UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

ANDRÉ LUIS ARAÚJO PARUSSULO

**Conceitos Supramoleculares e Morfologia
Interfacial em Células Solares de TiO₂**

Versão corrigida da Tese defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

29/01/2013

ANDRÉ LUIS ARAÚJO PARUSSULO

Conceitos Supramoleculares e Morfologia
Interfacial em Células Solares de TiO_2

*Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Doutor em
Ciências Químicas*

Orientador : Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

São Paulo

2013

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Parussulo, André Luis Araújo
P275c Conceitos supramoleculares e morfologia interfacial em células
solares de TiO_2 / André Luis Araújo Parussulo. -- São Paulo,
2013.
166p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Toma, Henrique Eisi

1. Química supramolecular : Química inorgânica 2. Óxido de
titânio I. T. II. Toma, Henrique Eisi, orientador.

546.345

CDD

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**“Conceitos supramoleculares e morfologia interfacial em
células solares de TiO₂”**

ANDRÉ LUIS ARAÚJO PARUSSULO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências – Programa:
Química.

Aprovado (a) por:

Prof. Dr. Henrique Eisi Toma
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Neyde Yukie Murakami Iha
IQ - USP

Prof. Dr. Flávio Maron Vichi
IQ - USP

Prof. Dr. Herbert Winnischofer
UFPR

Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
18 de fevereiro de 2013

Eu dedico esta tese à minha mãe Cátia, à minha avó Maria e aos meus irmãos Ronaldo e Nathaniel.

AGRADECIMENTOS

Durante o percurso recebi ajuda de muitas pessoas, no qual gostaria de dividir o mérito deste trabalho. Assim, agradeço:

A Deus pela oportunidade desta vida;

Ao Prof. Henrique Toma, pela inspiração científica, que se iniciou em um curso apresentado na SBQ, e também por sua disponibilidade, paciência e orientação durante o doutorado;

Ao Prof. Koiti Araki pela coorientação dos trabalhos, pelo apoio e amizade;

Ao Prof. Vagner e Prof.^a Helena pela orientação nos trabalhos de iniciação científica na UEM, pelo apoio e confiança, que foram fundamentais em minha carreira.

Ao amigo Juliano Bonacin pela recepção quando cheguei em São Paulo, pela colaboração nos trabalhos iniciais e também pela amizade.

Aos colegas Sergio e Jonnatan pela ajuda nos trabalhos iniciais.

Aos amigos Tiago (Borra) e Robson pelo auxílio nos experimentos e principalmente pela amizade.

Aos professores Breno, Vitória, Ana Maria, Neyde, Vera e Denize pelo aprendizado e convivência.

Aos colegas Bernardo e Paulo pelas colaborações.

Aos amigos Daniel, Caterina, Leonardo e Ulisses pelas discussões científicas e pelos momentos de descontração.

Aos amigos Vitor e Manuel pela companhia e discussões científicas, filosóficas e religiosas;

Aos colegas Alceu e Marcelo pela amizade e predisposição em ajudar;

Aos técnicos da central analítica, em especial à Geovana, Adriana, Janaina e Luzia, pela atenção oferecida;

Aos colegas de laboratório: Marcos, Akira, Fernando, Profa Izilda, Marcio, Michele, Luiza, Aline, Ronaldo, Rebeca, Luis, Fernanda, Prof. Formiga, Vitor Hugo, André Zuin, Daiana, Delmarcio, Ana Paula, Sabrina, Roberta, Mayara e Rodrigo, pela convivência agradável.

Aos amigos Tiago, Antônio, Fernando (Pia) e Marcela pela amizade e companhia.

Aos amigos Felipe Braga, Jamir, Renata Bonacin, Nathalia (Preta), Cássio, Augusto, Tayana, Gisele, Prof. Pedro e Jota pelos momentos de descontração.

Aos meus amigos Tupãenses Tuta, Paulo, Tom e Luis Fernando pelo apoio e amizade.

Ao Centro Espírita Paz e Alegria, em nome do dirigente Edu, pela fraternidade.

Ao apoio de minha família, mãe, pai e irmãos, que sempre estiveram ao meu lado.

À Nathalia pelo companheirismo, confiança e carinho. Também agradeço à Nilza pela confiança e amizade;

À Fapesp pelo auxílio financeiro.

"Embora os mestres e os livros sejam auxiliares necessários, é do esforço próprio que se conseguem os mais completos e brilhantes resultados." Garfield

"Só a evolução moral poderá impedir uma catástrofe a nível planetário. Tristes tempos os nossos, é mais fácil desintegrar um átomo que um preconceito".
Albert Einstein

"Um pouco de ciência nos afasta de Deus. Muito, nos aproxima." Louis Pasteur

RESUMO

Parussulo, A. L. A., **Conceitos Supramoleculares e Morfologia Interfacial em Células Solares de TiO₂**. 2013. 166 p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Esta tese tem como objetivo contribuir para o conhecimento e desenvolvimento das células solares sensibilizadas por corantes, através da elaboração de novas espécies supramoleculares e de estudos fundamentais de caracterização do filme de TiO₂-P25 e da interface TiO₂-Corante pela técnica de microscopia Raman confocal.

Os estudos de microscopia Raman confocal da distribuição das fases cristalinas rutilo e anatase em filmes de TiO₂-P25 (Degussa) mostraram que a fase rutilo está presente em agregados de diferentes tamanhos (de 250 nm a 3 µm) distribuídos na fase anatase e que estes agregados permaneceram mesmo após os processos de preparação da suspensão coloidal. Na presença do corante N3, verificou-se que a irradiação com laser em 532 nm, usando potência acima de 25 mW cm⁻², provoca a absorção e posterior combustão do filme interfacial, com drásticas mudanças na morfologia visualizadas por microscopia Raman confocal, revelando a ocorrência da transformação de anatase em rutilo na região de incidência do feixe de laser.

Outro ponto investigado nesta tese, foi a síntese e aplicação de novos sensibilizadores supramoleculares em células solares sensibilizadas por corante (DSC), visando diminuir os processos de recombinação e melhor aproveitamento do espectro solar através da estabilização do corante foto-oxidado e da transferência vetorial de elétron/energia. Além dos trabalhos com novas porfirinas supramoleculares,

reproduzidas no apêndice, esta tese apresenta um estudo detalhado de uma série, formada por três espécies diméricas, constituídas pelas unidades $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)\text{Cl}]^+$ e $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}]^+$, unidas por ligantes ponte com dimensões lineares crescentes, isto é: bpy, bpe e bpeb (dcbH_2 = ácido-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico, dmb = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, bpy = 4,4'-bipiridina, bpe = *trans*-1,2-bis(4-piridil)-etileno e bpeb = *trans*-1,4-bis[2-(piridil)etenil]-benzeno). O rendimento global das DSCs correspondentes cresceram com o aumento do tamanho da ponte, passando de 2,78 % para o corante dim-Ru-bpy, para 2,89 e 3,25 % nos corantes dim-Ru-bpe e dim-Rbpeb, respectivamente. Foi observado que os valores de J_{sc} e η têm correlação linear com a distância de separação do buraco e da superfície do eletrodo de TiO_2 , ratificando que o processo de retardação da recombinação de carga, causado pelo aumento da ponte, é um fator muito importante para esta classe de compostos. Os resultados de IPCE mostraram que a unidade $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{P})]^+$ também é responsável pela fotoinjeção de elétrons no TiO_2 . Assim, a excitação de qualquer uma das unidades, sempre acaba formando a espécie $\text{TiO}_2(\text{e}^-)\text{-Ru-Ru}(\text{h}^+)$ no filme interfacial. Os resultados confirmam as expectativas esperadas no planejamento energético vetorial, no qual o HOMO foi centrado na unidade distante da superfície e o LUMO ficou sobre a dcbH_2 diretamente ancorada no superfície do TiO_2 .

Palavras-chave: célula solar, complexo de Ru(II), sistemas supramoleculares, dióxido de titânio, transição de fase, microscopia Raman confocal.

ABSTRACT

Parussulo, A. L. A., **Supramolecular Concepts and Interfacial Morphology in TiO₂ Solar Cells**. 2013. 166 p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This thesis encompasses our efforts to improve the knowledge and contribute to the development of dye-sensitized solar cells, by focusing on supramolecular design of new dyes and on critical aspects of the morphology of the TiO₂-P25 and TiO₂-Dye interfaces, as probed by confocal Raman microscopy.

According to Raman imaging of the crystalline phase distribution of TiO₂-P25 (Degussa) rutile was present as aggregates of different sizes (from 250 nm to 3 μ m) dispersed in the 25 nm anatase powder, persisting even after applying criterious procedures for generating uniform colloidal suspensions. In addition, the irradiation of TiO₂-P25 films containing adsorbed N3 dye, using a 532 nm laser (power over to 25 mW cm⁻²) led to the absorption and instantaneous combustion of the dye, promoting drastic local changes associated with the anatase to rutile conversion.

The design and application of new supramolecular sensitizers in DSC has also been pursued, aiming an improvement of efficiency by slowing down the electron-hole recombination process, while enhancing the light harvesting effects in the visible range by means of vectorial electron/energy transfer. Studies concerning another efficient supramolecular porphyrin dye, have also been performed and published (Appendix). As the main subject, a series of dimeric species have been reported. They were based on the [Ru(dcbH₂)Cl]⁺ and [Ru(dmb)₂Cl]⁺ units connected by linear bridging ligands of

increasing lengths, such as: bpy, bpe and bpeb (dcbH₂= 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid, dmb= 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine, bpy= 4,4'-bipyridine, bpe= *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)-ethylene e bpeb= *trans*-1,4-bis[2-(4-pyridyl)ethenyl]-benzene). The overall yield of the corresponding DSCs increased with the bridging ligand length, from 2.78 % for dim-Ru-bpy, to 2.89 % and 3.25 % for dim-Ru-bpe and dim-Ru-bpeb, respectively. The electrochemical parameters associated with the short circuit current exhibited a linear correlation with the hole separation distance between the TiO₂ electrode and the binuclear dye terminal, confirming that the retardation of charge recombination through the increasing distance is indeed a relevant factor for this series of compounds. The IPCE results indicated that the [Ru(dmb)₂Cl(P)]⁺ unit is also involved in electron transfer, such that the dye excitation always leads the TiO₂(e⁻)-Ru-Ru(h⁺) species. This conclusion confirmed the success of the supramolecular design and vectorial transfer strategy, in which the HOMO center was placed far away from the surface, but in communication with the LUMO center located at the dcbH₂ group anchored on TiO₂.

Keywords: solar cell, Ru(II) complexes, supramolecular systems, titanium dioxide, phase transition, confocal Raman microscopy.

Lista de Figuras

Figura 1. Célula Solar Sensibilizada por Corante comercializada pela marca Solaronix.....	26
Figura 2. Espectro de irradiância solar medido fora da atmosfera da Terra, no nível do mar, e o espectro de emissão de um corpo negro aquecido a 5250 °C. Figura reproduzida da referência. ⁷	27
Figura 3. Estrutura do corante N3.....	28
Figura 4. Princípios de operação e diagrama de nível de energia em células solares sensibilizadas por corantes. S/S [*] /S ⁺ representa o corante N3 no estado fundamental, excitado e oxidado, respectivamente. R/R ⁻ representa o par redox mediador (I ⁻ /I ₃ ⁻). Figura adaptada da referência. ¹¹	30
Figura 5. Níveis de energia de uma DSC sensibilizada pelo complexo N3, sob iluminação de 1 sol. Neste esquema são apresentadas as velocidades de transferências de elétrons medida em cada etapa. As setas em vermelho indicam os processos indesejados. Figura adaptada da literatura. ⁶	31
Figura 6. Diagrama com a energia dos orbitais dπ dos complexos [Ru(dcbH ₂) ₂ Cl ₂], [Ru(dcbH ₂) ₂ (NCS) ₂] e o potencial redox do mediador I ₃ ⁻ /I ⁻	36
Figura 7. Estrutura do corante <i>Black dye</i>	37
Figura 8. Gráfico de IPCE para os complexos N3, Black dye e somente TiO ₂ . ..	38
Figura 9. Transferência de elétrons fotoinduzida na heterotriade TiO ₂ -sensibilizador-doador (a) e TiO ₂ -aceptor-sensibilizador (b), onde S= sensibilizador, D= doador de elétrons e A= acceptor de elétrons.....	41
Figura 10. Esquema demonstra os processos de transferência eletrônica da heterotriade TiO ₂ -Ru-PTZ após irradiação.	42
Figura 11. Estruturas dos corantes (1) [Ru(dcbH ₂) ₂ (TPAbpy)] ²⁺ , (2) [Ru(dcbH ₂) ₂ (TPDbpy)] ²⁺ e (3) [Ru(dcbH ₂) ₂ (poly-TPAbpy)] ²⁺	43
Figura 12. Processos fotoinduzidos que ocorrem em sensibilizadores supramoleculares ramificados (a) e lineares (b) ancorados na superfície do TiO ₂	44
Figura 13. Representação estrutural do trímero {Ru(dcb) ₂ (μ-CN) ₂ [Ru(CN)(2,2'-bpy) ₂]} ₂	45

Figura 14. Estrutura do dímero Ru-Hbpt-Ru (direita) e espectro de IPCE (esquerda) dos complexos $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{Hbpt})]^{2+}$ (■) e Ru-Hbpt-Ru (●).....	46
Figura 15. Desempenho de arranjo de porfirinas ramificadas (Zn_2 -2) e lineares (Zn_2 -3) em DSC.....	47
Figura 16. Porfirinas supermoleculares obtidas por meio da coordenação de quatro grupos $[\text{Ru}(2,2\text{-bpy})_2\text{Cl}]^+$ à M-TPyP, M-TPyPRu ₄	48
Figura 17. Curvas de IPCE para as supramoléculas Zn-TPyPRu ₄ (●), TPyPRu ₄ (▲) e somente TiO ₂ (□). A linha sólida é o espectro de absorção da Zn-TPyPRu ₄ em acetonitrila.	49
Figura 18. Representações estruturais dos complexos binucleares $\text{Na}_6[\{\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}\}_2(\text{bpeb})]$ (1), $\text{Na}_6[\{\text{Ru}(2,2\text{-bpy})_2\text{Cl}\}_2(\text{bpeb})]$ (2) e a espécie mononuclear $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{bpeb})](\text{PF}_6)$ (3).	50
Figura 19. Célula primitiva, estrutura cristalina e hábito cristalino das fases rutilo e anatase.....	51
Figura 20. Estruturas dos complexos dim-Ru-bpy (A), dim-Ru-bpe (B) e dim-Ru-bpeb (C).....	55
Figura 21. Imagem ótica utilizada para determinar a espessura do filme de TiO ₂ , objetiva de 100X com N.A. = 0,8.	66
Figura 22. Esquema ilustrativo da etapa de adsorção do corante no filme de TiO ₂	66
Figura 23. Esquema ilustrativo da montagem das DSCs.....	68
Figura 24. Curva I-V obtida para uma DSC sob iluminação e a indicação dos parâmetros fotoeletroquímicos. Na gráfico também é apresentado a potência da célula em função do potencial para determinar P_{max} . Figura adaptada da referência ¹¹⁷	69
Figura 25: Esquema com níveis energéticos vibracionais e energia de fótons, envolvidos na espectroscopia Raman.	72
Figura 26. Micrografia do filme de TiO ₂ após aquecimento a 100 °C (esquerda) e 450 °C (direita) por 30 min.....	74
Figura 27- Espectro Raman focal do pó de dióxido de titânio nanocristalino da fase rutilo (partículas menor que 100 nm, Aldrich) e anatase (partículas menor que 25 nm, Aldrich) obtido com laser de excitação em 532 nm.	75

Figura 28- Imageamento Raman confocal 2D do filme de P25, sinterizado a 450 °C, mostrando a distribuição da anatase/rutilo em uma área de varredura de 11x11 µm, 75 x 75 pontos, monitorando a intensidade das bandas centradas em 398 cm ⁻¹ (A) e 448 cm ⁻¹ (B). Em C é mostrado uma imagem composta pelas duas fases, no qual azul e verde indicam a presença da anatase e rutilo, respectivamente. A reta em azul presente nas imagens A e B foi plotada em função da intensidade das bandas em 398 e 448 cm ⁻¹ e é apresentada em D.	77
Figura 29- Espectro Raman focal de duas regiões distintas: domínios da fase rutilo (a) e anatase (b).	78
Figura 30. Espectro de reflectância qualitativa do pó de dióxido de titânio P25, do N3 adsorvido no filme de dióxido de titânio e de absorção do corante N3 em metanol, 2 x 10 ⁻⁵ mol. L ⁻¹	79
Figura 31. Espectro Raman do sólido de N3 (3 mW/cm ²) e do N3 adsorvido no filme de TiO ₂ P25 (4 mW/ cm ²). Para evitar a decomposição do corante, os espectros foram obtidos usando 3 s de integração sob movimentação constante da amostra.	80
Figura 32. Espectro Raman adquirido com laser 532 nm do filme de TiO ₂ -P25 (41 mW/cm ²), da região do filme TiO ₂ -N3 previamente irradiada com potência de 25 mW cm ⁻² (5 mW cm ⁻²) e pó de rutilo microcristalino, Aldrich, (5 mW cm ⁻²).	81
Figura 33. Microscopia eletrônica de varredura do filme de TiO ₂ -N3 após ser irradiado por 3 segundos com laser de 532 nm e potência de 25 mW cm ⁻²	83
Figura 34. A) Mapeamento Raman do região do filme de TiO ₂ -N3 exposta ao laser 532 nm (25 mW cm ⁻² , 3 segundos) usando banda da anatase em 517 cm ⁻¹ (amarelo) e do rutilo em 442 cm ⁻¹ (azul). Detalhes da medida: área 9x10 µm, 90x100 pontos, tempo de integração de 0,2 s e potência do laser de 25 mW cm ⁻² . B) As intensidades das bandas em 517 e 442 cm ⁻¹ foram plotadas em função da posição (reta vermelha).	84
Figura 35. (a, c) Micrografias de MEV e (b, d) espectros Raman adquiridos na região do TiO ₂ -N3 exposta ao laser 532 nm por 1 s em atmosfera de ar (a, b) e N _{2(g)} (c, d).	86

Figura 36. Série de espectros Raman obtidos no mesmo <i>spot</i> do filme TiO ₂ /N3 em atmosfera de N ₂ (A) e O ₂ (B). Em (C) são apresentadas as curvas cinéticas de decomposição do corante N3 acompanhando a banda 1544 cm ⁻¹ em função tempo...	88
Figura 37. Esquema simplificado mostrando a conversão de fase ART do filme TiO ₂ -N3 no foco do laser 532 nm em atmosfera de N _{2(g)} e O _{2(g)}	89
Figura 38. Imagem Raman confocal da litografia do filme de TiO ₂ -N3 usando a banda da anatase 513 cm ⁻¹ (A) e do rutilo em 441 cm ⁻¹ (B). A litografia foi obtida pela irradiação do filme com laser 532 nm (30 mW cm ⁻²). Detalhes da medida: área 7,5x15 μm, tempo de integração de 0,2 s e potência do laser de 20 mW cm ⁻²	90
Figura 39. Imagem de AFM de contato (esquerda) e condutivo (direita) de uma trilha da litografia obtida pela irradiação do filme de TiO ₂ -N3 com laser 532 nm (30 mW cm ⁻²).	91
Figura 40. Esquema da rota de síntese utilizada para obter os complexos Ru-bpy, Ru-bpe, Ru-bpeb, dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe e dim-Ru-bpeb.....	92
Figura 41. ESI-MS do complexo [Ru(dcbH ₂) ₂ Cl(bpeb)]PF ₆ em solução de metanol. O gráfico interno mostra a ampliação do pico do íon molecular (Experimental) e a massa simulada para o íon molecular [Ru(dcbH ₂) ₂ Cl(bpeb)] ⁺ (Teórico).....	94
Figura 42. ESI-MS no modo íon positivo dos complexos [Ru(dmb) ₂ Cl(bpy)]PF ₆ (A), [Ru(dmb) ₂ Cl(bpe)]PF ₆ (B) e [Ru(dmb) ₂ Cl(bpeb)]PF ₆ obtidos em solução de metanol. O gráfico interno mostra a ampliação do íon molecular.....	95
Figura 43. ESI-MS no modo íon positivo do complexo [Ru(dcbH ₂) ₂ Cl(μ-bpeb)Ru(dmb) ₂ Cl](PF ₆) ₂ em metanol.	96
Figura 44. ESI-MS/MS no modo íon positivo do [Ru(dcbH ₂) ₂ Cl(μ-bpeb)Ru(dmb) ₂ Cl] ²⁺ (m/z 707,1) em metanol. A expansão do íon molecular centrado em 707,1 está inserido no gráfico.....	97
Figura 45. Simulação da massa teórica do íon molecular [Ru(dcbH ₂) ₂ Cl(μ-bpeb)Ru(dmb) ₂ Cl] ²⁺	97
Figura 46. ESI-MS no modo íon positivo do [Ru(dcbH ₂) ₂ Cl(μ-bpe)Ru(dmb) ₂ Cl](PF ₆) ₂ em metanol.	98
Figura 47. ESI-MS no modo íon positivo do [Ru(dcbH ₂) ₂ Cl(μ-bpy)Ru(dmb) ₂ Cl](PF ₆) ₂ em metanol.....	99

Figura 48. Espectro de ^1H -RMN do monômero $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpy})]\text{PF}_6$, $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em acetona deuterada, 300 MHz. A estrutura do composto com a identificação dos prótons e o espectro mostrando a região de 2,4 a 2,7 ppm estão inseridos no gráfico. Para melhor visualização, os hidrogênios da dmb estão representados em verde e vermelho..... 101

Figura 49. Representação estrutural dos ligantes bpe (A) e bpeb (B) com identificação dos prótons. Nestas estruturas, o complexo está representado pela letra R. 102

Figura 50. Espectro de ^1H -RMN do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpy})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$, $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO- d_6 , 300 MHz. A estrutura do composto com a identificação dos prótons e o espectro com a ampliação da região de 2,3 a 2,7 estão inseridos no gráfico..... 104

Figura 51. Espectro eletrônico dos compostos $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpy})]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpe})]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ obtidos em metanol..... 106

Figura 52. Espectro eletrônico dos compostos $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpy})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpe})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpeb})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ obtidos em metanol..... 107

Figura 53. Voltametria cíclica de uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dos complexos $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpy})]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpe})]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ obtidos em DMF anidro (TEAClO_4), velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , em eletrodo de platina..... 110

Figura 54. Voltametria cíclica de uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dos complexos $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpy})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpe})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpeb})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ obtidos em DMF anidro (TEAClO_4), velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , em eletrodo de platina..... 111

Figura 55. Voltamograma apresentando os processos redox dos monômeros e espectroeletroquímica do complexo $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ em DMF..... 114

Figura 56. Espectroeletroquímica dos complexos $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpy})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpe})]\text{PF}_6$ em DMF. 115

Figura 57. Espectroeletróquímica do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ em DMF.....	117
Figura 58. Espectroeletróquímica do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpeb})\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ em DMF.....	118
Figura 59. Espectroeletróquímica do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpe})\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ em DMF.....	121
Figura 60. Espectroeletróquímica do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpy})\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ em DMF.....	122
Figura 61. Orbitais de fronteira HOMO (227) e LUMO (228) calculados para o complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpeb})\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{Cl})]^{2+}$	125
Figura 62. Corante dim-Ru-bpeb ancorado na superfície do TiO_2 através da ligação covalente de um grupo carboxílico pelo modo ponte, enquanto outros grupos carboxílicos interagem com os grupos (Ti-O) da superfície do TiO_2	127
Figura 63. Curvas I-V das células fotoeletroquímicas sensibilizadas pelos corantes dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe, dim-Ru-bpeb obtidas sob iluminação de 100 mW cm^{-2}	128
Figura 64. Diagrama de energia do complexo dim-Ru-bpeb mostrando os possíveis processos após a iluminação. As energias da banda de condução do TiO_2 e do potencial redox do mediador foram obtidas na literatura. ³⁰ O nível em vermelho é referente à energia do orbital π^* da dcbH ₂ que foi obtido pelo potencial de redução da dcbH ₂	133
Figura 65. Eficiência global e densidade de corrente de curto circuito das DSCs sensibilizadas com os corantes dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe e dim-Ru-bpeb em função do tamanho da ponte que separa os dois sítios de rutênio. O tamanho da ponte foi estimado a partir dos cálculos teóricos.....	135
Figura 66. Curvas I-V de células fotoeletroquímicas sensibilizadas pelos corantes dim-Ru-bpeb e Ru-bpeb-dcb obtidas sob iluminação de 100 mW cm^{-2}	137
Figura 67. Espectro ação das células solares sensibilizadas com os corantes dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe, dim-Ru-bpeb e Ru-bpeb-dcb.	138

Figura 68. Espectro ação normalizado das células solares sensibilizadas com os corantes dim-Ru-bpeb e Ru-bpeb-dcb. O IPCE dos dois complexos foram normalizados em 550 nm..... 139

