renovável no mundo em 2017, contribuindo com 114 TWh, o que corresponde a uma ascensão em 35%, com destaque para a China e os Estados Unidos que, juntos, são responsáveis por 2/3 do crescimento da capacidade solar global.¹ A Figura 2 apresenta a contribuição dos continentes na geração de energia solar, com liderança da Europa, Ásia/Oceania e América do Norte.³ A capacidade de geração de energia solar registrada pelo Brasil está muito aquém dos demais países do mundo, no entanto, em 2017 o país registrou um crescimento anual de mais de 735%, ante 162% da Turquia, segundo maior crescimento. O aumento da utilização dessa energia limpa é resultado direto do desenvolvimento de novos materiais e do aperfeiçoamento de técnicas de fabricação de componentes para serem aplicados em sistemas de conversão de energia, que emergem de forma expressiva nas últimas décadas.

Figura 2. Geração de energia solar por continente (CEI: comunidade dos estados independentes) e, no *inset*, no Brasil.

O avanço das pesquisas em energia renovável está intimamente ligado ao desenvolvimento dos dispositivos moleculares, que são sistemas organizados, compostos por um número discreto de componentes a nível molecular e projetados para executar uma função específica por meio da cooperação entre os vários componentes.^{4,5} Dentre esses dispositivos, predominam as células solares,^{6–13} diodos emissores de luz (*Light-Emitting Diodes*, LEDs)^{14–18} e fotossensores/fotochaveadores.^{19,20} Nesse cenário, o progresso da sociedade sempre esteve atrelado ao desenvolvimento de novos dispositivos, em tamanhos cada vez mais reduzidos.⁵ O uso de materiais nanoestruturados em sistemas de conversão de energia tem sido foco de extensas investigações e o emprego de óxidos semicondutores como TiO_2 ^{21–23} e ZnO ,^{24–28} além do óxido de grafeno,^{29,30} são os exemplos mais típicos. O Laboratório de Fotoquímica e Conversão de Energia (LFCE) tem experiência reconhecida em obtenção e aplicação de materiais

nanoestruturados para dispositivos moleculares, com grande enfoque em células solares sensibilizadas por corante (*Dye-Sensitized Solar Cells*, DSCs).^{22,31–36}

Essas células solares baseam-se em semicondutores com separação grande de bandas e são capazes de converter a luz do sol em energia elétrica utilizando conceitos similares à fotossíntese. O dispositivo consiste em dois eletrodos, o fotoanodo e o contraeletrodo, justapostos em um arranjo tipo sanduíche, com uma solução mediadora entre eles. O fotoanodo é constituído de um substrato condutor transparente, geralmente FTO (*fluorine-doped tin oxide*, óxido de estanho dopado com flúor) coberto por um filme mesoporoso e nanocristalino de um semicondutor, usualmente TiO_2 , sobre o qual é adsorvido um corante sensibilizador. Ao absorver luz, o corante injeta elétrons na banda de condução do semicondutor, que são coletados no circuito externo. O corante oxidado é regenerado por um par redox, usualmente uma solução de I^-/I_3^- , presente na solução mediadora. O contra eletrodo é coberto por um filme fino de catalisador, como platina ou grafite, que é responsável pelo fechamento do ciclo com a devolução do elétron ao par redox, regenerando o mediador oxidado.^{6,8,37,38}

Para aumentar a eficiência desses dispositivos, filmes finos de materiais nanoestruturados podem atuar como camada de bloqueio, de modo a evitar o contato físico entre o eletrólito e o vidro condutor, minimizando assim as recombinações de carga na interface substrato/mediador. Em paralelo, tais camadas melhoram o contato entre o filme de TiO_2 e o vidro condutor, aumentando a coleta de elétrons no fotoanodo.^{22,33} Baseado no vasto conhecimento produzido pelo LFCE nessa área, surgiu a ideia de estender esses conceitos para as células fotoeletrossintéticas sensibilizadas por corantes (*Dye-Sensitized Photoelectrosynthesis Cells*, DSPECs).

As DSPECs representam um novo conceito em fotossíntese artificial, oferecendo abordagens inovadoras para o armazenamento de energia por meio de ligações químicas.^{39–41} Mimetizando os processos fotossintéticos que ocorrem nos cloroplastos das plantas (nos fotossistemas I e II)⁴² e agregando os conceitos fotoquímicos empregados nas DSCs, o objetivo dessas células fotoeletroquímicas é a produção de combustível solar via clivagem de água para gerar O₂ e H₂, Equação 1, ou ainda, via redução de CO₂, Equação 2.^{2,42–44}

Realizada com baixa eficiência (< 1%),^{2,45} porém bem orquestrada pela natureza, a geração de combustível solar ainda é um grande desafio para a comunidade científica, uma vez que as reações são termodinamicamente desfavoráveis e lentas à temperatura ambiente e necessitam de catalisadores apropriados para serem observadas em velocidades apreciáveis.⁴³ Para tal, a solução reside numa abordagem modular, onde as semi-reações redox devem ocorrer em diferentes compartimentos (cátodo/anodo) para, posteriormente, serem integrados e levarem à produção dos combustíveis.⁴³ O funcionamento das DSPECs, Figura 3, baseia-se na absorção de luz visível pelo corante – geralmente à base de Ru(II) adsorvido ao óxido semiconductor mesoporoso – que ao ser excitado, injeta um elétron na banda de condução do óxido semiconductor, seguido do transporte desse elétron ao FTO e sua transferência para o cátodo (usualmente de platina). No fotoanodo, água é clivada em O₂ e H⁺ na superfície de um catalisador (próximo ao corante) e os prótons permeiam através de uma membrana até

atingirem a superfície do cátodo, onde são reduzidos para formar gás hidrogênio; simultaneamente, o catalisador oxidado é regenerado.

Figura 3. Arquitetura simplificada e funcionamento da DSPEC.

Embora apresentem essa abordagem compartimentada, as DSPECs ainda enfrentam problemas assinalados por reações competitivas nas interfaces, limitando a eficiência desses dispositivos. Pensando nisso, foram desenvolvidas camadas compactas de TiO_2 nanoestruturado para avaliar o efeito desses filmes no desempenho das DSPECs e os resultados serão discutidos ao longo dessa tese.

Além da produção de energia renovável, a comunidade científica também preocupa-se em usar a energia disponível de forma mais eficiente e sustentável. Esse objetivo pode ser atingido com os dispositivos emissores de luz que, vantajosamente, possuem maior eficiência luminosa com baixo potencial de operação, diminuindo custos. Os LEDs são sistemas integrados, constituídos por filmes finos responsáveis pelo transporte de carga e pela emissão de luz, e seu funcionamento requer a aplicação de potencial entre seus eletrodos, fazendo com que elétrons e buracos sejam transportados de direções opostas até a camada ativa,

onde se recombina levando ao processo de luminescência.^{18,36} Nos LEDs orgânicos (OLEDs), por exemplo, a camada ativa é, geralmente, composta de um polímero semicondutor dopado com um composto de coordenação fosforescente.

Os compostos de coordenação de metais de transição que se destacam na aplicação em OLEDs são os de metais da 2ª e 3ª série, como rênio(I), rutênio(II) e irídio(III), além de platina e ósmio. Em geral, a luminescência nesses compostos ocorre a partir de um estado excitado ³MLCT (*metal-to-ligand charge transfer*, transferência de carga metal-ligante), com fosforescência intensa graças ao forte acoplamento spin-órbita, que lhes confere um rápido cruzamento intersistema.¹⁸

Os complexos polipiridínicos de Ir(III) ganharam notoriedade para dispositivos moleculares nas duas últimas décadas, principalmente pela disseminação dos conceitos de engenharia molecular, em que alterações estruturais dos ligantes permitem a modulação das propriedades fotofísicas, em especial na energia de luminescência, obtendo-se emissões em compostos de coordenação com cores em todo o espectro visível.^{18,46} O uso desse conceito permite obter compostos estáveis com características espectrais desejáveis como, por exemplo, altos rendimentos quânticos de emissão (ϕ). Essas propriedades fotofísicas são amplamente exploradas para aplicação em LEDs,^{18,47–52} DSCs,^{53–55} sensores,^{56–58} em catálise,^{59,60} e na terapia fotodinâmica.^{61–68} Valendo-se da longa expertise do LFCE em síntese, caracterização e aplicação de compostos de coordenação – principalmente à base de complexos de Re(I)^{14–17,20} e Ru(II)^{7,11,13,69–71} e, mais recentemente, de Ir(III)^{18,36,49,50,67,68,72,73} – em dispositivos moleculares, foi proposta a síntese de três novos complexos de Ir(III) para testar suas propriedades fotofísicas e optoeletrônicas.

Esta tese aborda basicamente duas frentes, a saber: i) aplicação das camadas compactas de TiO_2 nas DSPECs e ii) síntese e caracterização dos complexos de Ir(III).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Obtenção e caracterização química e fotofísica/fotoquímica de TiO_2 nanoestruturado e compostos de coordenação polipiridínicos de Ir(III), tanto em soluções fluidas quanto em filmes finos, visando à aplicação em dispositivos moleculares para conversão de energia.

2.2 Objetivos específicos

- Obtenção e caracterização morfológica de camadas compactas de TiO_2 nanoestruturado obtidas via *Layer-by-Layer* (LbL);
- Aplicação das camadas compactas de TiO_2 em DSPECs visando ao aumento da eficiência;
- Caracterização fotoeletroquímica das células e avaliação do desempenho dos dispositivos modificados com os filmes finos compactos;
- Síntese, purificação e caracterização estrutural de complexos polipiridínicos heterolépticos de Ir(III) utilizando o conceito de engenharia molecular;
- Caracterização fotofísica desses compostos luminescentes em soluções fluidas e em meios rígidos para a racionalização em diagramas de energia;
- Estudo da desativação do estado excitado dos complexos visando a aplicações em dispositivos emissores de luz;
- Gerar conhecimento de formação interdisciplinar e de fronteira com concepções inovadoras.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das nanopartículas, dispositivos e complexos de Ir(III)

3.1.1 Preparação e deposição do TiO₂ no substrato vítreo

As nanopartículas de TiO₂ foram sintetizadas pelo método sol-gel, por hidrólise em rotas ácida e básica.^{22,33,34,41} Na rota ácida, 24,0 mL de isopropóxido de titânio(IV) (Sigma-Aldrich) foram lentamente adicionados em 140 mL de uma solução aquosa (água ultrapura) de HNO₃ 0,100 mol L⁻¹, sob agitação vigorosa, em banho de gelo. Na rota alcalina, a hidrólise foi realizada nas mesmas condições, utilizando, contudo, uma solução aquosa de NH₄OH 0,100 mol L⁻¹. Ambos sistemas foram aquecidos a 80,0 °C sob agitação por 8 h para o processo de peptização, resultando em TiO₂(ácido) e TiO₂(básico). A concentração de TiO₂(ácido) (pH ~2) foi determinada por gravimetria e o sol foi diluído para 25 mg mL⁻¹ com HNO₃ 0,100 mol L⁻¹. A suspensão de TiO₂ básico foi filtrada e o sol foi utilizado sem ajuste na concentração (3,0 mg mL⁻¹, pH ~9).

Os sois de TiO₂(ácido) e TiO₂(básico) foram depositados pela técnica *Layer-by-Layer* (LbL)^{22,41} sobre FTO (TEC-15, 15 Ω/□, Hartford Glass Inc.), previamente limpos em ultrassom por 20 min em solução etanólica de HCl (~0,10 mol L⁻¹) e, posteriormente, secos com ar comprimido. O substrato foi mergulhado alternadamente por 5 min em cada sol de TiO₂, lavado com água ultrapura por 2 min e seco com ar comprimido entre cada ciclo de deposição para resultar em uma bicamada (BC), Esquema 1; os ciclos foram repetidos para produzir 1, 3 e 5 BC na superfície dos FTOs.

Esquema 1. Filmes de TiO_2 nanoestruturado obtidos pela técnica LbL.

3.1.2 Deposição de nanoITO

1,30 g de hidroxipropilcelulose (HPC, Sigma-Aldrich, massa molar média = $80.000 \text{ g mol}^{-1}$, tamanho de partícula = 20 *mesh*) foram adicionados a 15,0 mL de etanol (Decon Labs) e o sistema foi submetido à agitação por 8 h. Posteriormente, 2,0 mL dessa suspensão (10% em massa) foram adicionados a 2,0 mL de uma suspensão (30% em massa) de óxido de índio dopado com estanho (*tin-doped indium oxide*, nanoITO) em etanol (TC8 DE, Evonik Industries) previamente sonificados por 20 min. A mistura foi mantida sob agitação por 8 h. A pasta de nanoITO foi aplicada por meio da técnica de *painting* sobre os substratos com e sem as bicamadas compactas de TiO_2 , sendo a área ativa de $1,0 \text{ cm}^2$ definida com fita (Kapton). Os filmes finos ($\sim 4 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura) foram sinterizados em mufla (Blue M, Thermo Scientific Lindberg) a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h.

3.1.3 Preparação dos eletrodos de TiO₂ *core/shell*

Sobre a superfície dos eletrodos de nanITO, tetrakis(dimetilamido)titânio (99,999%, Sigma-Aldrich) foi depositado (*atomic layer deposition*, ALD) num reator Savannah S200 (Cambridge Nanotech). Inicialmente, o precursor foi aquecido em seu reservatório a 75 °C por 1 h e depositado a 150 °C e a 14 torr de N₂, na seguinte sequência, com modificações ao reportado por Alibabaei et al.:⁷⁴ um pulso de 0,5 s de precursor, 20 s de repouso, 20 s de purga por N₂, um pulso de 0,015 s de H₂O, 20 s de repouso e 20 s de purga por N₂. A sequência de 60 ciclos resultou na deposição de TiO₂ com espessura de 3,4 nm, determinado por elipsometria, usando um elipsômetro V-Vase (J.A. Woollam Co Inc).

3.1.4 Preparação dos fotoanodos

Após deposição do TiO₂(*core/shell*), os eletrodos foram imersos em solução ácida (HNO₃) do cromóforo-catalisador $[(PO_3H_2)_2bpy)_2Ru(4-Mebpy-4'-bimpy)Ru(tpy)(OH_2)]^{4+}$, em que: $(PO_3H_2)_2bpy$ = 4,4'-bisfosfonato-2,2'-bipiridina, *4-Mebpy-4'-bimpy* = 4-(metilbipiridin-4'-il)-N-benzimid-N'-piridina e *tpy* = 2,2':6',2"-terpiridina), com concentração na ordem de 10⁻⁵ a 10⁻⁴ mol L⁻¹ por ~16 h.

3.1.5 Preparação dos diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs)

Substratos condutores de vidro (FTO, TEC-8, 8 Ω/□, Pilkington) foram imersos em água e etanol em banho ultrassônico por 30 min e aquecidos a 150 °C por 1h. Posteriormente, uma solução de PEDOT:PSS (poli(3,4-

etilenodioxítiofeno):poli(estireno sulfonato, Sigma-Aldrich) foi depositada por meio de *spin coating* a 1500 rpm por 1 min sobre o FTO; o sistema foi aquecido a 150 °C por 90 min.

A camada emissiva do dispositivo foi preparada por meio da adição do complexo $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ e PVK (poli(vinilcarbazol), Sigma-Aldrich) em clorofórmio (Synth) (concentração do complexo = 2 mg mL⁻¹; concentração do PVK = 20 mg mL⁻¹). A solução viscosa foi depositada sobre a superfície FTO|PEDOT:PSS por meio de *spin coating* (1500 rpm) por 1 min e cátodo de alumínio foi depositado por evaporação térmica sob vácuo (10⁻⁶ mbar), utilizando um evaporador *homemade*, na Sala Limpa da Escola Politécnica da USP. Por fim, um selante termoplástico foi aplicado ao dispositivo, hermeticamente fechado com vidro para proteção contra possíveis contaminações. Os contatos foram melhorados por meio da aplicação de Al. A arquitetura final do dispositivo foi do tipo **FTO|PEDOT:PSS|complexo:PVK|Al|selante|vidro**.

3.1.6 Síntese dos complexos de Ir(III)

Todos os reagentes e solventes utilizados foram adquiridos da Fisher ou Sigma-Aldrich e utilizados sem prévia purificação.

3.1.6.1 Síntese do $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$

Em um balão de fundo redondo, 600 mg (2,01 mmol) de $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 685 μL (4,49 mmol) de 2-(2,4-difluorofenil)piridina (*Fppy*) foram suspensos em 20,0 mL de solução 2-etoxietanol: H_2O destilada (5:3, v/v) e mantidos sob refluxo e agitação por 15 h. Após resfriamento, observou-se precipitação do precursor, um sólido de coloração amarela, que foi filtrado e lavado três vezes com água destilada, éter etílico e seco em estufa à vácuo (rendimento da primeira etapa: 69%). 401 mg de sólido (0,330 mmol) foram suspensos juntamente com 133 mg (0,677 mmol) de ácido 3-(trifluorometil)piridina-2-carboxílico (*CF₃pic*) e 128 mg (0,923 mmol) de K_2CO_3 em 10,0 mL de 2-etoxietanol: H_2O (5:3, vv) e mantidos sob refluxo e agitação por mais 15 h. O produto amarelo-esverdeado foi precipitado após resfriamento e em seguida filtrado, lavado três vezes com água destilada, éter etílico e seco em estufa à vácuo. O sólido foi dissolvido em 10,0 mL de 2-etoxietanol, em seguida adicionaram-se algumas gotas de água destilada para a precipitação do produto desejado, sendo, posteriormente, separado por filtração. O sólido obtido foi lavado com éter etílico e seco em estufa à vácuo, obtendo-se 245 mg de produto (0,321 mmol, rendimento da segunda etapa: 49%). RMN de ^1H , δ/ppm (CD_3CN , 400 MHz): 8,63 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz); 8,35 (t, 2H, $J = 8,0, 8,0$ Hz); 8,27 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz); 7,95 (m, 3H); 7,70 (d, 1H, $J = 4$ Hz); 7,56 (dd, 1H, $J = 4,0, 8,0$ Hz); 7,34 (t, 1H, $J = 4,0, 8,0$ Hz); 7,34 (t, 1H, $J = 4,0, 8,0$ Hz); 7,18 (t, 1H, $J = 4,0, 8,0$ Hz); 6,57 (m, 2H); 5,80 (dd,

1H, J = 4,0, 1,2 Hz); 5,55 (dd, 1H, J = 4,0, 1,2 Hz). m/z $[M+H]^+$ calculado: 764,076, encontrado: 764,075 (vide espectros de massa no apêndice, Figura A1 (A)).

3.1.6.2 Síntese do $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$

Em um balão de fundo redondo contendo 10,0 mL de 2-etoxietanol:H₂O destilada (5:3, v/v), foram adicionados 800 mg (2,68 mmol) IrCl₃·H₂O e 821 μL (5,74 mmol) de 2-fenilpiridina (*ppy*). A mistura reacional foi mantida sob refluxo e agitação por 15 h. Após resfriamento, o precursor, um sólido de coloração amarela, foi filtrado e lavado três vezes com água destilada, éter etílico e seco em estufa à vácuo (rendimento da primeira etapa: 70%). Posteriormente, 601 mg (0,561 mmol) de sólido foram suspensos com 226 mg (1,14 mmol) de ácido 3-(trifluorometil)piridina-2-carboxílico (*CF*₃*pic*) e 215 mg (1,56 mmol) de K₂CO₃ em 10,0 mL de 2-etoxietanol:H₂O (5:3, v/v) e mantidos em refluxo e agitação por mais 15 h. O precipitado amarelo foi filtrado, lavado com água destilada, 2-etoxietanol e novamente filtrado. O sólido foi, então, dissolvido em diclorometano e filtrado. MgSO₄ anidro foi adicionado na solução para remoção de água residual. O filtrado foi rotoevaporado e seco em estufa à vácuo para obter 360 mg de produto (0,521 mmol, rendimento da segunda etapa: 47%). RMN de ¹H, δ/ppm (CD₃CN, 200 MHz): 8,62 (ddd, J = 5,8, 1,5, 0,8 Hz, 1H), 8,32 (dd, J = 8,1, 0,8 Hz, 1H), 8,17 – 7,61 (m, 8H), 7,56 – 7,43 (m, 1H), 7,27 (ddd, J = 7,3, 5,8, 1,4 Hz, 1H), 7,12 (ddd, J = 7,3, 5,8, 1,5 Hz, 1H), 6,84 (m, 4H), 6,31 (dd, J = 7,5, 0,8 Hz, 1H), 6,09 (dd, J = 7,5, 0,8 Hz,

^1H). m/z $[M+H]^+$ calculado: 692,114, encontrado: 692,115 (vide espectros de massa no apêndice, Figura A1(B)).

3.1.6.3 Síntese do $[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$

Em um balão de fundo redondo, 802 mg (2,69 mmol) de $\text{IrCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ e 992 μL (5,63 mmol) de 2-(*p*-toluol)piridina (*Meppy*) foram dissolvidos em 10,0 mL de 2-etoxietanol: H_2O destilada (5:3, v/v) e mantidos em refluxo e agitação por 15 h. Após resfriamento, o precursor, um sólido de coloração amarela, foi filtrado e lavado três vezes com água destilada, éter etílico e seco em estufa à vácuo (rendimento da primeira etapa: 51%). Posteriormente, 601 mg (0,533 mmol) de sólido foram suspensos em 15,0 mL de 2-etoxietanol: H_2O (5:3, v/v) e, em seguida, foram adicionados 205 mg (1,48 mmol) de ácido 3-(trifluorometil)piridina-2-carboxílico (CF_3pic) e 215 mg (1,56 mmol) de K_2CO_3 . A mistura reacional foi mantida sob refluxo e agitação por mais 15 h. O precipitado amarelo foi filtrado, lavado com água destilada e 2-etoxietanol, dissolvido em diclorometano e filtrado novamente. MgSO_4 anidro foi adicionado à solução e o sistema foi filtrado. A solução foi rotoevaporada e precipitada com água. O sólido formado foi filtrado e seco em estufa à vácuo para obter 480 mg de produto (0,582 mmol, rendimento da segunda etapa: 55%). RMN de ^1H , δ/ppm (CD_3CN , 200 MHz): 8,58 (ddd, $J = 5,8, 1,5, 0,8$ Hz, 1H), 8,31 (dd, $J = 8,1, 0,8$ Hz, 1H), 8,04 – 7,73 (m, 5H), 7,69 – 7,44 (m, 4H), 7,22 (ddd, $J = 7,3, 5,8, 1,5$ Hz, 1H), 7,07 (ddd, $J = 7,3, 5,8, 1,5$ Hz, 1H), 6,85 – 6,64 (m, 2H), 6,14 (d, $J = 0,5$ Hz,

1H), 5,92 (d, $J = 0,5$ Hz, 1H), 2,08 (s, 3H), 2,03 (s, 3H). m/z $[M+H]^+$ calculado: 720,146, encontrado: 720,146 (vide espectros de massa no apêndice, Figura A1(C))

3.2 Equipamentos e técnicas experimentais

3.2.1 Medidas fotoeletroquímicas

Os experimentos com as DSPECs foram conduzidos utilizando o fotoanodo na configuração **FTO|BC|nanolTO/TiO₂(core/shell)|cromóforo-catalisador** e os resultados foram comparados com a caracterização dos dispositivos sem as camadas compactas.

A caracterização fotoeletroquímica das DSPECs foi realizada sob irradiação a 445 nm fornecida por um LED de estado sólido (Lumencor) ou fonte de luz branca (HPLS-30-04, Thor Labs) com um filtro GG 400 *long pass UV* (Newport). Os dados eletroquímicos em solução-tampão acetato pH 4,6 com força iônica ajustada para 0,50 mol L⁻¹ com LiClO₄ foram registrados por meio de um potenciostato CHI 760E (CH Instruments)⁷⁵. Platina ou grafite foram utilizados como contraeletrodos, aplicando um potencial de 200 mV vs. Ag/AgCl.

3.2.2 Espectros de absorção

Os espectros eletrônicos foram registrados em um espectrofotômetro *diode array* 8453 (Hewlett-Packard), na região de 190 a 1100 nm. Cubetas retangulares de quartzo de caminho óptico igual a 1,000 cm foram utilizadas nas medidas com soluções fluidas. As medidas nos fotoanodos e filmes finos dos

complexos foram realizadas posicionando-se as amostras diretamente no feixe de luz.

3.2.3 Caracterização dos filmes finos de TiO_2

As caracterizações morfológicas dos filmes foram realizadas por microscopia de força atômica (*atomic force microscopy*, AFM) usando um microscópio MFP-3D (Asylum Research), em que as imagens foram adquiridas no modo não-contato. As superfícies dos filmes também foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um microscópio S-4700 (Hitachi), com aceleração de 2 kV, sendo que as amostras foram previamente revestidas com AuPd (< 2 nm) para imageamento. Os componentes da interface filme fino/FTO foram identificados por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDS), utilizando um microscópio INCAPentaFETx3 (Oxford); as amostras também foram revestidas com AuPd.

3.2.4 Espectros de ressonância magnética nuclear – RMN

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos utilizando os espectrômetros Avance III (Bruker, 400 MHz) do Departamento de Química da *University of North Carolina at* e Avance III (Bruker, 200 MHz) do IQ-USP. As amostras foram dissolvidas em acetonitrila deuterada (Cambridge Isotopic Laboratories) e o pico característico do solvente residual foi utilizado como padrão interno. A avaliação dos espectros foi realizada no software MestReNova.

3.2.5 Espectros de massa

Os espectros de massa dos compostos foram registrados por meio do espectrômetro LTQ FT (ICR 7T, ThermoFisher) com introdução da amostra via micro-eletrospray ($3 \mu\text{L min}^{-1}$). Os dados foram coletados por meio do software ThermoFisher Xcalibur e a atribuição da fórmula molecular foi realizada com auxílio do *Molecular Formula Calculator* (v 1.2.3). As análises foram realizadas na *Mass Spectroscopy Facility* do Departamento de Química da *University of North Carolina at Chapel Hill*.

3.2.6 Espectros de emissão

As medidas de luminescência foram obtidas em um espectrofluorômetro *photon-counting* PC1 (ISS), numa varredura de 200 a 800 nm. As interferências da lâmpada foram removidas utilizando filtros de corte adequados (Schott Glass). Cada mm das fendas utilizadas (0,25, 0,50, ou 2,00 mm) no monocromador de emissão e excitação correspondem a 8 nm de largura de meia banda. Os complexos foram dissolvidos em acetonitrila HPLC (Vetec) em cubetas de quartzo com as quatro faces polidas e caminho óptico de 1,000 cm. As concentrações dos compostos estudados foram ajustadas para que apresentassem uma absorbância entre 0,10 e 0,20 nos comprimentos de onda de excitação. Medidas de branco foram realizadas utilizando-se sempre a mesma cubeta e solvente. Todas as soluções foram previamente borbulhadas com argônio saturado por acetonitrila e monitoradas por meio do espectro eletrônico antes e depois de cada experimento para garantir a identidade da espécie.

3.2.7 Espectros de emissão dos filmes poliméricos de PMMA

Filmes de poli(metil metacrilato) (PMMA, Sigma-Aldrich) foram obtidos pela solubilização de 25,0 mg do polímero em 5,0 mL de diclorometano (Sigma-Aldrich). A solução polimérica foi misturada com a solução de cada complexo (~5,0 mg de cada composto em 2,0 mL de diclorometano), depositada em placa de petri e seca até a formação de filmes homogêneos. Os espectros de filmes finos dos compostos foram obtidos à temperatura ambiente utilizando-se um arranjo *front face* em que a amostra foi posicionada a 34° em relação ao feixe de excitação.

3.2.8 Espectros de emissão a 77 K

As medidas de luminescência a 77 K foram obtidas de acordo com o reportado em 3.2.7, utilizando-se entretanto, apenas fendas de 0,25 e/ou 0,50 mm. Os espectros foram obtidos em tubos de quartzo numa mistura propionitrila:butironitrila (4:5 v/v, Sigma-Aldrich) resfriados com nitrogênio líquido num frasco Dewar.

3.2.9 Espectros de emissão resolvidos no tempo

Os experimentos de emissão resolvidos no tempo foram realizados utilizando um espectrômetro Chronos (ISS) com resolução temporal de nanossegundos. O sistema é composto por um laser (ISS) que gera pulsos em 378 nm, com frequências moduláveis na faixa de 10 Hz a 100 MHz. As medidas foram realizadas

em cubetas de quartzo com as quatro faces polidas e de caminho óptico igual a 1,000 cm.

3.2.10 Medidas de densidade de corrente-luminância-voltagem

Para medição da densidade de corrente-voltagem foi utilizada uma fonte Keithley 2410-c e para as medidas de luminância foi utilizado o colorímetro Minolta LS-100.

4 TRATAMENTO DE DADOS

4.1 Eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente

A determinação do IPCE das DSPECs foi realizada de acordo com a Equação 3,⁷⁶ mantendo-se uma voltagem de 200 mV vs. Ag/AgCl:

$$IPCE = 1239,8 \times \frac{J_{sc}}{\lambda \times P_{in}} \quad (3)$$

Em que,

J_{sc} = densidade de fotocorrente (mA cm^{-2}) em determinado comprimento de onda,

λ = comprimento de onda em nm,

P_{in} = potência incidente (mW cm^{-2}).

4.2 Rendimento quântico de emissão

Para determinação do rendimento quântico (ϕ), os espectros de emissão dos complexos foram registrados e comparados às emissões do complexo referência *fac*-[Ir(*Fppy*)₃], tris[2-(2,4-difluorofenil)piridina]irídio(III), sintetizado previamente no laboratório,^{73,77} no mesmo solvente ($\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$). A determinação foi realizada utilizando a Equação 4:

$$\phi = \phi_{ref} \times \frac{I_{amostra}}{I_{ref}} \times \frac{A_{ref}^{360 \text{ nm}}}{A_{amostra}^{360 \text{ nm}}} \quad (4)$$

Em que,

ϕ = rendimento quântico,

ϕ_{ref} = rendimento quântico do composto de referência (0,99 para Ir(*Fppy*)₃ em acetonitrila),¹⁸

I = intensidade de emissão (amostra ou referência, em unidades arbitrárias),

$A^{360\text{ nm}}$ = Absorção (referência ou amostra, em unidades arbitrárias) a 360 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Células fotoeletrossintéticas sensibilizadas por corantes – DSPECs

Com os estudos pioneiros da oxidação da água via excitação direta do TiO_2 , realizados por Fujishima e Honda em 1972,⁷⁸ uma nova área de pesquisa surgiu e se intensificou, englobando a clivagem fotoeletroquímica da água por meio de sistemas constituídos por óxidos semicondutores com inúmeras configurações/junções. Dentre esses sistemas, os dispositivos com eficiência maior que 2% ou notório mérito científico são apresentados na Tabela 1.^{40,79,80} A Tabela inclui os primeiros sistemas de clivagem de água até o desenvolvimento da primeira DSPEC, em 2009, sendo que os dados subsequentes a esse foram tabulados de acordo com a similaridade à arquitetura do dispositivo investigado nesta tese, portanto, as DSPECs apresentadas englobam apenas as que tiveram o fotoanodo como objeto de investigação. Inúmeras pesquisas que integram a engenharia do fotocátodo nesses dispositivos têm sido realizadas e revisões que cobrem as variações nas interfaces desses dispositivos, em diferentes arquiteturas, encontram-se nos trabalhos de House *et al.*,⁴⁰ Xu, McCool e Mallouk,⁸¹ e Ding *et al.*⁸² Contudo, a problemática desses sistemas ainda reside na baixa estabilidade dos materiais que os compõem.

Tabela 1. Dispositivos de fotossíntese artificial.

Grupo de pesquisa	Ano	Arquitetura do Dispositivo	Catalisadores	Materiais	Eficiências (%) ou figura de mérito	Ref
Heller <i>et al.</i>	1982	Fotocatodo	Ru, Re, ou Rh @ cátodo	p-InP	11,4-13,3	83
Bockris <i>et al.</i>	1985	Tandem PV-PEC	Pt @ cátodo RuO ₂ @ anodo	Si/dupla junção	2,6	84
Kainthla, Zelenay e Bockris	1987	Tandem p/n-PEC	Pt @ cátodo MnO/Pt @ anodo	p-InP / n-GaAs	8,2	85
Tsubomura <i>et al.</i>	1988	PV-PEC	Pt @ cátodo RuO ₂ @ anodo	Si/dupla junção	2,93 (Si em solução) 3,23 (Si fora da solução)	86
Bockris <i>et al.</i>	1989	PV-EC	Pt @ cátodo RuO ₂ @ anodo	Si/tripla junção	5	87
Gramaccioni, Selvaggi e Galluzi	1993	PV-EC	Pt @ cátodo RuO ₂ @ anodo	Si/tripla junção	~5	88
Rocheleau, Miller e Misra	1998	PV-EC	CoMo @ cátodo NiFeO @ anodo	Si/tripla junção	7,5	89
Khasalev, Turner	1998	Tandem PV-PEC	Pt @ cátodo Pt @ anodo	p-GaInP ₂ / p/n-GaAs	12,4	90

Grätzel <i>et al.</i>	1999	Tandem fotoanodo/PV	Pt @ cátodo	WO ₃ / DSC	4,5	37,91– 93
Licht <i>et al.</i>	2000	Tandem PV-PEC	Pt @ cátodo RuO ₂ @ anodo	AlGaAs / p/n-Si	18,3	94
Khasalev, Bansal e Turner	2001	Tandem PV-PEC PV-EC	Pt @ cátodo Pt @ anodo	p/n-GaInP ₂ / p/n- GaAs Si/ dupla junção Si/tripla junção	16,5 7,8	95
Grätzel <i>et al.</i>	2001	Tandem fotoanodo/PV	Pt @ cátodo	Fe ₂ O ₃ / DSC	2,2	37,92,96
Ohmori <i>et al.</i>	2003	PV-EC	CoMo @ cátodo FeNiO @ anodo	Si/tripla junção	2,8	97
Park e Bard	2005	PV-EC	Pt @ cátodo Pt @ anodo	DSC / DSC / DSC	3,7	98
Kelly e Gibson	2006	PV-EC	Pt or Ni @ cátodo FTO integrado @ anodo	Si/tripla junção	5-6	99
Peharz, Dimroth e Wittstadt	2007	PV-PEC	Pt @ cátodo IrO ₂ @ anodo	p/n-GaInAs / p/n- GaInP	18	100
Imanishi <i>et al.</i>	2009	PV-EC	Pt @ cátodo RuO ₂ @ anodo	p-CuI / p/n-GaP	2,3	101

Mallouk et al.	2009	FTO TiO ₂ RuP ₂ /IrO ₂ ·nH ₂ O	J = 10-30 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (4 h de corrente estável) E.F. = 20% IPCE = 0,5%	102
Meyer et al.	2013	FTO nanoITO/TiO ₂ (core/shell) cromóforo-catalisador	J = 80 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (0,5 h de corrente estável) IPCE: 4,4%	75
Meyer et al.	2015	FTO SnO ₂ /TiO ₂ (core/shell) cromóforo-catalisador camadas adicionais ¹	J = 100 (0,41 h de corrente estável) E.F. = 41% em 100 min de fotólise	74
Meyer et al.	2015	FTO SnO ₂ /TiO ₂ (core/shell) cromóforo-catalisador	J = 300 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (0,5 h de corrente estável) E.F. = 22% em 5 min de fotólise IPCE = 3,75%	103
Li et al.	2016	FTO TiO ₂ cromóforo-catalisador	J = 800 $\mu\text{A cm}^{-2}$ E.F. = 72% IPCE = 5,9%	104
Papanikolas, Meyer, Schanze et al.	2016	FTO SnO ₂ /TiO ₂ (core/shell) cromóforo-catalisador	J = 10 $\mu\text{A cm}^{-2}$ E.F. = 22%	105

Meyer <i>et al.</i>	2016	FTO SnO ₂ /TiO ₂ (<i>core/shell</i>) cromóforo-catalisador ²	E _{H2} = 0,06% em 10 min e sem voltagem adicional	106
Meyer, Concepcion <i>et al.</i>	2017	FTO SnO ₂ /TiO ₂ (<i>core/shell</i>) cromóforo-catalisador	$J = 850 \mu\text{A cm}^{-2}$ E.F. = 74%	107
Murakami Iha, Meyer <i>et al.</i>	2017	FTO BC nanoITO/TiO ₂ (<i>core/shell</i>) cromóforo-catalisador	este trabalho	41
Meyer <i>et al.</i>	2017	FTO Sb:SnO ₂ Al ₂ O ₃ TiO ₂ (<i>core/shell</i>) cromóforo-catalisador	Aumento de J em 300%	108

BC: bicamadas de TiO₂ compacto; E.F. = eficiência Faradaica; J = densidade de fotocorrente; PV: célula fotovoltaica, PEC: célula fotoeletroquímica; ¹camadas adicionais de Al₂O₃ ou TiO₂; ²sistema tandem alimentado também com uma DSC. Todas as DSPECs, exceto a da referência 106, são sustentadas por uma voltagem adicional e utilizam a água para produção de combustível solar.