Lista de Tabelas

Tabela 1. Deslocamento químico (ppm) e suas respectivas atribuições para os complexos $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpy})]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpe})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ obtidos em acetona deuterada, 300 MHz. Para atribuição das multiplicidades dos prótons foi utilizado somente o acoplamento mais forte.....	103
Tabela 2. Absortividade molar, comprimento de onda máximo de emissão e rendimento quântico de emissão dos complexos polipiridínicos de rutênio em solução de metanol.....	108
Tabela 3. Sumarização dos potenciais de oxirredução ($E_{1/2}$) para os complexos polipiridínicos de rutênio. Os valores de potencial são referenciados em EPH.....	112
Tabela 4. Atribuições das transições eletrônicas teórico-experimental para o complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpeb})\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{Cl})]^{2+}$	123
Tabela 5. Energia e composição percentual dos orbitais de fronteira para o complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpeb})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}]$	124
Tabela 6. Parâmetros fotoeletroquímico dos complexos N719, dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe, dim-Ru-bpeb e Ru-bpeb-dcb obtidos sob iluminação de 100 mW cm^{-2}	129
Tabela 7. Quantidade de espécies adsorvidas determinadas para os corante dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe, dim-Ru-bpeb e N719 em nmol cm^{-2}	131
Tabela 8. Valores de $E(\text{S}^+/\text{S}^*)$, $E(\text{S}^+/\text{S})$ e E_{0-0} obtidos pelas medidas eletroquímicas e de espectroscopia eletrônica para os compostos dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe e dim-Ru-bpeb.....	134
Tabela 9. Parâmetros fotoeletroquímicos do complexo Ru-bpeb-dcb obtidos sob iluminação de 100 mW cm^{-2}	137

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	microscopia de força atômica (atomic force microscopy)
bpe (1)	<i>trans</i> -1,2-bis(4-piridil)-etileno
bpeb (2)	<i>trans</i> -1,4-bis[2-(piridil)etenil]-benzeno
bpy (3)	4,4'-bipiridina
dcbH ₂ (4)	ácido-2,2'-bipiridina- 4,4'-dicarboxílico
dim-Ru-bpe (5)	[<i>bis</i> (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)clororutênio(II)] (μ- <i>trans</i> -1,2-(4-piridil)-etileno)[<i>bis</i> (ácido-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico)clororutênio(II)]
dim-Ru-bpeb (6)	[<i>bis</i> (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)clororutênio(II)] (μ- <i>trans</i> -1,4-bis[2-(piridil)etenil]-benzeno)[<i>bis</i> (ácido-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico)clororutênio(II)]
dim-Ru-bpy (8)	[<i>bis</i> (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)clororutênio(II)] (μ-4,4'-bipiridina)[<i>bis</i> (ácido-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico)clororutênio(II)]
dmb (7)	4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina
DSC	Célula solar sensibilizada por corante (Dye-sensitized solar cell)
DMF	dimetilformamida
EPH	eletrodo padrão de hidrogênio
HOMO	orbital ocupado de maior energia (highest occupied molecular orbital)
IL	transição eletrônica intraligante (intraligand transition)
IPCE	eficiência de conversão de luz monocromática em corrente (incident photon to current conversion efficiency)
LUMO	orbital não ocupado de menor energia (lowest unoccupied molecular orbital)
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MLCT	transferência de carga do metal para o ligante (metal-to-ligand charge transfer)
MRC	microscopia Raman confocal

N3 (9)	<i>cis</i> -diisotiocianatobis(ácido-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico)rutênio(II)
Ru-bpe (10)	<i>bis</i> (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)(<i>trans</i> -1,2-(4-piridil)etilenó) clororutênio(II)
Ru-bpeb (11)	<i>bis</i> (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina <i>trans</i> -1,4-bis[2-(piridil)etenil]-benzeno) clororutênio(II)
Ru-bpeb-dcb (12)	<i>bis</i> (ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina)(<i>trans</i> -1,4-bis[2-(piridil)etenil]-benzeno)clororutênio(II)
Ru-bpy (13)	<i>bis</i> (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)(<i>trans</i> -1,4-bis[2-(piridil)etenil]-benzeno)clororutênio(II)
VC	voltametria cíclica

1) bpe

2) bpeb

3) bpy

4) dcbH₂

5) dim-Ru-bpe

6) dim-Ru-bpeb

7) dmb

8) dim-Ru-bpy

9) N3

10) Ru-bpe

11) Ru-bpeb

12) Ru-bpeb-dcb

13) Ru-bpy

Sumário

1. Introdução.....	26
1.1. Célula Solar Sensibilizada por Corante.....	26
1.2. Sensibilizadores moleculares.....	34
1.2.1. Complexos polipiridínicos de rutênio.....	34
1.2.2. Sensibilizadores Supramoleculares.....	39
1.3. Dióxido de Titânio	50
2. Objetivos.....	54
3. Materiais e Métodos	56
3.1. Sínteses.....	56
3.1.1. Síntese do composto <i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂) ₂ Cl ₂].....	56
3.1.2. Síntese do composto <i>cis</i> -[Ru(dmb) ₂ Cl ₂].....	57
3.1.3. Síntese do complexo <i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂) ₂ (NCS) ₂] (N3).....	57
3.1.4. Síntese dos compostos [Ru(dmb) ₂ Cl(bpy)]PF ₆ (Ru-bpy) e [Ru(dmb) ₂ Cl(bpe)]PF ₆ (Ru-bpe).....	58
3.1.5. Síntese do composto [Ru(dmb) ₂ Cl(bpeb)]PF ₆ (Ru-bpeb).....	59
3.1.6. Síntese do composto [Ru(dcbH ₂) ₂ Cl(bpeb)]PF ₆ (Ru-bpeb-dcb)	59
3.1.7. Síntese dos dímeros:	60
[Ru(dcbH ₂) ₂ Cl(μ-bpy)Ru(dmb) ₂ Cl](PF ₆) ₂ (dim-Ru-bpy);	60
[Ru(dcbH ₂) ₂ Cl(μ-bpe)Ru(dmb) ₂ Cl](PF ₆) ₂ (dim-Ru-bpe);.....	60
[Ru(dcbH ₂) ₂ Cl(μ-bpeb)Ru(dmb) ₂ Cl](PF ₆) ₂ (dim-Ru-bpeb).	60
3.2. Espectroscopia eletrônica de absorção e emissão.....	62
3.3. Espectrometria de massa	62
3.4. Ressonância Magnética Nuclear.....	63
3.5. Voltametria Cíclica e Espectroeletrólise.....	63
3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64
3.7. Microscopia de Varredura por Força Atômica (AFM)	64
3.8. Microscopia Raman Confocal (MRC)	64
3.9. Preparação dos filmes de TiO ₂	64

3.10. Funcionalização da superfície do TiO_2	66
3.11. Dessorção dos corantes	67
3.12. Preparo do contra-eletrodo	67
3.13. Preparo do eletrólito.....	67
3.14. Montagem das DSCs.....	67
3.15. Caracterização das DSCs.....	68
3.16. Determinação dos parâmetros fotoeletroquímicos nas DSCs obtidos nas medidas de corrente-potencial (I-V).....	69
3.17. Determinação da eficiência de conversão de luz monocromática em corrente nas DSCs – IPCE.....	70
3.18. Cálculos teóricos.....	70
4. Resultados e Discussão	71
4.1. Caracterização do Filme de TiO_2 -P25 por MRC.....	71
4.2. Transição de fase anatase-rutilo mediada por laser visível	78
4.3. Caracterização dos Complexos Polipiridínicos de Rutênio.....	91
4.3.1. Espectrometria de Massas dos Complexos Polipiridínicos de Rutênio.....	92
4.3.2. RMN dos Complexos Polipiridínicos de Rutênio	99
4.3.3. Espectroscopia Eletrônica UV-Vis dos Complexos Polipiridínicos de Rutênio.....	105
4.3.4. Eletroquímica dos Complexos Polipiridínicos de Rutênio	108
4.3.5. Espectroeletroquímica Eletrônica dos Complexos Polipiridínicos de Rutênio	112
4.3.6. Cálculo teórico em nível semi-empírico para o complexo dim-Ru-bpeb	122
4.4. Aplicação dos Complexos Polipiridínicos de Rutênio em DSCs.....	126
5. Conclusões e Considerações Finais	139
6. Referências	143
APÊNDICE 1	150
APÊNDICE 2	154

1. Introdução

1.1. Célula Solar Sensibilizada por Corante

Dentre as formas de aproveitamento da energia solar, destacam-se as células solares sensibilizadas por corantes (*Dye-Sensitized Solar Cell*, DSC), as quais vêm sendo investigadas de longa data com a expectativa de proporcionar uma forma eficiente e de baixo custo para converter energia solar em eletricidade (Figura 1). Elas tiveram inspiração na fotossíntese natural e empregam moléculas sensibilizadoras associadas a interfaces semicondutoras.

Figura 1. Célula Solar Sensibilizada por Corante comercializada pela marca Solaronix.

Em 1972, buscando mimetizar o sistema fotossintético, *Tributsch*^{1,2} observou a conversão de luz em energia eletroquímica através da transferência de elétrons da clorofila no estado excitado para um eletrodo semicondutor, demonstrando que a absorção de luz por moléculas pode acionar células eletroquímicas para geração de energia fotoelétrica.

Neste mesmo ano, *Fujishima* et al.³ apresentaram um modelo de célula fotoeletroquímica capaz de gerar fotocorrente no processo de fotólise de moléculas de água. Para isso, foi utilizado um eletrodo de TiO_2 conectado a um eletrodo de platina. Quando o dióxido de titânio foi irradiado, verificou-se a oxidação da água no eletrodo do TiO_2 , a redução de prótons no eletrodo de platina e a passagem de corrente pelo circuito externo.

Após esses estudos, várias outros trabalhos foram realizados utilizando novos sensibilizadores combinados a diversos semicondutores, porém o rendimento de fotoconversão global (η), ou seja, obtido com espectro de emissão solar (Figura 2) não ultrapassava 1%.⁴⁻⁶ O principal problema encontrado para aumentar o rendimento desses dispositivos era a pequena quantidade de corante adsorvido diretamente na superfície do semicondutor devido a baixa área superficial dos semicondutores utilizados. Assim, mesmo utilizando espécies com alta absortividade molar, como porfirinas e ftalocianinas, somente uma pequena quantidade da luz incidente era aproveitada.

Figura 2. Espectro de irradiância solar medido fora da atmosfera da Terra, no nível do mar, e o espectro de emissão de um corpo negro aquecido a 5250 °C. Figura reproduzida da referência.⁷

Em 1991 a utilização de TiO_2 nanocristalino por *O'Regan* e *Grätzel*⁸ elevou o rendimento desses dispositivos para 7,9% e pela primeira vez uma célula solar, operando no nível molecular, mostrou estabilidade e eficiência requerida para potenciais aplicações práticas. Esta expressiva eficiência foi alcançada principalmente devido ao aumento de três ordens de grandeza na área superficial do TiO_2 nanocristalino, possibilitando que uma grande quantidade do complexo de rutênio $\{\text{Ru}(\text{dcbH})_2(\mu\text{-CN})_2[\text{Ru}(\text{CN})(2,2'\text{-bpy})_2]_2\}$ (2,2-bpy= 2,2'-bipiridina) fosse adsorvido. É importante ressaltar também o uso de eletrólito com o par redox I_3^-/I^- em solvente orgânico. Após esta descoberta, o grupo de *Grätzel* também introduziu o corante N3 (Figura 3) com eficiência de 10,4 %, ⁹ tornando-se o corante mais estudado até o momento.

Figura 3. Estrutura do corante N3.

Pelo significativo avanço, as células fotoeletroquímicas utilizando a interface corante/semicondutor passaram a ser conhecidas também como células de Grätzel. Estas empregam um eletrodo de vidro condutor recoberto por um filme de óxido semicondutor, geralmente composto pela fase anatase do TiO_2 nanocristalino, conhecido como fotoânodo, onde estão ancoradas as espécies de corantes

sensibilizadores. Esse eletrodo fica em contato com um eletrólito líquido ou polimérico que contém uma espécie mediadora de processos redox (I_3^-/I^-), responsável pela propagação da cadeia de transporte de elétrons até outro eletrodo de vidro condutor contendo um catalisador para redução de I_3^- .¹⁰

Detalhes dos princípios de operação de uma DSCs sensibilizada com o corante N3 são apresentados na Figura 4. A fotoexcitação do corante adsorvido (Equação 1), leva à injeção de elétrons do corante no estado excitado para a banda de condução do semicondutor (Equação 2). O corante oxidado é subsequentemente reduzido pelo iodeto, que regenera o complexo (Equação 3). O fluxo de elétrons injetados no semicondutor segue até o vidro condutor e então chega ao contra-eletrodo. No contra-eletrodo a redução da espécie triiodeto fecha o circuito (Equação 4).

Figura 4. Princípios de operação e diagrama de nível de energia em células solares sensibilizadas por corantes. $\text{S/S}^*/\text{S}^+$ representa o corante N3 no estado fundamental, excitado e oxidado, respectivamente. R/R^- representa o par redox mediador (I^-/I_3^-). Figura adaptada da referência.¹¹

A alta estabilidade dos componentes e a reversibilidade do processo de regeneração do corante faz com que, em circuito fechado e sob iluminação, o dispositivo constitua um sistema de fotoconversão regenerativo e estável por mais de 20 anos.¹²⁻¹⁴

Para entendermos melhor a dinâmica de funcionamento de uma DSC, a Figura 5 apresenta uma célula solar sensibilizada pelo corante N3, com as velocidades das principais etapas que ocorrem após a iluminação. As setas em verde mostram os processos necessários para conversão de energia, enquanto que as setas em vermelho indicam os processos dispersivos e não produtivos que ocorrem concomitantemente.¹⁵

As primeiras duas etapas responsáveis pelo funcionamento das DSCs ocorrem após a excitação do corante (1). No estado excitado, o elétron pode ser transferido para banda de condução do TiO_2 (etapa 2, velocidade de 10^{-13} s) ou pode

voltar para o estado fundamental através de decaimentos radioativos e não radioativos (etapa 5, velocidade 10^{-8} s), que são processos indesejáveis. Nesta célula, a velocidade de injeção do elétron para banda de condução do semiconductor é favorecida, pois este processo é 5 ordens de grandeza mais rápido que a desativação do estado excitado.

Figura 5. Níveis de energia de uma DSC sensibilizada pelo complexo N3, sob iluminação de 1 sol. Neste esquema são apresentadas as velocidades de transferências de elétrons medida em cada etapa. As setas em vermelho indicam os processos indesejados. Figura adaptada da literatura.⁶

Quando o elétron se encontra na banda de condução do TiO₂, outras três etapas são cruciais para o bom funcionamento da DSC.¹⁶ Ele pode ir para o contra-eletrodo (etapa 3, velocidade 10^{-3} s), passando pelo circuito externo e realizando trabalho, ou pode recombinar com o mediador oxidado, I_3^- , (etapa 7, velocidade 10^{-2} s) e com o corante oxidado (etapa 6, velocidade 10^{-4} s). Analisando a velocidade destas três etapas, o rendimento da DSC seria muito baixo, pois a velocidade de recombinação do elétron com o corante oxidado é 10 vezes mais rápida que a transferência do elétron para o contra-eletrodo. Porém a etapa de regeneração do corante oxidado pelo mediador, I^- , (etapa 4, velocidade 10^{-6} s) é 100 vezes mais

rápida do que a recombinação do elétron com o corante oxidado e faz com que este processo seja desprezível.

Comumente o desenvolvimento de novos componentes para otimizar o desempenho das DSCs é avaliado através de duas medidas principais: o IPCE (*incident photon to current efficiency*), também conhecido como espectro de fotoação, e curva I-V. O IPCE é adquirido pela medida de fotocorrente gerada a partir da irradiação da célula solar com um comprimento de onda fixo, enquanto a curva I-V é obtida pela medida da corrente gerada após iluminação da célula solar com luz policromática, geralmente espectro AM 1.5, e aplicação de um potencial externo contrário ao fotopotencial.¹⁷

O IPCE é definido como o número de elétrons gerados pela luz no circuito externo dividido pelo número de fótons incidentes em função do comprimento de onda de excitação. O espectro ação depende da eficiência de absorção da luz pelo corante (*light harvesting efficiency*, LHE), do rendimento quântico de injeção (ϕ_{inj}) e regeneração do corante (ϕ_{reg}), e também da eficiência de coleta de elétrons pelo eletrodo (η_{cc}), conforme a Equação 5:⁶

Equação 5
$$IPCE = LHE(\lambda) \phi_{inj}(\lambda) \phi_{reg}(\lambda) \eta_{cc}(\lambda)$$

O fator LHE é igual a $1 - 10^{-A}$, onde A é a absorbância do filme. Este fator depende das propriedades espectrais do corante adsorvido, e por isso são desejáveis compostos com grande absorvidade molar e que absorvam numa região ampla do espectro visível e infravermelho próximo.

A eficiência de fotoinjeção (ϕ_{inj}) depende do tempo de vida do estado excitado do corante e da velocidade de fotoinjeção do corante na banda de condução do TiO_2 , como expresso na Equação 6:

Equação 6

$$\phi_{inj}(\lambda) = \frac{k_{inj}}{k_{inj} + k_r + k_{nr}}$$

em que k_{inj} corresponde à constante de velocidade de transferência do elétrons do corante para o TiO_2 e k_r e k_{nr} são as constantes de velocidade de decaimento radioativo e não radioativo, respectivamente. A eficiência quântica de regeneração do corante (ϕ_{reg}) depende principalmente da velocidade de regeneração do corante pelo mediador, enquanto a eficiência de coleta de elétrons (η_{cc}) está relacionada com a estrutura e morfologia do TiO_2 e do seu contato com o óxido condutor.

Com as medidas I-V, pode-se obter a eficiência global de conversão de energia em eletricidade, η , utilizando a Equação 7:

Equação 7

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} V_{oc} ff}{I_0}$$

onde P_{in} é a potência irradiada, P_{out} é o máximo de potência da DSC, J_{sc} é a densidade de corrente de curto circuito, V_{oc} é o potencial de circuito aberto, I_0 (geralmente 100 mW cm^{-2} para AM 1.5) é o fluxo de fótons irradiados e ff é o fator de preenchimento.

Podemos perceber com a análise dos processos cinéticos e com a dependência dos parâmetros fotoeletroquímicos das DSCs, que todos os componentes e sua organização possuem papel decisivo para o bom desempenho de uma DSC. O estado da arte nesse campo está descrito em publicação recente, por um consórcio Europeu, envolvendo quatro universidades, três institutos de pesquisa, e uma empresa.¹⁸ Neste trabalho foi realizada uma revisão e avaliação de todos os componentes das DSCs apontando os principais problemas que limitam seu rendimento.

Ao final, concluiu-se que o limite de rendimento em uma DSC está associado principalmente à dinâmica de transferência eletrônica que ocorre nas interfaces (Figura 5). Com estratégias para minimizar a heterogeneidade destas interfaces e diminuir as cinéticas dispersivas, é esperado uma eficiência máxima de 15%. Entretanto os autores apontam que para superar este limite de rendimento será necessário o desenvolvimento de novos sensibilizadores capazes de absorver a região do visível e também do infravermelho próximo aliados a estratégias supramoleculares para diminuição das recombinações que ocorrem na interface TiO_2 /corante/eletrólito.¹⁹

1.2. Sensibilizadores moleculares

Após a publicação de *Grätzel* em 1991, diversas classes de sensibilizadores foram testados em DSCs, na qual podemos destacar a classe dos complexos polipiridínicos de íon metal de transição d^6 ,²⁰⁻²² porfirinas e compostos orgânicos.²³⁻²⁵

Os estudos apontaram uma série de características básicas para o corante atuar como fotosensibilizador em DSC, relacionados abaixo:

- Forte adsorção no semicondutor
- Alta absorção de radiação na região do visível e infravermelho próximo
- Alta estabilidade fotoquímica e reversibilidade eletroquímica
- Energia do HOMO deve estar abaixo do potencial do par redox do mediador
- Energia do estado excitado deve estar acima da banda de condução do TiO_2

1.2.1. Complexos polipiridínicos de rutênio

Os complexos de rutênio são os sensibilizadores que apresentam as melhores propriedades fotovoltaicas até o momento: ampla absorção do espectro visível, estado excitado localizado acima da banda de condução, energia do HOMO

mais positiva que o potencial do par redox I_3^-/I^- , longo tempo de vida do estado excitado, boa reversibilidade eletroquímica e fotoquímica e também rápida fotoinjeção de elétrons para o TiO_2 .

A série de complexos polipiridínicos de rutênio do tipo $[Ru(dcbH_2)_2(X)_2]$ ganhou grande destaque após a publicação com alto rendimento e estabilidade do complexo N3.⁹ Tipicamente estes complexos possuem duas bandas de transferência de carga do orbital $d\pi$ centrado no metal para os orbitais π_1^* e π_2^* da bipyridina (MLCT).²⁶ Estas transições têm energias na região do visível e são responsáveis pela fotoinjeção de elétron na banda de condução do semiconductor. A rápida fotoinjeção destes corantes ocorre devido ao forte acoplamento eletrônico entre os estados excitados, localizados na $dcbH_2$, e os orbitais 3d do Ti.²⁷

No entanto, uma desvantagem do complexo N3 é que este não absorve na região do vermelho do espectro visível. Assim, as primeiras tentativas para aumentar o rendimento do complexo N3 foram trocar o ligante auxiliar tiocianato por ligantes mais doadores, como Cl^- , Br^- e I^- , para deslocar a banda MLCT para região de maiores comprimentos de onda.

Os haletos são doadores sigma mais fortes que o tiocianato e perturbam mais a densidade eletrônica centrada no metal, aumentando a energia do orbital $d\pi$.²⁸ Como esperado, este aumento de energia resultou no deslocamento da banda MLCT para maior comprimento de onda, porém os resultados de eficiência nas células fotoeletroquímicas para estes novos complexos foram bem inferiores quando comparados com o corante N3.⁹

A Figura 6 mostra a posição dos orbitais $d\pi$ para o complexo $[Ru(dcbH_2)_2Cl_2]$, $[Ru(dcbH_2)_2(NCS)_2]$ (N3)²⁹ e o potencial redox do mediador I^-/I_3^- .³⁰ Com a troca do ligante SCN^- por Cl^- (resultados semelhantes foram encontrados para Br^- e I^-), o

aumento de energia do orbital $d\pi$ diminuiu a diferença de potencial de $\Delta V2$ para $\Delta V1$ para regeneração do sensibilizador oxidado. Como consequência, a velocidade de regeneração do corante oxidado pelo mediador diminuiu de 10^{-6} s para 10^{-4} s³¹. Desta forma, a etapa de recombinação do elétron fotoinjectado na banda de condução do TiO_2 com o corante oxidado (10^{-4} s) passa a ser competitiva com o etapa de regeneração do corante oxidado pelo par redox mediador, acarretando na diminuição do rendimento.

Os estudos usando técnicas resolvidas no tempo, realizado também com outros corantes, sugerem que para haver a regeneração eficiente do corante, ou seja, competitiva com a recombinação do elétron com o corante oxidado, é necessário uma diferença de potencial de 0,5 V entre o potencial do par mediador e o orbital HOMO do corante.¹⁸

Figura 6. Diagrama com a energia dos orbitais $d\pi$ dos complexos $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ e o potencial redox do mediador I_3^-/I^- .

Outras tentativas de substituição do ligante auxiliar SCN^- foram estudadas, como os complexos $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{isq})_2]$ (isq=isoquinolina), $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ppy})]^{2+}$ (ppy=4-fenilpiridina) e derivados de ditiocarbamatos, mas

apresentaram resultados de IPCE por volta de 50 %, que são inferiores aos 80% encontrados para o complexo N3.³²

O desenvolvimento sintético desta classe de compostos possibilitou a síntese de novos sensibilizadores com somente uma dcbH₂ como grupo ancorante. No complexo [Ru(dcbH₂)(dmb)(NCS)₂] e [Ru(dcbH)(dmb)(ddtc)], onde dmb=4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e ddtc= dietil ditiocarbamato, os ligantes foram introduzidos sequencialmente. Os valores de IPCE também ficaram na faixa de 30 a 50%.³²

Após várias tentativas, a substituição do grupo ancorante dcbH₂ pela H₃tcterpy resultou no complexo [Ru(H₃tcterpy)(NCS)₃] (H₃tcterpy= 4,4',4''-(ácido tricarboxílico)-2,2':6',2''-terpiridina) que apresentou resultados fotoeletroquímicos melhores que o corante N3. Este corante ficou conhecido como *Black dye*³³ (Figura 7). Os estudos eletroquímicos do corante *Black dye* evidenciaram que com três ligantes tiocianatos, a energia do orbital dπ do rutênio foi aumentada e também houve uma diminuição do nível π* da H₃tcterpy se comparado com a dcbH₂. Devido a estes dois efeitos houve um deslocamento da MLCT para maior comprimento de onda.³⁴

Figura 7. Estrutura do corante *Black dye*.

A absorção complementar da região do vermelho (Figura 8), aumentando a sobreposição com o espectro de emissão solar, resultou no aumento de fotocorrente de 3 mA cm^{-2} se comparado com o corante N3.³⁴ Sob as mesmas condições, o Black dye apresentou rendimento superior ao N3 com densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} , potencial de circuito aberto de $0,72 \text{ V}$, fator de preenchimento de $0,7$ e com rendimento global de fotoconversão de $10,4 \%$.

Figura 8. Gráfico de IPCE para os complexos N3, Black dye e somente TiO_2 .

Até o momento, este é o complexo de rutênio que apresentou o melhor rendimento nas DSCs.³⁵ A avaliação da evolução dos corantes polipiridínicos de rutênio como fotossensibilizadores em DSC, discutidos neste item, permite constatar que a tentativa de deslocar as bandas MLCT para região do infravermelho esbarra na diminuição da velocidade do processo de regeneração do corante pelo mediador.

Outra alternativa para deslocar a banda MLCT para o infravermelho, seria estabilizar o orbital π^* do ligante polipiridínico, porém, a estabilização deste nível provoca a diminuição da velocidade de fotoinjeção do corante excitado para o TiO_2 .³⁶ Assim, para superar o limite de rendimento atual será necessário o desenvolvimento de novos sensibilizadores capazes de absorver a região do visível

e também do infravermelho próximo aliados a estratégias supramoleculares para diminuição das recombinações que ocorrem na interface TiO_2 /corante/eletrolito

1.2.2. Sensibilizadores Supramoleculares

A química supramolecular visa a construção de sistemas químicos funcionais a partir da organização de subunidades moleculares. Esta abordagem permite criar novas propriedades e funcionalidades que não seriam possíveis com as moléculas isoladas, ou seja, sem interagir umas com as outras. Desta forma, a química supramolecular é definida como “a química além da molécula”.