Desde 1974, o grupo do Professor Thomas J. Meyer, da *University of North Carolina at Chapel Hill*, tem investigado materiais para fotólise da água, iniciando com pesquisas em complexos polipiridínicos de Ru(II), valendo-se dos conceitos químicos e da estabilidade desses compostos de coordenação.^{109,110} Esse conhecimento levou ao planejamento, síntese e caracterização do primeiro catalisador idealizado para o processo de clivagem de água, conhecido como *blue dimer*, em 1982.¹¹¹ Desde então, a integração de moléculas de cromóforo e de catalisador¹¹² ancoradas em óxidos condutores resultaram em trabalhos de investigação dos processos mecanísticos que ocorrem nas interfaces, desde a dinâmica de transferência eletrônica acoplada a próton^{44,113} até as reações paralelas que limitam a eficiência dos dispositivos. Toda essa brilhante trajetória encontra-se no trabalho publicado recentemente por Meyer, Sheridan e Sherman.¹¹⁴

Em 1999, o grupo apresentou o primeiro sistema capaz de foto-oxidar isopropanol em acetona, utilizando uma estrutura de cromóforo-catalisador suportado em TiO₂.¹¹⁵ Dez anos depois, a criação do *Energy Frontier Research Center* na UNC alçou as investigações a patamares ainda maiores, tanto que em 2013, foi reportada, pela primeira vez, a oxidação da água utilizando um sistema fotoeletrossintético totalmente integrado, constituído de um fotoanodo onde supramoléculas de cromóforo-catalisador à base de Ru(II) estão adsorvidas a um filme mesoporoso de óxido semiconductor de nanoITO (*tin-doped indium oxide*, óxido de índio dopado com estanho), revestido por uma fina camada de TiO₂, numa estrutura *core/shell*. Desde então, essa plataforma tem sido explorada por meio da diversificação de óxidos, moléculas, métodos de deposição e, ainda, pela integração a DSCs¹⁰⁶, visando ao aumento da eficiência dos dispositivos.

Embora promissoras, essas células ainda apresentam baixas eficiências, limitadas pela dinâmica interfacial e processos cinéticos competitivos, tais como, a recombinação na estrutura do óxido mesoporoso, a recombinação com o catalisador oxidado, ou ainda devido à baixa velocidade de transporte dos elétrons para o FTO.^{74,75} Por esses motivos, esses dispositivos ainda necessitam da aplicação de uma voltagem adicional para conduzir as reações químicas na produção de combustível solar.

A diminuição/inibição desses processos de recombinação eletrônica vem sendo abordada por meio da estratégia *core/shell*, em que o material mesoporoso (4-5 μm) é revestido por finas camadas (3-5 nm) de óxidos metálicos, como Al_2O_3 e/ou TiO_2 . A Figura 4 ilustra a estratégia *core/shell*: nela, o sistema mesoporoso (SnO_2) apresenta um potencial da banda de condução $\sim 0,4$ V mais positivo que o TiO_2 , criando um gradiente de potencial energético, evitando que o elétron “em trânsito” no eletrodo se recombine.⁷⁴

Figura 4. Representação da estratégia *core/shell* para diminuição das reações de recombinação na DSPEC.

Contudo, a cinética de transporte do elétron no material mesoporoso ainda configura um dos gargalos para a baixa eficiência das DSPECs e estratégias adicionais para aumentar a coleta no fotoanodo são necessárias. Frente a essa problemática e valendo-se da reconhecida expertise do LFCE em aplicação de camadas compactas em células solares, surgiu a ideia de expandir esse conhecimento já consolidado em DSCs para as DSPECs.

Dentre as camadas compactas já investigadas pelo LFCE, Tabela 2, a camada constituída apenas por TiO_2 resultou em substancial melhoria para as DSCs, aumentando as eficiências de conversão em até 62% para uma célula solar de alto desempenho²² e em até 66% para DSCs sensibilizadas por corantes naturais.²³ Ainda, essas camadas garantem um ótimo custo-benefício em razão da sua simplicidade e baixo custo.

Tabela 2. Aumento das eficiências de DSCs promovido pelas bicamadas compactas (BC).

Tipo de camada compacta	Configuração da DSC	Aumento da eficiência* / %	Referência
TiO_2/PSS	$\text{FTO} \text{BC} \text{mesoTiO}_2 \text{N3}$	30	33
TiO_2/SL	$\text{FTO} \text{BC} \text{mesoTiO}_2 \text{N3}$	23	33
$\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$	$\text{FTO} \text{BC} \text{mesoTiO}_2 \text{N719}$	62	22
$\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{FTO} \text{BC} \text{mesoTiO}_2 \text{N3}$	88	35
$\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$	$\text{FTO} \text{BC} \text{mesoTiO}_2 \text{SN}$	66	23
ZnO/TiO_2	$\text{FTO} \text{BC} \text{mesoTiO}_2 \text{N3}$	67	116

*em relação à célula sem bicamadas compactas. PSS: poli(estireno sulfonato) de sódio, SL: lignina sulfonatada, PAA: ácido poli(acrílico), N3 e N719: corantes sintéticos à base de Ru(II) , SN: sensibilizadores naturais = extrato de amora ou de casca de jaboticaba.

Os filmes de TiO_2 nanoestruturado foram, então, aplicados nos fotoanodos das DSPECs, entre o FTO e o $\text{nanolITO/TiO}_2(\text{core/shell})$. A Figura 5 (A) ilustra a implementação dessas camadas no dispositivo e a Figura 5 (B) destaca o fotoanodo, apresentando os processos de absorção do fóton, injeção e transporte do elétron e oxidação do catalisador. Esse estudo foi conduzido durante estágio sanduíche no Laboratório do Prof. Thomas J. Meyer, na *University of North Carolina at Chapel Hill*.

A

B

Figura 5. (A) Arquitetura da DSPEC com as bicamadas compactas de TiO_2 nanoestruturado (eletrodo de referência não representado); (B) Absorção do fóton, injeção e transporte do elétron e oxidação do catalisador no fotoanodo.

5.1.1 Obtenção e caracterização morfológica dos filmes de TiO₂ nanoestruturado

Durante a síntese sol-gel das nanopartículas de TiO₂, os processos controlados de hidrólise e condensação levam à formação de cadeias poliméricas tridimensionais do tipo Ti–O–Ti, que, ao final da reação, os oxigênios na superfície das nanopartículas permanecem protonados quando o sol é obtido em meio ácido, ou carregados negativamente quando o sol é obtido em meio alcalino, Figura 6 (A).^{22,117} Essa diferença entre a natureza das cargas possibilita uma adsorção sequencial de nanopartículas positivas e negativas, por meio da técnica de LbL, devido às forças eletrostáticas e de van der Waals. Os ciclos de deposição podem ser repetidos graças à compensação de cargas entre as nanopartículas, em que se geram filmes finos com números de bicamadas (BC) adequados, Figura 6 (B).

A

B

Figura 6. (A) Cargas superficiais das nanopartículas de TiO_2 obtidas em rota ácida ou básica e (B) representação dos ciclos alternados de deposição para nanopartículas de cargas opostas sobre FTO.

A morfologia desses filmes (1, 3 e 5 BC) foi avaliada por microscopia de força atômica (*atomic force microscopy*, AFM), no modo não-contato, e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e é apresentada na Figura 7 (A) e (B), respectivamente.

Figura 7. Imagens de (A) AFM (janela de varredura: $5 \times 5 \mu\text{m}$) e (B) MEV (aumento de 50.000 vezes) para FTO e 1, 3 e 5 bicamadas (BC) de TiO_2 depositadas sobre o vidro antes da sinterização.

Mudanças na superfície do substrato vítreo são evidenciadas com o aumento do número das BC. Os filmes formados a partir das nanopartículas de TiO_2 são altamente compactos, com a presença de agregados que são claramente observados nas imagens de AFM. Mesmo o filme de 1 BC apresenta uma estrutura razoavelmente compacta, cobrindo parcialmente as facetas condutoras dos cristalitos do FTO. A raiz do valor quadrático médio (*rms*) da rugosidade – determinados pelo software do AFM – e o perfil de superfície são similares tanto para o filme de 1 BC quanto para o FTO, com cristalitos do FTO apresentando *rms* de 13 nm. O aumento da espessura para 34 nm (3 BC) resulta em uma superfície compacta e totalmente coberta pelos filmes de TiO_2 , com *rms* de 28 nm e o valor de rugosidade permanecendo o mesmo para o filme de 5 BC.

Além das forças Coulômbicas e de van der Waals presentes durante a formação do filme – conforme já pontuado – outros tipos de forças estão envolvidas no sistema de nanopartículas e são determinantes na morfologia dos filmes. Dentre essas forças, tem-se que quando as interações atrativas entre as nanopartículas de cargas opostas, $\text{TiO}_2(\text{ácido})/\text{TiO}_2(\text{básico})$, são comparáveis à magnitude das interações repulsivas entre as nanopartículas de mesma carga ($\text{TiO}_2(\text{ácido})/\text{TiO}_2(\text{ácido})$ ou $\text{TiO}_2(\text{básico})/\text{TiO}_2(\text{básico})$), há um equilíbrio no sistema e formam-se filmes com monocamadas de nanopartículas densamente acondicionadas. Por outro lado, a ausência desse balanço pode resultar na pronunciada atração entre as nanopartículas de $\text{TiO}_2(\text{ácido})\text{--TiO}_2(\text{básico})$, levando à formação de *clusters* e filmes de alta rugosidade, ou ainda, se a repulsão entre as nanopartículas é preponderante, a morfologia do filme é caracterizada por baixa densidade de partículas.^{33,118–120} Esse desequilíbrio de forças/atrações levam à formação dos agregados, que também já

foram observados em outros filmes finos de camadas compactas, compostas de nanopartículas inorgânicas e polímeros.³³

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) com as camadas de TiO_2 depositadas em FTO corroborou a composição dos filmes finos. A Figura 8 mostra os picos característicos do Ti em 0,53, 4,52 e 4,93 keV, consistentes com os já observados em um trabalho anterior.²² Os picos restantes são atribuídos aos FTO ou do revestimento de PdAu utilizado na preparação de amostra para a análise de microscopia.

Figura 8. Espectro de EDS para os filmes de TiO_2 (os asteriscos representam os picos dos componentes do revestimento/FTO).

5.1.2 Caracterização fotoeletroquímica

A caracterização fotoeletroquímica dos dispositivos foi realizada em tampão acetato 20 mmol L^{-1} , pH 4,6, com força iônica ajustada em $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ com LiClO_4 . As DSPECs com 1, 3 e 5 BC de TiO_2 na configuração **FTO|BC|nanoITO/ TiO_2 (core/shell)|cromóforo-catalisador** (rever Figura 5) foram comparadas com os dispositivos não modificados. A Figura 9 apresenta a imagem do fotoanodo e dos compartimentos do sistema.

Figura 9. Fotoanodo (à esquerda, dimensões aproximadas: $5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) e à direita, ilustração em perspectiva dos compartimentos que integram a DSPEC (contraeletrodo e eletrodo de referência não estão mostrados).

A Figura 10 apresenta os perfis registrados no experimento de cronoamperometria (densidade de corrente, J , em relação ao tempo) sob potencial de $200 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$. Todas as curvas foram corrigidas pela fração de luz absorvida pelo cromóforo-catalisador, deduzindo o efeito de FTO|BC|nanoITO/ TiO_2 (core/shell) para cada fotoanodo (Figura A2, no apêndice).

Figura 10. Curvas J - t para as DSPECs com 0, 1, 3 e 5 BC de TiO_2 nanoestruturado (tampão acetato 20 mmol L^{-1} , pH 4,6, LiClO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $\lambda = 445 \text{ nm}$, sob $200 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$).

Os picos de fotocorrente são provenientes da oxidação do dímero de Ru para $[\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}]^{4+}$, além de efeitos de capacitância.^{74,121} A oxidação a $[\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})]^{4+}$, seguida de adição de água (etapa determinante da cinética), leva ao transiente $[\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{OO})]^{4+}$, que sofre nova oxidação e perda de O_2 . O catalisador é regenerado e reintegrado ao ciclo catalítico.¹²² Ao final do ciclo de 30 s de iluminação, é observada uma corrente catódica de baixa magnitude, proveniente da estrutura *core/shell* para o cromóforo-catalisador parcialmente oxidado até estabilização total do sistema.

Baseado nos dados da Figura 10, a densidade de fotocorrente inicial de $272 \mu\text{A cm}^{-2}$ para a DSPEC com 3 BC cai para $117 \mu\text{A cm}^{-2}$ após 30 s de irradiação. Para o fotoanodo sem a camada compacta de TiO_2 (0 BC), sob as mesmas condições experimentais, o pico de corrente inicia-se em $178 \mu\text{A cm}^{-2}$ e decresce

para $45 \mu\text{A cm}^{-2}$. A análise desses dados mostra que as 3 BC foram responsáveis por um aumento de 53% na fotocorrente das DSPECs em comparação aos dispositivos sem camada compacta, Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros de densidade de fotocorrente e aumentos para DSPECs (tampão acetato 20 mmol L^{-1} , pH 4,6, LiClO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $\lambda = 445 \text{ nm}$, sob $200 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$).

	Densidade de fotocorrente inicial / $\mu\text{A cm}^{-2}$	Densidade de fotocorrente após 30 s de iluminação / $\mu\text{A cm}^{-2}$	Aumento* / %
0 BC	178	45	-
1 BC	257	105	44
3 BC	272	117	53
5 BC	203	88	14

*em relação à densidade de fotocorrente inicial da DSPEC sem modificação.

Observações adicionais apontam para efeitos de estabilização promovidos pelas camadas compactas de TiO_2 : após 30 s de irradiação, decréscimos de ~2,5 vezes na fotocorrente foram observados para todos os fotoanodos com as camadas compactas, diferentemente das DSPECs sem a camada compacta, que registraram uma diminuição de cerca de 4 vezes na corrente. Há, também, uma evidência de que a espessura do filme de TiO_2 tenha um papel na limitação da fotocorrente, como no caso da DSPEC com 5 BC que registrou um valor de $203 \mu\text{A cm}^{-2}$. As tendências assinaladas para os resultados obtidos com 90 s de experimento de cronoamperometria também são válidas para o ensaio de 200 s, com 3 ciclos de luz ligada/desligada (Figura A3). A densidade de fotocorrente decresce ligeiramente a cada ciclo de fotólise, uma vez que o catalisador se dissolve com o funcionamento da célula.⁴¹

O voltamograma, Figura 11, mostra a correlação entre densidade de correntes catódicas e os potenciais para as DSPECs com 3 BC e sem camada compacta, tanto sob irradiação (linhas cheias) quanto na ausência de luz (linhas tracejadas).

Figura 11. Voltamograma para DSPECs com 0 BC e 3 BC (tampão acetato 20 mmol L⁻¹, pH 4,6, LiClO₄ 0,50 mol L⁻¹).

Na ausência de luz, uma diferença de ~50 mV é observada quando os dispositivos atingem -25 $\mu\text{A cm}^{-2}$, por exemplo, sendo que as camadas compactas foram as responsáveis por esse deslocamento para potenciais mais negativos. Ao irradiar as amostras, a mesma tendência é observada, porém com um efeito menor. Uma vez que a cobertura dos filmes finos de TiO₂ sobre a superfície do FTO é efetiva, um efeito de isolamento ocorre próximo à banda de condução do óxido de titânio, prevenindo as transferências de elétron para espécies oxidadas imobilizadas na superfície do nanoITO. O deslocamento das correntes catódicas para potenciais

mais negativos é um grande avanço promovido pelas BC, uma vez que pode aumentar as eficiências de geração de O₂ no fotoanodo.

Eficiências de conversão de fótons incidentes em corrente (*incident photon-to-current efficiency*, IPCE), Figura 12, corroboram o papel das 3 BC no aumento de fotocorrente nos dispositivos. Diferenças substanciais entre as DSPECs com e sem camadas compactas são observadas, de modo especial, na região de absorção do cromóforo-catalisador (~450 nm, região da MLCT), com um aumento aproximado de 34% no IPCE.

Figura 12. IPCE para as DSPECs com 0 BC e 3 BC (tampão acetato 20 mmol L⁻¹, pH 4,6, LiClO₄ 0,50 mol L⁻¹, sob 200 mV vs. Ag/AgCl).

O IPCE está relacionado com o produto da eficiência de coleta de luz (ECL), eficiência de coleta de carga no fotoanodo (η_c) e eficiência de injeção de carga na interface sólido-líquido ($\eta_{interface}$), conforme Equação 5:^{76,123,124}

$$IPCE (\%) = ECL \times \eta_c \times \eta_{interface} \quad (5)$$

Admitindo-se constantes ECL e $\eta_{interface}$ para DSPECs com e sem BC, uma vez que a quantidade adsorvida de sensibilizador é igual em ambos os casos, nota-se que os filmes finos de TiO_2 aumentam a coleta de elétrons no fotoanodo, atuando na melhoria do contato ôhmico entre o óxido mesoporoso e o substrato condutor.

Medidas de recombinação eletrônica em DSCs são extensivamente utilizadas para avaliar os mecanismos das reações que ocorrem nos eletrodos desses dispositivos.^{22,23,33,35,125–129} Uma maneira de caracterizar tais recombinações é por meio da técnica do decaimento do potencial de circuito aberto (V_{oc} decay), na qual cria-se um estado estacionário de V_{oc} com o fornecimento contínuo de luz, o qual é interrompido e, assim, se passa a monitorar o tempo de decaimento da fotovoltagem.¹²⁷ Mais especificamente nas DSCs, os elétrons presentes no óxido mesoporoso se recombinaem com o eletrólito oxidado (geralmente a espécie I_3^-) até que os E_F no fotoanodo e catodo estejam equilibrados com o potencial redox da solução.¹²⁸ No presente trabalho, essa concepção foi estendida para as DSPECs, valendo-se dos mesmos experimentos e tratamentos matemáticos utilizados para as DSCs. A Figura 13 mostra a variação de E_F em função do tempo para as DSPECs com 3 BC e sem a camada compacta.