A montagem de novos sistemas funcionais não significa simplesmente juntar duas ou mais moléculas. Assim, é necessário organizar as entidades moleculares nas posições e orientações adequadas e conectá-las com grupos apropriados para gerar propriedades sinérgicas. As interações responsáveis por esta organização podem variar de forças fracas (van der Waals, eletrostática e ligação de hidrogênio) a fortes (ligações covalentes), desde que o grau de acoplamento eletrônico entre os componentes moleculares permaneça pequeno.

Desde os trabalhos pioneiros de Lehn,³⁷ a química supramolecular tem evoluído muito.³⁸ Os sistemas supramoleculares têm apresentado aplicações de grande interesse tecnológico, sendo pesquisadas com várias finalidades: desde sensores baseados no reconhecimento molecular, nanoeletrônica, até em dispositivos fotoquímicos, a partir das propriedades ópticas, eletroquímicas ou eletrônicas das entidades organizadas.³⁹

O *design* de novos sensibilizadores supramoleculares está fornecendo caminhos promissores para ajudar a solucionar os principais problemas encontrados para aumentar o rendimento nas DSCs, como por exemplo: diminuir as cinéticas dispersivas, já discutidas anteriormente; aumentar o espectro de absorção do

corante, estendendo este para o infravermelho próximo e organizar o corante na superfície do dióxido de titânio, visando tornar a superfície mais homogênea.⁴⁰⁻⁴⁷ Assim a estratégia supramolecular foi recentemente citada em um importante artigo de revisão, como uma das direções para superar os 15 % de eficiência.¹⁸

A Figura 9 mostra dois sistemas supramoleculares, conhecidos como heterotríades, que visam combinar um sensibilizador (S) ligado covalentemente a um doador de elétrons (D) ou acceptor de elétrons (A).²¹

Os sistemas do tipo heterotríades visam aumentar o tempo de vida da separação de carga⁴⁸ para diminuir a velocidade de recombinação do elétron no estado excitado, através de decaimentos radioativo e não radioativo e, principalmente do elétron, já fotoinjectado no TiO_2 , com o corante oxidado, $\text{TiO}_2(\text{e}^-)\text{-S}(\text{h}^+)$.

Na Figura 9 (a), o sensibilizador está ancorado diretamente no dióxido de titânio, que funciona como aceitador de elétrons, formando a heterotríade TiO_2 -sensibilizador-doador. Após a excitação do sensibilizador, este transfere um elétron para o dióxido de titânio e rapidamente recebe um elétron do doador (D), aumentando a distância espacial do par elétron-buraco. Já na Figura 9b, o acceptor de elétrons está ancorado diretamente no TiO_2 , formando a heterotríade TiO_2 -acceptor-sensibilizador. Após a excitação do sensibilizador, o acceptor recebe um elétron do sensibilizador e o transfere para o TiO_2 .⁴⁹

Figura 9. Transferência de elétrons fotoinduzida na heterotriade TiO_2 -sensibilizador-doador (a) e TiO_2 -aceptor-sensibilizador (b), onde S= sensibilizador, D= doador de elétrons e A= aceitador de elétrons.

A utilização desta estratégia para diminuir as cinéticas de recombinação foi verificada no complexo de rutênio com ligante auxiliar derivado de fenotiazina (PTZ),⁵⁰ apresentado na Figura 10. Após a irradiação desta heterotriade, ocorre a excitação na banda MLCT ($\text{Ru } d\pi \rightarrow \pi^* \text{ dcbH}_2$) do complexo, sendo rapidamente aniquilado através da supressão redutiva pelo ligante auxiliar, deslocando a carga positiva centrada no rutênio para a espécie PTZ.

Esta separação de carga diminuiu a velocidade de recombinação do elétron, agora centrado no ligante PTZ ($\text{TiO}_2(e^-)\text{-Ru-PTZ}(h^+)$), em três ordens de grandeza quando comparado com o complexo análogo sem o ligante PTZ, $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{dmb})]^{2+}$, passando de $3,9 \times 10^{-6}$ s para $3,6 \times 10^{-3}$ s. Este trabalho demonstrou que é possível aumentar a separação do par elétron-buraco através da adição de um doador de elétrons ligado diretamente no ligante auxiliar, acarretando no aumentando de rendimento nas DSCs.⁵⁰

Figura 10. Esquema demonstra os processos de transferência eletrônica da heterotríade TiO_2 -Ru-PTZ após irradiação.

Durrant reportou uma série de complexos supramoleculares com abordagem similares à heterotríade TiO_2 -Ru-PTZ, no qual o ligante PTZ foi trocado por derivados de grupos aminas (Figura 11).¹⁹ As curvas cinéticas medidas do tempo de recombinação entre a espécie catiônica e a superfície do eletrodo mostraram que os parâmetros que controlam a recombinação do par elétron-buraco estão diretamente relacionados com a distância espacial entre o cátion e a superfície do TiO_2 . Assim, eles conseguiram chegar ao impressionante tempo de recombinação de 4 s para o complexo 3, que é onde o buraco está mais longe da superfície do TiO_2 .

Figura 11. Estruturas dos corantes (1) $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{TPAbpy})]^{2+}$, (2) $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{TPDbpy})]^{2+}$ e (3) $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{poly-TPAbpy})]^{2+}$.

Outra abordagem supramolecular muito estudada e aplicada em DSCs, é a que utiliza o efeito antena para absorver e aproveitar todo espectro solar. O efeito antena é baseado em processos de transferência de energia a partir de um número de cromóforos para umaceptor final. A Figura 12 mostra dois sistemas antenas distintos conhecidos como ramificado (a) e linear (b), onde a transferência de energia ocorre paralelo e linear, respectivamente.

Para que o corante aproveite o efeito antena para melhorar seu desempenho como fotossensibilizador, são necessários dois requisitos: 1) transferência vetorial de energia para um componente final que está diretamente ligado na superfície do TiO_2 ; 2) a espécie ancorada na superfície do TiO_2 , quando excitada, tem que ser capaz de injetar elétrons na banda de condução do TiO_2 . Assim é possível utilizar o efeito antena para aumentar o espectro de absorção e aproveitamento do sensibilizador.⁵¹

Figura 12. Processos fotoinduzidos que ocorrem em sensibilizadores supramoleculares ramificados (a) e lineares (b) ancorados na superfície do TiO_2 .

A viabilidade da aplicação deste sistema em DSC foi realizada por Bignozzi⁵² em 1990, com o trímero $\{\text{Ru}(\text{dcb})_2(\mu\text{-CN})_2[\text{Ru}(\text{CN})(2,2'\text{-bpy})_2]_2\}$ (Figura 13). Este complexo trinuclear de rutênio foi o mesmo empregado depois por Grätzel no artigo que provocou o nascimento das DSCs em 1991.⁸

Estudos fotofísicos e de espectroscopia Raman demonstraram a transferência de energia dos cromóforos periféricos $-\text{Ru}(2,2'\text{-bpy})_2(\text{CN})$ para o cromóforo diretamente ancorado no TiO_2 $-\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{CN})$.⁵³ Experimentos realizados com este sistema revelaram um significativo aumento de fotocorrente.⁵⁴

Após este trabalho, outros complexos bimetalícos de metais de transição, como rutênio, rênio, ródio e ósmio foram sintetizados e estudados para serem utilizados como fotossensibilizadores nas DSCs.^{21,49,55,56}

Figura 13. Representação estrutural do trímero $\{Ru(dcb)_2(\mu-CN)_2[Ru(CN)(2,2'-bpy)_2]_2\}$.

Estudos fotofísicos das tríades TiO_2 -Ru-Ru (Figura 14, esquerda) e TiO_2 -Ru- Os evidenciaram que, nos dois casos, os complexos ligados na extremidade ajudaram na separação de carga.⁵⁷ Após a fotoexcitação da espécie ancorada no TiO_2 (Equação 8), este transfere rapidamente um elétron para o dióxido de titânio (Figura 9). Neste caso, o complexo da extremidade transfere elétron para o complexo de rutênio foto-oxidado (Figura 10), diminuindo o tempo de recombinação do par elétron-buraco. Adicionalmente também foi verificado que, quando excitado, o complexo periférico também é capaz de transferir elétrons para o TiO_2 (Equação 11). Resultados semelhantes também foram obtidos com a mudança da ponte entre os dois núcleos metálicos⁵⁵ e com o dímero Rh-Ru.⁴⁹

Equação 11

Embora os resultados fotofísicos apontassem para uma melhora no desempenho destes compostos, os resultados fotoeletroquímicos foram inversos ao esperado. O dímero Ru-Os não apresentou fotocorrente devido ao seu baixo potencial de oxidação frente ao par redox mediador. Já o dímero Ru-Ru teve uma atenuação no rendimento (Figura 14, direita), quando comparado com a espécie monomérica $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{Hbpt})]^{2+}$, onde Hbpt= 3,5-*bis*(2-piridina)-1,2,4-triazol. A diminuição de rendimento foi atribuída principalmente à menor quantidade de dímero adsorvido com relação ao monômero.

Figura 14. Estrutura do dímero Ru-Hbpt-Ru (direita) e espectro de IPCE (esquerda) dos complexos $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{Hbpt})]^{2+}$ (■) e Ru-Hbpt-Ru (●).

Muitos esforços também têm sido empenhados na montagem de fotossensibilizadores supramoleculares baseados na junção de porfirinas, formando diporfirinas, triporfirinas e pentaporfirinas em arranjos lineares e ramificados (Figura 15), porém nenhum efeito antena significativo foi observado. O baixo rendimento encontrado se deve principalmente a fraca adsorção na superfície do dióxido de titânio e formação de agregados.⁵⁸

Dye	I_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)
Zn-1a	0.84 (8)	453
Zn₂-2	0.11 (1)	307
Zn₂-3	0.089 (9)	244

Figura 15. Desempenho de arranjo de porfirinas ramificadas (Zn₂-2) e lineares (Zn₂-3) em DSC.

Paralelo a estes estudos, o nosso laboratório, LQSN (Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia), vem estudando ao longo dos últimos 18 anos supramoléculas compostas por *meso*-tetrapiridilporfirinas (TPyP) coordenadas a complexos de rutênio com ligantes bipyridina,^{39,59-62} como mostrada na Figura 16. Estes compostos apresentaram importantes propriedades eletroquímicas, catalíticas e fotoquímicas nas quais permitiram que estes sistemas fossem aplicados em diferentes áreas como eletrocatalise,⁶³ sensoriamento,^{64,65} e fotoconversão de energia, atuando como fotossensibilizadores em DSCs.^{62,66}

Figura 16. Porphirinas supermoleculares obtidas por meio da coordenação de quatro grupos $[Ru(2,2-bpy)_2Cl]^+$ à M-TPyP, M-TPyPRu₄.

Os estudos fotofísicos da Zn-TPyPRu₄ demonstraram que excitando os complexos de rutênio, ocorre a transferência de energia do $[Ru(bpy)_2Cl]^+$ para a Zn-TPyP, indicando que os grupos periféricos podem atuar como antenas.⁶⁷ Esta propriedade foi utilizada com sucesso em DSC. O espectro de IPCE, Figura 17, mostra a fotoinjeção de elétrons no TiO₂ a partir da excitação nas bandas da porfirina em 420, 575 e 620 nm e também na banda MLCT ($d\pi \rightarrow \pi^*$) dos complexos de rutênio periféricos em 510 nm.⁶⁸

Resultados similares foram obtidos também trocando o ligante 2,2-bpy por fenantrolina.⁶⁶ Nestes dois trabalhos foi verificado a necessidade de um grupo ancorante que se ligue mais fortemente à superfície do TiO₂, para aumentar a quantidade de corante adsorvido na superfície, e também tentar diminuir processos agregacionais.

Figura 17. Curvas de IPCE para as supramoléculas Zn-TPyPRu₄ (●), TPyPRu₄ (▲) e somente TiO₂ (□). A linha sólida é o espectro de absorção da Zn-TPyPRu₄ em acetonitrila.

Também no LQSN foram desenvolvidas supramoléculas binucleares de rutênio com ligante ponte bpeb (Figura 18).⁶⁹ Este dímero simétrico de rutênio com duas unidades de $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpeb})]^+$ apresentou propriedades fotoeletroquímicas interessantes e demonstrou que a ponte bpeb pode ser utilizada com sucesso na obtenção de novos sensibilizadores. A avaliação dos mecanismos de fotoinjeção deste corante foi dificultada pela possibilidade dos dois núcleos de rutênio estarem ancorados na superfície do TiO₂.

Uma vez discutido o papel do corante, dos níveis de energia e da organização para a eficiência de uma célula solar, esta tese também aborda estudos fundamentais de caracterização de filmes de dióxido de titânio e da interface de filmes TiO₂/Corante objetivando propor novas estratégias para aumentar a performance dos dispositivos de DSC.

Figura 18. Representações estruturais dos complexos binucleares $Na_6\{[Ru(dcbH_2)_2Cl]_2(bpeb)\}$ (1), $Na_6\{[Ru(2,2-bpy)_2Cl]_2(bpeb)\}$ (2) e a espécie mononuclear $[Ru(bpy)_2Cl(bpeb)](PF_6)$ (3).

1.3. Dióxido de Titânio

Por ser um material barato, não tóxico, biocompatível e abundante, o dióxido de titânio, um bem conhecido semiconductor com larga separação de banda, possui uma alta popularidade na ciência de superfície.⁷⁰ Rutilo, anatase e brookita são os três polimorfos mais comuns do TiO_2 . No entanto, a fase brookita é pouco estudada, pois se transforma em rutilo em baixas temperaturas (próxima a 30 °C).

As estruturas cristalinas das fases anatase e rutilo são construídas a partir da junção de octaedros distorcidos formados por átomos de titânios hexacoordenado a seis oxigênios (Figura 19). As células primitivas destes arranjos cristalinos pertencem ao sistema tetragonal (Figura 19), em que $a = b = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$ e $a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$, para a fase rutilo e anatase, respectivamente.⁷¹ Uma tensão estrutural maior é encontrada para fase anatase, devido ao desvio considerável do ângulo de 90° em seus octaedros. Como pode ser verificado na

Figura 19, o rutilo e anatase possuem hábitos cristalinos prismático e octaédrico, respectivamente.

Além de ser o principal semicondutor utilizado em DSCs, o dióxido de titânio também possui diversas outras aplicações, como em tintas e cosméticos,⁷² sensores de gás,⁷³ recobrimento óptico,⁷⁴ dispositivos eletrônicos,⁷¹ fotocatalise heterogênea⁷⁵ e fotólise da água.⁷⁶

Figura 19. Célula primitiva, estrutura cristalina e hábito cristalino das fases rutilo e anatase.

Nos últimos anos o grupo LQSN também desenvolveu outras aplicações do sistema $\text{TiO}_2/\text{Corante}$, comumente empregado como fotoânodo nas DSCs. Assim, outros dispositivos foram estudados e aplicados em dosimetria UV,⁷⁷ pele artificial para determinação do fator de proteção solar (FPS),^{78,79} dispositivos eletrocromáticos,⁸⁰ portas lógicas⁸¹ e como sinalizador de solventes orgânicos.⁸²

Por ter propriedades diferentes, os polimorfos do dióxido de titânio rutilo e anatase são utilizados em aplicações diferentes. A fase rutilo é mais empregada em tintas brancas e recobrimento óptico, pois é mais eficiente para espalhar luz, mais

estável e também mais barata. Já a fase cristalina anatase tem sido muito utilizada nas áreas de conversão de energia e catálise heterogênea.

Devido ao maior *band gap*⁸³ e maior eficiência no transporte de elétrons,¹⁶ a fase anatase tem sido o material escolhido para DSC, mesmo o rutilo sendo mais barato para produzir e ter superior espalhamento de luz. No entanto, os resultados de *Park et al.* mostraram que a fase rutilo pode ser otimizada para conseguir rendimento semelhante, ou até melhor que a fase anatase.⁸⁴

Trabalhos também têm reportado que a adição de uma porcentagem de rutilo em filmes puros de anatase são benéficos para o rendimento das DSCs.⁸⁵ Recentemente a diminuição dos aglomerados do dióxido de titânio P25 (TiO₂ nanoparticulado comercial composto por 80% da fase anatase e 20% da fase rutilo) conseguiu um expressivo rendimento de 10,1%.⁸⁶ Embora o TiO₂-P25 ainda não seja o TiO₂ nanoparticulado com maior rendimento em DSC, ele é muito utilizado por ser comercializado com baixo custo e também pela facilidade de preparo das suspensões coloidais e, conseqüentemente, dos filmes.^{87,88}

Para catálise heterogênea, a fase anatase também é considerada mais ativa devido sua maior capacidade de adsorção e menor taxa de recombinação do par elétron-buraco.⁸⁹ Entretanto, formulações que utilizam o TiO₂-P25 têm encontrado atividade catalítica superior à fase anatase pura.⁹⁰ Atualmente o TiO₂-P25 nanoparticulado é intensamente utilizado na área de fotocatalise, tornando-se um padrão para as medidas de fotodegradação.⁹¹

Originalmente proposta na década de 90, a hipótese do aumento da atividade catalítica da fase anatase pela adição de rutilo, é que após a absorção de luz e separação de carga, a anatase transfere elétrons para o rutilo, que ajuda na estabilização do par elétron-buraco. Este processo ajuda a reduzir o processo de

recombinação elétron-buraco, conduzindo à maior atividade catalítica da mistura anatase/rutilo.⁹² Além disso, o rutilo, por possuir *band gap* menor, também aproveita mais o espectro solar. Foi sugerido por *Hurum* et al. que se pode criar um material com atividades fotocatalíticas aumentadas pelo controle do grau de rutilo em anatase, criando uma interface anatase/rutilo.⁹³

Mesmo sendo intensamente utilizado em DSCs⁸⁸ e como padrão nas medidas de fotocatalise,⁹¹ a dispersão das fases rutilo e anatase no P25 ainda não é um consenso. Em 1991, *Bicley* et al.⁹² propuseram que cristais de anatase eram cobertos por uma camada de rutilo, num sistema tipo *core-shell*. Alguns anos depois, *Datye* et al. (1995),⁹⁴ descobriram que partículas maiores de rutilo estão dispersas em partículas menores de anatase. *Ohno* et al.⁹⁵ mostraram que rutilo e anatase estão presentes em aglomerados somente no pó de P25 e desagregam durante típicos processos de preparação das dispersões coloidais e pastas.

Entender melhor a distribuição destas fases, desenvolver estratégias para obtenção dos polimorfos puros e controlar suas misturas têm sido foco de intensa investigação.⁹⁶⁻⁹⁸ Com esta perspectiva, muitos estudos teóricos e experimentais foram realizados para entender as variáveis no processo de transição da fase anatase para fase rutilo (**ART**).

Em partículas de dimensões acima de 16 nm o rutilo é mais estável termodinamicamente (5-12 KJ mol⁻¹) que a anatase. Esta fase é convertida em rutilo em temperaturas na faixa de 700-1000 °C.⁹⁶ Esta variação na temperatura para ocorrer a conversão entre as fases é dependente da atmosfera,⁹⁹ tamanho da partícula^{100,101} e dopagem do material. Metais com menor estado de oxidação^{101,102} como Li⁺, K⁺, Cu²⁺, Co²⁺ e Al³⁺^{102,103} criam vacâncias na rede cristalina e atuam como

promotores na mudança de fase, enquanto fosfato atuam como inibidores, pois se ligam à superfície do TiO_2 e dificultam a mobilidade iônica.^{104,105}

Foi demonstrado que a ART também pode ser alcançada através da irradiação com laser ressonante UV.¹⁰⁶ Em 2009, Lee et al. reportaram que a mudança de fase mediada por irradiação com laser visível pode ocorrer em filmes de anatase dopados com íons Fe^{2+} . Eles atribuíram que a mudança de fase era facilitada pela geração de defeitos na estrutura cristalina do TiO_2 .¹⁰⁷ Também com laser visível, Chatterjee et al. (2010) conseguiram a ART adicionando nanotubos de carbono no pó da fase anatase.¹⁰⁸ Os autores atribuíram a substituição de átomos de titânio por carbono na estrutura cristalina, seguindo a mesma linha de raciocínio criada pelos trabalhos de transição de fase mediadas por aquecimento.

Atualmente, entender melhor o processo de ART mediado por laser visível em filmes de TiO_2 /Corante é um importante problema a ser solucionado, visto a crescente utilização da espectroscopia Raman e da microscopia Raman confocal (MRC) em diversos estudos envolvendo esta interface, visando entender o modo de ancoramento do corante na superfície do TiO_2 ^{109,110} e a transferência eletrônica entre o corante e o TiO_2 .¹¹¹

2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo contribuir para o conhecimento e desenvolvimento das células solares sensibilizadas por corantes, através da elaboração de novas espécies supramoleculares e do estudo de imageamento *hiperespectral* Raman das interfaces envolvidas.

Nesse sentido, as metas propostas foram:

- Estudar a distribuição das fases cristalinas rutilo e anatase em filmes de dióxido de titânio P25 pela técnica de microscopia Raman confocal.
- Estudar a adsorção do corante N3 e a interação $\text{TiO}_2\text{-N3}$ com laser visível.
- Sintetizar, caracterizar novas supramoléculas binucleares de rutênio (Figura 20) constituídas pelas unidades $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{P})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{P})]^+$ ($\text{P}=\text{bpy}$, bpe ou bpeb) e aplicá-las em DSCs. O estudo desta série visa avaliar a estratégia de estabilização do corante foto-oxidado e a transferência vetorial de elétron/energia nesta classe de compostos.

Figura 20. Estruturas dos complexos dim-Ru-bpy (A), dim-Ru-bpe (B) e dim-Ru-bpeb (C).

- Sintetizar, caracterizar e aplicar novas supramoléculas constituídas por **porfirina** e complexos de rutênio com planejamento vetorial de transferência de energia. Este item do objetivo está sendo apresentado na forma de artigo (já publicado) no Apêndice I. Tendo em vista que

todas as técnicas de caracterização e a aplicação em DSC, que foram utilizadas neste estudo, são discutidas nesta Tese para os dímeros assimétricos, optou-se por apresentar estes resultados na forma de artigo por economia de espaço, sem prejudicar sua leitura e compreensão.

3. Materiais e Métodos

3.1. Sínteses

As análises de caracterização apresentadas para os compostos sintetizados, encontram-se discutidas em Resultados e Discussão ou no Apêndice II.

3.1.1. Síntese do composto *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂]

Em um procedimento típico,²⁹ 0,261 g (1 mmol) de RuCl₃·3H₂O (Aldrich) foi dissolvido em 25 mL de dimetilformamida (DMF) sob atmosfera de N₂. A esta solução foi adicionado 0,476 g (1,95 mmol) de dcbH₂ (Aldrich) solubilizado em 25 mL de DMF. O balão foi imerso em banho de areia sob temperatura de refluxo com agitação vigorosa por 3 horas, no escuro e atmosfera de N₂. Ao final da síntese, parte do DMF foi rotaevaporada e o complexo foi precipitado com uma mistura de 1:4 de éter etílico/acetona, filtrado à vácuo e lavado com éter etílico. O sólido foi solubilizado em água e o pH ajustado para 7 com adição de solução 2 mol L⁻¹ de NaOH. Em seguida, o pH foi ajustado para 3 com adição de solução 2 mol L⁻¹ de ácido clorídrico e o complexo foi precipitado. A suspensão foi filtrada e o sólido vermelho escuro foi seco no dessecador sob vácuo por 12 h. Rendimento de 80 %. Análise elementar para C₂₄H₁₆Cl₂N₄O₈Ru·4H₂O. Experimental (Calculada): %C 38,40

(39,36), %H 3,5 (3,30), %N 7,52 (7,65). ESI-MS: m/z encontrado (calculado) para M^+ = 658,9 (659,0). O espectro de massa ESI-MS está no apêndice II (Figura I).

3.1.2. Síntese do composto *cis*-[Ru(dmb)₂Cl₂]

O complexo foi obtido através de modificação de síntese do artigo de Adeyemi et al.¹¹² Para a síntese deste complexo, 500 mg (1,91 mmol) de RuCl₃·3 H₂O (Aldrich), 700 mg (3,81 mmol) de dmb (Aldrich) e 548 mg de LiCl foram solubilizados em 40 mL de DMF e refluxado por 8 horas. Rotaevaporou-se parte do DMF e o [Ru(dmb)₂Cl₂] foi precipitado adicionando-se 15 mL de acetona. Deixou-se por 24 horas à 0 °C para precipitação. Após permanecer nesta temperatura, o sólido foi filtrado à vácuo e lavado com água destilada gelada e éter etílico, sendo posteriormente seco no dessecador sob vácuo por 12 h. Rendimento de 70%. Análise elementar para C₂₄H₂₄Cl₂N₄Ru · LiCl. experimental (calculada): %C 49,95 (49,46), %H 4,43 (4,48), %N 9,54 (9,61).

3.1.3. Síntese do complexo *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] (N3)

O complexo N3 foi sintetizado conforme procedimento descrito na literatura.²⁹ 0,66 g (0,9 mmol) do *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂] · 4H₂O foi solubilizado em 25 mL de DMF em um balão de três bocas. A esta solução foram adicionados 4,8 g (50 mmol) de KNCS previamente solubilizado em água. O balão foi imerso em banho de areia sob temperatura de refluxo, com agitação vigorosa por 6 horas, no escuro e sob atmosfera de N₂. Ao final da síntese, os solventes foram rotaevaporados e o sólido obtido foi solubilizado em solução aquosa de hidróxido sódio pH 7. Em seguida, foi adicionado HNO₃ e o complexo N3 foi precipitado em pH 2. O sólido foi filtrado, lavado com éter etílico e seco sob vácuo por 24 h.