Figura 13. Decaimento do E_F para as DSPECs com 0 BC e 3 BC (tampão acetato 20 mmol L⁻¹, pH 4,6, LiClO₄ 0,50 mol L⁻¹).

Pequenas diferenças visuais entre os formatos das curvas podem ser notadas para os dispositivos, diferentemente do observado para as DSCs.^{22,23,128,129} Uma provável explicação para a não distinção entre as curvas em DSPECs pode estar relacionada à ausência de mediadores com alto potencial redox, como nas DSCs. Nos dispositivos investigados, após o período de fotólise, o catalisador regenera-se, liberando pequena quantidade de O₂ no fotoanodo e parece não encontrar caminhos de recombinação com espécies oxidadas em solução.

Um tratamento matemático detalhado e relativamente simples das curvas cinéticas da Figura 13 permite a determinação do tempo de vida do elétron no fotoanodo (τ_n), determinados a partir da Equação 6:

$$\tau_n = -\frac{k_B T}{e} \left(\frac{dE_F}{dt} \right)^{-1} \quad (6)$$

Em que,

k_B = constante de Boltzmann ($1,38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)¹³⁰,

T = temperatura (K),

e = carga elétrica elementar ($1,602\,176 \times 10^{-19} \text{ C}$)¹³⁰.

A Figura 14, obtida a partir da Equação 6, apresenta a dependência do tempo de vida do elétron no eletrodo em relação ao E_F para as DSPECs com 0 BC e 3 BC. Em ambos os casos, os tempos de vida variam logarithmicamente com E_F , condição próxima a um comportamento ideal,¹²⁸ e, para E_F mais negativos, é possível estabelecer uma comparação direta entre os τ_n , substancialmente maiores para a DSPEC modificada com as camadas compactas.

Figura 14. Tempo de vida do elétron vs. E_F para as DSPECs com 0 BC e 3 BC (tampão acetato 20 mmol L⁻¹, pH 4,6, LiClO₄ 0,50 mol L⁻¹).

Por meio da Equação 7^{22,126} pode-se racionalizar que a densidade eletrônica (n) no fotoanodo da DSPEC modificada é maior do que o da DSPEC sem os filmes finos, o que corrobora os dados de IPCE. O termo de recombinação $U(n)$ é negligenciável para DSPECs, uma vez que a probabilidade de recombinação eletrônica com o eletrólito é baixíssima.

$$\tau_n = \frac{n}{U(n)} \quad (7)$$

As considerações aqui apresentadas (p. 54–57) são pioneiras para as DSPECs. Essa modificação na arquitetura da DSPEC, por meio da adição de camadas compactas de TiO₂ nanoestruturado na interface FTO/óxido semiconductor mesoporoso, é precursora na literatura e resultou em uma melhora na fotocorrente em 53%, gerando um impacto significativo nos dispositivos.

5.2 Complexos polipiridínicos heteroléticos de Ir(III)

Os complexos heteroléticos de Ir(III) apresentam ligantes polipiridínicos bidentados que podem se coordenar ao centro metálico de várias formas, por exemplo, por meio de: i) um átomo de nitrogênio e outro de carbono (e esses ligantes são abreviados como $N^{\wedge}C$); ii) dois átomos de nitrogênio ($N^{\wedge}N$); iii) um átomo de nitrogênio e outro de oxigênio ($N^{\wedge}O$); iv) dois átomos de oxigênio ($O^{\wedge}O$), dentre outros.¹⁸

Exemplos típicos de complexos emissivos de Ir(III) que são heteroléticos apresentam dois ligantes $N^{\wedge}C$ e um ligante $N^{\wedge}N$, $N^{\wedge}O$ ou $O^{\wedge}O$. Os do tipo $N^{\wedge}C$ geralmente são 2-fenilpiridina (*ppy*) ou seus derivados com grupos doadores ou retiradores de elétrons que, quando coordenados ao centro metálico de irídio, recebem o nome de ciclometalados.¹⁸ Já o terceiro ligante recebe o nome de ancilar e, geralmente, é representado por compostos diimínicos ($N^{\wedge}N$), picolinatos ($N^{\wedge}O$), ou acetilacetona ($O^{\wedge}O$). Atenção especial tem sido dada à classe dos picolinatos, que em geral levam a um complexo com propriedades espectrais interessantes para aplicações nos campos de conversão de energia.^{18,73,131}

Neste trabalho, foi proposta a síntese e investigação de uma série inédita de três compostos de coordenação de Ir(III) contendo o ligante ciclometalado $N^{\wedge}C$ 2-fenilpiridina (*ppy*) ou seus derivados com grupos retiradores e doadores de elétrons, 2-(2,4-difluorofenil)piridina (*Fppy*) e 2-(*p*-toluil)piridina (*Meppy*), respectivamente, mantendo-se o ligante ancilar 3-(trifluorometil)piridina-2-carboxilato (CF_3pic).

5.2.1 Aspectos gerais da síntese

Na primeira etapa da síntese desses complexos, quatro equivalentes do ligante $N^{\wedge}C$ são adicionados a dois equivalentes de $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, resultando no precursor em ponte μ -dicloro $[\text{Ir}(N^{\wedge}C)_2-\mu\text{-Cl}]_2$ (Esquema 2), conforme síntese estabelecida por Nonoyama.¹³² Nessa estrutura, os átomos de nitrogênio dos ligantes coordenados ao irídio apresentam a configuração *trans* entre si e com átomos de carbono numa hibridização sp^2 que favorece a formação de anéis de cinco membros, com forte ligação $\text{Ir}-\text{C}$, do tipo *quasi*-covalente.^{18,133}

Esquema 2. Esquema geral de síntese dos complexos de irídio(III) com ligantes $N^{\wedge}C$ (*Fppy*, *ppy* ou *Meppy*) e $N^{\wedge}O$ (CF_3pic).

Na segunda etapa reacional, dois equivalentes de CF_3pic são adicionados ao precursor, obtendo-se dois equivalentes de um produto heteroléptico de simetria pseudo-octaédrica. As sínteses levaram aos complexos $[\text{Ir}(Fppy)_2(CF_3pic)]$, $[\text{Ir}(ppy)_2(CF_3pic)]$ e $[\text{Ir}(Meppy)_2(CF_3pic)]$, Esquema 3.

Esquema 3. Complexos polipiridínicos heterolépticos de Ir(III) obtidos.

Os espectros de RMN de ^1H , Figura 15, e as atribuições, Tabela 3, confirmam a pureza e a identidade dos complexos isolados (também corroborado por espectrometria de massas, Figura A1).

Figura 15. Espectros de RMN de ^1H para (A) $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$, (B) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$, e (C) $[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ em CD_3CN a 298 K (os singletos dos grupos metila em 2,08 e 2,03 ppm do $[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ não são apresentados no espectro).

Tabela 4. Atribuições de RMN de ^1H em CD_3CN para $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ (400 MHz, T = 298 K).

Hidrogênio	δ / ppm (multiplicidade, integração)	J / Hz
d'	8,63 (d, 1H)	8,0
b, b'	8,35 (t, 2H)	8,0, 8,0
d	8,27 (d, 1H)	8,0
α	8,00 (d, 1 H)	8,0
a, a'	7,94 (m, 2H)	
γ	7,70 (d, 1H)	4,0
β	7,56 (dd, 1H)	4,0, 8,0
c'	7,34 (t, 1H)	4,0, 8,0
c	7,18 (t, 1H)	4,0, 8,0
e, e'	6,57 (m, 2H)	
f'	5,80 (dd, 1H)	4,0, 1,2
f	5,55 (dd, 1H)	4,0, 1,2

Tabela 5. Atribuições de RMN de ^1H em CD_3CN para $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ (200 MHz, T = 298 K).

Hidrogênio	δ / ppm (multiplicidade, integração)	J / Hz
d'	8,62 (ddd, 1H)	5,8, 1,5, 0,8
d	8,32 (dd, 1H)	8,1, 0,8
α , γ , a, a', b, b', e, e'	8,17 – 7,61 (m, 8H)	
β	7,56 – 7,43 (m, 1H)	
c'	7,27 (ddd, 1H)	7,3, 5,8, 1,4
c	7,12 (ddd, 1H)	7,3, 5,8, 1,5
f, f', g, g'	6,84 (m, 4H)	
h'	6,31 (dd, 1H)	7,5, 0,8
h	6,09 (dd, 1H)	7,5, 0,8

Tabela 6. Atribuições de RMN de ^1H em CD_3CN para $[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ (200 MHz, $T = 298\text{ K}$).

Hidrogênio	δ / ppm (multiplicidade, integração)	J / Hz
d'	8,58 (ddd, 1H)	5,8, 1,5, 0,8
d	8,31 (dd, 1H)	8,1, 0,8
α, b, b', e, e'	8,04 – 7,73 (m, 5H)	
a, a', β, γ	7,69 – 7,44 (m, 4H)	
c'	7,22 (ddd, 1H)	7,3, 5,8, 1,5
c	7,07 (ddd, 1H)	7,3, 5,8, 1,5
f, f'	6,85 – 6,64 (m, 2H)	
g'	6,14 (d, 1H)	0,5
g	5,92 (d, 1H)	0,5
Não apresentados	2,08 (s, 3H); 2,03 (s, 3H)	

A coordenação do ligante ancilar CF_3pic leva à diminuição da simetria dos complexos, evidenciada pela não-equivalência entre os prótons nos ligantes $N^{\wedge}C$. Para o complexo $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$, Figura 15 (A) e Tabela 4, o efeito retirador de elétrons da carbonila na configuração *trans* à ligação Ir–C desblinda o núcleo **f'** (5,80 ppm) em comparação ao **f** (5,55 ppm). As interações eletrônicas com a carbonila também afetam os hidrogênios piridínicos **c'/c** e **d'/d**, levando a sinais não-equivalentes. Tendências similares são observadas nos espectros dos demais complexos, por exemplo, com os sinais **h'** e **h** para $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$, Figura 15 (B) e Tabela 5, e **g'** and **g** para $[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$, Figura 15 (C) e Tabela 6.

5.2.2 Caracterização UV-Vis

Os espectros de absorção desses complexos em acetonitrila, Figura 16, exibem bandas de alta absortividade molar (ϵ) na região do ultravioleta, Tabela 7, que correspondem às transições permitidas por spin. Uma banda intensa entre 252-263 nm ($\epsilon \sim 4 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) é observada para os três compostos e é atribuída a uma transição $\pi\text{-}\pi^*$ intraligante (^1IL) do ligante ciclometalado $N^{\wedge}C$. Transição similar também é observada para $[\text{Ir}(\text{Fppy})(\text{pic})]^{131}$ (pic = picolinato) e $[\text{Ir}(\text{Fppy})(\text{Mepic})]^{73}$ (Mepic = metilpicolinato).

Tabela 7. Parâmetros espectrais de absorção no UV-vis dos complexos em acetonitrila.

Complexo	λ / nm (ϵ / $\times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$	252 (4,1), 279 (2,5), 316 (1,2), 322 (1,05), 373 (0,51), 412 (0,26), 425 (0,18), 453 (0,056)
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$	258 (3,4), 298 (1,8), 316 (1,1), 329 (0,91), 392 (0,41), 430 (0,31), 446 (0,26), 478 (0,062)
$[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$	263 (3,9), 301 (2,2), 393 (0,49), 420 (0,38), 449 (0,26), 480 (0,063)

Figura 16. Espectros de absorção UV-vis para os complexos (A) $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$, (B) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ e (C) $[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ em acetonitrila. À direita, ampliação das regiões de 350-500 nm.

As bandas dos complexos na região de 200-300 nm apresentam a mesma tendência dos ligantes não coordenados, Figura A4, i.e., um deslocamento hipsocrômico para $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ devido aos grupos retiradores de elétron presentes no *Fppy*, ao passo que um deslocamento batocrômico é notado para o $[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ devido às metilas, doadoras de elétrons, no *Meppy*.

Absorções menos intensas ($\epsilon \sim 1,8-5,1 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) na região de 350-440 nm, destaque à direita na Figura 16, são atribuídas às sobreposições de bandas distintas, como transições IL, MLCT ou de transferência de carga ligante-ligante (LLCT). Essas transições ainda apresentam elevado grau de mistura como consequência direta do pronunciado acoplamento spin-órbita ($\xi_{\text{Ir}} \sim 4430 \text{ cm}^{-1}$) exercido pelo Ir(III).^{72,73,134–136} Uma consequência disso, por exemplo, é a observação de uma banda de baixa intensidade em torno de 480 nm ($\epsilon \sim 0,6 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) atribuída a uma transição majoritariamente tripleto, que normalmente deveria ser proibida por spin.^{72,73} A relaxação dessa regra ocorre devido à mistura de spin-órbita entre as funções de onda desse estado excitado tripleto e do estado fundamental singlete.¹³⁷ Misturas entre estados excitados tripletos e singletos com energias próximas também podem ocorrer. As transições d-d em complexos de Ir(III) tendem a ocorrer em energias mais altas, sobrepostas às transições IL mais intensas.⁷²

5.2.3 Emissão em meio fluido

O espectro de emissão do complexo $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ apresenta máximo em 560 nm com uma banda intensa, larga e não-estruturada, de caráter predominantemente ³MLCT, Figura 17. Excitações em diferentes comprimentos de

onda, Figura A5, não levam a variações no espectro de emissão. Para $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ e $[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$, também são observadas bandas largas em 614 e 609 nm, respectivamente, e os espectros de emissão também são independentes de λ_{exc} . Os ligantes não-coordenados exibem apenas bandas estruturadas, Figura A6, características de fluorescência ($^1\pi-\pi^*$), sem sinais de fosforescência ($^3\pi-\pi^*$).

Figura 17. Espectros de emissão para $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ (—), $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ (—•—) e $[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ (•••) em acetonitrila a 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm). No detalhe, à direita, emissão normalizada para melhor observação dos formatos das bandas.

A excitação, Figura A7, dos complexos investigados, em acetonitrila, leva à população instantânea de estado excitado predominantemente singlete, seguida de rápidas conversões internas e cruzamentos intersistemas até o estado tripleto de mais baixa energia, T_1 .³⁶ A formação de T_1 geralmente se dá por meio da mistura de

transições ${}^3\text{MLCT}$ ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$) e ${}^3\text{IL}$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) de energias próximas,²⁹ que pode ser representado via combinação linear entre as funções de onda dos dois estados precursores, Equação 8:

$$\Psi_{T_1} = a \Psi_{3\text{MLCT}} + b \Psi_{3\text{IL}} \quad (8)$$

Em que a e b são coeficientes normalizados que descrevem a contribuição das transições ${}^3\text{MLCT}$ e ${}^3\text{IL}$ no estado T_1 .

A desativação radiativa do estado excitado T_1 em acetonitrila para os três complexos estudados resulta em fosforescência, já discutida. Em geral, quando a fosforescência ocorre de estados T_1 com $a < b$, a emissão apresenta um caráter mais centrado no ligante, com bandas finas, estruturadas em modos vibrônicos e, geralmente, deslocadas para o azul.^{138,139} Por outro lado, quando $a > b$, a emissão apresenta maior caráter ${}^3\text{MLCT}$, com bandas largas e não estruturadas.

Em trabalhos anteriores,^{18,72,73,131,140} foi observado que a inserção de grupos retiradores de elétrons, como o flúor, por exemplo, pode levar ao abaixamento da energia $\pi-\pi^*$ e consequente aumento na mistura MLCT e IL. Portanto, dentre os complexos investigados, o $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ deve apresentar o estado T_1 com grau mais acentuado de mistura MLCT-IL. As estruturações vibrônicas observadas em seu espectro de emissão na região 450-500 indicam essa mistura de estados.

Em geral, o estado excitado T_1 emissivo é formado da transição eletrônica entre os orbitais de fronteira: HOMO (*highest occupied molecular orbital* – orbital molecular ocupado de maior energia) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital* – orbital molecular não-ocupado de menor energia). Portanto, a modulação das energias HOMO e LUMO pode levar a emissões em diferentes cores do espectro, de

acordo com a diferença de energia entre esses orbitais (E_{T1}), que pode ser modificada pela adição seletiva de grupos retiradores/doadores de elétrons, por meio do conceito de engenharia molecular.¹⁴¹ Assim, quanto maior a diferença energética, mais a emissão é levada para o azul, e, de modo oposto, uma diferença energética HOMO-LUMO menor desloca a emissão para o vermelho. Nesse contexto, a busca por complexos de Ir(III) estáveis emissores no azul mantém-se como um grande desafio para a comunidade científica.¹⁴²

Por similaridade aos complexos de Ir(III) já investigados,^{36,52,73,143} os orbitais HOMO dos complexos sintetizados são atribuídos à combinação de orbitais $d_{Ir(t2g)}$ e $\pi_{N^{\wedge}C}$, distribuídos ao longo da ligação fenilpiridina e irídio, enquanto os orbitais LUMO são formados por $\pi^*_{CF_3pic}$. Assim, a desativação do estado excitado dos complexos pode ser caracterizada como ${}^3MLCT_{Ir(N^{\wedge}C) \rightarrow CF_3pic}$. No complexo $[Ir(Fppy)_2(CF_3pic)]$, os átomos de flúor (retiradores de elétrons) nas posições 2 e 4 do radical fenil (*Fppy*) tendem a estabilizar a energia HOMO, gerando uma grande separação energética HOMO-LUMO e consequente deslocamento para o azul em comparação aos demais compostos. Por outro lado, no complexo $[Ir(Meppy)_2(CF_3pic)]$, o grupo metila (doador de elétrons) na posição para à ligação Ir–C no radical fenil tenderia a desestabilizar o HOMO, diminuindo a diferença HOMO-LUMO, contudo esse efeito é irrisório nos complexos investigados, uma vez que as energias de emissão de $[Ir(ppy)_2(CF_3pic)]$ e $[Ir(Meppy)_2(CF_3pic)]$ são praticamente iguais. Esses efeitos são sumarizados no diagrama esquemático proposto na Figura 18, ilustrando a energia dos orbitais de fronteira nos complexos.