Análise Elementar para N_3 , $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_8\text{RuS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, experimental (calculada): %C 40,07 (40,15), %H 3,25 (3,11), %N 10,72 (10,81). ^1H RMN, 300 MHz ($\text{D}_2\text{O}/\text{OD}^-$, δ / ppm) (apêndice II, Figurall): 9,51 (d, 2H), 8,91 (s, 2H), 8,74 (s, 2H), 8,20 (d, 2H), 7,76 (d, 2H), 7,50 (d, 2H).

3.1.4. Síntese dos compostos $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpy})]\text{PF}_6$ (Ru-bpy) e $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpe})]\text{PF}_6$ (Ru-bpe)

Dissolveu-se 2 mmol do ligante 4,4' bpy (Aldrich) (ou do ligante bpe, Aldrich) em 50 mL de uma mistura 9:1 de metanol/DMF. Após aquecimento, uma solução metanólica com 0,20 mmol do complexo $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}_2]$ foi adicionada. Esta mistura permaneceu em refluxo por 1 hora, e foi rotaevaporada, sendo o sólido depois solubilizado em água. A dispersão foi filtrada por sucção à vácuo para retirada do excesso do ligante, restando ainda uma pequena parte do ligante que ainda permaneceu dissolvido na solução, para ser extraído com acetato de etila. O complexo foi precipitado com adição de solução de NH_4PF_6 em água e o sólido alaranjado obtido foi isolado por filtração à vácuo, lavado com água e éter etílico, e seco em um dessecador sob vácuo por 12 horas. Rendimento de 80%.

Caracterização do complexo Ru-bpy. Análise Elementar para $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{ClF}_6\text{N}_6\text{PRu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ Experimental (Calculada): %C 49,53 (49,55), %H 4,15 (4,16), %N 9,92 (10,2). ESI-MS: m/z experimental (calculado) para $\text{M}^+ = 661,1$ (661,1).

Caracterização do complexo Ru-bpe. Análise Elementar para $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{ClF}_6\text{N}_6\text{PRu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ Experimental (Calculada): %C 50,18 (50,86), %H 4,35 (4,27), %N 9,53 (9,88). ESI-MS: m/z experimental (calculado) para $\text{M}^+ = 687,1$ (687,1).

3.1.5. Síntese do composto $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ (Ru-bpeb)

Foi dissolvido 0,349 g (1,23 mmol) de ligante bpeb em 40 mL de uma mistura 9:1 de metanol/DMF (o ligante bpeb utilizado havia sido sintetizado previamente e estava disponível no laboratório).¹¹³ Deixou-se esta solução aquecendo no escuro até entrar em refluxo. Após a solubilização do bpeb, adicionou-se lentamente 0,11 g (0,20 mmol) de $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}_2]$ solubilizado em 30 mL de metanol. Após toda a adição, deixou-se a solução em refluxo por mais uma hora. A solução foi rotoevaporada e o sólido solubilizado em 30 mL de H_2O . Esta suspensão foi filtrada para retirar o excesso de bpeb e a pequena parte do ligante que ainda permanecia dissolvido na solução foi extraída com acetato de etila. O complexo foi então precipitado com adição de solução de NH_4PF_6 . O sólido alaranjado obtido foi isolado por filtração à vácuo e lavado com água e éter etílico. Para obter o composto puro, foi necessário passá-lo por coluna cromatográfica de alumina neutra ativada (Brockmann I, 150 mesh, $155 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), utilizando misturas de metanol/diclorometano com diferentes graus de polaridade como eluente. A fração principal foi eluída com 1% de metanol em diclorometano, coletada e rotoevaporada. O sólido obtido foi seco em um dessecador sob vácuo por 12 horas. Rendimento 45 %. Análise elementar para $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{ClF}_6\text{N}_6\text{PRu} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ experimental (calculada): %C 55,13 (55,49), %H 4,55 (4,45), %N 8,51 (8,82). ESI-MS: m/z experimental (calculado) para $\text{M}^+ = 789,2$ (789,2).

3.1.6. Síntese do composto $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ (Ru-bpeb-dcb)

A síntese do Ru-bpeb-dcb foi realizada a partir da troca de um dos Cl^- pelo ligante bpeb no complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2]$. Assim, dissolveu-se 0,226 g (0,79 mmol) de bpeb em 30 mL de metanol/DMF 6:1. Deixou-se esta solução aquecendo

no escuro até entrar em refluxo. Após entrar em refluxo e ocorrer a solubilização do bpeb, 0,100 g (0,13 mmol) do *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂] · 4H₂O, solubilizado em 10 mL de metanol/água 1:1, foi adicionado lentamente. Após toda a adição, deixou-se a solução em refluxo por mais uma hora. A solução foi rotoevaporada e o sólido solubilizado em 30 mL de água, pH 7. Esta solução foi filtrada para retirar o excesso de bpeb e a pequena parte do ligante que ainda permanecia dissolvido na solução foi extraída com acetato de etila. O sólido foi isolado por centrifugação, dissolvido em metanol e purificado em coluna de Sephadex L-20 (Aldrich), utilizando metanol como eluente. O sólido alaranjado obtido foi isolado por filtração à vácuo e lavado com água e éter etílico. Análise Elementar para C₃₆H₃₄ClF₆N₆PRu.2H₂O Experimental (Calculada): %C 47,43 (48,73), %H 4,24 (3,33), %N 8,38 (7,71). ESI-MS: m/z experimental (calculado) para M⁺= 909,1 (909,1). ¹H RMN, 300 MHz (DMSO-d₆, δ/ ppm): 10,02 (d,1H), 9,22 (s, 1H), 9,10 (s, 1H), 9,07 (s, 1H), 8,99 (s,1H), 8,73 (d, 1H), 8,61 (d, 2H), 8,32 (d,1H), 8,15 (d,1H), 8,08 (d,1H), 7,81 (d, 1H), 7,68 (m, 8H), 7,53 (d, 4H), 7,32 (d, 4H).

3.1.7. Síntese dos dímeros:

[Ru(dcbH₂)₂Cl(μ-bpy)Ru(dmb)₂Cl](PF₆)₂ (dim-Ru-bpy);

[Ru(dcbH₂)₂Cl(μ-bpe)Ru(dmb)₂Cl](PF₆)₂ (dim-Ru-bpe);

[Ru(dcbH₂)₂Cl(μ-bpeb)Ru(dmb)₂Cl](PF₆)₂ (dim-Ru-bpeb).

O complexo [Ru(dcbH₂)₂Cl₂] foi solubilizado em uma mistura 4:1 metanol/água com a adição de hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH). Após a completa solubilização a frio, esta solução foi aquecida e o mesmo número de mol do monômero solubilizado em metanol foi adicionado. A mistura permaneceu em refluxo no escuro e sob atmosfera de N₂ por 40 min. Ao término da reação, o metanol foi rotaevaporado e o dímero foi precipitado com adição de NH₄PF₆ e HCl

até pH 1. O sólido foi isolado por centrifugação e purificado em coluna de Sephadex L-20, utilizando metanol como eluente.

Análise elementar do dim-Ru-bpy. $C_{58}H_{48}Cl_2F_{12}N_{10}O_8P_2Ru_2 \cdot 3H_2O$
experimental (calculada): %C 44,16 (42,74), %H 3,38 (3,34), %N 8,31 (8,59). 1H RMN, 300 MHz (DMSO- d_6 , δ / ppm) : 10,00 (d,1H), 9,60 (d, 1H), 9,23 (s, 1H), 9,12 (s, 1H), 9,09 (s,1H), 9,02 (s, 1H), 8,64 (m), 8,51 (s, 2H), 8,44 (s, 1H), 8,32 (d,1H), 8,27 (d,1H), 8,09 (d, 2H) 7,80 (d), 7,74 (d), 7,71 (d), 7,68 (d), 7,66 (d), 7,63 (d), 7,61 (d), 7,50 (d, 1H), 7,35 (d, 1H), 7,17 (d, 1H), 7,12 (d, 1H), 2,61 (s), 2,56 (s), 2,42 (s), 2,39 (s).

Análise elementar do dim-Ru-bpe. $C_{60}H_{50}Cl_2F_{12}N_{10}O_8P_2Ru_2 \cdot 3H_2O$
experimental (calculada): %C 44,92 (43,51), %H 3,81 (3,41), %N 7,86 (8,46). 1H RMN, 300 MHz, DMSO- d_6 , δ / ppm (Apêndice 2, Figura III) : 10,00 (d,1H), 9,61 (d, 1H), 9,22 (s, 1H), 9,11 (s, 1H), 9,08 (s,1H), 9,00 (s, 1H), 8,70 (d, 1H), 8,64 (s, 1H), 8,51 (m), 8,43 (m), 8,33 (d,1H), 8,31 (d,1H), 8,13 (d, 1H), 8,07 (d, 1H), 7,80 (d, 1H), 7,71 (d), 7,67 (d), 7,63 (d), 7,61 (d), 7,52 (m), 7,45 (m), 7,36 (d, 1H), 7,16 (d, 1H), 7,11 (d, 1H), 2,61 (s), 2,56 (s), 2,42 (s), 2,38 (s).

Análise elementar do dim-Ru-bpeb. $C_{68}H_{56}Cl_2F_{12}N_{10}O_8P_2Ru_2 \cdot 3H_2O$
Experimental (Calculada): %C 45,25 (46,45), %H 3,38 (3,55), %N 7,31 (7,97). 1H RMN, 500 MHz, DMSO- d_6 , δ / ppm (Apêndice 2, Figura IV) : 10,01 (d,1H), 9,62 (d, 1H), 9,23 (s, 1H), 9,11 (s, 1H), 9,08 (s,1H), 9,00 (s, 1H), 8,71 (d, 1H), 8,63 (s, 1H), 8,51 (m), 8,43 (m), 8,33 (d,1H), 8,31 (d,1H), 8,13 (d, 1H), 8,07 (d, 1H), 7,81 (d, 1H), 7,76 (d), 7,70 (d), 7,67 (d), 7,65 (m), 7,64 (d), 7,54 (m), 7,36 (d, 1H), 7,27 (m), 7,17 (d, 1H), 7,11 (d, 1H), 2,60 (s), 2,56 (s), 2,41 (s), 2,38 (s).

3.2. Espectroscopia eletrônica de absorção e emissão

Os espectros eletrônicos nas regiões UV/Vis foram registrados em um espectrofotômetro da Hewlett Packard modelo 8453A (faixa de 190 a 1100 nm), em celas de quartzo com caminho ótico de 1 cm ou, no caso de filmes, utilizou-se um acessório para refletância da Labsphere modelo RSA-HP-84.

Os espectros de luminescência foram obtidos em um espectrofluorímetro PTI QuantaMaster™ 50 NIR, utilizando cubeta de quartzo com quatro faces polidas com caminho ótico de 1 cm, em temperatura controlada de 25 °C. Antes da aquisição dos espectros de luminescência, todas as soluções foram previamente desaeradas com N_{2(g)}. As soluções dos complexos de rutênio foram preparadas em metanol com absorbância da banda MLCT próxima de 0,5. O rendimento quântico de fluorescência foi determinado através da Equação 12, utilizando o [Ru(bpy)₃]Cl₂ em acetonitrila ($\Phi_{std} = 0,1$) como padrão.^{114,115}

$$\text{Equação 12} \quad \phi_i = \phi_{std} \frac{A_{std}}{A_i} \frac{Int_i}{Int_{std}} \frac{\eta_{std}^2}{\eta_i^2}$$

Nesta equação, ϕ_i e ϕ_{std} são os rendimentos quânticos de fluorescência para a amostra e para o padrão, respectivamente; int_i e int_{std} são os valores das integrais das bandas de fluorescência, A_i e A_{std} são suas respectivas absorbâncias no comprimento de onda de excitação e η_{std} e η_i são os índices de refração dos solventes utilizados.

3.3. Espectrometria de massa

Os espectros de massas foram obtidos em um espectrômetro de massas Esquire 3000 Plus Bruker Daltonics, capilar 4000 V e injeção de fluxo de 180 $\mu\text{l h}^{-1}$.

3.4. Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H e COSY 2D ^1H - ^1H foram obtidos em um espectrômetro Bruker DRX 300 ou 500 MHz a partir de soluções com concentrações próximas a $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. As amostras foram solubilizadas nos solventes adequados e os picos característicos de cada solvente foram utilizados como padrão interno.

3.5. Voltametria Cíclica e Espectroeletroquímica

As medidas de voltametria cíclica foram adquiridas num potenciostato/galvanostato Ecochemie Autolab PGSTAT30. Para as medidas, utilizou-se uma célula de três eletrodos, sendo eletrodo de trabalho de platina, eletrodo auxiliar de fio de platina helicoidal e eletrodo de referência Ag/AgNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$). A solução eletrolítica utilizada foi de TBAClO_4 (perclorato de tetrabutilamônio, Aldrich) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em DMF. Os valores de potenciais de meia onda $E_{1/2}$ ($(E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$) foram convertidos para escala de EPH somando-se $0,503 \text{ V}$ aos valores experimentais.¹¹⁶

As medidas de espectroeletroquímica foram realizadas em um potenciostato/galvanostato EG&G PAR modelo 173 em conjunto com um espectrofotômetro HP 8453 A. Para as medidas, utilizou-se uma rede de ouro com alta transmitância, como eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar de fio de platina e um eletrodo de referência Ag/AgNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), com eletrólito suporte de TBAClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila. Este sistema foi montado em uma cubeta de quartzo com caminho ótico restrito a $0,025 \text{ cm}$.

3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os experimentos de MEV foram realizados em um microscópio com emissão de campo da marca JEOL, modelo JSM-7401F. Os filmes de TiO_2 utilizados nas análises de MEV foram preparados conforme metodologia descrita no item 3.9. As condições de aquisição das micrografias são apresentadas nas respectivas figuras e legendas.

3.7. Microscopia de Varredura por Força Atômica (AFM)

A imagem topográfica foi obtida por AFM de contato, enquanto a imagem de corrente foi obtida por AFM Condutivo. Pontas de AFM do modelo PPP-ContPt (Nanosensors) foram empregadas nessas medidas. O microscópio AFM utilizado consiste no PicoSPM I (Molecular Imaging/Agilent) acoplado ao controlador PicoScan 2100 (Molecular Imaging/Agilent).

3.8. Microscopia Raman Confocal (MRC)

As micrografias Raman foram obtidas com um microscópio Raman confocal da marca WITec Alpha 300 R com laser de excitação em 532 nm (potência máxima 100mW) com componente harmônica de 1046 nm (potencia máxima 50 mW) e objetiva de 100X com N.A. = 0,8. As condições de aquisição das micrografias são apresentadas nas respectivas figuras e legendas. Os filmes de TiO_2 utilizados nas análises de MRC foram preparados conforme metodologia descrita no item 3.9.

3.9. Preparação dos filmes de TiO_2

A solução coloidal de TiO_2 foi preparada pela mistura de 6 g de TiO_2 (P25 da Degussa, com tamanho médio de partículas de 25 nm e relação aproximada

anatase/ rutilo de 80:20%) com 2 mL de água deionizada e 0,2 mL de acetilacetona (Aldrich), em um almofariz com ajuda de um pistilo por aproximadamente 40 min, sem fazer muita pressão. Finalmente, uma solução formada por 0,1 mL de Triton-X 100 (Aldrich) e 6,0 mL de água foi adicionada à mistura, resultando na dispersão coloidal de nanopartículas de TiO_2 .

A dispersão coloidal obtida foi então depositada sobre vidro condutor de óxido de estanho dopado com fluoreto, FTO, ($15 \Omega / \text{sq}$, Hartford glass) para estudos de microscopia Raman confocal, montagem das DSCs. Nesta etapa, duas metodologias foram utilizadas: os filme utilizados nos experimentos de Raman confocal foram obtidos pelo método *doctor blading*, onde a dispersão coloidal foi espalhada com um bastão cilíndrico sobre uma área de 1 cm^2 previamente delimitada com fita adesiva (Scotch Magic Tape-3M);⁶⁹ já os filmes empregados na montagem das DSCs, o espalhamento da suspensão foi realizado em área de $0,25 \text{ cm}^2$ pela técnica de *spin coating*. Em seguida, esses filmes foram sinterizados em mufla por 450°C durante 30 min e apresentavam, no final do processo, espessura de $10 \pm 1 \text{ }\mu\text{m}$. A espessura dos filmes foi determinada por microscopia óptica com microscópio Raman confocal WITec Alpha 300 R, objetiva de 100X com N.A. = 0,8 (Figura 21). Em ambas as metodologias de espalhamento das suspensões, os filmes apresentaram a mesma espessura.

Figura 21. Imagem ótica utilizada para determinar a espessura do filme de TiO_2 , objetiva de 100X com N.A. = 0,8.

3.10. Funcionalização da superfície do TiO_2

A funcionalização do dióxido de titânio foi obtida pela imersão dos filmes de TiO_2 em uma solução metanólica $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dos corantes por 12 h (Figura 22). O complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH})_2(\text{SCN})_2](\text{TBA})_2$ (N719, Aldrich), em especial, foi adsorvido em solução de acetonitrila/ *terc*-butanol 1:1. Após esse período, os filmes foram lavados com metanol para retirar o excesso de espécies não adsorvidas na superfície.

Figura 22. Esquema ilustrativo da etapa de adsorção do corante no filme de TiO_2 .

3.11. Dessorção dos corantes

Para dessorção do corante, 100 μL de uma solução aquosa com pH 12 foi colocada sobre o filme de TiO_2 /corante com área conhecida ($0,25 \text{ cm}^2$), e depois transferida para um balão volumétrico de 5mL, por lavagem com metanol até completar o menisco. A quantificação, em nmol cm^{-2} , foi realizada por meio de espectroscopia eletrônica.

3.12. Preparo do contra-eletrodo

O contra-eletrodo transparente foi obtido pelo espalhamento de algumas gotas de uma solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido hexacloroplatínico, H_2PtCl_6 , em isopropanol sobre o FTO. Após a secagem do solvente, o substrato foi aquecido a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ na presença de ar durante 20 min, ocorrendo a formação de um filme cinza heterogêneo de platina. O filme foi lavado com água e etanol para retirar o excesso de platina.

3.13. Preparo do eletrólito

A composição do eletrólito utilizado nas células fotoeletroquímicas foi de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de *terc*-butilpiridina (Aldrich), $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de iodeto de tetrabutilamônio (Aldrich), $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de iodeto de lítio (Aldrich) e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de iodo ressublimado (Synth) solubilizado em metoxipropionitrila.

3.14. Montagem das DSCs

A célula solar foi montada a partir da selagem do filme de TiO_2 , com corante previamente adsorvido, com contra-eletrodo de Pt, utilizando um filme de Surlyn com $40 \text{ }\mu\text{m}$ espessura. A selagem foi realizada aquecendo o conjunto filme

TiO₂/Surlyn/contra-eletrodo, presos com auxílio de presilha, numa mufla durante 15 min à 110 °C. Após a selagem, a solução de eletrólito foi injetada por capilaridade, por uma pequena abertura deixa propositalmente, e o buraco fechado com resina epóxi (Araldite) para evitar a evaporação do eletrólito. Um esquema ilustrativo utilizado na montagem das DSCs é apresentado na Figura 23.

Figura 23. Esquema ilustrativo da montagem das DSCs.

3.15. Caracterização das DSCs

As medidas de IPCE foram obtidas com um monocromador Oriel, controlando a potência (1 a 2 mW cm⁻²) e o comprimento de onda (400 a 800 nm) irradiado. A potência da luz monocromática na posição da célula solar foi calibrada com um medidor Newport Optical Power modelo 1830-C. As curvas I-V foram registradas iluminando a célula solar (100 mW cm⁻²) com um simulador solar ABB class (AM 1.5, IEC, JIS, ASTM) calibrado com uma célula de Si (padrão VLSI, Oriel P/N 91150V). O potencial aplicado nas células e as fotocorrentes geradas foram medidas em um picoamperímetro Keithley 2400. As amostras foram sempre iluminadas através do fotoânodo e nenhuma correção foi feita para retirar as perdas por reflexão e espalhamento do FTO.

3.16. Determinação dos parâmetros fotoeletroquímicos nas DSCs obtidos nas medidas de corrente-potencial (I-V)

A Figura 24 apresenta uma curva I-V típica para uma DSC com os principais parâmetros fotoeletroquímicos. Os parâmetros I_{max} e V_{max} correspondem a corrente e a voltagem no máximo de potência de saída da célula ($P_{max} = I_{max} \times V_{max}$). Os valores de potencial de circuito aberto V_{oc} foram obtido em $I = 0$, enquanto que a corrente de curto circuito (I_{sc}) foi obtido em $V = 0$. Com estes fatores, pode-se calcular o fator de preenchimento (FF) e o rendimento global da célula, η , a partir das Equação 13 e 14:¹¹⁷

Equação 13
$$FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

Equação 14
$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{I_0}$$

onde I_0 é o fluxo de fótons irradiados (100 mW cm^{-2}).

Figura 24. Curva I-V obtida para uma DSC sob iluminação e a indicação dos parâmetros fotoeletroquímicos. Na gráfico também é apresentado a potência da célula em função do potencial para determinar P_{max} . Figura adaptada da referência ¹¹⁷.

3.17. Determinação da eficiência de conversão de luz monocromática em corrente nas DSCs – IPCE

O espectro ação do corante foi obtido através do cálculo do IPCE em 40 pontos na região de 400 a 800 nm. Para cada comprimento de onda, este parâmetro foi determinado de acordo com a Equação 15:

$$\text{Equação 15} \quad \text{IPCE}(\lambda) = \frac{h \nu}{\lambda e} \frac{J_{sc}}{P_{irr}} \times 100$$

em que,

P_{irr} = intensidade de luz incidente (mW cm^{-2});

J_{sc} = densidade de fotocorrente (A cm^{-2})

λ = comprimento de luz irradiado (nm);

h = constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ Kg s}^{-1}$);

c = velocidade da luz no vácuo ($3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$);

e = carga elementar do elétron ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$)

Para facilitar o cálculo, a constante de Planck, a velocidade da luz no vácuo e a carga elementar do elétron podem ser combinadas e a Equação 15 pode ser reescrita sob a forma da Equação 16:

$$\text{Equação 16} \quad \text{IPCE}(\lambda) = 1,241 \frac{J_{sc} (\mu\text{A cm}^{-2})}{\lambda (\text{nm}) P_{irr} (\text{mW cm}^{-2})} \times 100$$

3.18. Cálculos teóricos

Os cálculos teóricos foram realizados em nível semi-empírico com programa HyperChemTM 8.0. Para otimização da geometria, o composto foi desenhado com a maior simetria possível e sua estrutura foi otimizada pelo método clássico molecular

mechanics (MM+), utilizando critério de convergência de 10^{-9} Kcal mol⁻¹. Após otimizar a estrutura da molécula, a densidade de carga da molécula foi calculada utilizando o método ZINDO/S em nível RHF com critério de convergência de 10^{-7} Kcal mol⁻¹ para SCF. Os parâmetros para rutênio foram obtidos da literatura¹¹⁸ e os fatores de sobreposição orbital σ - σ e π - π foram de 1,265 e 0,585, respectivamente. Novamente a molécula foi otimizada pelo método MM+, sendo este processo repetido até não haver mais mudança na estrutura do composto. Assim, o método ZINDO/S, utilizando cálculos de interação de configuração (CI), com excitações simples (10 orbitais ocupados e 10 orbitais não ocupados) foi empregado para calcular o espectro eletrônico.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização do Filme de TiO₂-P25 por MRC

Os avanços da nanociência e nanotecnologia estão caminhando para combinação e exploração da junção de dois ou mais materiais orgânicos e inorgânicos para somar suas propriedades e também buscar novas propriedades sinérgicas que surgem da combinação destes materiais.^{39,119} As técnicas mais populares de microscopia, como MEV e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), são muito empregadas para caracterização morfológica/estrutural em nível nanométrico, porém pouco podem contribuir na caracterização de interfaces moleculares ou até mesmo híbridas orgânica/inorgânica.^{120,121} Neste contexto, a caracterização destas interfaces se torna um desafio para compreender as novas propriedades destes materiais e assim conseguir aproveitá-las.

Com o avanço de novas técnicas como a microscopia Raman confocal, a caracterização química superficial em escala nanométrica já é uma realidade. Esta técnica está mobilizando a química de materiais e superfície e diversos avanços vêm sendo publicado em diferentes áreas.^{122,123}

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva capaz de fornecer informações sobre modos vibracionais moleculares. O princípio da técnica consiste na irradiação da molécula com um feixe intenso de luz monocromática, o qual é espalhado elasticamente ou inelasticamente, neste caso com a perda ou ganho de energia.

Como pode ser visualizado na Figura 25, o feixe de luz monocromática, com frequência ν_0 , excita as moléculas para um estado virtual (polarização induzida da molécula) com tempo de vida muito curto e, ao decair para o estado fundamental, a maior parte dos fótons espalhados têm a mesma energia que os fótons incidentes (espalhamento Rayleigh). Contudo, uma pequena fração dos fótons espalhados ganharam, $\nu_0 + \nu_i$ (anti-Stokes), ou perderam, $\nu_0 - \nu_i$ (Stokes), pequenas diferenças de energia correspondentes à diferença de energia entre os níveis vibracionais das moléculas (espalhamento Raman).¹²⁴

Figura 25: Esquema com níveis energéticos vibracionais e energia de fótons, envolvidos na espectroscopia Raman.

Na técnica de MRC, o espectro Raman é obtido com alta resolução espacial e possibilita a formação do imageamento *hiper-espectral*. O conceito básico consiste da irradiação de um volume submicrométrico com laser focado, no qual a dispersão da luz espalhada é usada para construir um espectro Raman de um volume de fentolitros.¹²⁵ Com a técnica de microscopia Raman confocal é possível adquirir espectros vibracionais e imagens com resolução lateral de até 260 nm, obtendo informações química de materiais inorgânicos e orgânicos com resolução nanométrica.

Atualmente, caracterização morfológica de filmes finos de TiO_2 em escala nanométrica já é bem estabelecida na literatura e pode ser realizada utilizando diferentes técnicas, como TEM,^{126,127} MEV,¹²⁸ AFM,⁶⁶ e microscopia de tunelamento (STM).¹²⁹ Estas técnicas são muito aplicadas para caracterização física de pequenas áreas, porém são pouco efetivas para identificar misturas de fases cristalinas e caracterizar ligações químicas em superfície.

Tradicionalmente, a técnica de difratometria de raio X é utilizada na determinação de fases cristalinas nestes filmes finos e, mais recentemente, a espectroscopia Raman vem ganhando espaço.^{130,131} A principal vantagem de utilizar espectroscopia Raman nestes sistemas é que além da caracterização das fases cristalinas presentes no filme, também é possível investigar propriedades das moléculas ligadas à superfície.¹³²

Primeiramente, a caracterização morfológica dos filmes de dióxido de titânio P25 foram realizadas por MEV. A Figura 26 mostra as micrografias obtidas do filme de TiO_2 aquecido a 100 e 450 °C. O aquecimento do filme a 450 °C acarreta na sinterização das nanopartículas de TiO_2 . O processo de sinterização é necessário para unir as partículas e aumentar a condutividade do filme.¹⁵ No entanto, este

processo também acarreta a diminuição da porosidade e da área superficial do material, além de também causar um aumento médio do tamanho das partículas em virtude da remoção das interfaces. Neste caso, foi possível verificar que o aquecimento a 450 °C não alterou muito o tamanho das partículas e induziu a formação de pescoços entre as nanopartícula de TiO_2 .

Em ambos os filmes é possível verificar que o tamanho das partículas varia de 20-90 nm. Este tamanho de partícula é característico do pó de P25, no qual as partículas menores, com aproximadamente 25 nm, são constituídas da fase anatase e as partículas maiores, em torno de 70 nm, são os nanocristais de rutilo.⁹⁵

Figura 26. Micrografia do filme de TiO_2 após aquecimento a 100 °C (esquerda) e 450 °C (direita) por 30 min.

Para o imageamento Raman confocal do filme de TiO_2 P25, estudou-se primeiro os espectros Raman dos nanocristais das fases anatase e rutilo puros (Figura 27). Como pode ser observado, as bandas Raman destes polimorfos possuem energias diferentes e assim eles podem ser diferenciados em filmes compostos pela mistura entre as fases.

A célula primitiva da fase anatase é tetragonal e formada por duas unidades de TiO_2 . Assim, de acordo com a teoria de grupo, 15 modos normais tem

representações irredutíveis, no qual seis, 1 A_{1g} , 2 B_{1g} e 3 E_g , são ativos no Raman. No espectro apresentado na Figura 27, as transições em 145, 197 e 640 cm^{-1} são atribuídas aos 3 modos E_g , enquanto as transições em 398 e 517 cm^{-1} são atribuídas aos modos B_{1g} e A_{1g} , respectivamente.¹³³ A fase rutilo também pertence ao grupo tetragonal e possui 4 modos ativos no Raman, sendo A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} e E_g . No espectro Raman do rutilo (Figura 27), as bandas em 143, 448, 613 são atribuídas aos modos B_{1g} , E_g , e A_{1g} , respectivamente.^{133,134}

Figura 27- Espectro Raman focal do pó de dióxido de titânio nanocristalino da fase rutilo (partículas menor que 100 nm, Aldrich) e anatase (partículas menor que 25 nm, Aldrich) obtido com laser de excitação em 532 nm.

A aquisição exploratória de espectros Raman do filme de TiO_2 -P25 em diferentes regiões demonstrou que o filme tinha bandas características da fase anatase em 143, 197, 398, 517, 640 cm^{-1} e da fase rutilo em 448 e 613 cm^{-1} , porém as intensidade destas bandas variavam de acordo com a região em que o espectro era adquirido, evidenciando que os polimorfos não estavam distribuídos homogeneamente.

Para verificar a distribuição destas fases cristalinas, as intensidades das bandas características da fase anatase, 398 cm^{-1} , e da fase rutilo, 448 cm^{-1} , foram plotadas em função da posição xy. O resultado da imagem 2D, de área $11 \times 11\text{ }\mu\text{m}$, é mostrada como uma imagem claro-escuro (Figura 28 A (anatase), B (rutilo)). Nestas imagens, a diminuição da anatase é acompanhada pelo aumento da fase rutilo (Figura 28 D) e as imagens destas fases são complementares, permitindo a discriminação inequívoca da distribuição das fases rutilo e anatase no filme.

Desta forma, é possível verificar que a fase rutilo forma agregados de diferentes tamanhos (250 nm - $3\text{ }\mu\text{m}$) e composições, distribuídos na fase anatase. O mesmo perfil de agregados da fase rutilo foi encontrado numa região maior, apresentada na Figura 28 C.

Os espectros Raman das diferentes regiões (Figura 29) mostram que neste filme é possível encontrar anatase praticamente pura e domínios de rutilo que chegam no máximo a 60 % de rutilo e 40% de anatase (valor estimado pela diminuição da banda em 144 cm^{-1} da fase anatase). É importante observar que os agregados da fase rutilo possuem porcentagem da fase anatase, porém o mesmo não é observado para anatase, pois existem locais onde há somente a presença desta fase pura.

Estudos complementares de distribuição de fase em diferentes temperaturas (100 - $550\text{ }^{\circ}\text{C}$) mostraram que a segregação da fase rutilo não é gerada pelo transporte de massa ou transformação de fase que poderia ocorrer durante o processo de sinterização.¹⁰⁹ Assim, ao contrário do que era esperado pela literatura,⁹⁵ estes resultados demonstram que a dispersão das nanopartículas de TiO_2 -P25 em água, mesmo após passarem pelo processo de maceração e

estabilização química (vide item 3.9 da parte experimental), não é suficiente para quebrar os agregados de rutilo pré-existentes no pó de P25 da Degussa.⁹³

Figura 28- Imageamento Raman confocal 2D do filme de P25, sinterizado a 450 °C, mostrando a distribuição da anatase/rutilo em uma área de varredura de 11x11 μm, 75 x 75 pontos, monitorando a intensidade das bandas centradas em 398 cm⁻¹ (A) e 448 cm⁻¹ (B). Em C é mostrado uma imagem composta pelas duas fases, no qual azul e verde indicam a presença da anatase e rutilo, respectivamente. A reta em azul presente nas imagens A e B foi plotada em função da intensidade das bandas em 398 e 448 cm⁻¹ e é apresentada em D.

Figura 29- Espectro Raman focal de duas regiões distintas: domínios da fase rutilo (a) e anatase (b).

4.2. Transição de fase anatase-rutilo mediada por laser visível

A transição da fase anatase para rutilo (ART) tradicionalmente é realizada pelo aquecimento da fase anatase a temperaturas superiores a 700 °C.⁹⁶ No entanto, foi verificado que a irradiação de nanopartículas de anatase dopadas com íons Fe^{2+} ¹⁰⁷ ou misturadas com nanotubos de carbono¹⁰⁸ sofrem ART quando irradiadas com laser visível. Assim, entender a interação do laser com dióxido de titânio é muito importante, visto que muitos estudos de caracterização de interfaces TiO_2 /corante tem sido realizado por esta técnica.

Ao contrário do dióxido de titânio, que é um semicondutor com separação grande de banda e absorve comprimento de onda abaixo de 400 nm (3,2 eV anatase), o complexo N3 possui duas bandas de absorção no visível em 398 e 538 nm (Figura 30), atribuídas a transição MLCT do rutênio para dcbH_2 .¹³⁵ A banda de

absorção do corante está em ressonância com o laser utilizado nestas medidas (532 nm).

Figura 30. Espectro de reflectância qualitativa do pó de dióxido de titânio P25, do N3 adsorvido no filme de dióxido de titânio e de absorção do corante N3 em metanol, 2×10^{-5} mol. L⁻¹.

O espectro Raman ressonante (RR) do complexo N3 sólido (Figura 31), obtido em baixa potência (3 mW cm^{-2}), exibe bandas intensas de estiramento do anel bipyridínico (1610 , 1544 e 1469 cm^{-1}), estiramento C=O (1713 cm^{-1}), do grupo COOH, e estiramentos C-C e C-O (1261 e 1300 cm^{-1}). Na região de menor energia, em 315 e 362 cm^{-1} aparecem as bandas referentes aos estiramentos Ru-N, e de deformação (454 , 686 , 751 cm^{-1}) e respiração (1020 cm^{-1}) do anel bipyridínico.¹³⁶

O espectro de RR do N3 adsorvido no filme de TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-N3}$) é muito similar (Figura 31) ao do N3 sólido, indicando que o ancoramento no TiO_2 pouco afetou a intensificação ressonante dos modos vibracionais. Assim, pode-se verificar que os modos vibracionais de estiramento do anel, deformação do anel e respiração do anel da bipyridina não foram alterados pelo ancoramento do N3. Porém, o modo vibracional do grupo carboxilato em 1713 cm^{-1} (estiramento C=O) diminuiu e

adicionalmente surgiu uma banda em 1390 cm^{-1} , atribuída ao estiramento simétrico --CO_2 , evidenciando o ancoramento do complexo via grupo carboxílico.¹³⁶ Adicionalmente também houve um deslocamento do estiramento C=N do ligante tiocianato de 2119 cm^{-1} para 2094 cm^{-1} , sugerindo sua interação com a superfície do TiO_2 .

Figura 31. Espectro Raman do sólido de N3 (3 mW/cm^2) e do N3 adsorvido no filme de TiO_2 P25 (4 mW/cm^2). Para evitar a decomposição do corante, os espectros foram obtidos usando 3 s de integração sob movimentação constante da amostra.

O espectro Raman do filme de TiO_2 P25 exibe bandas da fase anatase em $144, 197, 398, 517$ e 640 cm^{-1} e dois ombros em 448 e 613 cm^{-1} características da fase rutilo (Figura 32). Este perfil espectral se manteve com aumento da potência do laser até 41 mW cm^{-2} , ou seja, não ocorreu mudança da fase anatase para rutilo utilizando laser em 532 nm (condição não ressonante com absorção do TiO_2), até mesmo para altas potências, em concordância com resultados da literatura.¹³⁷

Porém, quando o filme de TiO_2 com corante N3 adsorvido foi irradiado com potências acima de 25 mW cm^{-2} , houve a mudança topográfica (formação de um buraco) no *spot* do laser, acompanhado pela mudança drástica no perfil espectral

Raman. O espectro Raman adquirido no *spot*, previamente irradiado, apresentou bandas em 442 e 610 cm^{-1} , características da fase rutilo (Figura 32). É importante ressaltar também que este espectro não apresentou bandas do complexo N3, demonstrando que o complexo foi decomposto durante a transição de fase. Para comparação, na Figura 32 também é apresentado um espectro da fase rutilo microscristalina (Aldrich).

Figura 32. Espectro Raman adquirido com laser 532 nm do filme de TiO_2 -P25 ($41 \text{ mW}/\text{cm}^2$), da região do filme TiO_2 -N3 previamente irradiada com potência de 25 mW cm^{-2} (5 mW cm^{-2}) e pó de rutilo microcristalino, Aldrich, (5 mW cm^{-2}).

Até o momento, ainda não havia sido reportado na literatura ART por laser visível com moléculas de corantes adsorvidos na superfície do TiO_2 . As hipóteses de ART com laser no visível atribuem a transição de fase facilitada pela dopagem do TiO_2 , acompanhando as teorias de transição de fase mediadas por aquecimento. No entanto, ainda há outra questão muito importante que não é discutida nestes sistemas: se nanopartículas de TiO_2 não absorvem fótons no visível, como a energia irradiada pelo laser pode ser aproveitada para induzir a ART? Assim, nesta tese

foram realizados vários estudos de caracterização do $\text{TiO}_2\text{-N3}$ para evidenciar o mecanismo de ART.

As imagens de MEV obtidas no *spot* do laser são mostradas na Figura 33. Como pode ser verificado, um grande deslocamento de massa ocorreu na região irradiada, formando um buraco de $0,8\ \mu\text{m}$ no meio do *spot* do laser, enquanto que a região ao redor do buraco não consiste de nanopartículas, mas se apresentando um anel contínuo de partículas. Após este anel, são encontradas nanopartículas com tamanho superior ao normalmente determinado para este filme. Somente a $2\ \mu\text{m}$ do centro é possível encontrar a morfologia característica do $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Assim, pode-se perceber um grande colapso entre as nanopartículas pré-existentes no filme, que foi causada provavelmente pelo aumento de temperatura local induzido pelo laser $532\ \text{nm}$.

Fenômeno similar ao descrito acima é bem conhecido para processo térmico. O aquecimento de nanopartículas leva ao processo de sinterização e densificação do material, como consequência do aumento do transporte de massa. Em um processo térmico típico de ART, foi obtido que o aquecimento a $1000\ ^\circ\text{C}$ de nanopartículas de anatase de $100\ \text{nm}$ foram transformadas em partículas de rutilo de $700\ \text{nm}$.¹³⁸

Figura 33. Microscopia eletrônica de varredura do filme de $\text{TiO}_2\text{-N}_3$ após ser irradiado por 3 segundos com laser de 532 nm e potência de 25 mW cm^{-2} .

Para esclarecer o mecanismo de ART, a morfologia e a fase cristalina do TiO_2 foram estudadas por microscopia Raman confocal (Figura 34 A). A extensão da transformação de fase pode ser verificada na varredura de área $9 \times 10 \text{ μm}$, usando as banda Raman características da fase anatase e rutilo, em $517 \text{ e } 448 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

A imagem da anatase (amarelo) mostra a ausência desta fase em um círculo com diâmetro de 4 μm , complementar ao aparecimento da fase rutilo (azul). Na imagem da fase rutilo, há um círculo no qual a intensidade da banda em 448 cm^{-1} sofre uma atenuação, provavelmente devido ao processo de densificação das nanopartículas de TiO_2 no centro do *spot* do laser. No *cross-section* (Figura 34B), a transição de fase ocorre quando a intensidade da fase anatase diminui e a intensidade da fase rutilo aumenta. O buraco no centro do *spot* é visto como uma queda na intensidade da fase rutilo, o qual foi estimado em 650 nm , em concordância com tamanho do buraco medido por MEV.

Figura 34. A) Mapeamento Raman do região do filme de $\text{TiO}_2\text{-N3}$ exposta ao laser 532 nm (25 mW cm^{-2} , 3 segundos) usando banda da anatase em 517 cm^{-1} (amarelo) e do rutilo em 442 cm^{-1} (azul). Detalhes da medida: área $9 \times 10 \mu\text{m}$, 90×100 pontos, tempo de integração de 0,2 s e potência do laser de 25 mW cm^{-2} . B) As intensidades das bandas em 517 e 442 cm^{-1} foram plotadas em função da posição (reta vermelha).

Para estimar a cinética do processo de ART, vários espectros Raman com potência de 25 mW cm^{-2} e tempo de integração de 100 ms foram adquiridos no mesmo local do filme $\text{TiO}_2\text{-N3}$, entretanto todos espectros obtidos foram equivalentes ao apresentado na Figura 32, ou seja, apresentam somente bandas características da fase rutilo e não apresentam bandas Raman do complexo N3. Isto indica que a transformação de fase ocorre em tempos inferiores a 100 ms e acarreta na decomposição do complexo N3. Adicionalmente, os espectros sucessivos, após a formação da fase rutilo e decomposição do N3, não acarretou em mudanças morfológicas no filme, até mesmo quando a potência do laser foi aumentada para 41 mW cm^{-2} .

Estes resultados confirmam que o corante N3 exerce papel fundamental no processo de transição de fase deste sistema. De fato, nenhuma mudança foi observada no P25, sem N3 adsorvido, quando este filme foi irradiado com laser 532 nm, até mesmo em potência máxima (41 mW cm^{-2}), confirmando que a chave para ART é mesmo o complexo N3.

Outra questão essencial consiste em identificar quais são os produtos de decomposição gerados e como eles podem influenciar no processo de ART. Por exemplo, derivados de carbono, podem ser formados e ser responsáveis pela combustão que cede energia para a ART. De fato a transformação de fase foi previamente reportada pela mistura de anatase e nanotubos de carbono, onde o fenômeno foi descrito como ART em baixas temperaturas devido a dopagem da anatase com carbono.¹⁰⁸

Curiosamente, nenhuma banda Raman de produtos de decomposição do N3 foi encontrada no *spot* do laser após a transição de fase em atmosfera de ar (Figura 35B), sugerindo a decomposição do N3 em espécies gasosas (CO_x , NO_x e H_2O) ao invés de carbono. O carbono amorfo tem duas bandas características conhecidas como G ($1500\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$) e D ($\cong 1360\text{ cm}^{-1}$) que são atribuídas ao estiramento da ligação C-C em carbono sp^2 (E_g) e modo de respiração de anel (A_{1g}), respectivamente.¹³⁹

Quando o filme $\text{TiO}_2\text{-N3}$ foi irradiado com a mesma potência do laser 532 nm em atmosfera de $\text{N}_{2(g)}$, a transição de fase ART também ocorreu, porém uma banda larga com máximo em 1370 e 1577 cm^{-1} foi encontrada (Figura 35D), evidenciando que a decomposição fototérmica do corante N3 em atmosfera de $\text{N}_{2(g)}$ forma carbono amorfo como produto. Outra diferença, encontrada nas micrografias de MEV (Figura 35 a e c), mostram que na presença de $\text{O}_{2(g)}$ (atmosfera de ar) somente o TiO_2 pode ser visualizado, mas em atmosfera de $\text{N}_{2(g)}$, também foi possível verificar a presença de nanopartícula, atribuídas a derivados de carbono gerados na decomposição do N3 em presença de $\text{N}_{2(g)}$.

A influencia da atmosfera na cinética de fotodecomposição do corante N3 foi investigada em $\text{N}_{2(g)}$ e $\text{O}_{2(g)}$ (ar) usando a mesma potência e tempo de integração na

aquisição dos espectros. A potência do laser (22 mW cm^{-2}) foi otimizada de forma a obter o melhor espectro Raman possível sem ocasionar a transição de fase. Assim, a reação de fotodecomposição foi facilmente monitorada acompanhando a banda característica do complexo N3 em função do tempo de irradiação.

Figura 35. (a, c) Micrografias de MEV e (b, d) espectros Raman adquiridos na região do $\text{TiO}_2\text{-N3}$ exposta ao laser 532 nm por 1 s em atmosfera de ar (a, b) e $\text{N}_{2(g)}$ (c, d).

Diferenças significantes podem ser observadas nas curvas cinéticas obtidas monitorando a banda Raman do N3 em 1544 cm^{-1} (Figura 36). A curva em atmosfera de $\text{O}_{2(g)}$ decai rapidamente para zero em 5 s, confirmando a completa decomposição do corante N3 em espécies gasosas, gerando uma superfície limpa (Figura 35A). De fato, esta reação é tão rápida que, mesmo utilizando um tempo de aquisição de 25 ms, não foi possível registrar os primeiros pontos, ratificando a velocidade

previamente encontrada para ART. Note que neste experimento foi utilizado potência menor que as empregadas para ocorrer a transição de fase.

Uma exponencial dupla foi usada para estas curvas cinéticas (atmosfera de $O_{2(g)}$: $k_1(O_2) = 1,79$ e $k_2(O_2) = 0,21 \text{ s}^{-1}$; atmosfera $N_{2(g)}$: $k_1(N_2) = 0,46$ e $k_2(N_2) = 0,032 \text{ s}^{-1}$). A decomposição fototérmica em $O_{2(g)}$ é muito mais rápida que em $N_{2(g)}$. Isto implica que a aquisição de melhores espectros Raman de corantes ou corantes adsorvidos em TiO_2 podem ser obtidos em atmosfera de $N_{2(g)}$, no qual é possível aumentar o tempo de integração e aumenta a relação sinal/ruído.

O processo principal (mais rápido) em $O_{2(g)}$ pode ser atribuído à reação de combustão, levando à produção de $CO_{(g)}$, $CO_{2(g)}$ e $H_2O_{(l)}$. A constante de velocidade mais lenta em atmosfera de $O_{2(g)}$ (k_2) é similar à componente mais rápida em atmosfera de $N_{2(g)}$ (k_1), sugerindo que estes processos são semelhantes. De fato, sua contribuição para a decomposição total do corante é pequena em $O_{2(g)}$, mas é a principal em $N_{2(g)}$. Assim, esta pode estar associada com a fotodecomposição térmica em atmosfera inerte, levando a formação de derivados de carbono.

Figura 36. Série de espectros Raman obtidos no mesmo *spot* do filme $\text{TiO}_2/\text{N3}$ em atmosfera de N_2 (A) e O_2 (B). Em (C) são apresentadas as curvas cinéticas de decomposição do corante N3 acompanhando a banda 1544 cm^{-1} em função tempo.

Com os estudos de MEV e MRC descritos neste item, foi possível montar um esquema representando o mecanismo do processo de ART no filme de $\text{TiO}_2/\text{N3}$ mediada por laser 532 nm, mostrado na Figura 37. A absorção de fótons em 532 nm pelas moléculas de N3 aumenta a temperatura local o suficiente para iniciar a combustão da molécula de N3. A energia liberada neste processo é tão grande que causa a transição da fase anatase para rutilo e também leva ao aumento do tamanho das partículas pelo processo de fusão, acarretando na densificação das nanopartículas de TiO_2 que estão no *spot* do laser. Todo este processo de decomposição do corante, transição de fase e mudança morfológica do filme ocorre

em menos que 100 ms. Quando o experimento é realizado em atmosfera de $N_{2(g)}$, tem-se carbono amorfo como produto da degradação do N_3 .

Figura 37. Esquema simplificado mostrando a conversão de fase ART do filme TiO_2-N_3 no foco do laser 532 nm em atmosfera de $N_{2(g)}$ e $O_{2(g)}$.

Além da importância no estudo fundamental de transição de fase anatase-rutilo, esta descoberta também abre caminhos para gerar e explorar estruturas micro/nano de rutilo organizadas em filmes de anatase, permitindo a exploração dos efeitos sinérgicos entre as interface rutilo/anatase. Na Figura 38 é apresentada uma imagem Raman confocal de uma litografia realizada no filme TiO_2-N_3 , onde mostra-se a versatilidade na obtenção destas interfaces.

Figura 38. Imagem Raman confocal da litografia do filme de $\text{TiO}_2\text{-N3}$ usando a banda da anatase 513 cm^{-1} (A) e do rutilo em 441 cm^{-1} (B). A litografia foi obtida pela irradiação do filme com laser 532 nm (30 mW cm^{-2}). Detalhes da medida: área $7,5 \times 15\text{ }\mu\text{m}$, tempo de integração de $0,2\text{ s}$ e potência do laser de 20 mW cm^{-2}

As imagens topográfica e de corrente obtida por AFM de contato e condutivo da trilhada litografada (Figura 39) demonstram que a condutividade das trilhas de rutilo microcristalino gerado no processo de ART é maior que no filme puramente de $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Este resultado indica que a litografia de trilha de rutilo em filmes nanocristalinos de anatase pode ser utilizada para aumentar a condutividade dos filmes nanocristalinos de TiO_2 .

Através destes estudos foi possível averiguar que não é necessária a dopagem da fase anatase para ocorrer ART, pois moléculas ancoradas sobre a superfície do $\text{TiO}_2\text{-anatase}$, que absorvam o comprimento de onda emitido pelo laser, são capazes de promover a transição de fase. Além disso, também foi demonstrado através dos estudos morfológicos por MEV que é liberada uma grande

quantidade de energia no processo, evidenciando que a absorção de energia pela molécula e aumento da temperatura local é o principal responsável pela ART.

Figura 39. Imagem de AFM de contato (esquerda) e condutivo (direita) de uma trilha da litografia obtida pela irradiação do filme de $\text{TiO}_2\text{-N}_3$ com laser 532 nm (30 mW cm^{-2}).

4.3. Caracterização dos Complexos Polipiridínicos de Rutênio

Em discussões mais gerais, os complexos $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpy})]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpe})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ serão denominados por monômeros, enquanto que os complexos $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpy})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpe})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpeb})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ serão denominados por dímeros.

Abaixo (Figura 40), segue um esquema geral da rota de síntese que foi utilizada para obtenção dos complexos monômeros e dímeros. Estes complexos foram todos isolados e caracterizados por diversas técnicas que serão discutidas abaixo.

Ligante ponte (P)= bpy, bpe ou bpeb

Monômero= Ru-bpy, Ru-bpe e Ru-bpeb

Dímero= dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe e dim-Ru-bpeb

Figura 40. Esquema da rota de síntese utilizada para obter os complexos Ru-bpy, Ru-bpe, Ru-bpeb, dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe e dim-Ru-bpeb.

Além dos complexos representados acima, o complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ foi sintetizado a partir da reação entre o complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2]$ com o ligante bpeb. As sínteses detalhadas destes complexos foram apresentadas na parte experimental da tese.

4.3.1. Espectrometria de Massas dos Complexos Polipirídínicos de Rutênio

As caracterizações dos complexos monômeros, dímeros e do $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ por espectrometria de massas foram realizadas utilizando a técnica de ionização por “*electrospray*” (ESI-MS). Esta técnica foi escolhida pois permite a transferência de íons pré-existent em solução para a fase gasosa utilizando condições brandas durante o processo de dessolvatação, de modo a

minimizar a fragmentação do íon molecular a ser detectado.¹⁴⁰ Assim, os íons podem ser identificados diretamente ou pela combinação dos poucos fragmentos formados.