Figura 18. Diagrama esquemático ilustrando o papel dos grupos retiradores/doadores de elétrons nas energias dos orbitais de fronteira.

5.2.4 Cinética e rendimentos quânticos de emissão

O rendimento quântico (ϕ) é um parâmetro crucial na caracterização de espécies luminescentes¹⁴⁴ e mostra o quanto de fótons absorvidos resultaram em emissão. O decaimento do estado excitado T_1 está intimamente ligado ao ϕ e ao tempo de vida do estado excitado (τ) pela relação entre processos radiativos (k_r) e não-radiativos (k_{nr}), descritos pelas Equações 9 (a-b)¹³⁷:

$$k_r = \frac{\phi}{\tau} \quad (9a)$$

$$k_{nr} = \frac{1-\phi}{\tau} \quad (9b)$$

O valor de τ para $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ foi obtido a partir da cinética de decaimento emissivo, Figura 19. A desativação do estado excitado do composto segue um decaimento exponencial de primeira ordem, com tempo de vida

relativamente curto ($\tau \sim 0,19 \mu\text{s}$), como já observado para alguns complexos polipiridínicos de Ir(III).^{18,140}

Figura 19. Decaimento exponencial do estado excitado do $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ em acetonitrila a 298 K.

A Tabela 8 apresenta os valores de rendimento quântico de emissão para os três compostos, tendo como referência o $[\text{Ir}(\text{Fppy})_3]$, Figura A8, bem como os parâmetros espectrais e cinéticos.

Tabela 8. Parâmetros de emissão espectrais e cinéticos dos complexos estudados em acetonitrila.

Complexo	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	ϕ	$\tau / \mu\text{s}$	$k_r / 10^5 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr} / 10^5 \text{ s}^{-1}$
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$	560	$0,13 \pm 0,02^*$	0,19	7,0	46
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$	614	$0,007 \pm 0,001$	^a	—	—
$[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$	609	$0,008 \pm 0,001$	^a	—	—

* $\phi_{\text{ar}} = 0,089$ em acetonitrila, equilibrada com ar; $\phi_{[\text{O}_2]} = 0,035$ em acetonitrila saturada por oxigênio.

^aNão determinado, dada a baixa intensidade de emissão.

O $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ apresenta um rendimento quântico moderado, de 13%, enquanto que os demais complexos são praticamente não-emissivos ($\phi < 0,01$); os valores de ϕ para $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ e $[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ são bastante baixos quando comparados aos demais complexos de Ir(III) reportados na literatura ($\phi = 10\text{--}90\%$)^{22,140}. Complexos de Ir(III) com ligantes do tipo picolinato,^{73,131,145} usualmente apresentam rendimentos quânticos bastante elevados, como no caso do consagrado $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{pic}]$ ($\phi > 60\%$)¹³¹ e do $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{Mepic}]$, com rendimento quântico quase unitário ($\phi \sim 98\%$)⁷³.

Retomando as Equações 9 (a-b) e os dados da Tabela 8, observa-se claramente que o processo de desativação do complexo ocorre majoritariamente por canais não-radiativos, com $k_{nr} \gg k_r$. Embora não tenha sido possível determinar os valores das constantes para $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ e $[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$, a magnitude dos seus valores de rendimento quântico assinalam que o processo de desativação é regido quase inteiramente por k_{nr} .

A alta magnitude de k_{nr} deve estar correlacionada aos efeitos eletrônicos do grupo $-\text{CF}_3$ na posição orto em relação ao carbono ligado à carbonila no ligante CF_3pic , Figura 20. Os átomos de flúor retiram elétrons do anel piridínico por efeito indutivo,¹⁴⁶ tornando o carbono (**3**), adjacente ao ligado ao grupo $-\text{CF}_3$, deficiente em elétrons. Sendo a estrutura altamente conjugada, há uma contribuição ainda maior para uma baixa densidade eletrônica no carboxilato. Esses fatos resultam no enfraquecimento da ligação Ir–O, aumentando a probabilidade de desativação do estado excitado por vias vibracionais. Baranoff et al.⁵³ e Frey et al.¹⁴³ também correlacionaram estrutura vs. propriedades fotofísicas e eletroquímicas de complexos de Ir(III), considerando os efeitos eletrônicos dos grupos substituintes nos ligantes. Essas propriedades foram racionalizadas de acordo com as posições

desses grupos relativas ao carbono coordenado ao irídio, por meio das constantes de Hammett.

Figura 20. Efeito retirador de elétrons do grupo $-CF_3$ e enfraquecimento da ligação Ir-O.

Em termos comparativos, a diferença substancial entre as propriedades fotofísicas – especialmente o rendimento quântico – do $[Ir(Fppy)_2(CF_3pic)]$ frente aos outros dois complexos investigados pode ser assinalada pelo princípio do *Energy Gap Law*. Esse princípio considera a dependência do decaimento não-radiativo do estado excitado com a separação de energia entre o estado excitado e estado fundamental. Em outras palavras, ϕ tende a aumentar com a energia do estado T_1 (E_{T1}) de acordo com a relação de proporcionalidade $k_{nr} \propto e^{-E_{T1}}$.^{137,147} Assim, a emissão deslocada ao azul para o complexo $[Ir(Fppy)_2(CF_3pic)]$ leva a uma diminuição das constantes não-radiativas (k_{nr}) e aumento de rendimento quântico (ϕ).

5.2.5 Emissão em meio rígido

A desativação do estado excitado T_1 dos complexos investigados em filmes de poli(metil metacrilato) (PMMA), Figura 21, apresenta características espectrais bastante distintas das observadas em acetonitrila.

Figura 21. Espectros de emissão para $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ (—), $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ (—•—) e $[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ (....) em PMMA ($\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$).

As bandas dos complexos são deslocadas para regiões mais energéticas, com destaque para o $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$, que apresenta um perfil de emissão mais estruturado que os demais compostos, indicando uma contribuição acentuada do ^3IL , enquanto que para os complexos $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ e $[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$, a contribuição do $^3\text{MLCT}$ ainda é significativa.

O aumento da rigidez do sistema, meio vítreo de propionitrila:butironitrila (4:5 v/v) a 77 K, Figura 22, leva a emissões com bandas ainda mais estruturadas e mais deslocadas para o azul, em comparação aos espectros dos complexos em filmes de PMMA, com perfis mais característicos de ^3IL . Esse fato é corroborado pela semelhança entre as emissões dos complexos e dos ligantes livres $\text{N}^{\wedge}\text{C}$ (Figura A9).

Figura 22. Espectros de emissão em propionitrila:butironitrila (4:5, v/v) a 77 K para (A) $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$), (B) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$) e (C) $[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$).

Diagramas esquemáticos de energia são propostos na Figura 23 para ilustrar as propriedades espectrais em função da rigidez do meio. Os diagramas enfatizam a inversão do estado emissivo de menor energia (de ${}^3\text{MLCT}_{\text{Ir}(\text{N}^\wedge\text{C}) \rightarrow \text{CF}_3\text{pic}}$ para ${}^3\text{IL}_{(\text{N}^\wedge\text{C})}$), como consequência da forte desestabilização do estado ${}^3\text{MLCT}$ quando a rigidez do meio aumenta. O estado emissivo do $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ já sofre inversão em PMMA,

ao passo que a mudança de estado energético para os demais complexos ocorrem apenas a 77 K.

Figura 23. Efeito da rigidez do meio na energia dos estados emissivos para (A) $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ e (B) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ ou $[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$.

A influência do meio sobre o estado $^3\text{MLCT}$ dos complexos pode ser racionalizada pelo efeito rigidocrômico, relacionado ao ambiente de solvatação. Durante a formação do estado excitado $^3\text{MLCT}$, as moléculas de solvente orientam-se em torno dos complexos de modo a melhor acomodar seu momento de dipolo, reverso àquele do estado fundamental. Essa acomodação ocorre rapidamente em solução fluida, mas é consideravelmente constrita em um ambiente mais rígido, como em PMMA e em meio vítreo, resultando na desestabilização do estado

excitado $^3\text{MLCT}$. Por outro lado, os estados ^3IL não são afetados, devido ao seu caráter centro-simétrico.^{148–150}

Conforme resumido na Figura 23, a desestabilização da $^3\text{MLCT}$ a 77 K é bastante pronunciada, ao passo que a energia ^3IL mantém-se, e torna-se o caminho preferencial para a emissão dos complexos. Em PMMA, meio de rigidez intermediária, os estados emissivos $^3\text{MLCT}$ e ^3IL estão próximos energeticamente para $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ e $[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$, Figura 23 (B), levando a espectros de emissão com características de ambos os estados, enquanto que para o $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$, Figura 23 (A), a inversão ocorre com emissão deslocada para o azul, resolvida em modos vibrônicos. O efeito rigidocrômico foi reportado para outros complexos de Ir(III),^{18,47,72,73,151,152} comparando, no entanto, apenas aspectos em meio fluido e em meio vítreo. No presente trabalho, realizou-se, pela primeira vez, um estudo com complexos polipiridínicos de Ir(III) em três meios distintos, em que se enfatizou a pronunciada inversão, em PMMA, da energia $^3\text{MLCT}$ para $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ ante os demais compostos.

5.2.6 Diagramas de cromaticidade

No que se refere à cor da emissão de complexos, a *Commission Internationale d'Eclairage* (CIE) quantificou a coloração percebida pelos humanos por meio de curvas de sensibilidade espectral $(\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda))$ baseadas no estímulo tricromático do córtex visual.¹⁸ Os valores numéricos dessas funções estão disponíveis em tabelas de livre acesso.¹⁵³ A partir desses valores e das Equações 10 (a-c), os espectros de luminescência dos complexos foram normalizados, e as

coordenadas CIE (x,y) geradas a partir das equações 11 (a-b), levando a diagramas de cromaticidade, Figura 24.

$$X = \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d(\lambda) \quad (10a)$$

$$Y = \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d(\lambda) \quad (10b)$$

$$Z = \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{z}(\lambda) d(\lambda) \quad (10c)$$

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (11a)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (11b)$$

Os diagramas apresentam as mudanças de tonalidade de emissão dos complexos em (A) meio fluido, (B) PMMA e (C) 77 K, e a Tabela 9 traz os valores numéricos das coordenadas para cada caso, a comparação com os comprimentos de onda de emissão e também outros parâmetros espectrais como comprimento de onda dominante e pureza de cor. À temperatura ambiente, em acetonitrila, os compostos exibem uma coloração amarelo-alaranjada, enquanto que em PMMA e a 77 K as cores variam drasticamente devido ao efeito rigidocrômico.

Figura 24. Diagramas de cromaticidade para os complexos investigados em (A) meio fluido, (B) PMMA e (C) a 77 K.

Tabela 9. Parâmetros espectrais de emissão dos complexos em diferentes meios.

		$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$	$[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$
Meio	λ_{em} (nm)	560	614	609
	CIE (x ; y)	(0,43; 0,52)	(0,56; 0,43)	(0,51; 0,46)
	$\lambda_{dominante}$ (nm)*	575	600	590
	pureza de cor (%)*	83	100	100
PMMA	λ_{em} (nm) [‡]	494	533	540
	CIE (x ; y)	(0,22; 0,41)	(0,35; 0,58)	(0,40; 0,55)
	$\lambda_{dominante}$ (nm)*	505	560	570
	pureza de cor (%)*	25	79	94
77 K	λ_{em} (nm) [‡]	457	490	489
	CIE (x ; y)	(0,18; 0,27)	(0,30; 0,57)	(0,32; 0,50)
	$\lambda_{dominante}$ (nm)*	485	555	560
	pureza de cor (%)*	41	70	52

*Valores aproximados, calculado graficamente; [‡]pico mais intenso de maior energia.

Dentre os complexos estudados, o $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ apresenta variação de cor mais drástica, mudando de amarelo ($x = 0,43$; $y = 0,52$) em acetonitrila para verde ($x = 0,22$; $y = 0,41$) em PMMA e, finalmente, para azul ($x = 0,18$; $y = 0,27$) em meio vítreo a 77 K. A ilustração, Figura 25, auxilia a visualização do efeito e mostra potencial aplicabilidade para obtenção de um sensor de rigidez.

Figura 25. Ilustração do efeito rigidocrômico para o $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$.

As coordenadas CIE proporcionam uma quantificação de cor e atuam como uma ferramenta valiosa para identificar compostos com cores complementares. Por meio dessa estratégia, a luz branca é atingida pela combinação de dois compostos de coordenação com emissões em cores complementares, que são conectáveis por meio de uma linha reta que cruza a região central, do branco puro ($x = 0,33$; $y = 0,33$), no diagrama CIE. Por exemplo, um OLED *quasi*-branco pode ser desenvolvido aplicando o $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ e outro complexo emissor azul (situado na região de coordenadas $x < 0,25$; $y < 0,20$), como, por exemplo, o $[\text{Ir}(\text{F}_3\text{Op})_2(\text{pic})]$ ($x = 0,14$; $y = 0,15$).^{18,154}

Em termos práticos, para a aplicação em dispositivos emissores de qualquer coloração, é desejável que os compostos de coordenação possuam τ curto, para uma rápida repopulação do estado excitado emissivo, e $\phi > 20\%$ para geração satisfatória de luz.^{49,140} Embora sejam desejáveis, esses fatores não limitam sua aplicabilidade em dispositivos, uma vez que esses complexos podem dopar a camada polimérica emissiva de um OLED, podendo haver atuação sinérgica do polímero para o aumento da emissão do complexo, tanto por meio de transferência de energia do polímero para o complexo quanto pelo aumento da rigidez.⁵⁰

Pensando nisso, OLEDs foram preparados utilizando o $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ como camada emissiva, na arquitetura **FTO|PEDOT:PSS|PVK:complexo|Al** (PEDOT = poli(3,4-etilenodioxitiofeno), PSS = poli(estirenosulfonato), PVK = poli-(9-vinilcarbazol)), utilizando metodologia já reportada pelo grupo.^{16,17} No entanto, não houve progresso significativo nessa investigação, uma vez que os OLEDs obtidos não geraram luz e, durante a aplicação de potencial, apresentaram curto-circuito, sem a possibilidade de registro das curvas *J-L-V* (densidade de corrente-luminância-potencial). Tal comportamento provavelmente se deve ao rendimento quântico do complexo à temperatura ambiente e às condições das medições fotoeletroquímicas, sem utilização de *glovebox*.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

A aplicação de camadas compactas de TiO_2 nanoestruturado nas DSPECs resultou numa abordagem totalmente inovadora, de baixo custo e bem sucedida, uma vez que aumentou significativamente a eficiência dos dispositivos investigados. As camadas compactas (3 BC) atuaram na melhoria do contato entre o substrato e o óxido semiconductor mesoporoso, propiciando o aumento da eficiência de coleta de elétrons no fotoanodo, corroborado pelo IPCE, levando a um notório aumento na fotocorrente, em 53%.

A caracterização fotoeletroquímica adicional demonstrou que os filmes finos são responsáveis por não somente aumentar a fotocorrente, mas também provocar um deslocamento das correntes catódicas para potenciais mais negativos, o que pode favorecer a evolução de O_2 no fotoanodo, quando a DSPEC está em operação.

Nesse trabalho explorou-se, pela primeira vez, os processos de recombinação eletrônica na interface sólido/líquido e abre perspectivas para novas abordagens e soluções dos problemas que limitam as eficiências dos dispositivos.

Além da extensão do conceito já consagrado em DSCs, essa investigação concentrada nas DSPECs levou à criação de uma nova arquitetura do dispositivo, o que pode gerar novas possibilidades de aperfeiçoamento dos sistemas de fotossíntese artificial.

O conceito abordado nesta tese também pode ser estendido para outros sistemas de conversão de energia, onde o TiO_2 pode atuar como camada de contato em células solares ou fotoeletrossintéticas à base de perovskita. O conhecimento de síntese de TiO_2 nanoparticulado é fundamental para obtenção de novos óxidos/materiais nanoestruturados que ofereçam melhores propriedades optoeletrônicas. Experimentos preliminares foram realizados com nanopartículas ácidas e básicas de Nb_2O_5 , obtidas por um método sol-gel e depositadas em FTO. Os resultados obtidos ainda não são os desejados, uma vez que não se obtiveram filmes homogêneos. No entanto, ajustes no meio reacional poderão contribuir com a formação de nanopartículas mais fortemente carregadas e, por consequência, de filmes finos que poderão aprimorar DSCs e DSPECs.

Já a condução das investigações na série de complexos polipiridínicos heterolépticos de Ir(III) apontou diferenças no perfil emissivo dos compostos em meios de diferentes rigidez.

A desativação emissiva do estado excitado em acetonitrila a temperatura ambiente é atribuída à $^3\text{MLCT}_{\text{Ir}(\text{N}^\wedge\text{C}) \rightarrow \text{CF}_3\text{pic}}$ para os três complexos, com moderado rendimento quântico para o $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ e baixíssimos para o $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ e $[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$. A cinética desses complexos mostra que os processos de desativação são ditados majoritariamente por caminhos não-radiativos, com a estrutura química da molécula contribuindo para tais aspectos.

Em meios mais rígidos, como em PMMA, o $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ apresenta uma inversão dos estados excitados de menor energia, passando de $^3\text{MLCT}$ para ^3IL , enquanto que os demais compostos exibem uma certa mistura de características dos estados emissivos. Já no meio de maior rigidez, a 77 K, todos os complexos apresentam um pronunciado deslocamento hipsocrômico, bandas características de ^3IL e grande semelhança à emissão dos ligantes ciclometalados. O comportamento de cada composto foi racionalizado por meio de diagramas de energia.

Esses estudos complementam o conjunto de conhecimento que levam a potenciais aplicações desses complexos em dispositivos moleculares. Os ensaios preliminares da aplicação do $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ como camada emissiva em OLED ainda não mostraram progresso, uma vez que não foi possível identificar eletroluminescência no sistema.

Frente a isso, três abordagens poderão ser estudadas: a primeira delas consiste em manter todas as condições empregadas e montar os dispositivos em *glovebox*; a segunda opção reside na alteração do polímero para outro que ofereça menor rigidez para, assim, não causar grande supressão da $^3\text{MLCT}$ do complexo. A melhoria da arquitetura do dispositivo poderá gerar o OLED em condições operacionais. Ademais, baseado em outros experimentos pontuais já realizados, em que se avaliou a capacidade de geração de oxigênio singleto pelo composto $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ (com 38% de rendimento quântico de geração de $^1\text{O}_2$), nota-se potencial aplicação em dispositivos para terapia fotodinâmica.

REFERÊNCIAS

- [1] BRITISH PETROLEUM COMPANY (BP GLOBAL). Statistical Review of World Energy. United Kingdom, c1996-2018. Disponível em: <<http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>>. Acesso em: 06 nov. 2018.
- [2] M.K. Brennaman, R.J. Dillon, L. Alibabaei, M.K. Gish, C.J. Dares, D.L. Ashford, R.L. House, G.J. Meyer, J.M. Papanikolas, T.J. Meyer, Finding the Way to Solar Fuels with Dye-Sensitized Photoelectrosynthesis Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 13085–13102.
- [3] BRITISH PETROLEUM COMPANY (BP GLOBAL). BP Statistical Review of World Energy. United Kingdom, c1996-2018. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-renewable-energy.pdf>>. Acesso em: 06 nov. 2018.
- [4] H.E. Toma, *Nanotecnologia Molecular - Materiais e Dispositivos*, São Paulo: Blucher, 2016, 333p.
- [5] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, Molecular devices and machines, *Nanotoday*. 2 (2007) 18–25.
- [6] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*. 353 (1991) 737–740.
- [7] N.Y. Murakami Iha, Supramolecular photochemistry and solar cells, *An. Acad. Bras. Cienc.* 72 (2000) 67–73.
- [8] M. Grätzel, Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6841–6851.
- [9] A.O.T. Patrocínio, N.Y. Murakami Iha, Em busca da sustentabilidade: Células solares sensibilizadas por extratos naturais, *Quim. Nova*. 33 (2010) 574–578.
- [10] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Graetzel, Conversion of Light to Electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)-ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on Nanocrystalline Titanium Dioxide Electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6382.
- [11] C.G. Garcia, J.F. de Lima, N.Y. Murakami Iha, Energy conversion: from the ligand field photochemistry to solar cells, *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 219–

247.

- [12] C.G. Garcia, N.Y. Murakami Iha, Photoelectrochemical solar cells using $[(dcbH_2)_2RuLL]$, $L, L' =$ substituted pyridines, as nanocrystalline TiO_2 sensitizers, *Int. J. Photoenergy*. 3 (2001) 131–135.
- [13] A.S. Polo, M.K. Itokazu, N.Y. Murakami Iha, Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1343–1361.
- [14] G. Santos, F.J. Fonseca, A.M. Andrade, A.O.T. Patrocínio, S.K. Mizoguchi, N.Y. Murakami Iha, M. Peres, W. Simões, T. Monteiro, L. Pereira, Opto-electrical properties of single layer flexible electroluminescence device with ruthenium complex, *J. Non. Cryst. Solids*. 354 (2008) 2571–2574.
- [15] G. Santos, F. Fonseca, A.M. Andrade, A.O.T. Patrocínio, S.K. Mizoguchi, N.Y. Murakami Iha, M. Peres, T. Monteiro, L. Pereira, Development and characterization of light-emitting diodes (LEDs) based on ruthenium complex single layer for transparent displays, *Phys. Status Solidi*. 205 (2008) 2057–2060.
- [16] S.K. Mizoguchi, A.O.T. Patrocínio, N.Y. Murakami Iha, On the energy transfer from a polymer host to the rhenium(I) complex in OLEDs, *Synth. Met.* 159 (2009) 2315–2317.
- [17] S.K. Mizoguchi, G. Santos, A.M. Andrade, F.J. Fonseca, L. Pereira, N.Y. Murakami Iha, Luminous efficiency enhancement of PVK based OLEDs with $fac-[ClRe(CO)_3(bpy)]$, *Synth. Met.* 161 (2011) 1972–1975.
- [18] K.P.S. Zanoni, R.L. Coppo, R.C. Amaral, N.Y. Murakami Iha, Ir(III) complexes designed for light-emitting devices: beyond the luminescence color array, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 14559–14573.
- [19] A.O.T. Patrocínio, N.Y. Murakami Iha, Photoswitches and Luminescent Rigidity Sensors Based on $fac-[Re(CO)_3(Me_4phen)(L)]^+$, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 10851–10857.
- [20] A. Patrocínio, K. Frin, N. Murakami Iha, Solid State Molecular Device Based on a Rhenium (I) Polypyridyl Complex Immobilized on TiO_2 Films, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 5889–5896.
- [21] A. Solbrand, H. Lindstro, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, Electron Transport in the Nanostructured TiO_2 -Electrolyte System Studied with Time-Resolved Photocurrents, *J. Phys. Chem. B*. 101 (1997) 2514–2518.
- [22] K.P.S. Zanoni, R.C. Amaral, N.Y. Murakami Iha, All-Nano- TiO_2 compact film for

- high-performance dye-sensitized solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 10421–10428.
- [23] R.C. Amaral, D.R.M. Barbosa, K.P.S. Zanoni, N.Y. Murakami Iha, Natural sensitizers for DSCs improved with nano-TiO₂ compact layer, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 346 (2017) 144–152.
- [24] L. Spanhel, M.A. Anderson, Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated ZnO colloids, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2826–2833.
- [25] I. Bedja, P. V Kamat, X. Hua, A.G. Lappin, S. Hotchandani, Photosensitization of Nanocrystalline ZnO Films by Bis(2,2'- bipyridine)(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II), *Langmuir*. 13 (1997) 2398.
- [26] E.A. Meulen Kamp, Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*. 102 (1998) 5566–5572.
- [27] S. Yuan, J. Mu, R. Mao, Y. Li, Q. Zhang, H. Wang, All- Nanoparticle Self Assembly ZnO/TiO₂ Heterojunction Thin Films with Remarkably Enhanced Photoelectrochemical Activity, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 5719–5725.
- [28] G.S. Selopal, N. Memarian, R. Milan, I. Concina, G. Sberveglieri, A. Vomiero, Effect of Blocking Layer to Boost Photoconversion Efficiency in ZnO Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 11236–11244.
- [29] Y. Zhang, H. Li, L. Kuo, P. Dong, F. Yan, Recent Applications of Graphene in Dye-sensitized Solar Cells, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 20 (2015) 406–415.
- [30] A. Sinitskii, A recipe for nanoporous graphene, *Science*. 360 (2018) 154–155.
- [31] A.O.T. Patrocínio, Complexos de Re(I) e filmes de TiO₂ em dispositivos moleculares fotoinduzidos. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2009, 197 p.
- [32] A.O.T. Patrocínio, L.G. Paterno, N.Y. Murakami Iha, Layer-by-layer TiO₂ films as efficient blocking layers in dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 205 (2009) 23–27.
- [33] A.O.T. Patrocínio, L.G. Paterno, N.Y. Murakami Iha, Role of polyelectrolyte for layer-by-layer compact TiO₂ films in efficiency enhanced dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 17954–17959.
- [34] A.O.T. Patrocínio, A.S. El-Bachá, E.B. Paniago, R.M. Paniago, N.Y. Murakami

- Iha, Influence of the sol-gel pH process and compact film on the efficiency of TiO₂-based dye-sensitized solar cells, *Int. J. Photoenergy*. 2012 (2012) 1–7.
- [35] L.F. Paula, R.C. Amaral, N.Y. Murakami Iha, R.M. Paniago, A.E.H. Machado, A.O.T. Patrocínio, New layer-by-layer Nb₂O₅–TiO₂ film as an effective underlayer in dye-sensitized solar cells, *RSC Adv.* 4 (2014) 10310–10316.
- [36] Kassio P. S. Zanoni, *Compostos de coordenação de Ir(III), Re(I) e Ru(II) para aplicações em dispositivos moleculares*, São Paulo: Universidade de São Paulo, 2016, 179 p.
- [37] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature*. 414 (2001) 338–344.
- [38] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-sensitized solar cells., *Chem. Rev.* 110 (2010) 6595–6663.
- [39] L. Alibabaei, H. Luo, R.L. House, P.G. Hoertz, R. Lopez, T.J. Meyer, Applications of metal oxide materials in dye sensitized photoelectrosynthesis cells for making solar fuels: let the molecules do the work, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 4133–4145.
- [40] R.L. House, N.Y. Murakami Iha, R.L. Coppo, L. Alibabaei, B.D. Sherman, P. Kang, M.K. Brennaman, P.G. Hoertz, T.J. Meyer, Artificial photosynthesis: Where are we now? Where can we go?, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 25 (2015) 32–45.
- [41] R.L. Coppo, B.H. Farnum, B.D. Sherman, N.Y. Murakami Iha, T.J. Meyer, The role of layer-by-layer, compact TiO₂ films in dye-sensitized photoelectrosynthesis cells, *Sustain. Energy Fuels*. 1 (2017) 112–118.
- [42] S. Berardi, S. Drouet, L. Francàs, C. Gimbert-Suriñach, M. Guttentag, C. Richmond, T. Stoll, A. Llobet, Molecular artificial photosynthesis, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7501–7519.
- [43] J.H. Alstrum-Acevedo, M.K. Brennaman, T.J. Meyer, Chemical approaches to artificial photosynthesis 2, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6802–6827.
- [44] J.J. Concepcion, J.W. Jurss, M.K. Brennaman, P.G. Hoertz, A.O.T. Patrocínio, N.Y. Murakami Iha, J.L. Templeton, T.J. Meyer, Making oxygen with ruthenium complexes, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1954–1965.
- [45] K. Fujii, S. Nakamura, M. Sugiyama, K. Watanabe, B. Bagheri, Y. Nakano, Characteristics of hydrogen generation from water splitting by polymer electrolyte electrochemical cell directly connected with concentrated photovoltaic cell, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 14424–14432.

- [46] S. Aghazada, A.J. Huckaba, A. Pertegas, A. Babaei, G. Grancini, I. Zimmermann, H. Bolink, M.K. Nazeeruddin, Molecular Engineering of Iridium Blue Emitters Using Aryl N-Heterocyclic Carbene Ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016 (2016) 5089–5097.
- [47] L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti, Photochemistry and photophysics of coordination compounds: iridium, *Top. Curr. Chem.* 281 (2007) 143–203.
- [48] J.A.G. Williams, A.J. Wilkinson, V.L. Whittle, Light-emitting iridium complexes with tridentate ligands., *Dalt. Trans.* (2008) 2081–2099.
- [49] K.P.S. Zaroni, M.S. Sanematsu, N.Y. Murakami Iha, Photophysical characterization of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dmb})][\text{PF}_6]$ towards application in light-emitting electrochemical cells (LECs), *Inorg. Chem. Commun.* 43 (2014) 162–164.
- [50] K.P.S. Zaroni, N.Y. Murakami Iha, Sky-blue OLED through PVK: $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{Mepic})]$ active layer, *Synth. Met.* 222 (2016) 393–396.
- [51] I. Omae, Application of the five-membered ring blue light-emitting iridium products of cyclometalation reactions as OLEDs, *Coord. Chem. Rev.* 310 (2016) 154–169.
- [52] W. Wei, S.A.M. Lima, P.I. Djurovich, A. Bossi, M.T. Whited, M.E. Thompson, Synthesis and characterization of phosphorescent isomeric iridium complexes with a rigid cyclometalating ligand, *Polyhedron*. 140 (2018) 138–145.
- [53] E. Baranoff, J.-H. Yum, M. Graetzel, M.K. Nazeeruddin, Cyclometallated iridium complexes for conversion of light into electricity and electricity into light, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 2661–2670.
- [54] S. Fantacci, F. De Angelis, A computational approach to the electronic and optical properties of Ru(II) and Ir(III) polypyridyl complexes: Applications to DSC, OLED and NLO, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2704–2726.
- [55] Y.-J. Yuan, J.-Y. Zhang, Z.-T. Yu, J.-Y. Feng, W.-J. Luo, J.-H. Ye, Z.-G. Zou, Impact of ligand modification on hydrogen photogeneration and light-harvesting applications using cyclometalated iridium complexes, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 4123–4133.
- [56] Y. You, W. Nam, Photofunctional triplet excited states of cyclometalated Ir(III) complexes: beyond electroluminescence., *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7061–7084.
- [57] K.K.-W. Lo, A.W.-T. Choi, W.H.-T. Law, Applications of luminescent inorganic

- and organometallic transition metal complexes as biomolecular and cellular probes., *Dalt. Trans.* 41 (2012) 6021–6047.
- [58] Y. You, S. Cho, W. Nam, Cyclometalated iridium(III) complexes for phosphorescence sensing of biological metal ions, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 1804–1815.
- [59] D.M. Schultz, T.P. Yoon, Solar synthesis: prospects in visible light photocatalysis, *Science*. 343 (2014) 1239176.
- [60] Z. Liu, P. Sadler, Organoiridium Complexes: Anticancer Agents and Catalysts, *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 1174–1185.
- [61] M.C. DeRosa, R.J. Crutchley, Photosensitized singlet oxygen and its applications, *Coord. Chem. Rev.* 233–234 (2002) 351–371.
- [62] A. Ruggi, F.W.B. van Leeuwen, A.H. Velders, Interaction of dioxygen with the electronic excited state of Ir(III) and Ru(II) complexes: Principles and biomedical applications, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2542–2554.
- [63] D. Ashen-Garry, M. Selke, Singlet oxygen generation by cyclometalated complexes and applications, *Photochem. Photobiol.* 90 (2014) 257–274.
- [64] X. Jiang, N. Zhu, D. Zhao, Y. Ma, New cyclometalated transition-metal based photosensitizers for singlet oxygen generation and photodynamic therapy, *Sci. China Chem.* 59 (2016) 40–52.
- [65] J.S. Nam, M.G. Kang, J. Kang, S.Y. Park, S.J.C. Lee, H.T. Kim, J.K. Seo, O.H. Kwon, M.H. Lim, H.W. Rhee, T.H. Kwon, Endoplasmic Reticulum-Localized Iridium(III) Complexes as Efficient Photodynamic Therapy Agents via Protein Modifications, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 10968–10977.
- [66] L.K. McKenzie, I. V. Sazanovich, E. Baggailey, M. Bonneau, V. Guerchais, J.A.G. Williams, J.A. Weinstein, H.E. Bryant, Metal Complexes for Two-Photon Photodynamic Therapy: A Cyclometallated Iridium Complex Induces Two-Photon Photosensitization of Cancer Cells under Near-IR Light, *Chem. - A Eur. J.* 23 (2017) 234–238.
- [67] M.C. Grüner, K.P.S. Zanoni, C.F. Borgognoni, C.C. Melo, V. Zucolotto, A.S. de Camargo, Reaching Biocompatibility with Nanoclays: Eliminating the Cytotoxicity of Ir (III) Complexes, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 26830–26834.
- [68] K.P.S. Zanoni, A. Ito, M. Grüner, N.Y. Murakami Iha, A.S.S. de Camargo, Photophysical dynamics of the efficient emission and photosensitization of

- [Ir(pqi)₂(NN)]⁺ complexes, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 1179–1188.
- [69] C.G. Garcia, N.Y. Murakami Iha, R. Argazzi, C.A. Bignozzi, Sensitization of n-type TiO₂ electrode by a novel isoquinoline ruthenium(II) polypyridyl complex, *J. Braz. Chem. Soc.* 9 (1998) 13–15.
- [70] C.G. Garcia, A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha, Fruit extracts and ruthenium polypyridinic dyes for sensitization of TiO₂ in photoelectrochemical solar cells, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 160 (2003) 87–91.
- [71] R. Argazzi, N.Y. Murakami Iha, H. Zabri, F. Odobel, C.A. Bignozzi, Design of molecular dyes for application in photoelectrochemical and electrochromic devices based on nanocrystalline metal oxide semiconductors, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1299–1316.
- [72] K.P.S. Zanoni, B.K. Kariyazaki, A. Ito, M.K. Brennaman, T.J. Meyer, N.Y. Murakami Iha, Blue-green iridium(III) emitter and comprehensive photophysical elucidation of heteroleptic cyclometalated iridium(III) complexes, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 4089–4099.
- [73] K.P.S. Zanoni, A. Ito, N.Y. Murakami Iha, Molecular Engineered [Ir(Fppy)₂(Mepic)] Towards Efficient Blue Emission, *New J. Chem.* 39 (2015) 6367–6376.
- [74] L. Alibabaei, B.D. Sherman, M.R. Norris, M.K. Brennaman, T.J. Meyer, Visible photoelectrochemical water splitting into H₂ and O₂ in a dye-sensitized photoelectrosynthesis cell, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 112 (2015) 5899–5902.
- [75] L. Alibabaei, M.K. Brennaman, M.R. Norris, B. Kalanyan, W. Song, M.D. Losego, J.J. Concepcion, R.A. Binstead, G.N. Parsons, T.J. Meyer, Solar Water Splitting in a Molecular Photoelectrochemical Cell, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 110 (2013) 20008–20013.
- [76] Z. Chen, H.N. Dinh, E. Miller, Photoelectrochemical water splitting: standards, experimental methods, and protocols, 1st ed., London: Springer, 2013, 216p.
- [77] J. Sun, W. Wu, J. Zhao, Long-lived room-temperature deep-red-emissive intraligand triplet excited state of naphthalimide in cyclometalated Ir(III) complexes and its application in triplet-triplet annihilation-based upconversion, *Chem. - A Eur. J.* 18 (2012) 8100–8112.
- [78] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature.* 238 (1972) 37–38.