A aplicabilidade do “*electrospray*” foi demonstrada por Yamashita e Fenn no ano de 1984.¹⁴¹ A partir daí o ESI-MS ganhou grande destaque e vem sendo utilizada por químicos e bioquímicos em diferentes estudos¹⁴² que vão desde a identificação de íons orgânicos e inorgânicos¹⁴³ até estudos mais complexos de elucidação de biomoléculas complexas.¹⁴⁴

O espectro de massa ESI do complexo Ru-bpeb-dcb no modo positivo (Figura 41) apresenta um pico centrado em m/z 909,0 correspondente ao íon molecular monocarregado $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpeb})]^+$ ($\Delta m/z = 1$). Este resultado confirma a estrutura proposta para o Ru-bpeb-dcb e demonstra a alta estabilidade deste complexo quando transferido para fase gasosa.

O íon molecular $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpeb})]^+$ também foi confirmado pela concordância entre a distribuição isotopométrica encontrada no espectro de massa (Figura 41, Experimental) e o padrão isotopométrico simulado (Figura 41, teórico), no qual é considerada a abundância isotópica de todos os átomos contidos no complexo. O padrão isotópico observado para este complexo é gerado principalmente pela presença do átomo de Ru, com os isótopos naturais $\text{Ru}^{95,9}$ (15 %), $\text{Ru}^{97,9}$ (6 %), $\text{Ru}^{98,9}$ (40 %), $\text{Ru}^{99,9}$ (40 %), $\text{Ru}^{100,9}$ (54 %), $\text{Ru}^{101,9}$ (100 %) $\text{Ru}^{103,9}$ (59 %).

Figura 41. ESI-MS do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ em solução de metanol. O gráfico interno mostra a ampliação do pico do íon molecular (Experimental) e a massa simulada para o íon molecular $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpeb})]^+$ (Teórico).

Da mesma forma que o Ru-bpeb-dcb, as estruturas dos monômeros Ru-bpy, Ru-bpe e Ru-bpeb também foram confirmados pelos espectros de massa ESI no modo íon positivo. Conforme apresentado na Figura 42, os íons moleculares monocarregados dos complexos $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpy})]^+$ (A), $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpe})]^+$ (B) e $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpeb})]^+$ (C) foram identificados com m/z 661,1, 687,1 e 789,2, respectivamente. Na expansão do íon molecular é possível verificar o mesmo perfil isotopométrico que o complexo Ru-bpeb-dcb, ratificando as estruturas propostas.

Figura 42. ESI-MS no modo íon positivo dos complexos [Ru(dmb)₂Cl(bpy)]PF₆ (A), [Ru(dmb)₂Cl(bpe)]PF₆ (B) e [Ru(dmb)₂Cl(bpeb)]PF₆ obtidos em solução de metanol. O gráfico interno mostra a ampliação do íon molecular.

O resultado de espectrometria de massa ESI no modo íon positivo para o dímero dim-Ru-bpeb, apresentado na Figura 43, mostra a presença do pico do íon molecular (M^{2+}), m/z = 707,1 ($\Delta m/z$ = 0,5) e fragmentos monocarregados [Ru(dcbH₂)₂Cl(bpeb)]⁺ (F_1^+ , m/z = 909,0), [Ru(dmb)Cl(bpeb)]⁺ (F_2^+ , m/z = 789,2) e

$[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}]^+$ (F_3^+ , $m/z = 505,0$). O pico centrado em m/z 540,0 pode ser atribuído à associação do fragmento F_3^+ com íons cloreto presente na amostra, formando assim o complexo $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}_2]$. O padrão isotopométrico obtido e o simulado (Apêndice 2, Figura V) confirma que o pico em m/z 540,0 corresponde ao íon complexo $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}_2]^+$.

Figura 43. ESI-MS no modo íon positivo do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpeb})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ em metanol.

Os fragmentos encontrados nas análises deste composto são partes do íon molecular ($\text{M}^{2+} \rightarrow \text{F}_1^+ + \text{F}_3^+$ e $\text{M}^{2+} \rightarrow \text{F}_2^+ + \text{F}_3^+$) gerados pela quebra da ligação coordenativa entre o ligante bpeb e o íon rutênio, característicos para esta classe de compostos.^{113,145} Um experimento adicional de ESI-MS/MS, no qual o íon molecular centrado em 701,1 (Figura 44) foi isolado e fragmentado, apresentou os fragmentos F_1^+ ($m/z = 909,0$), F_2^+ ($m/z = 789,2$) e F_3^+ ($m/z = 505,0$), reforçando que estes fragmentos são provenientes do íon molecular proposto.

Figura 44. ESI-MS/MS no modo íon positivo do $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpeb})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}]^{2+}$ (m/z 707,1) em metanol. A expansão do íon molecular centrado em 707,1 está inserido no gráfico.

O íon molecular bivalente $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpeb})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}]^{2+}$ também foi confirmado pela concordância entre a distribuição isotopométrica encontrada na análise de ESI-MS (gráfico inserido na Figura 44) e a simulada (Figura 45). É interessante observar a grande diferença no padrão isotópico deste íon, que contém dois átomos de rutênio, e nas espécies monoméricas que só contém um átomo de rutênio.

Figura 45. Simulação da massa teórica do íon molecular $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpeb})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}]^{2+}$.

O espectro de ESI-MS no modo íon positivo do dim-Ru-bpe, apresentado na Figura 46, mostra a presença do íon molecular dicatiônico centrado em m/z 656,2 e a presença dos fragmentos monocarregados $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpe})]^+$ (F_1^+ , $m/z=808,0$), $[\text{Ru}(\text{dmb})(\text{Cl})(\text{bpe})]^+$ (F_2^+ , $m/z=687,4$) e $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}]^+$ (F_3^+ , $m/z=505,0$), no qual ($M^{2+} \rightarrow F_1^+ + F_3^+$ e $M^{2+} \rightarrow F_2^+ + F_3^+$), apresentado o mesmo perfil de fragmentação que o complexo dim-Ru-bpeb. Os resultados de ESI-MS/MS do íon molecular (Apêndice 2, Figura VI) confirmaram que os fragmentos são provenientes da dissociação da estrutura proposta para o íon molecular.

Figura 46. ESI-MS no modo íon positivo do $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpe})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ em metanol.

Como pode ser visualizado na Figura 47, o complexo dim-Ru-bpy também foi caracterizado por ESI-MS e apresentou o mesmo perfil de fragmentação, onde o pico com m/z equivalente ao íon molecular divalente aparece em 643,1 e os fragmentos monovalentes F_1^+ , F_2^+ e F_3^+ aparecem em 781,8, 661,3 e 505,

respectivamente. Neste caso, a fragmentação também foi confirmada pelo experimento de ESI-MS/MS (Apêndice 2, Figura VII).

Figura 47. ESI-MS no modo íon positivo do $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpy})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ em metanol.

Nestes experimentos de ESI-MS foi possível identificar todas as estruturas propostas para os complexos Ru-bpy, Ru-bpe, Ru-bpeb e Ru-bpeb-dcb pela visualização direta do íon molecular e também dos complexos dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe e dim-Ru-bpeb através da identificação do íon molecular e de experimentos complementares de ESI-MS/MS para atribuição dos fragmentos encontrados.

4.3.2. RMN dos Complexos Polipirídínicos de Rutênio

Iniciou-se as análises de RMN pelo complexo Ru-bpy, que é o mais simples dentre os complexos sintetizados. Assim, a Figura 48 mostra o espectro de ^1H RMN obtido para o complexo Ru-bpy em acetona deuterada. Em região mais blindada

(2,4-2,7 ppm) há quatro picos com integração de 3 prótons cada, atribuídos às metilas da dmb. Devido à assimetria do Ru-bpy, as metilas estão em ambientes químicos diferentes e consequentemente seus prótons não possuem equivalência magnética.

Da mesma forma, os prótons heteroaromáticos não possuem equivalência magnética e o espectro mostra um grande número de sinais na região de 7 a 9 ppm. Primeiramente, foi atribuído o próton alfa piridil (H1, 9,85 ppm) que está localizado próximo ao ligante cloreto. Este próton aparece em região mais desblindada em comparação com os outros prótons alfa piridil devido ao forte efeito indutivo retirador exercido pelo ligante cloreto,¹⁴⁶ como no caso do complexo simétrico [Ru(bipy)₂Cl₂].¹⁴⁷ Os prótons beta piridil (H2, 7,70 ppm), da metila (Ha) e o H3 foram identificados através do espectro bidimensional ¹H-¹H COSY (Apêndice 2, Figura VIII). Foi possível identificar o próton H2 pelo acoplamento com H1 (J= 6 Hz) e os prótons da metila (Ha, J= 0,6 Hz) e o H3 (J= 1,8 Hz) através do acoplamento fraco com o próton beta (H2).

Outro efeito que diferencia os prótons alfa piridil nesta geometria, é a proximidade destes com o anel heteroaromático. O campo magnético gerado sobre os anéis aromáticos, pela movimentação dos elétrons das ligações π (corrente de anel), é responsável por blindar os prótons que se encontram abaixo ou acima deste anel aromático.¹⁴⁸ Desta forma, o anel (1-2-3) exerce influência no próton 4, o anel (4'-5'-6') afeta o próton 1' e o anel da bpy, formado por α - α_2 - β , influencia o sinal do próton 4'. Como os outros 3 prótons alfa piridil sofrem desblindagem pela corrente de anel gerada, suas atribuições foram realizadas através da comparação com complexos similares.^{149,147} Assim os outros 15 prótons da dmb, sendo 2', 5, 5' (beta piridil), 3', 6, 6' e os da metila b, c e d puderam ser atribuídos através do

experimento de COSY. Os prótons α bpy são muito afetados pela coordenação deste ligante ao átomo de rutênio. Assim, o próton α_2' sofre o efeito de blindagem do anel da piridina 3', 2' e 1' e aparece em 7,76 ppm, enquanto que o α_2 e os simétricos α_1 apareceram na mesma região em 8,70 ppm. Já os prótons beta da 4,4' bipyridina estão praticamente no mesmo ambiente químico e todos caíram em 7,72 ppm.

Figura 48. Espectro de ^1H -RMN do monômero $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpy})]\text{PF}_6$, $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em acetona deuterada, 300 MHz. A estrutura do composto com a identificação dos prótons e o espectro mostrando a região de 2,4 a 2,7 ppm estão inseridos no gráfico. Para melhor visualização, os hidrogênios da dmb estão representados em verde e vermelho.

A identificação dos prótons para o ligante dmb nos monômeros Ru-bpe e Ru-bpeb foram realizadas da mesma forma que para o complexo Ru-bpy. Os prótons dos ligantes bpe e bpeb estão identificados na Figura 49. Os espectros de ^1H RMN e COSY para os complexos Ru-bpe e Ru-bpeb estão no Apêndice 2 (Figuras IX, X, XI e XII).

Figura 49. Representação estrutural dos ligantes bpe (A) e bpeb (B) com identificação dos prótons. Nestas estruturas, o complexo está representado pela letra R.

Como pode ser visto na Tabela 1, verificou-se pouca mudança no deslocamento químico dos prótons do ligante dmb nos monômeros bpy, bpe e bpeb. Devido a sobreposição de sinais, em alguns casos não foi possível atribuir a multiplicidade e o acoplamento J dos prótons, fato muito comum para o ligante bpeb.

O espectro de ^1H RMN do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpeb})]$ (Apêndice 2, Figura XIII) apresentou sinais bem parecidos com seu análogo Ru-bpeb, porém como o grupo carboxílico é um grupo retirador de elétrons, os sinais dos prótons da dcbH₂ no Ru-bpeb-dcb apareceram mais desblindados que os da dmb.

Na Figura 50 é apresentado o espectro ^1H RMN do complexo dim-Ru-bpy com as atribuições dos prótons. Os prótons da dmb e da bpy no dim-Ru-bpy não sofreram grandes deslocamentos quando comparado ao monômero Ru-bpy e foram facilmente identificados. Já os prótons da dcbH₂ foram atribuídos realizando a comparação com o complexo Ru-bpeb-dcb.

Tabela 1. Deslocamento químico (ppm) e suas respectivas atribuições para os complexos $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpy})]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpe})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ obtidos em acetona deuterada, 300 MHz. Para atribuição das multiplicidades dos prótons foi utilizado somente o acoplamento mais forte.

¹ H	Ru-bpy	Ru-bpe	Ru-bpeb
1	9,86 (1 H, d, J=6,0 Hz)	9,85 (1 H, d, J= 6,0 Hz)	9,86 (1 H, d, J= 6,0 Hz)
2	7,70 (1 H, d)	7,70 (1 H, d, J= 6,0 Hz)	7,70 (1 H, d)
3	8,51 (1 H, s)	8,48 (1 H, s)	8,49 (1 H, s)
1'	8,53 (1 H, d, J=6,0 Hz)	8,52 (1 H, d, J= 6,0 Hz)	8,53 (1 H, d, J= 6,0 Hz)
2'	7,52 (1 H, d, J= 6,0 Hz)	7,54 (1 H, d)	7,55 (1 H, d)
3'	8,57 (1 H, s)	8,57 (1 H, s)	8,57 (1 H, s)
4	7,92 (1 H, d, J=6,0 Hz)	7,89 (1 H, d, J= 6,0 Hz)	7,90 (1 H, d, J= 6,0 Hz)
5	7,22 (1 H, d, J= 6,0 Hz)	7,21 (1 H, d, J= 6,0 Hz)	7,21 (1 H, d, J= 6,0 Hz)
6	8,45 (1 H, s)	8,43 (1 H, s)	8,44 (1 H, s)
4'	7,57 (1 H, d, J=6,0 Hz)	7,58 (1 H, d, J= 6,0 Hz)	7,58 (1 H, d, J= 6,0 Hz)
5'	7,12 (1 H, d, J=6,0 Hz)	7,11 (1 H, d, J= 6,0 Hz)	7,11 (1 H, d, J= 6,0 Hz)
6'	8,45 (1 H, s)	8,43 (1 H, s)	8,44 (1 H, s)
α ₁	8,70 (2 H, dd)	8,58 (2 H, dd)	8,55 (2 H)
α ₂	8,72 (1 H, dd)	8,59 (1 H, dd)	8,58 (1 H)
α ₂ '	7,76 (1 H, dd)	7,57 (1 H, dd)	7,58 (1 H)
β ₁	7,72 (4 H, dd)	7,51 (4 H, m)	7,47 (2 H, d)
β ₂	-	-	7,72 (1 H, d)
β ₂ *	-	-	7,65 (1 H, d)
ω ₁	-	7,51 (2 H, m)	7,70 (2 H, d, J= 11,7 Hz)
ω ₂	-	-	7,25 (1 H, d, J= 11,7 Hz)
ω ₂ *	-	-	7,30 (1 H, d, J= 11,7 Hz)
γ	-	-	7,53 (4 H, d, J=6,3 Hz)
a	2,64 (3 H, s)	2,64 (3 H, s)	2,64 (3 H, s)
a'	2,66 (3 H, s)	2,66 (3 H, s)	2,66 (3 H, s)
b	2,47 (3 H, s)	2,46 (3 H, s)	2,47 (3 H, s)
b'	2,48 (3 H, s)	2,47 (3 H, s)	2,48 (3 H, s)

Os prótons da dmb e dcbH₂ no espectro de ¹H RMN dos dímeros dim-Ru-bpe e dim-Ru-bpeb (Apêndice 2, Figuras III e IV) permaneceram com o mesmo deslocamento químico que no dim-Ru-bpy e foram atribuídos por comparação. As integrais dos sinais dos prótons para os dímeros também confirmaram a estrutura proposta.

Figura 50. Espectro de ¹H-RMN do complexo [Ru(dcbH₂)₂Cl(μ-bpy)Ru(dmb)₂Cl]PF₆, 5 x 10⁻³ mol L⁻¹ em DMSO-d₆, 300 MHz. A estrutura do composto com a identificação dos prótons e o espectro com a ampliação da região de 2,3 a 2,7 estão inseridos no gráfico.

4.3.3. Espectroscopia Eletrônica UV-Vis dos Complexos Polipiridínicos de Rutênio

Os complexos de rutênio bipiridínico tipicamente apresentam bandas de transição interna do ligante bipiridina (IL) na região do ultravioleta e também banda na região do visível provenientes das transições de transferência de carga do orbital $d\pi$, centrado no rutênio, para os orbitais π_1^* e π_2^* da bipiridina (MLCT).²⁶ As atribuições das transições eletrônicas dos complexos foram realizadas por comparação com complexos análogos da literatura^{29,150} e confirmados por experimentos de espectroeletroquímica (item 4.3.5) e cálculo teórico em nível semi-empírico (item 4.3.6).

Como pode-se visualizar na Figura 51, os monômeros Ru-bpy, Ru-bpe Ru-bpeb possuem bandas intraligantes $\pi \rightarrow \pi^*$ (IL) do ligante dmb em 290-292 nm. As bandas dos ligantes ponte bpy e bpe não podem ser visualizadas no espectro, pois se sobrepõem com a banda da dmb para os complexos Ru-bpy e Ru-bpe. Porém como o ligante bpeb possui maior deslocalização eletrônica, sua banda $\pi \rightarrow \pi^*$ no complexo Ru-bpeb, tem menor energia e aparece em 354 nm.

As bandas de transferência de carga do Ru para o ligante dmb (MLCT) $d\pi \rightarrow \pi_1^*$ e $d\pi \rightarrow \pi_2^*$ aparecem próximas a 380 e 470 nm, respectivamente. Estas bandas possuem energias próximas a da bandas referente a transição MLCT $d\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes ponte e aparecem como bandas bem alargadas no espectro eletrônico.

O espectro eletrônico do complexo Ru-bpeb-dcb (Figura 51) apresenta as mesmas bandas que seu análogo Ru-bpeb, porém as posições das bandas IL da dcbH₂ e MLCT $d\pi \rightarrow \pi_2^*$ sofreram um deslocamento batocrômico para 314 e 520 nm, respectivamente. Este comportamento demonstra que a substituição do grupo metila

pelo grupo ácido carboxílico na bipyridina causa a estabilização do orbital π_2 da bipyridina.

Figura 51. Espectro eletrônico dos compostos $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpy})]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpe})]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ obtidos em metanol.

Pode-se verificar na Figura 52 que, quando a outra extremidade da ponte bpy, bpe e bpeb dos monômeros foi coordenada à unidade $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}]^+$ para compor os dímeros, a bandas da transição IL dos ligantes ponte e as transições IL da dmb não sofreram grandes perturbações e permaneceram na mesma posição. No entanto, no espectro eletrônico dos dímeros pode-se verificar a banda de transição interna do ligante dcbH₂ em 316 nm e também um alargamento e aumento na absorvidade molar nas bandas de transferência de carga metal-ligante em 420 e 500 nm devido às novas bandas resultantes da transição $d\pi \rightarrow \pi_1^*$ e $d\pi \rightarrow \pi_2^*$ do rutênio (da unidade $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{P})]^+$) para dcbH₂.

Figura 52. Espectro eletrônico dos compostos $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpy})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpe})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpeb})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ obtidos em metanol.

A posição de máxima absorção das principais bandas do espectro eletrônico para os complexos discutidos neste item e suas respectivas absorvidades molares estão sumarizadas na Tabela 2. Ao realizar uma análise das absorvidades molares, é possível constatar que os dímeros, que foram sintetizados para serem aplicados como fotossensibilizadores em DSCs, possuem bandas mais alargadas e com aproximadamente o dobro da absorvidade molar que o complexo N3 (Tabela 2).

Na Tabela 2, pode-se observar o comprimento de onda máximo de emissão e os rendimentos quânticos dos complexos polipiridínicos de rutênio quando estes foram excitados na banda de transferência de carga $d\pi \rightarrow \pi_2^*$. Tipicamente para esta classe compostos, após a excitação do complexo, ocorre a rápida conversão intersistema do estado $^1\text{MLCT}$ para o estado $^3\text{MLCT}$, responsável pela emissão.²⁶

Os monômeros Ru-bpy, Ru-bpe e Ru-bpeb emitem em 790, 770 e 758 nm respectivamente e apresentam rendimentos quânticos na ordem de 10^{-4} . Ao contrário do que o esperado, o rendimento quântico do complexo Ru-bpeb-dcb ($8,1 \times 10^{-4}$) foi maior que o obtido para o Ru-bpeb ($1,5 \times 10^{-4}$). Em geral, a presença de prótons, diminui o rendimento dos processos de emissão devido ao aumento do rendimento dos processos não radioativos.¹⁵¹ Desta forma, pode-se verificar que a unidade $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{L})]^+$ é o principal grupo emissor nos dímeros dim-Ru-bpy (802 nm), dim-Ru-bpe (803 nm) e dim-Ru-bpeb (806 nm).

Tabela 2. Absortividade molar, comprimento de onda máximo de emissão e rendimento quântico de emissão dos complexos polipiridínicos de rutênio em solução de metanol.

Composto	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm} (\epsilon / 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}} / \text{nm} (\phi)$
N3**	316 (4,82); 414 (1,40); 538 (1,42)	538 / 830 (4×10^{-4})
N719**	312 (4,91); 395 (1,43); 535 (1,47)	535 / 830
Ru-bpy	292 (4,5); 383 (0,87); 470 (1,0)	470 / 790 ($1,1 \times 10^{-4}$)
Ru-bpe	292 (6,44); 404 (0,97); 467 (1,25)	470 / 770 ($9,7 \times 10^{-5}$)
Ru-bpeb	290 (4,51); 354 (3,59); 400 (2,65); 460 (1,64)	460 / 758 ($1,5 \times 10^{-4}$)
Ru-bpeb-dcb	314 (4,51); 380 (3,57); 472 (1,39); 520 (1,26)	520 / 806 ($8,1 \times 10^{-4}$)
dim-Ru-bpy	293 (4,76); 314 (3,79); 400 (1,58); 497 (1,83)	500 / 802 ($4,5 \times 10^{-4}$)
dim-Ru-bpe	293 (6,87); 313 (6,11); 406 (2,1); 495 (2,6)	495 / 803 ($4,1 \times 10^{-4}$)
dim-Ru-bpeb	293 (5,26); 313 (4,71); 356 (4,12); 400 (3,57); 470 (2,81); 510* (2,09)	520 / 806 ($5,34 \times 10^{-4}$)

* ombro, dados da literatura**. ²⁹

4.3.4. Eletroquímica dos Complexos Polipiridínicos de Rutênio

Os estudos de eletroquímica dos compostos foram realizados pela técnica de voltametria cíclica, utilizando uma célula de três eletrodos, sendo eletrodo de trabalho de platina, eletrodo auxiliar de fio de platina helicoidal e eletrodo de referência Ag/AgNO₃ (0,01 mol L⁻¹).

Os voltamogramas cíclicos dos monômeros, apresentados na Figura 53, mostram um processo reversível monoelétrônico na região anódica (de 0,80 a 0,83 V) atribuído ao processo de oxidação do $\text{Ru}^{2+/3+}$ e dois processos reversíveis na região catódica atribuídos à redução do ligante ponte (bpy, bpe ou bpeb) $\text{P}^{0/-1}$ (de -1,29 a 1,38 V) e $\text{P}^{-1/-2}$ (de -1,47 a 1,57 V).¹⁵⁰ Os potenciais $E_{1/2}$ dos monômeros podem ser verificados na Tabela 3.

No complexo Ru-bpeb-dcb, o processo de oxidação $\text{Ru}^{2+/3+}$ ocorre em 1,10 V, ou seja, 300 mV mais positivo que seu análogo Ru-bpeb. Este deslocamento para potencial mais positivo mostra que a substituição da dmb pela dcbH₂, que possui um grupo carboxílico retirador de elétrons, estabiliza mais o orbital $d\pi$ do rutênio.

O perfil da onda de oxidação e redução deste processo sugere que outro processo irreversível está ocorrendo concomitante à oxidação do rutênio. Este comportamento pode ser atribuído a oxidação eletrocatalítica do DMF pelo Ru-bpeb-dcb oxidado, como foi observado por Kuwabara et al. em estudos eletroquímicos de complexos de ferro.¹⁵² Na Figura 53 (Ru-bpeb-dcb anódico) pode-se observar a redução da espécie gerada neste processo em -0,35 V. Os estudos de espectroeletroquímica serão realizados para avaliar a reversibilidade da espécie $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpeb})]^{2+}$.

Como é característico de complexos de rutênio bipyridínicos, a redução sucessiva monoelétrica das duas dcbH₂¹⁵³ no complexo Ru-bpeb-dcb aparece em -0,90 (dcbH₂^{0/-1} (1)) e -1,08 V (dcbH₂^{0/-1} (2)). Estes valores encontrados são bem próximos ao valor determinado para o complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{SCN})_2]$ (N3) em DMF.¹⁵⁴ A irreversibilidade deste processo deve-se provavelmente a protonação da espécie dcbH₂^{•-}, que é posteriormente oxidada em -0,35 V. É interessante notar que pelo voltamograma adquirido pela varredura no sentido catódico e anódico que a

onda de oxidação em -0,35 V não é devido ao processo redução que ocorre em -0,35 V.

Figura 53. Voltametria cíclica de uma solução $1,0 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$ dos complexos $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpy})]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpe})]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ obtidos em DMF anidro (TEAClO_4), velocidade de varredura de 100 mV s $^{-1}$, em eletrodo de platina.

No caso dos dímeros, os voltamogramas apresentados na Figura 54, mostram dois processos reversíveis monoeletrônico na região anódica referentes à oxidação dos dois rutênios, no qual o processo $\text{Ru}^{2+/3+}$ da unidade $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{P})]$

(Ru(A)) é oxidado primeiro em 0,80-0,84 V e o $\text{Ru}^{2+/3+}$ da unidade $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{P})]$ (Ru(B)) é oxidado em potenciais mais positivos em 1,09-1,13 V. Na região catódica é possível observar quatro processos que são atribuídos à redução das duas dcbH_2 e do ligante ponte.