- [79] M.G. Walter, E.L. Warren, J.R. McKone, S.W. Boettcher, Q. Mi, E.A. Santori, N.S. Lewis, Solar water splitting cells, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6446–6473.
- [80] J. Newman, P.G. Hoertz, C.A. Bonino, J.A. Trainham, Review: An Economic Perspective on Liquid Solar Fuels, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1722–A1729.
- [81] P. Xu, N.S. McCool, T.E. Mallouk, Water splitting dye-sensitized solar cells, *Nano Today*. 14 (2017) 42–58.
- [82] X. Ding, L. Zhang, Y. Wang, A. Liu, Y. Gao, Design of photoanode-based dye-sensitized photoelectrochemical cells assembling with transition metal complexes for visible light-induced water splitting, *Coord. Chem. Rev.* 357 (2018) 130–143.
- [83] E. Aharon-Shalom, A. Heller, Efficient p-InP (Rh-H alloy) and p-InP (Re-H alloy) Hydrogen Evolving Photocathodes, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 2865–2866.
- [84] A.J. Appleby, A.E. Delahoy, S.C. Gau, O.J. Murphy, M. Kapur, J.O. Bockris, An amorphous silicon-based one-unit photovoltaic electrolyzer, *Energy*. 10 (1985) 871–876.
- [85] R.C. Kainthla, B. Zelenay, J.O. Bockris, Significant Efficiency Increase in Self-Driven Photoelectrochemical Cell for Water Photoelectrolysis, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 841–845.
- [86] Y. Sakai, S. Sugahara, M. Matsumura, Y. Nakato, H. Tsubomura, Photoelectrochemical water splitting by tandem type and heterojunction amorphous silicon electrodes, *Can. J. Chem.* 66 (1988) 1853–1856.
- [87] G.H. Lin, M. Kapur, R.C. Kainthla, J.O.M. Bockris, One step method to produce hydrogen by a triple stack amorphous silicon solar cell, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 386–387.
- [88] C. Gramaccioni, a. Selvaggi, F. Galluzzi, Thin film multi-junction solar cell for water photoelectrolysis, *Electrochim. Acta*. 38 (1993) 111–113.
- [89] R.E. Rocheleau, E.L. Miller, A. Misra, High-efficiency photoelectrochemical hydrogen production using multijunction amorphous silicon photoelectrodes, *Energy & Fuels*. 12 (1998) 3–10.
- [90] O. Khaselev, J.A. Turner, A Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for Hydrogen Production via Water Splitting, *Science*. 280 (1998) 425–427.

- [91] M. Grätzel, The artificial leaf, bio-mimetic photocatalysis, *CATTEC*. 3 (1999) 4–17.
- [92] M. Gratzel, J. Augustynski, Tandem cell for water cleavage by visible light, WO 2001002624, 2001.
- [93] C. Santato, M. Ulmann, J. Augustynski, Photoelectrochemical Properties of Nanostructured Tungsten Trioxide Films, *J. Phys. Chem. B*. 105 (2001) 936–940.
- [94] S. Licht, B. Wang, S. Mukerji, T. Soga, M. Umeno, H. Tributsch, Efficient Solar Water Splitting, Exemplified by RuO_2 -Catalyzed AlGaAs/Si Photoelectrolysis, *J. Phys. Chem. B*. 104 (2000) 8920–8924.
- [95] O. Khaselev, A. Bansal, J.A. Turner, High-efficiency integrated multijunction photovoltaic/electrolysis systems for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 26 (2001) 127–132.
- [96] S.U.M. Khan, J. Akikusa, Photoelectrochemical splitting of water at nanocrystalline $\text{n-Fe}_2\text{O}_3$ thin-film electrodes, *J. Phys. Chem. B*. 103 (1999) 7184–7189.
- [97] Y. Yamada, N. Matsuki, T. Ohmori, H. Mametsuka, M. Kondo, A. Matsuda, E. Suzuki, One chip photovoltaic water electrolysis device, *Int. J. Hydrogen Energy*. 28 (2003) 1167–1169.
- [98] J.W. Ager, M. Shaner, K. Walczak, I.D. Sharp, S. Ardo, Experimental Demonstrations of Spontaneous, Solar-Driven Photoelectrochemical Water Splitting, *Energy Environ. Sci.* (2015).
- [99] N.A. Kelly, T.L. Gibson, Design and characterization of a robust photoelectrochemical device to generate hydrogen using solar water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy*. 31 (2006) 1658–1673.
- [100] G. Peharz, F. Dimroth, U. Wittstadt, Solar hydrogen production by water splitting with a conversion efficiency of 18%, *Int. J. Hydrogen Energy*. 32 (2007) 3248–3252.
- [101] S. Yamane, N. Kato, S. Kojima, A. Imanishi, S. Ogawa, N. Yoshida, S. Nonomura, Y. Nakato, Efficient solar water splitting with a composite “ $\text{n-Si/p-CuI/n-i-p a-Si/n-p GaP/RuO}_2$ ” semiconductor electrode, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 14575–14581.
- [102] W.J. Youngblood, S.A. Lee, Y. Kobayashi, E.A. Hernandez-Pagan, P.G. Hoertz, T.A. Moore, A.L. Moore, D. Gust, T.E. Mallouk, Photoassisted Overall

- Water Splitting in a Visible Light-Absorbing Dye Sensitized Photoelectrochemical Cell, *J. Am. Ceram. Soc.* 131 (2009) 926–927.
- [103] B.D. Sherman, D.L. Ashford, A.M. Lapides, M. V. Sheridan, K.R. Wee, T.J. Meyer, Light-Driven Water Splitting with a Molecular Electroassembly-Based Core/Shell Photoanode, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 3213–3217.
- [104] H. Li, F. Li, Y. Wang, L. Bai, F. Yu, L. Sun, Visible-Light-Driven Water Oxidation on a Photoanode by Supramolecular Assembly of Photosensitizer and Catalyst, *Chempluschem.* 81 (2016) 1056–1059.
- [105] G. Leem, B.D. Sherman, A.J. Burnett, Z.A. Morseth, K.-R. Wee, J.M. Papanikolas, T.J. Meyer, K.S. Schanze, Light-Driven Water Oxidation Using Polyelectrolyte Layer-by-Layer Chromophore–Catalyst Assemblies, *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 339–343.
- [106] B.D. Sherman, M. V. Sheridan, K.R. Wee, S.L. Marquard, D. Wang, L. Alibabaei, D.L. Ashford, T.J. Meyer, A Dye-Sensitized Photoelectrochemical Tandem Cell for Light Driven Hydrogen Production from Water, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 16745–16753.
- [107] B.D. Sherman, Y. Xie, M. V. Sheridan, D. Wang, D.W. Shaffer, T.J. Meyer, J.J. Concepcion, Light-Driven Water Splitting by a Covalently Linked Ruthenium-Based Chromophore-Catalyst Assembly, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 124–128.
- [108] D. Wang, B.H. Farnum, M. V. Sheridan, S.L. Marquard, B.D. Sherman, T.J. Meyer, Inner Layer Control of Performance in a Dye-Sensitized Photoelectrosynthesis Cell, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 33533–33538.
- [109] C.R. Bock, T.J. Meyer, D.G. Whitten, Electron Transfer Quenching of the Luminescent Excited State of Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II). A Flash Photolysis Relaxation Technique for Measuring the Rates of Very Rapid Electron Transfer Reactions, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4710–4712.
- [110] R.C. Young, T.J. Meyer, D.G. Whitten, Kinetic Relaxation Measurement of Rapid Electron Transfer Reactions by Flash Photolysis. The Conversion of Light Energy into Chemical Energy Using the $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ - $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ couple, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4781–4782.
- [111] S.W. Gersten, G.J. Samuels, T.J. Meyer, Catalytic oxidation of water by an oxo-bridged ruthenium dimer, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4029–4030.
- [112] M. V. Sheridan, B.D. Sherman, R.L. Coppo, D. Wang, S.L. Marquard, K.-R.

- Wee, N.Y. Murakami Iha, T.J. Meyer, Evaluation of Chromophore and Assembly Design in Light-Driven Water Splitting with a Molecular Water Oxidation Catalyst, *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 231–236.
- [113] M.K. Brennaman, A.O.T. Patrocinio, W. Song, J.W. Jurss, J.J. Concepcion, P.G. Hoertz, M.C. Traub, N.Y. Murakami Iha, T.J. Meyer, Interfacial electron transfer dynamics following laser flash photolysis of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2((4,4'\text{-PO}_3\text{H}_2)_2\text{bpy})]^{2+}$ in TiO_2 nanoparticle films in aqueous environments, *ChemSusChem*. 4 (2011) 216–227.
- [114] T.J. Meyer, M. V. Sheridan, B.D. Sherman, Mechanisms of molecular water oxidation in solution and on oxide surfaces, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 6148–6169.
- [115] J.A. Treadway, J.A. Moss, T.J. Meyer, Visible Region Photooxidation on TiO_2 with a Chromophore–Catalyst Molecular Assembly, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4386–4387.
- [116] L.S. de Matos, R.C. Amaral, N.Y. Murakami Iha, New LbL- TiO_2/ZnO Compact Films to improve Performance of Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem.Select* 4 (2019) 265–270.
- [117] K.P.S. Zanoni, L.P. Ravaro, A.S.S. De Camargo, Host-guest luminescent materials based on highly emissive species loaded into versatile sol-gel hosts, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 12813–12826.
- [118] I. Pastoriza-Santos, D.S. Koktysh, A.A. Mamedov, M. Giersig, N.A. Kotov, L.M. Liz-Marzán, One-pot synthesis of $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ core-shell nanoparticles and their layer-by-layer assembly, *Langmuir*. 16 (2000) 2731–2735.
- [119] J.W. Ostrander, A.A. Mamedov, N.A. Kotov, Two modes of linear layer-by-layer growth of nanoparticle-polyelectrolyte multilayers and different interactions in the layer-by-layer deposition, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 1101–1110.
- [120] Z. Tang, Y. Wang, N.A. Kotov, Semiconductor Nanoparticles on Solid Substrates: Film Structure, Intermolecular Interactions, and Polyelectrolyte Effects, *Langmuir*. 18 (2002) 7035–7040.
- [121] J.R. Swierk, N.S. McCool, T.P. Saunders, G.D. Barber, T.E. Mallouk, Effects of Electron Trapping and Protonation on the Efficiency of Water-Splitting Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* (2014) 10974–10982.
- [122] M.R. Norris, J.J. Concepcion, Z. Fang, J.L. Templeton, T.J. Meyer, Low-Overpotential Water Oxidation by a Surface-Bound Ruthenium-Chromophore-

- Ruthenium-Catalyst Assembly, *Angew. Chemie (International Ed.* 52 (2013) 13580–135803.
- [123] A.J. Frank, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1165–1179.
- [124] H. Li, Z. Chen, C.K. Tsang, Z. Li, X. Ran, C. Lee, B. Nie, L. Zheng, T. Hung, J. Lu, B. Pan, Y.Y. Li, Electrochemical doping of anatase TiO₂ in organic electrolytes for high-performance supercapacitors and photocatalysts, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 229–236.
- [125] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, A. Zaban, P. Salvador, Decoupling of Transport, Charge Storage, and Interfacial Charge Transfer in the Nanocrystalline TiO₂/Electrolyte System by Impedance Methods, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 334–339.
- [126] A. Zaban, M. Greenshtein, J. Bisquert, Determination of the Electron Lifetime in Nanocrystalline Dye Solar Cells by Open-Circuit Voltage Decay Measurements, *ChemPhysChem* 4 (2003) 859–864.
- [127] J. Bisquert, A. Zaban, M. Greenshtein, I. Mora-Serot, Determination of Rate Constants for Charge Transfer and the Distribution of Semiconductor and Electrolyte Electronic Energy Levels in Dye-Sensitized Solar Cells by Open-Circuit Photovoltage Decay Method, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 13550–13559.
- [128] L. Alibabaei, B.H. Farnum, B. Kalanyan, M.K. Brennaman, M.D. Losego, G.N. Parsons, T.J. Meyer, Atomic Layer Deposition of TiO₂ on Mesoporous nanoITO: Conductive Core–Shell Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells, *Nano Lett.* 14 (2014) 3255–3261.
- [129] N. Muhammad, K.P.S. Zanoni, R.L. Coppo, S. Ahmed, N.Y. Murakami Iha, Photovoltaic performances of DSCs fabricated with a screen-printable TiO₂-submicrosphere paste, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 332 (2017) 432–439.
- [130] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 8th ed., New York: Oxford University Press, 2006, 824 p.
- [131] E. Baranoff, B.F.E. Curchod, Flrpic: archetypal blue phosphorescent emitter for electroluminescence, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 8318–8329.
- [132] M. Nonoyama, Benzo[h]quinolin-10-yl-N Iridium (III) Complexes, *Bull. Chem.*

- Soc. Jpn. 47 (1974) 767–768.
- [133] S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M.E. Thompson, Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated iridium complexes, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 1704–1711.
- [134] K. Nozaki, Theoretical Studies on Photophysical Properties and Mechanism of Phosphorescence in $[\text{fac-Ir}(\text{2-phenylpyridine})_3]$, *J. Chinese Chem. Soc.* 53 (2006) 101–112.
- [135] E. Baranoff, B.F.E. Curchod, F. Monti, F. Steimer, G. Accorsi, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, R. Scopelliti, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, Influence of halogen atoms on a homologous series of bis-cyclometalated iridium(III) complexes, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 799–811.
- [136] S.A. Moore, D.L. Davies, M.M. Karim, J.K. Nagle, M.O. Wolf, B.O. Patrick, Photophysical behaviour of cyclometalated iridium(III) complexes with phosphino(terthiophene) ligands, *Dalt. Trans.* 42 (2013) 12354–12363.
- [137] A. Ito, T.J. Meyer, The Golden Rule. Application for fun and profit in electron transfer, energy transfer, and excited-state decay, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 13731–13745.
- [138] G.A. Crosby, Structure, bonding, and excited states of coordination complexes, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 791–796.
- [139] M.S. Lowry, J.I. Goldsmith, J.D. Slinker, R. Rohl, R.A. Pascal, G.G. Malliaras, S. Bernhard, Single-Layer Electroluminescent Devices and Photoinduced Hydrogen Production from an Ionic Iridium (III) Complex, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5712–5719.
- [140] R.C. Evans, P. Douglas, C.J. Winscom, Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 2093–2126.
- [141] J. Li, L. Wang, X. Wang, J. Zhang, X. Cui, Y. Li, B. Han, Theoretical perspective of FIrpic derivatives: relationship between structures and photophysical properties, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 171 (2017) 425–431.
- [142] C. Ulbricht, B. Beyer, C. Friebe, A. Winter, U.S. Schubert, Recent developments in the application of phosphorescent iridium(III) complex

- systems, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4418–4441.
- [143] J. Frey, B.F.E. Curchod, R. Scopelliti, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M.K. Nazeeruddin, E. Baranoff, Structure-property relationships based on Hammett constants in cyclometalated iridium(III) complexes: their application to the design of a fluorine-free FIrPic-like emitter, *Dalt. Trans.* 43 (2014) 5667–5679.
- [144] A.M. Brouwer, Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 2213–2228.
- [145] A. Endo, K. Suzuki, T. Yoshihara, S. Tobita, M. Yahiro, C. Adachi, Measurement of photoluminescence efficiency of Ir(III) phenylpyridine derivatives in solution and solid-state films, *Chem. Phys. Lett.* 460 (2008) 155–157.
- [146] P.Y. Bruice, *Organic Chemistry*, 4th ed., Prentice Hall, 2003, 1228 p.
- [147] D.N. Chirdon, W.J. Transue, H.N. Kagalwala, A. Kaur, A.B. Maurer, T. Pintauer, S. Bernhard, $[\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{L}]^{+}$: a new family of luminophores combining tunability and enhanced photostability, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 1487–1499.
- [148] M.K. Itokazu, A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha, Luminescent rigidochromism of $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{cis-bpe})]^{+}$ and its binuclear complex as photosensors, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 160 (2003) 27–32.
- [149] A.S. Polo, M.K. Itokazu, N.Y. Murakami Iha, Photoinduced luminescence of $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{stpy})]^{+}$ in CH_3CN and PMMA, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 181 (2006) 73–78.
- [150] K.M. Frin, N.Y. Murakami Iha, Photoinduced isomerization and luminescence of $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ph}_2\text{phen})(\text{bpe})]^{+}$, *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2006) 1664–1671.
- [151] A. Tsuboyama, H. Iwawaki, M. Furugori, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, T. Moriyama, S. Miura, T. Takiguchi, S. Okada, M. Hoshino, K. Ueno, Homoleptic Cyclometalated Iridium Complexes with Highly Efficient Red Phosphorescence and Application to Organic Light-Emitting Diode, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 12971–12979.
- [152] H.-T. Cao, G.-G. Shan, Y.-M. Yin, H.-Z. Sun, Y. Wu, W.-F. Xie, Z.-M. Su, Modification of iridium(III) complexes for fabrication of high-performance non-doped organic light-emitting diode, *Dye. Pigment.* 112 (2015) 8–16.
- [153] *Commission Internationale d'Eclairage* (CIE) Datatables, Disponível em: <http://www.cie.co.at/publ/abst/datatables15_2004/z2.txt>;

http://www.cie.co.at/publ/abst/datatables15_2004/x2.txt;

http://www.cie.co.at/publ/abst/datatables15_2004/y2.txt> Acesso em 06 nov. 2018.

- [154] S. Lee, S.-O. Kim, H. Shin, H.-J. Yun, K. Yang, S.-K. Kwon, J.-J. Kim, Y.-H. Kim, Deep-Blue Phosphorescence from Perfluoro Carbonyl-Substituted Iridium Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 14321–14328.

APÊNDICE

A

B

C

Figura A1. Espectros de massa para (A) $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$, (B) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ e (C) $[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$.

Figura A2. Espectro de absorção para o fotoanodo (FTO = branco).

Figura A3. Ciclos de 200 s de fotólise para as DSPECs com 0, 1, 3 e 5 BC de TiO₂ nanoestruturado (tampão acetato 20 mmol L⁻¹, pH 4,6, LiClO₄ 0,50 mol L⁻¹, λ = 445 nm, sob 200 mV vs. Ag/AgCl).

Figura A4. Espectros de absorção para os ligantes em acetonitrila à temperatura ambiente.

Figura A5. Espectros de emissão para o complexo $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ em acetonitrila à temperatura ambiente em diferentes λ_{exc} .

Figura A6. Emissão dos ligantes em acetonitrila à temperatura ambiente ($\lambda_{\text{exc}} = 230$ nm).

Figura A7. Espectros de excitação para $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ (—, $\lambda_{\text{emissão}} = 560 \text{ nm}$), $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ (—·—, $\lambda_{\text{emissão}} = 612 \text{ nm}$) e $[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ (····, $\lambda_{\text{emissão}} = 610 \text{ nm}$) em acetonitrila à temperatura ambiente.

Figura A8. Espectros de emissão para $[\text{Ir}(\text{Fppy})_3]$ (—), $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ (—), $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ (---) e $[\text{Ir}(\text{Meppy})_2(\text{CF}_3\text{pic})]$ (....) em acetonitrila à temperatura ambiente ($\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm).

Figura A9. Emissão dos ligantes em propionitrila:butironitrila (4:5 v/v) a 77 K ($\lambda_{\text{exc}} = 300$ nm).

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Rodolfo Lopes Coppo

Data e local de nascimento: 06/09/1989, Cambé-PR.

EDUCAÇÃO

Instituto Nossa Senhora Auxiliadora, Cambé-PR, 2004-2006.

Ensino Médio

Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR, 2007-2010.

Graduação em Licenciatura em Química

Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR, 2011-2013.

Mestrado em Química

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Bacharelado em Química com opção tecnológica, Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR, 2011-2013.

ESTÁGIOS

Estágio Sanduíche no Laboratório do Prof. Thomas J. Meyer, da *University of North Carolina at Chapel Hill* (2015-2016).

Estagiário de Desenvolvimento Analítico na Sandoz do Brasil Indústria Farmacêutica LTDA (2009-2010)

Estagiário no Laboratório de Solos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA SOJA (2008-2008).

OCUPAÇÃO

Professor de Química no Instituto Federal do Paraná – IFPR Campus Avançado Quedas do Iguaçu, 2018-atual.

Bolsista de Doutorado Regular, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, 01/08/2014-30/04/2018, com Bolsa Estágio em Pesquisa no Exterior (BEPE) (01/07/2015-31/03/2016).

PUBLICAÇÕES

ARTIGOS COMPLETOS

COPPO, RODOLFO L.; FARNUM, BYRON H.; SHERMAN, BENJAMIN D.; MURAKAMI IHA, NEYDE Y.; MEYER, THOMAS J. The role of layer-by-layer, compact TiO₂ films in dye-sensitized photoelectrosynthesis cells. *Sustainable Energy Fuels*, v. 1, p. 112-118, 2017.

MUHAMMAD, NIAZ; ZANONI, KASSIO PAPI SILVA; COPPO, RODOLFO LOPES; AHMED, SAFEER; MURAKAMI IHA, NEYDE YUKIE. Photovoltaic performances of DSCs fabricated with a screen-printable TiO₂-submicrosphere paste. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry*, v. 332, p. 432-439, 2017.

SHERIDAN, MATTHEW V.; SHERMAN, BENJAMIN D.; COPPO, RODOLFO L.; WANG, DEGAO; MARQUARD, SETH L.; WEE, KYUNG-RYANG; MURAKAMI IHA, NEYDE Y.; MEYER, THOMAS J. Evaluation of Chromophore and Assembly Design in Light-Driven Water Splitting with a Molecular Water Oxidation Catalyst. *ACS Energy Letters.*, v.1, p.231 - 236, 2016.

HOUSE, RALPH L.; IHA, NEYDE YUKIE MURAKAMI; COPPO, RODOLFO L.; ALIBABAEI, LEILA; SHERMAN, BENJAMIN D.; KANG, PENG; BRENNAMAN, M. KYLE; HOERTZ, PAUL G.; MEYER, THOMAS J. Artificial photosynthesis: Where are we now? Where can we go? *Journal of Photochemistry and Photobiology. C, Photochemistry Reviews (Print)*, v.25, p.32 - 45, 2015.

ZANONI, KASSIO PAPI SILVA; COPPO, RODOLFO LOPES; AMARAL, RONALDO COSTA; MURAKAMI IHA, NEYDE YUKIE. Ir(III) complexes designed for light-emitting devices: beyond the luminescence color array. *Dalton Transactions (2003. Print)*, v.44, p.14559 - 14573, 2015.

ANGILELLI, KARINA G.; ORIVES, JULIANE R.; DA SILVA, HÁGATA C.; COPPO, RODOLFO L.; MOREIRA, IVANIRA; BORSATO, DIONÍSIO. Multicomponent Diffusion during Osmotic Dehydration Process in Melon Pieces: Influence of Film Coefficient. *Journal of Food Processing and Preservation*, v.39, p.329 - 337, 2015.

DIAS, GABRIEL HENRIQUE; GUEDES, CARMEN LUISA BARBOSA; DA SILVA, ELISANGELA TAVARES; ANGILELLI, KARINA GOMES; COPPO, RODOLFO LOPES; BORSATO, DIONÍSIO. Application of the simplex-centroid design with process variable in the optimization of production conditions of B100 biodiesel from sunflower oil. *Acta Scientiarum. Technology (Impresso)*, v.36, p.505 - 512, 2014.

COPPO, RODOLFO LOPES; PEREIRA, JAQUELINE LAÍS; DA SILVA, HÁGATA CREMASCO; ANGILELLI, KARINA GOMES; RODRIGUES, PAULO ROGÉRIO PINTO; GALVAN, DIEGO; BORSATO, DIONÍSIO. Effect of Natural Antioxidants on Oxidative Stability of Biodiesel from Soybean Oil. Applying Simplex-Centroid Design. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, v.8, p.545 - 551, 2014.

ORIVES, JULIANE RESGES; GALVAN, DIEGO; PEREIRA, JAQUELINE LAÍS; COPPO, RODOLFO LOPES; BORSATO, DIONÍSIO. Experimental Design Applied

for Cost and Efficiency of Antioxidants in Biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.91, p.1805 - 1811, 2014.

BORSATO, DIONISIO; GALVAN, DIEGO; PEREIRA, JAQUELINE L.; ORIVES, JULIANE R.; ANGILELLI, KARINA G.; COPPO, RODOLFO L. Kinetic and Thermodynamic Parameters of Biodiesel Oxidation with Synthetic Antioxidants: Simplex Centroid Mixture Design. *Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso)*, v.25, p.1984 - 1992, 2014.

ORIVES, JULIANE RESGES; GALVAN, DIEGO; COPPO, RODOLFO LOPES; RODRIGUES, CEZAR HENRIQUE FURTOSO; ANGILELLI, KARINA GOMES; BORSATO, DIONÍSIO. Multiresponse optimisation on biodiesel obtained through a ternary mixture of vegetable oil and animal fat: Simplex-centroid mixture design application. *Energy Conversion and Management*, v.79, p.398 - 404, 2014.

MAIA, G.A.R.; ANTUNES, S. R. M.; WEIRICH NETO, P. H.; BORBA, S.; COPPO, R. L.; BORSATO, D. Optimisation of the alcoholic fermentation of aqueous jerivá pulp extract. *Acta Scientiarum. Technology (Impresso)*, v.36, p.699 - 705, 2014.

BORSATO, DIONISIO; CINI, JOÃO RAFAEL DE MORAES; SILVA, HÁGATA CREMASCO DA; COPPO, RODOLFO LOPES; ANGILELLI, KARINA GOMES; MOREIRA, IVANIRA; MAIA, ELAINE CRISTINA RODRIGUES. Oxidation kinetics of biodiesel from soybean mixed with synthetic antioxidants BHA, BHT and TBHQ: Determination of activation energy. *Fuel Processing Technology*, v.127, p.111 - 116, 2014.

GALVAN, DIEGO; ORIVES, JULIANE R.; COPPO, RODOLFO L.; RODRIGUES, CEZAR HENRIQUE F.; SPACINO, KELLY ROBERTA; PINTO, JURANDIR P.; BORSATO, DIONÍSIO. Study of oxidation kinetics of B100 biodiesel from soybean and pig fat: activation energy determination. *Química Nova (Impresso)*, v.37, p.244 - 248, 2014.

CINI, J.R.M.; BORSATO, D.; GUEDES, C. L. B.; SILVA, H.C.; COPPO, R. L. Comparação dos métodos de determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel B100, em mistura com antioxidantes sintéticos: aplicação do delineamento simplex-centroide com variável de processo. *Química Nova (Impresso)*, v.36, p.79 - 84, 2013.

GALVAN, DIEGO; ORIVES, JULIANE R.; COPPO, RODOLFO L.; SILVA, ELISÂNGELA T.; ANGILELLI, KARINA G.; BORSATO, DIONÍSIO. Determination of the Kinetics and Thermodynamics Parameters of Biodiesel Oxidation Reaction Obtained from an Optimized Mixture of Vegetable Oil and Animal Fat. *Energy & Fuels (Print)*, v.27, p.6866 - 6871, 2013.

COPPO, RODOLFO LOPES; BORSATO, DIONÍSIO; PEREIRA, JAQUELINE LAÍS; DA SILVA, HÁGATA CREMASCO. FAME Storage Time in an Optimized Natural Antioxidant Mixture. *Journal of Renewable Energy*, v.2013, p.1 - 11, 2013.

ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO

COPPO, RODOLFO LOPES; ZANONI, KASSIO PAPI SILVA; MURAKAMI IHA, NEYDE YUKIE. Unraveling the luminescence of new heteroleptic Ir(III) cyclometalated series. *Polyhedron*. 2019.

RESUMOS EM CONGRESSOS

COPPO, RODOLFO L.; FARNUM, BYRON H.; SHERMAN, BENJAMIN D.; MEYER, THOMAS J.; MURAKAMI IHA, NEYDE Y. Fueling with solar energy: Dye-Sensitized Photoelectrosynthesis Solar Cells improved with TiO₂ compact layers In: XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2018, Fortaleza-CE, p.326-326.

COPPO, RODOLFO L.; FARNUM, BYRON H.; SHERMAN, BENJAMIN D.; MURAKAMI IHA, NEYDE Y.; MEYER, THOMAS J. A new insight into artificial photosynthesis: TiO₂ compact layers in DSPECs In: 22nd International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, 2017, Oxford, p.92-92.

COPPO, RODOLFO L.; ZANONI, KASSIO P.S.; MURAKAMI IHA, NEYDE Y. Ir(Fppy)₂(CF₃pic) towards light-emitting devices In: 22nd International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, 2017, Oxford, p.93-93.

MURAKAMI IHA, N. Y.; BARBOSA, D. R. M.; ZANONI, K. P. S.; COPPO, R. L.; AMARAL, R. C. Artificial Photosynthesis via dye-sensitized solar cells In: International Conference on Artificial Photosynthesis, 2014, Hyogo, Japan, AnApple, 2014. p.65-65.

ZANONI, K. P. S.; AMARAL, R. C.; KARIYAZAKI, B. K.; COPPO, R. L.; MURAKAMI IHA, N. Y. Photophysical Elucidation Of Emissive Ir(III) Complexes Towards Light-Emitting Devices (Leds) In: XIII Brazilian MRS Meeting (SBPMat) / Sociedade Brasileira de Materiais, 2014, João Pessoa-PB, v.13. p.868-868.

CREMASCO, H.; SPACINO, K.R.; PEREIRA, J.L.; ORIVES, J.R.; COPPO, R. L.; MOREIRA, I.; BORSATO, D. Aplicação de redes neurais artificiais do tipo mapas auto-organizáveis na classificação das destilarias de álcool In: 36a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia-SP.

PEREIRA, J.L.; SILVA, H.C.; SILVA, E.T.; ORIVES, J.R.; GALVAN, D.; COPPO, R. L.; MOREIRA, I.; BORSATO, D. Determinação da energia de ativação no processo de oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes naturais In: 36a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia-SP.

COPPO, R. L.; BORSATO, D.; ANGILELLI, K.G.; PEREIRA, J.L.; SILVA, H.C.; SILVA, E.T.; SPACINO, K.R.; MOREIRA, I.; ORIVES, J.R. Aplicação de antioxidantes naturais em biodiesel B100: Determinação do tempo de estocagem In: 52º Congresso Brasileiro de Química, 2012, Recife-PE.

ANGILELLI, K.G.; BORSATO, D.; COPPO, R. L.; SILVA, E.T.; SILVA, H.C.; ORIVES, J.R.; PEREIRA, J.L.; SPACINO, K.R.; MOREIRA, I.; FERREIRA, A. F.

Aplicação do Método Simplex Super Modificado para otimização da modelagem do processo de desidratação osmótica em pedaços de melão In: 52º Congresso Brasileiro de Química, 2012, Recife-PE.

SILVA, E.T.; COPPO, R. L.; MOREIRA, I.; ANGILELLI, K.G.; SPACINO, K.R.; SPACINO, D.; PEREIRA, J.L.; SILVA, H.C.; BORSATO, D.; ORIVES, J.R. Determinação do tempo de estocagem de biodiesel de óleo de soja In: 52º Congresso Brasileiro de Química, 2012, Recife-PE.

SILVA, E.T.; GALAO, O. F.; COPPO, R. L.; ANGILELLI, K.G.; MOREIRA, I.; SPACINO, K.R.; SPACINO, D.; SILVA, H.C.; PEREIRA, J.L.; ORIVES, J.R. Identificação da origem dos grãos de soja através da aplicação de Análise de Componentes Principais (ACP) In: 52º Congresso Brasileiro de Química, 2012, Recife-PE.

MOREIRA, I.; ANGILELLI, K.G.; COPPO, R. L.; SILVA, E.T.; BORSATO, D.; BAGNETTI, C. G.; SPACINO, K.R.; ORIVES, J.R.; SILVA, H.C.; PEREIRA, J.L. Identificação de amostras de café por cidade de plantio: Aplicação da Análise de Componentes Principais. In: 52º Congresso Brasileiro de Química, 2012, Recife-PE.

BORSATO, D.; SILVA, H.C.; DIAS, G.H.; COPPO, R. L.; SILVA, E.T.; ORIVES, J.R.; SPACINO, K.R.; ANGILELLI, K.G. Aplicação do simplex-centróide com variável de processo: otimização das condições de obtenção de biodiesel B100 de óleo de girassol In: 35a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia-SP, v.1. p.70-70.

SILVA, H.C.; BORSATO, D.; MAIA, G.A.R.; COPPO, R. L.; CINI, J.R.M.; PEREIRA, J.L.; ORIVES, J.R. Determinação do tempo de estocagem do biodiesel B100: comparação entre os métodos de estufa e Rancimat In: 35a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia-SP, v.1. p.70-70.

PEREIRA, J.L.; COPPO, R. L.; BORSATO, D.; SILVA, H.C.; SILVA, E.T.; SPACINO, K.R.; DIAS, G.H. Estudo da cinética de oxidação do biodiesel B100 em misturas de antioxidantes naturais aplicando o método acelerado de estufa In: 35a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia-SP, v.1. p.70-70.

ANGILELLI, K.G.; ORIVES, J.R.; MOREIRA, I.; SILVA, E.T.; SILVA, H.C.; PEREIRA, J.L.; COPPO, R. L. Modelagem da difusão da sacarose e frutooligossacarídeos em pedaços de melão: aplicação do método de elementos finitos In: 35a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia-SP, p.37-37.

COPPO, R. L.; BORSATO, D.; PEREIRA, J.L.; SILVA, H.C.; ORIVES, J.R.; ANGILELLI, K.G.; MAIA, G.A.R.; CINI, J.R.M. Otimização multirresposta no estudo da estabilidade do biodiesel B100 em misturas com antioxidantes naturais In: 35a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia-SP, v.1. p.70-70.

DUARTE, E. H.; MANSANO, G. R.; COPPO, R. L.; ESTEVÃO, B.M.; BARRETO, W. J.; BARRETO, S.R.G. Estudo da disponibilidade de enxofre em solos cultivados com batata e sob sistema de plantio direto In: 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis-SC.

APRESENTAÇÕES DE TRABALHO

COPPO, RODOLFO L.; FARNUM, BYRON H.; SHERMAN, BENJAMIN D.; MEYER, THOMAS J.; MURAKAMI IHA, NEYDE Y. Fueling with solar energy: Dye-Sensitized Photoelectrosynthesis Solar Cells improved with TiO₂ compact layers In: XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2018, Fortaleza-CE, p.326-326.

COPPO, RODOLFO L.; FARNUM, BYRON H.; SHERMAN, BENJAMIN D.; MURAKAMI IHA, NEYDE Y.; MEYER, THOMAS J. A new insight into artificial photosynthesis: TiO₂ compact layers in DSPECs. In: 22nd International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, 2017, Oxford. 22nd International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, 2017, p. 92-92.

COPPO, RODOLFO L.; ZANONI, KASSIO P.S.; MURAKAMI IHA, NEYDE Y. Ir(Fppy)₂(CF₃pic) towards light-emitting devices. In: 22nd International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, 2017, Oxford. 22nd International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, 2017, p. 93-93.

PRÊMIOS

Highlighting Outstanding Work from Authors in Brazil - In honor of the 46th World Chemistry Congress of the IUPAC - Virtual Issue, American Chemical Society (<http://pubs.acs.org/page/vi/iupac2017>). Único destaque na área de energia com o artigo *Evaluation of Chromophore and Assembly Design in Light-Driven Water Splitting with a Molecular Water Oxidation Catalyst* (M. V. Sheridan, B. D. Sherman, R. L. Coppo, D. Wang, S. L. Marquard, K.-R. Wee, N. Y. Murakami Iha, T. J. Meyer, ACS Energy Lett., 2016, 1 (1), pp 231–236), **2017**.

1º Lugar no “Prêmio Qualidade em Publicação 2016” – Instituto de Química/USP (*Artificial Photosynthesis: Where are we now? Where can we go?* Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 25 (2015) 32–45), **2016**.

Capa da Revista Dalton Transactions, vol. 44, n. 33, referente ao artigo *Ir(III) complexes designed for light-emitting devices: beyond the luminescence color array*, Royal Society of Chemistry, **2015**.

Honra ao Mérito - Primeiro colocado dentre os formandos de Química Licenciatura 2010, Universidade Estadual de Londrina, **2010**.

"Prêmio Valores & Comportamentos - Comprometimento", Sandoz do Brasil, **2010**.

OUTRAS ATIVIDADES

Monitoria para curso de graduação em Química - QFL1102 - Fundamentos de Química Experimental (2015-2015).

Professor de Química Geral e Experimental e Ciências dos Materiais para Engenharias na Faculdade Pitágoras de Londrina (2013-2014).

Professor de Química para o Ensino Médio no Colégio Bom Jesus Santo Antonio – Rolândia (2013-2014).

Professor de Química Geral, Biocombustíveis - Fundamentos e Tecnologia de Produção, Instrumentação e Controle em Bioprocessos para Curso técnico em biotecnologia no SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (2013-2014).

Profesor de Química Orgânica, Química Geral e Analítica para o curso técnico em Química, e de Física para Ensino Médio e EJA (educação de jovens e adultos) na SEED/PR - Secretaria de Educação do Estado do Paraná (2011-2012).