Os valores de potencial $E_{1/2}$ dos processos de oxirredução para os complexos polipiridínicos de rutênio discutidos neste item estão sumarizados na Tabela 3. Pode-se verificar, através da comparação entre os potenciais do processo $\text{Ru}^{2+/3+}$ nos complexos dímeros e monômeros, que a coordenação da unidade $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{P})]^+$ nos monômeros não afetou o potencial de oxidação do rutênio da unidade $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{P})]^+$. Estes resultados sugerem o acoplamento fraco entre as duas unidades de rutênio ligadas pelas pontes bpy, bpe e bpeb.

Figura 54. Voltametria cíclica de uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dos complexos $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpy})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpe})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpeb})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ obtidos em DMF anidro (TEAClO_4), velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , em eletrodo de platina.

O mesmo comportamento foi encontrado na comparação entre os complexos dim-Ru-bpeb e Ru-bpeb-dcb, em que a unidade $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpeb})]^+$ no dim-Ru-bpeb, mesmo oxidada, não influenciou no potencial de oxidação do $\text{Ru}^{2+/3+}$ da unidade $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpeb})]^+$, quando comparado com o potencial do Ru-bpeb-dcb.

Tabela 3. Sumarização dos potenciais de oxirredução ($E_{1/2}$) para os complexos polipiridínicos de rutênio. Os valores de potencial são referenciados em EPH.

Composto/ $E_{1/2}(\text{V})$	$\text{Ru}^{2+/3+}(\text{A})$	$\text{Ru}^{2+/3+}(\text{B})$	$^{\text{C}}\text{dcbH}_2^{0/-1}(\text{1})$	$^{\text{C}}\text{dcbH}_2^{0/-1}(\text{2})$	$^*\text{P}^{0/-1}$	$^*\text{P}^{1-/2-}$
Ru-bpy	0,83	-----	-----	-----	-1,38	-1,57
Ru-bpe	0,81	-----	-----	-----	-1,29	-1,50
Ru-bpeb	0,80	-----	-----	-----	-1,33	-1,47
Ru-bpeb-dcb	-----	1,10	-0,90	-1,08	-----	-----
dim-Ru-bpy	0,84	1,13	-0,80	-0,90	-1,25	-1,51
dim-Ru-bpe	0,81	1,12	-0,78	-0,90	-1,15	-1,48
dim-Ru-bpeb	0,80	1,09	-0,80	-0,90	-1,30 ^c	-1,55 ^c

* Ligante ponte bpy, bpe ou bpeb; ^cpotencial catódico.

4.3.5. Espectroeletróquímica Eletrônica dos Complexos Polipiridínicos de Rutênio

A espectroeletróquímica é uma ferramenta muito útil para estudos estruturais, atribuições de processos redox e, até mesmo, estudo analítico de espécies em estados de oxidação específicos. Esta técnica combina a eletroquímica junto com diversas espectroscopias como: eletrônica, infravermelho, Raman e luminescência.¹⁵⁵⁻¹⁵⁷ Nos estudos de espectroeletróquímica realizados abaixo, foi utilizado a eletroquímica combinada à espectroscopia eletrônica, que é mais tradicional devido a sua simplicidade.

Para as medidas, utilizou-se uma rede de ouro, com alta transmitância, como eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar de fio de platina e um eletrodo de

referência Ag/AgNO₃ (0,01 mol L⁻¹). Este sistema foi montado em uma cubeta de quartzo com caminho ótico restrito a 0,025 cm (Patente – PI 0305.898-0).

O voltamograma típico dos monômeros e o respectivo comportamento espectroeletroquímico do complexo Ru-bpeb são mostrados na Figura 55. Optou-se começar a discussão por este complexo porque, diferente do Ru-bpy e Ru-bpe, as bandas da dmb e do ligante ponte bpeb não se sobrepõem o que facilita na atribuição dos processos redox.

A oxidação do Ru-bpeb na faixa de 0,72 a 0,92 V acarreta no desaparecimento das bandas MLCT ($d\pi \rightarrow \pi^*$) e o deslocamento batocrômico das bandas ILs ($\pi \rightarrow \pi^*$) da dmb e do bpeb, apresentando pontos isobésticos muito bem definidos. A banda da dmb, com máximo em 295 nm, sofreu um desdobramento gerando duas bandas com máximo em 302 e 313 nm, enquanto a banda do bpeb foi deslocada de 355 para 378 nm.

Estas alterações são características da oxidação de complexos de Ru(II) a Ru(III), no qual a banda MLCT é extinta pois o elétron envolvido nesta transição é removido na oxidação do íon rutênio e, como esperado, também afeta os níveis eletrônicos dos ligante dmb e bpeb coordenados. Assim, com a equação de Nernst, determinou-se o potencial padrão igual a 0,80 V (coeficiente linear) para este processo redox, valor este que está em concordância com o determinado por voltametria cíclica ($E_{1/2} = 0,81$ V). Pode-se também confirmar, a partir do cálculo do número de elétrons envolvidos (coeficiente angular da equação de Nernst), que este processo é monoeletrônico.

Na reação de redução, na faixa de -1,20 a -1,42 V, foi observado a diminuição da intensidade da banda do bpeb e o desaparecimento parcial da MLCT, enquanto que a banda da dmb permaneceu inalterada. Este processo foi atribuído a redução

monoeletrônica do bpeb, gerando a espécie bpeb^- . Concomitantemente, surgiu uma banda em 670 nm referente à nova espécie $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpeb}^-)]$. Em potenciais de redução mais negativos, de -1,42 a -1,50 V, provocou a diminuição da banda em 670 nm. O processo desta região foi atribuído à segunda redução do ligante bpeb através da comparação com resultados de espectroeletróquímica do ligante livre, gerando a espécie bpeb^{2-} .¹¹³

Figura 55. Voltamograma apresentando os processos redox dos monômeros e espectroeletróquímica do complexo $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ em DMF.

Os outros dois monômeros Ru-bpy e Ru-bpe apresentam comportamento espectroeletróquímico (Figura 56) semelhante ao discutido para o Ru-bpeb. A oxidação do rutênio, na faixa de 0,72 a 0,92 V, leva ao desaparecimento da banda MLCT e ao deslocamento batocrômico da banda IL do ligante ponte. Já a redução da ponte, que ocorre na faixa de -1,10 a -1,52 V, ocasiona a diminuição da banda IL

do ligante ponte, a diminuição parcial da MLCT e o surgimento de uma nova banda em região de menor energia.

Figura 56. Espectroeletróquímica dos complexos $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpy})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpe})]\text{PF}_6$ em DMF.

No caso do complexo Ru-bpeb-dcb (Figura 57), a oxidação do rutênio ocorre na faixa de 1,00 a 1,16 V, com $E^0 = 1,08$ V, valor bem próximo ao valor estimado por voltametria cíclica (1,10 V). A oxidação $\text{Ru}^{2+/3+}$ causa a quase extinção da banda MLCT, o deslocamento batocrômico da banda IL da dcbH₂ e também a mudança no perfil e intensidade da banda IL do bpeb em 395 nm.

Com objetivo de investigar a estabilidade da espécie formada $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpeb})]^{2+}$, após realizar o processo de oxidação do complexo em 1,16

V, aplicou-se potencial de 0,5 V, espectro vermelho na Figura 57. O perfil espectral não sofreu alteração quando comparado com o espectro inicial, isto é, antes de iniciar a aplicação do potencial para oxidar o complexo. Isso demonstra claramente a estabilidade da espécie $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpeb})]^{2+}$, o qual não pôde ser verificado pela técnica de voltametria devido ao processo eletrocatalítico acoplado a este processo. Este resultado tem grande importância na aplicação deste composto em DSC, pois a reversibilidade eletroquímica é desejável para gerar células solares com alta durabilidade.

Mudando o foco para as reações de redução deste complexo, foi observada a redução da dcbH_2 na faixa de -0,2 a -1,0 V juntamente com a redução de prótons do grupo ácido carboxílico. Ao final, pode-se observar a presença da espécie desprotonada (o espectro eletrônico da espécie ácida e básica pode ser visualizado no Apêndice 2, Figura XVI) e também a diminuição da intensidade da banda IL da dcbH_2 . A redução do próton na voltametria cíclica foi pouco pronunciada, pois esta técnica faz a varredura de potencial rapidamente, ao contrário da metodologia utilizada na espectroeletroquímica.

Em seguida, a Figura 57 mostra a redução do ligante ponte bpeb na faixa de -1,00 a -1,40, com o desaparecimento da banda IL do bpeb, como já verificado para o complexo Ru-bpeb. Aplicando-se potenciais mais negativos de -1,40 a -1,60 V ocorre a segunda redução do ligante bpeb.

Figura 57. Espectroeletróquímica do complexo $[Ru(dcbH_2)_2Cl(bpeb)]PF_6$ em DMF.

Em relação aos dímeros, os voltamogramas típico, na faixa analisada, apresentam dois processos de oxidação e quatro processos de redução. As mudanças espectrais para os processos de oxidação e redução para o complexo dim-Ru-bpeb são mostrados na Figura 58.

A oxidação $Ru(II)/Ru(III)$ da unidade $[Ru(dmb)_2Cl(bpeb)]^+$ ocorre na faixa de 0,72 a 0,92 V e provoca a queda de intensidade da banda MLCT para aproximadamente metade da inicial. A banda IL da dmb e do ligante ponte bpeb também sofrem um deslocamento para menor energia. Ao se aplicar potenciais de oxidação maiores, na faixa de 0,92 V a 1,20 V, pode-se observar a oxidação $Ru(II)/Ru(III)$ da unidade $[Ru(dcbH_2)_2Cl(bpeb)]^+$, no qual a banda MLCT é quase extinta e as bandas IL da $dcbH_2$ e bpeb sofrem um deslocamento batocrômico.

Figura 58. Espectroeletróquímica do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpeb})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ em DMF.

Após aplicar 1,20 V nos experimentos de espectroeletróquímica, o potencial foi novamente modificado para 0,5 V e o complexo dim-Ru-bpeb foi regenerado, mostrando assim que o processo de oxidação dos dois rutênios são reversíveis.

Mudando para as reações de redução, foi observada a redução da dcbH₂ na faixa de 0,0 a -1,0 V junto com a redução de prótons do grupo carboxílico. Este processo foi verificado pela queda e deslocamento da banda IL da dcbH₂. Posterior redução na faixa de -1,20 a -1,40 provoca a redução do ligante ponte bpeb, com o desaparecimento da banda IL do bpeb, como já verificado para os complexos Ru-bpeb e Ru-bpeb-dcb. Aplicando-se potenciais mais negativos de -1,40 a -1,60 V ocorre a segunda redução do ligante bpeb.

Na Figura 59 e Figura 60 são apresentados os resultados de espectroeletroquímica obtidos para os compostos dim-Ru-bpe e dim-Ru-bpy, respectivamente. As mudanças espectrais na oxidação Ru(II)/Ru(III) da unidade [Ru(dmb)₂Cl(P)]⁺ foram similares ao encontrado para o Ru-bpeb, no qual houve uma queda de intensidade da banda MLCT e deslocamento da banda IL da dmb e do ligante ponte. Em potenciais de oxidação maior, também foi observada a oxidação Ru(II)/Ru(III) da unidade [Ru(dcbH₂)₂Cl(P)]⁺, levando à quase extinção da banda MLCT e ao deslocamento batocrômico nas bandas IL da dcbH₂ e do ligante ponte.

Na região das reduções, observou-se primeiramente a redução da dcbH₂ na faixa de 0,0 a -1,0 V junto com a redução de prótons do grupo ácido carboxílico. Este processo foi verificado pela queda e deslocamento da banda IL da dcbH₂. Posterior redução na faixa de -1,20 a -1,40 provoca a redução do ligante ponte, com o desaparecimento da banda IL da bpy ou do bpe. Em potenciais mais negativos, de -1,40 a -1,60 V, ocorre a segunda redução do ligante ponte.

Nos espectros eletrônicos dos dímeros oxidados [Ru^{II}(dcbH₂)₂Cl(P)Ru^{III}(dmb)₂Cl]³⁺, apresentados nas Figura 58, 59 e 60, não foi constatada, de forma explícita, a presença da banda de intervalência (IT) entre os dois sítios de rutênio. Em estudos de intervalência com dímeros assimétricos

$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{P})\text{RuCl}(\text{bipy})_2]^{4+}$ ($\Delta V = 0,4 \text{ V}$), por exemplo, onde $\text{P} = \text{bpe}$ e bpy , *Callahan et al.*¹⁵⁸ identificaram a banda IT como um ombro sobreposta com a banda MLCT ($d\pi \rightarrow \pi_1^*$) da unidade $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}(\text{P})]^+$ em 480-490 nm, com absorvidade molar próximo a 300.

Analisando o comportamento espectral dos compostos dim-Ru-bpy e dim-Ru-bpe, é possível observar uma anormalidade no processo de oxidação $\text{Ru}^{2+/3+}$ na unidade $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{P})]^+$. A intensidade da banda MLCT ($d\pi \rightarrow \pi_1^*$) na região de 400-450 nm não diminuiu com a oxidação do rutênio (Figura 59 e 60), como deveria ter acontecido, conforme observado na espectroeletrólise dos monômeros Ru-bpy e Ru-bpe (Figura 55 e 56). Desta forma, torna-se provável que uma banda IT tenha surgido nesta região, em concordância com os resultados do complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{P})\text{RuCl}(\text{bipy})_2]^{4+}$, compensando o desaparecimento da banda MLCT.

Figura 59. Espectroeletróquímica do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpe})\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ em DMF.

Figura 60. Espectroeletróquímica do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpy})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ em DMF.

4.3.6. Cálculo teórico em nível semi-empírico para o complexo dim-Ru-bpeb

Concomitante aos estudos experimentais, também foram realizadas simulações das estruturas dos complexos e de seus espectros eletrônicos, através de cálculos computacionais em nível clássico e semi-empírico, de forma a complementar as atribuições das transições eletrônicas e de voltametria cíclica. Os

cálculos foram realizados para os complexos dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe e dim-Ru-bpeb. Os resultados obtidos para esta classe de compostos não variaram muito com o tamanho da ponte. Desta forma, nesta tese, somente serão apresentados os resultados dos cálculos obtidos para o complexo dim-Ru-bpeb.

Para otimização da geometria, utilizou-se o método clássico *molecular mechanics* e para aquisição dos espectros eletrônicos, bem como da energia e posição dos orbitais envolvidos nas transições, utilizou-se o método ZINDO/S em nível RHF, utilizando cálculos de interação de configuração (CI), com excitações simples (10 orbitais ocupados e 10 orbitais não ocupados).

As energias de absorção das transições eletrônica teóricas e experimentais e suas atribuições estão contidas na Tabela 4. Para atribuir as transições eletrônicas foram considerados o fragmento da molécula com maior contribuição no orbital molecular. A composição orbital completa está apresentada na Tabela 5.

Tabela 4. Atribuições das transições eletrônicas teórico-experimental para o complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpeb})\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{Cl})]^{2+}$.

λ_{ex}	λ_{teo}	Transição		Atribuição
532 nm	536 nm	224 → 228	Ru (B) → dcbH ₂	(MLCT)
	529 nm	223 → 229	Ru (B) → bpeb: dcbH ₂	(MLCT)
505 nm	503 nm	227 → 233	Ru (A) → dmb	(MLCT)
480 nm	461 nm	227 → 235	Ru (A) → bpeb	(MLCT)
	481 nm	225 → 236	Ru (A) → dmb	(MLCT)
417 nm	405 nm	224 → 231	Ru (B) → dcbH ₂	(MLCT)
	390 nm	223 → 231		
369 nm	374 nm	223 → 231	Ru (B) → dcbH ₂	(MLCT)
356 nm	361 nm	224 → 232	Ru (B) → dcbH ₂	(MLCT)
	357 nm	223 → 230	Ru (B) → bpeb:dcbH ₂	(MLCT)
316 nm	321 nm	227 → 228	Ru (A) → dcbH ₂	
	281 nm	218 → 229	dcbipy → dcbH ₂ :bpeb	(IL)
296 nm	270 nm	220 → 236	dmbipy → dmbipy	(IL)

Tabela 5. Energia e composição percentual dos orbitais de fronteira para o complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpeb})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}]$.

OM	Composição percentual orbital (%)						
	Ru^{II} (B)	Ru^{II} (A)	Cl^- (B)	Cl^- (A)	dcbH ₂	dmb	bpeb
217	1,73	0,85	0,32	0,73	3,05	1,34	91,92
218	0,20	0,02	0,14	0,01	97,73	0,02	1,87
219	0,00	0,02	0,00	0,35	0,00	99,10	0,38
220	0,00	0,16	0,00	0,15	0,00	99,59	0,08
221	16,70	3,48	0,10	0,11	3,42	1,00	75,15
222	76,15	0,36	5,33	0,01	11,18	0,08	6,73
223	80,60	0,19	6,50	0,00	9,06	0,05	3,45
224	60,85	1,64	4,01	0,01	16,07	0,31	17,05
225	0,17	81,68	0,01	3,91	0,04	10,43	3,46
226	0,05	83,02	0,00	5,76	0,01	9,27	1,61
227 (HOMO)	0,17	69,63	0,00	4,51	0,05	15,25	10,07
228 (LUMO)	5,03	0,01	0,10	0,00	89,43	0,01	5,41
229	2,59	0,15	0,160	0,00	52,88	0,46	43,77
230	5,53	0,19	0,10	0,00	43,77	0,87	49,52
231	0,98	0,00	0,00	0,00	98,97	0,00	0,05
232	0,80	0,06	0,01	0,00	95,94	2,32	0,87
233	0,17	3,55	0,00	0,06	2,95	85,99	6,90
234	0,14	0,01	0,00	0,00	99,18	0,08	0,59
235	0,78	1,47	0,01	0,09	0,91	27,79	68,82
236	0,21	4,85	0,00	0,14	0,13	72,58	21,77
237	0,15	0,00	0,00	0,00	99,79	0,00	0,05

As energias das transições obtidas através do cálculo foram bem próximas das encontradas no espectro eletrônico experimental obtido em metanol. Na região do visível, todas as transições são do tipo MLCT do Ru^{II} (A) ou (B) para dmb, dcbH₂ e bpeb. Além destas transições, também foi possível atribuir as bandas na região do ultravioleta em 316 e 296 nm como IL do ligante dcbH₂ e dmb, respectivamente. Os resultados também confirmaram as atribuições eletroquímicas, onde os orbitais 225,

226 e 227, compostos principalmente pelo Ru (A) (ligado a dmb), possuem energia maior do que os orbitais 222, 223 e 224 centrados no Ru (B) (ligado à dcbH₂) e, conseqüentemente, é oxidado primeiro.

O orbital de fronteira 227 é o HOMO e está predominantemente centrado no Ru (A), enquanto que o orbital de fronteira 228 é o LUMO e sua composição orbital é principalmente dcbH₂. A representação destes orbitais de fronteira encontra-se na Figura 61. Pode-se verificar que a ponte bpeb está presente no HOMO e LUMO, tornando possível uma transferência de elétrons, como previamente planejado para esta molécula.

Figura 61. Orbitais de fronteira HOMO (227) e LUMO (228) calculados para o complexo [Ru(dcbH₂)₂Cl(μ-bpeb)Ru(dmb)₂(Cl)]²⁺.

4.4. Aplicação dos Complexos Polipirídínicos de Rutênio em DSCs

A avaliação do desempenho fotoeletroquímico dos corantes polipiridínicos dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe, dim-Ru-bpeb e Ru-bpeb-dcb foi realizado através das medidas de curva I-V e espectro de fotoação (IPCE). Nestas medidas, o tradicional corante N719 foi utilizado como padrão para testar os componentes das células montadas e servir como parâmetro para comparar os resultados obtidos com os dados da literatura. Os corantes Ru-bpy, Ru-bpe e Ru-bpeb não puderam ser testados como sensibilizador, pois não adsorveram no filme de dióxido de titânio nas condições utilizadas (solução metanólica 1×10^{-4} mol L⁻¹ por 12 horas), como já esperado, em decorrência da ausência de grupos carboxilatos de ancoragem.

Os complexos dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe, dim-Ru-bpeb e Ru-bpeb-dcb ancoraram na superfície do TiO₂, após um período de 12 horas, formando um filme alaranjado, bastante homogêneo. A Figura 62 ilustra o provável modo de ligação do complexo dim-Ru-bpeb na superfície do óxido. Este esquema foi baseado em estudos publicados de FTIR, Raman e cálculo computacional para os corantes N3 e N719.^{110,159,160} Até o momento, acredita-se que o grupo carboxílico ancora pelo modo ponte aos sítios Ti-H₂O/Ti-OH do óxido, e os outros grupos carboxílicos, que estão próximos à superfície, interagem através de ligação de hidrogênio com a superfície do TiO₂.

Figura 62. Corante dim-Ru-bpeb ancorado na superfície do TiO_2 através da ligação covalente de um grupo carboxílico pelo modo ponte, enquanto outros grupos carboxílicos interagem com os grupos (Ti-O) da superfície do TiO_2 .

As células solares foram montadas em quintuplicata utilizando o eletrodo nanocristalino de TiO_2 -P25 (área= $0,25 \text{ cm}^2$), com o corante previamente adsorvido, o contra-eletrodo de Pt (catalisador da reação de redução de I_3^-/I^-) e o eletrólito com par mediador iodo/iodeto em metoxipropionitrila. O rendimento de 5,07 % obtido para o complexo N719 (Tabela 6) é concordante com os resultados obtidos na literatura em condições similares de montagem das DSCs.^{87,161,162} Para obter rendimentos próximos aos 10 %, como previamente descritos na introdução, em geral, utiliza-se outros componentes e processos não utilizados nesta tese, como por exemplo, síntese do dióxido de titânio para obtenção da fase anatase pura, realizar tratamentos do filme com TiCl_4 , além de adicionar outros aditivos no eletrólito.^{9,163}

Pode-se observar nas medidas de curvas I-V dos dímeros assimétricos (Figura 63), obtidas sob iluminação A.M. 1.5 (100 mW cm^{-2}), que o tamanho da ponte que separa as unidades $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{P})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{P})]^+$ influenciam no desempenho das DSCs.

Figura 63. Curvas I-V das células fotoeletroquímicas sensibilizadas pelos corantes dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe, dim-Ru-bpeb obtidas sob iluminação de 100 mW cm^{-2} .

Os parâmetros de potencial de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto circuito ($J_{sc} = I_{sc} \text{ (mA)} / \text{área do filme (cm}^2\text{)}$), fator de preenchimento (ff) e eficiência global de fotoconversão, η , para os complexos dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe, dim-Ru-bpeb, e N719 estão relacionados na Tabela 6.

É possível verificar que J_{sc} é o parâmetro fotoeletroquímico que mais sofreu alteração com o aumento da tamanho da ponte, apresentando uma aumento de $8,34 \text{ mA cm}^{-2}$ no corante dim-Ru-bpy, para $8,87$ e $9,59 \text{ mA cm}^{-2}$ nos corantes dim-Ru-bpe e dim-Rbpeb, repectivamente.

Os valores de V_{oc} ($0,57$ - $0,61 \text{ V}$) e FF ($0,56$ - $0,57 \%$) pouco foram alterados, demonstrando que J_{sc} é o principal parâmetro responsável pelo aumento de eficiência das DSCs, no qual passou de $2,78 \%$ no dim-Ru-bpy, para $2,89$ no dim-Ru-bpe e $3,75 \%$ para o dim-Ru-bpeb.

Tabela 6. Parâmetros fotoeletroquímico dos complexos N719, dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe, dim-Ru-bpeb e Ru-bpeb-dcb obtidos sob iluminação de 100 mW cm⁻².

Composto	Voc/ V	Jsc/ mA cm ⁻²	FF	η/ %
N719	0,68	14,30	0,51	4,96
	0,69	14,25	0,51	5,01
	0,68	16,14	0,48	5,26
Média	0,68 ± 0,006	14, 89 ± 1,07	0,50 ± 0,02	5,07 ± 0,16
dim-Ru-bpy	0,58	8,68	0,60	3,02
	0,58	8,22	0,58	2,76
	0,59	8,35	0,56	2,76
	0,59	8,33	0,56	2,75
	0,58	8,11	0,55	2,59
Média	0,58 ± 0,005	8,34 ± 0,21	0,57 ± 0,02	2,78 ± 0,15
dim-Ru-bpe	0,56	8,60	0,60	2,89
	0,58	8,62	0,56	2,80
	0,58	8,77	0,55	2,80
	0,57	8,72	0,56	2,78
	0,59	9,68	0,56	3,19
Média	0,57 ± 0,01	8,87 ± 0,45	0,57 ± 0,02	2,89 ± 0,17
dim-Ru-bpeb	0,61	9,38	0,56	3,20
	0,60	9,12	0,57	3,11
	0,61	9,74	0,58	3,45
	0,61	9,75	0,55	3,27
	0,62	9,94	0,52	3,20
Média	0,61 ± 0,007	9,59 ± 0,32	0,56 ± 0,02	3,25 ± 0,13

O parâmetro J_{sc} pode ser definido pelo produto da eficiência de coleta de fótons (ϕ_{LH}), da eficiência quântica de fotoinjeção (ϕ_{INJ}) e da eficiência de coleta de elétrons pelo eletrodo (ϕ_{COL}), conforme apresentado na Equação 17:

Equação 17
$$J_{sc} = I_o \phi_{LH} \phi_{INJ} \phi_{COL}$$

onde I_o é o fluxo de fótons incidente.

O fator ϕ_{LH} depende da absortividade molar, da faixa espectral de absorção do corante, da quantidade de moléculas adsorvidas no TiO_2 e também de qualquer outro efeito que aumente a absorção de luz do sistema TiO_2 -Corante, como por exemplo fenômenos de espalhamento. Este último parâmetro não variou nos experimentos realizados, visto que sempre foi utilizado o mesmo filme de TiO_2 (nanopartículas de P25, espessura de 10 μm) na montagem das células solares.

Os dímeros absorvem na região de 400-520 nm e possuem absortividades molares parecidas (Tabela 2). Os experimentos de quantificação de espécies adsorvidas na superfície do filme de TiO_2 , realizados a partir da dessorção do corante da superfície do óxido e posterior quantificação do corante por espectroscopia UV-Vis, como pode ser visualizado na Tabela 7. Estes estudos demonstram que os dímeros adsorvem quantidades de corante muito próximas, sendo de 120, 117 e 125 $nmol\ cm^{-2}$ para o dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe e dim-Ru-bpeb, respectivamente, comparado com 150 $nmol\ cm^{-2}$ para o N719. Estes resultados evidenciam que, para esta classe de compostos, a eficiência de coleta de fótons não influencia significativamente no valor de J_{sc} .

Tabela 7. Quantidade de espécies adsorvidas determinadas para os corante dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe, dim-Ru-bpeb e N719 em nmol cm⁻².

Composto	Espécies adsorvidas (nmol cm²)
N719	150
dim-Ru-bpy	120
dim-Ru-bpe	117
dim-Ru-bpeb	125

A eficiência quântica de fotoinjeção (ϕ_{inj}) depende do tempo de vida do estado excitado do corante e da velocidade de fotoinjeção do corante na banda de condução do TiO₂, como expresso na Equação 18:

$$\text{Equação 18} \quad \phi_{inj}(\lambda) = \frac{k_{inj}}{k_{inj} + k_r + k_{nr}}$$

em que, k_{inj} corresponde à constante de velocidade de transferência do elétrons do corante para o TiO₂ e k_r e k_{nr} são as constantes de velocidade de decaimento radioativo e não radioativo, respectivamente. Devido a similaridade estrutural e as propriedades espectroscópicas e eletroquímicas dos dímeros serem muito parecidas, pode-se esperar que o ϕ_{inj} para esta classe de composto seja muito próximo.

Assim, é provável que a etapa mais importante que leva a variação da J_{sc} para os dímeros, ocorra em reações de recombinação que acontecem após a formação da espécie TiO₂(e⁻)-corante(h⁺), acarretando na diminuição do ϕ_{COL} . Após a separação de carga, o elétron pode difundir para o circuito externo e gerar fotocorrente ou recombinar através de duas vias principais: recombinação do elétron com eletrólito (espera-se que esta etapa seja muito parecida para os dímeros devido

à utilização do mesmo filme de TiO₂, mesmo eletrólito e as estruturas dos corantes serem similares) e a recombinação do elétron com o corante foto-oxidado.

A partir dos dados de espectroscopia eletrônica e eletroquímica foi possível montar um diagrama de energia dos orbitais moleculares dos dímeros (Figura 64) para entender quais são as espécies geradas na etapa de foto-oxidação. A energia do estado fundamental das unidades [Ru(dmb)₂Cl(P)]⁺ e [Ru(dcbH₂)₂Cl(P)]⁺, que compõem o dímero, foram calculadas a partir dos respectivos potenciais do processo Ru(II)/Ru(III), obtidos nos experimentos de voltametria cíclica dos dímeros, enquanto o energia do estado excitado foi estimada de acordo com a Equação 19:

$$\text{Equação 19} \quad E(S^+/S^*) = E(S^+/S) - E_{0-0}$$

onde, $E(S^+/S^*)$ é a energia do estado excitado, $E(S^+/S)$ é o potencial redox e E_{0-0} é a diferença de energia da transição eletrônica, que é dado pela diferença entre o menor nível vibracional do estado fundamental e o excitado. Este termo foi estimado através da média entre as energias de absorção e emissão dos compostos.

Conforme apresentado na Figura 64, a excitação da unidade [Ru(dcbH₂)₂Cl(P)]⁺ leva à injeção de elétron na banda de condução do TiO₂ e gera a tríade TiO₂(e⁻)-Ru(h⁺)-Ru (1). No entanto, a unidade [Ru(dmb)₂Cl(P)]⁺, com potencial 0,3 V mais positivo que o [Ru(dcbH₂)₂Cl(P)]⁺, rapidamente transfere um elétron para [Ru^{III}(dcbH₂)₂Cl(P)]⁺ (2) e aumenta a separação da carga gerada na superfície do TiO₂, formando o sistema TiO₂(e⁻)-Ru-Ru(h⁺). Os cálculos teóricos para o dim-Ru-bpeb são consistentes com estes resultados, no qual o orbital HOMO está centrado no átomo de rutênio da unidade [Ru(dmb)₂Cl(P)]⁺.

Também é importante notar neste diagrama que a diferença de potencial entre o orbital HOMO dos dímeros e o potencial redox do mediador é suficiente para haver a regeneração do corante foto-oxidado. Além de ajudar na separação da

carga gerada, o diagrama de energia na Figura 64 mostra que é possível haver transferência de elétrons do estado excitado da unidade $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{P})]^{+*}$ para unidade $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{P})]^+$ diretamente ligada à superfície do TiO_2 . Esta contribuição será avaliada nos estudos de IPCE que serão apresentados abaixo.

Figura 64. Diagrama de energia do complexo dim-Ru-bpeb mostrando os possíveis processos após a iluminação. As energias da banda de condução do TiO_2 e do potencial redox do mediador foram obtidas na literatura.³⁰ O nível em vermelho é referente à energia do orbital π^* da dcbH_2 que foi obtido pelo potencial de redução da dcbH_2 .

É interessante notar que a excitação de qualquer uma das unidades, sempre irá formar a espécie $\text{TiO}_2(\text{e}^-)\text{-Ru-Ru}(\text{h}^+)$, demonstrando a funcionalidade do planejamento vetorial, no qual o orbital HOMO é centrado na unidade distante da superfície e o LUMO está sobre a dcbH_2 diretamente ancorada na superfície do TiO_2 .

Os valores de $E(\text{S}^+/\text{S}^*)$, $E(\text{S}^+/\text{S})$ e E_{0-0} obtidos pelas medidas eletroquímicas e de espectroscopia eletrônica para os compostos dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe e dim-Ru-bpeb são apresentados na Tabela 8. A energia do estado fundamental das unidades

$[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{P})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{P})]^+$, que compõem o dímero, foram calculadas a partir dos respectivos potenciais do processo $\text{Ru}(\text{II})/\text{Ru}(\text{III})$, enquanto o energia do estado excitado foi estimada de acordo com a Equação 19.

Tabela 8. Valores de $E(\text{S}^+/\text{S}^*)$, $E(\text{S}^+/\text{S})$ e E_{0-0} obtidos pelas medidas eletroquímicas e de espectroscopia eletrônica para os compostos dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe e dim-Ru-bpeb.

Compostos/ Unidade	$E(\text{S}^+/\text{S})/\text{eV}$	E_{0-0}	$E(\text{S}^+/\text{S}^*)/\text{eV}$
dim-Ru-bpy / $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpy})]^+$	1,13	1,90	-0,77
dim-Ru-bpy / $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpy})]^+$	0,84	1,97	-1,13
dim-Ru-bpe / $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpe})]^+$	1,12	1,91	-0,79
dim-Ru-bpe / $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpe})]^+$	0,81	1,98	-1,17
dim-Ru-bpeb / $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpeb})]^+$	1,09	1,87	-0,78
dim-Ru-bpeb / $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpeb})]^+$	0,80	1,96	-1,16

Os estudos de absorção resolvidos no tempo, realizado para dímeros similares aos estudados nesta tese, são concordantes com os resultados apresentados acima, onde foi verificado que a excitação da unidade ancorada na superfície do rutênio ou da segunda unidade, ligada pela ponte, sempre gera a espécie $\text{TiO}_2(\text{e}^-)\text{-Ru-Ru}(\text{h}^+)$ ou, no caso dos dímeros bimetálicos Ru-Os, $\text{TiO}_2(\text{e}^-)\text{-Ru-Os}(\text{h}^+)$.^{55,57} Estes sistemas foram discutidos na introdução desta tese.

Os estudos de *Durrant* demonstraram que o fator chave para controlar a dinâmica de recombinação de carga em células solares sensibilizadas por corantes é mesmo a separação espacial do cátion (corante foto-oxidado) e a superfície do TiO_2 .¹⁶⁴

Através de medidas experimentais de vários compostos, *Durrant* verificou a correlação linear entre o logaritmo do tempo de vida da etapa de recombinação e a distancia espacial do cátion da superfície do TiO_2 .¹⁹ Como esperado, este resultado

é consistente com a dependência exponencial da constante de velocidade de transferência eletrônica com o tamanho da ponte, Equação 20:

Equação 20
$$k_{el} = k_0 \exp^{-\beta n}$$

onde β é um parâmetro que depende da natureza da ponte (varia de 1,4 Å para pontes saturadas a 0,5 Å para pontes insaturada) e n é o número de ligações.

Pode-se verificar na Figura 65 que densidade de corrente dos dímeros, J_{sc} , e rendimento global da célula (η) tem correlação linear com a distância de separação do cátion da superfície do eletrodo, ratificando que o processo de retardação da recombinação da carga, causado pelo aumento da ponte, é um fator muito importante para esta classe de compostos.

Figura 65. Eficiência global e densidade de corrente de curto circuito das DSCs sensibilizadas com os corantes dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe e dim-Ru-bpeb em função do tamanho da ponte que separa os dois sítios de rutênio. O tamanho da ponte foi estimado a partir dos cálculos teóricos.

Um fato interessante é que o corante monomérico $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ apresentou desempenho fotoeletroquímico (Figura 66 e Tabela 9) um pouco superior ao seu análogo dimérico $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpeb})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$. Os valores de J_{sc} , V_{oc} , e ff para o corante Ru-bpeb-dcb foram de $10,83 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,62 \text{ V}$ e $0,53$, respectivamente. Quando comparado com o desempenho do dímero dim-Ru-bpeb, pode-se verificar que o principal parâmetro que aumentou foi J_{sc} , o qual passou de $9,59 \text{ mA cm}^{-2}$ no dímero dim-Ru-bpeb para $10,83 \text{ mA cm}^{-2}$ no Ru-bpeb-dcb. No entanto, os estudos de quantificação de espécies adsorvidas demonstram que o Ru-bpeb-dcb adsorveu 172 nmol cm^{-2} espécies contra os 125 nmol cm^{-2} para o dim-Ru-bpeb. Este aumento na quantidade de moléculas adsorvida explica o aumento na fotocorrente, já que a eficiência de coleta de fótons (ϕ_{LHE}) é proporcional ao número de moléculas adsorvidas.

Considerando que todas as espécies de corante estão diretamente adsorvidas na superfície do TiO_2 e, conseqüentemente, possuem a mesma atividade fotoeletroquímica, pode-se estimar que o rendimento do Ru-bpeb-dcb, na mesma concentração superficial que o dim-Ru-bpeb, é igual a $2,59 \%$, ou seja, 20% menor que o dim-Ru-bpeb. Para ancorar uma maior quantidade de moléculas no filme de TiO_2 , pode-se trabalhar na síntese de materiais com poros maiores, como realizado por Yella et al. para porfirinas supermoleculares.¹⁶⁵

Figura 66. Curvas I-V de células fotoeletroquímicas sensibilizadas pelos corantes dim-Ru-bpeb e Ru-bpeb-dcb obtidas sob iluminação de 100 mW cm^{-2} .

Tabela 9. Parâmetros fotoeletroquímicos do complexo Ru-bpeb-dcb obtidos sob iluminação de 100 mW cm^{-2} .

Composto	V_{oc}/V	$J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	ff	$\eta/\%$
Ru-bpeb-dcb	0,62	10,25	0,56	3,56
	0,62	11,04	0,53	3,63
	0,63	11,07	0,52	3,63
	0,62	11,16	0,54	3,74
	0,63	10,67	0,49	3,29
Média	$0,62 \pm 0,005$	$10,83 \pm 0,38$	$0,53 \pm 0,03$	$3,57 \pm 0,17$

Para completar os estudos fotoeletroquímicos para esta classe de compostos, realizou-se medidas de IPCE. Esta medida, também conhecida como espectro ação, está diretamente relacionada com a corrente de circuito aberto, e determina a eficiência de conversão de fótons em elétrons em cada comprimento de onda. Assim, é possível avaliar qual transição eletrônica em um corante é responsável pela fotoinjeção de elétrons, ou até mesmo, em supramoléculas com dois ou mais grupos

cromóforos, avaliar quais são as unidades responsáveis pela injeção de elétrons no TiO_2 .

Os resultados de espectro ação para os corantes (Figura 67) confirmaram os resultados obtidos nas medidas curva I-V, onde os dímeros apresentaram valores crescentes de IPCE (460 nm) com o aumento do tamanho da ponte, sendo de 38, 43 e 54 % para os corantes dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe, dim-Ru-bpeb, respectivamente. Também é importante ressaltar que os dímeros aproveitaram a mesma região espectral, como foi suposto nas análises de J_{sc} . Já o corante Ru-bpeb-dcb, que adsorveu maior quantidade que o seu análogo dim-Ru-bpeb, o valor de IPCE em 460 nm foi de 64%, em concordância com o aumento de J_{sc} .

Figura 67. Espectro ação das células solares sensibilizadas com os corantes dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe, dim-Ru-bpeb e Ru-bpeb-dcb.

Para avaliar o perfil de absorção do Ru-bpeb-dcb e do dim-Ru-bpeb, o espectro ação destes compostos foram normalizados, como mostrado na Figura 68. É possível verificar que a unidade $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpeb})]^+$ é responsável pelo aumento

da fotoinjeção de elétrons na região de 460 nm, na qual existe uma transição atribuída a transição $\text{Ru} \rightarrow \pi^*$ do ligante dmb.

Figura 68. Espectro ação normalizado das células solares sensibilizadas com os corantes dim-Ru-bpeb e Ru-bpeb-dcb. O IPCE dos dois complexos foram normalizados em 550 nm.

5. Conclusões e Considerações Finais

A técnica de microscopia Raman confocal mostrou sua potencialidade na caracterização da morfologia química dos filmes TiO_2 -P25 e interfaces híbridas TiO_2 -Corante.

Desta forma, foi possível verificar nos filmes de TiO_2 -P25 que a fase rutilo forma agregados de diferentes tamanhos (de 250 nm a 3 μm) distribuídos na fase anatase. Foi demonstrado que os processos de dispersão destas nanopartículas em água, maceração e estabilização química envolvidos na preparação da suspensão coloidal não foram suficientes para quebrar os agregados de rutilo pré-existentes no pó de P25 da Degussa.

Visto que as interfaces entre as fases cristalinas são fundamentais nas propriedades do óxido, estes resultados são de extrema importância para área de fotocatalise heterogênea e energia solar, no qual o TiO_2 -P25 é extensamente utilizado.

A irradiação do filme de TiO_2 -P25-N3 com laser 532 nm, com potência acima de 25 mW cm^{-2} , provocou a decomposição das moléculas de N3 e a transição da fase anatase para fase rutilo. Estudos morfológicos de MEV, realizados no *spot* do laser, mostraram que a absorção de fótons em 532 nm pelas moléculas de N3 aumenta a temperatura local o suficiente para fundir as nanopartículas, acarretando mudança drástica da morfologia do filme na região irradiada. Foi verificado que os processos de decomposição do corante, transição de fase e fusão das nanopartículas de TiO_2 ocorreram em menos de 100 ms.

Através destes estudos, foi possível mostrar que não é necessário a dopagem da fase anatase para ocorrer ART, pois as moléculas de corantes ancoradas na superfície do TiO_2 -anatase são capazes de promover a transição da fase anatase para fase rutilo.

Além do estudo fundamental para entender as causas da transição de fase com a irradiação com laser visível, esta descoberta também abre caminhos para gerar e explorar estruturas micro/nano de rutilo organizadas em filmes de anatase, permitindo a exploração dos efeitos sinérgicos entre as interface rutilo/anatase. Este conceito foi demonstrado através da litografia de trilhas de rutilo microcristalinos realizada nos filmes de TiO_2 -P25. As imagens topográficas e de corrente obtidas por AFM mostraram um aumento da condutividade na região litografada, evidenciando que o rutilo microcristalino gerado no processo de ART é mais condutor que o filme de TiO_2 -P25. Este resultado indica que a litografia de trilha

de rutilo em filmes nanocristalinos de anatase pode ser utilizada para aumentar a condutividade dos filmes de TiO_2 nanocristalinos.

Outro ponto investigado nesta Tese, foi a síntese e aplicação de novos sensibilizadores supramoleculares constituídos por complexos de rutênio polipiridínicos. Neste sentido, as moléculas Ru-bpy, Ru-bpe, Ru-bpeb, Ru-bpeb-dcb, dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe e dim-Ru-bpeb foram sintetizadas e suas estruturas foram caracterizadas pelas técnicas de análise elementar, espectrometria de massas e RMN.

Os estudos de espectroscopia eletrônica para esta classe de compostos demonstraram que os dímeros possuem bandas mais alargadas e com aproximadamente o dobro da absorvidade molar que os monômeros, indicando seu maior potencial para captação do espectro solar. Pôde-se verificar, através da comparação entre os potenciais do processo $\text{Ru}^{2+/3+}$ nos complexos dímeros e monômeros, que a coordenação da unidade $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{P})]^+$ nos monômeros não afetou o potencial de oxidação do rutênio da unidade $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{P})]^+$. Estes resultados sugerem o acoplamento fraco entre as duas unidades de rutênio ligadas pelas pontes bpy, bpe e bpeb.

As análises de espectroeletroquímica destes compostos foram muito importantes para confirmar as atribuições das banda de absorção destas moléculas e as atribuições dos processos redox. Adicionalmente, a espectroeletroquímica possibilitou a análise espectral de uma espécies muito importantes que são os dímeros oxidados $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\text{P})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{dmb})_2\text{Cl}]^{3+}$.

No espectro eletrônico de todos os dímeros não foi verificado a presença da banda de intervalência (IT) bem definida entre os dois sítios de rutênio, porém, o comportamento espectroeletroquímico sugere a presença de uma banda IT

sobreposta com as bandas MLCT na região de 400 nm, refletindo um acoplamento fraco entre as unidades.

As energias das transições obtidas através do cálculo para o complexo dim-Ru-bpeb foram bem próximas das encontradas no espectro eletrônico experimental. Foi confirmado que, na região do visível, todas as transições são do tipo MLCT do Ru^{II} (A) ou (B) para dmb, dcbH₂ e bpeb. Além destas transições, também foi possível atribuir as bandas na região do ultravioleta em 316 nm e 296 como IL do ligante dcbH₂ e dmb, respectivamente. Os resultados de cálculo também confirmaram as atribuições eletroquímicas, em que os orbitais centrados no Ru da unidade [Ru(dmb)₂Cl(P)]⁺ possuem energia maior do que os orbitais centrados no Ru da unidade [Ru(dcbH₂)₂Cl(P)]⁺ e, conseqüentemente é oxidado primeiro.

Quando os dímeros foram aplicados em DSC, foi verificado que o parâmetro fotoeletroquímico J_{sc} foi o mais afetado com o aumento da tamanho da ponte, sofrendo um aumento de 8,34 mA cm⁻² no corante dim-Ru-bpy, para 8,87 e 9,59 mA cm⁻² nos corantes dim-Ru-bpe e dim-Rbpeb, repectivamente.

Foi observado que os valores de J_{sc} e η têm correlação linear com a distância de separação do cátion da superfície do eletrodo, ratificando que o processo de retardação da recombinação de carga causado pelo aumento da ponte é um fator muito importante para esta classe de compostos.

O diagrama de energia dos dímeros e os resultados fotoeletroquímicos mostraram que a unidade [Ru(dmb)₂Cl(P)] pode ajudar na separação de carga da unidade [Ru(dcbH₂)₂Cl(P)]⁺ e também transferir elétrons para unidade [Ru(dcbH₂)₂Cl(P)]⁺, que está diretamente ligada à superfície do TiO₂. Assim, a excitação de qualquer uma das unidades, sempre irá formar a espécie TiO₂(e⁻)-Ru-Ru(h⁺), demonstrando a funcionalidade do planejamento vetorial, no qual o HOMO é

centrado na unidade distante da superfície e o LUMO está sobre a dcbH₂ diretamente ancorada no superfície do TiO₂.

O corante monomérico [Ru(dcbH₂)₂Cl(bpeb)]PF₆ apresentou performance fotoeletroquímica superior ao seu análogo dimérico [Ru(dcbH₂)₂Cl(μ-bpeb)Ru(dmb)₂Cl](PF₆)₂. Os valores de J_{sc}, V_{oc}, e ff para o corante Ru-bpeb-dcb foram de 10,83 mA cm⁻², 0,62 V e 0,53, respectivamente. Os estudos de quantificação de moléculas adsorvidas na superfície do TiO₂ demonstraram que o dímero adsorveu menos moléculas que o monômero Ru-bpeb-dcb.

Este resultado mostra que a eficiência foi diminuída pela queda da quantidade de corante adsorvido, evidenciando que a construção de supramoléculas tem que levar em consideração o tamanho do corante. No entanto, a morfologia do filme de TiO₂ pode ser melhorada para se adequar as características das supramoléculas, como feito por Yella et al. para porfirinas supermoleculares.

6. Referências

- (1) Tributsch, H. *Photochemistry and Photobiology* **1972**, 16, 261.
- (2) Tributsch, H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1511.
- (3) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, 238, 37.
- (4) Tsubomura, H.; Matsumura, M.; Nomura, Y.; Amamiya, T. *Nature* **1976**, 261, 402.
- (5) Matsumura, M.; Matsudaira, S.; Tsubomura, H.; Takata, M.; Yanagida, H. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1980**, 19, 415.
- (6) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chemical Reviews* **2010**, 110, 6595.
- (7) <http://org.ntnu.no/solarcells/pages/Chap.2.php>, 15/10/2012.
- (8) Oregan, B.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
- (9) Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphrybaker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Gratzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382.
- (10) Murakami, T. N.; Gratzel, M. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 572.
- (11) Mingos, D. *Structures and Bonding*; Springer ed. Berlin, 2007; Vol. 123.
- (12) Kern, R.; Van Der Burg, N.; Chmiel, G.; Ferber, J.; Hasenhindl, G.; Hinsch, A.; Kinderman, R.; Kroon, J.; Meyer, A.; Meyer, T.; Niepmann, R.; Van Roosmalen, J.; Schill, C.; Sommeling, P.; Spath, M.; Uhlendorf, I. *Opto-Electron. Rev.* **2000**, 8, 284.

- (13) Hinsch, A.; Kroon, J. M.; Kern, R.; Uhlendorf, I.; Holzbock, J.; Meyer, A.; Ferber, J. *Progress in Photovoltaics* **2001**, 9, 425.
- (14) Harikisun, R.; Desilvestro, H. *Sol. Energy* **2011**, 85, 1179.
- (15) Hagfeldt, A.; Gratzel, M. *Chemical Reviews* **1995**, 95, 49.
- (16) Frank, A. J.; Kopidakis, N.; van de Lagemaat, J. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1165.
- (17) Sodergren, S.; Hagfeldt, A.; Olsson, J.; Lindquist, S. E. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5552.
- (18) Kroon, J. M.; Bakker, N. J.; Smit, H. J. P.; Liska, P.; Thampi, K. R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M.; Hinsch, A.; Hore, S.; Wurfel, U.; Sastrawan, R.; Durrant, J. R.; Palomares, E.; Pettersson, H.; Gruszecki, T.; Walter, J.; Skupien, K.; Tulloch, G. E. *Progress in Photovoltaics* **2007**, 15, 1.
- (19) Haque, S. A.; Handa, S.; Peter, K.; Palomares, E.; Thelakkat, M.; Durrant, J. R. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2005**, 44, 5740.
- (20) Altobello, S.; Argazzi, R.; Caramori, S.; Contado, C.; Da Fre, S.; Rubino, P.; Chone, C.; Larramona, G.; Bignozzi, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15342.
- (21) Argazzi, R.; Murakami Iha, N. Y.; Zabri, H.; Odobel, F.; Bignozzi, C. A. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1299.
- (22) Bessho, T.; Yoneda, E.; Yum, J. H.; Guglielmi, M.; Tavernelli, I.; Imai, H.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5930.
- (23) Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bäuerle, P. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 2474.
- (24) Park, J.; Barolo, C.; Sauvage, F.; Barbero, N.; Benzi, C.; Quagliotto, P.; Coluccia, S.; Di Censo, D.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Viscardi, G. *Chemical Communications* **2012**, 48, 2782.
- (25) Choi, H.; Raabe, I.; Kim, D.; Teocoli, F.; Kim, C.; Song, K.; Yum, J. H.; Ko, J.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. *Chem.-Eur. J.* **2010**, 16, 1193.
- (26) Meyer, T. J. *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 1193.
- (27) De Angelis, F.; Fantacci, S.; Mosconi, E.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 8825.
- (28) Bignozzi, C. A.; Schoonover, J. R.; Scandola, F. In *Molecular Level Artificial Photosynthetic Materials*; Meyer, G. J., Ed.; John Wiley & Sons Inc: New York, 1997; Vol. 44, p 1.
- (29) Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Jirousek, M.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Shklover, V.; Fischer, C.-H.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6298.
- (30) Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 177, 347.
- (31) Clifford, J. N.; Palomares, E.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M.; Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 6561.
- (32) Bignozzi, C. A.; Argazzi, R.; Kleverlaan, C. J. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 87.
- (33) Nazeeruddin, M. K.; Pechy, P.; Gratzel, M. *Chemical Communications* **1997**, 1705.
- (34) Péchy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Bignozzi, C. A.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1613.
- (35) Yum, J. H.; Baranoff, E.; Wenger, S.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 842.
- (36) Santos, T. D.; Morandeira, A.; Koops, S.; Mozer, A. J.; Tsekouras, G.; Dong, Y.; Wagner, P.; Wallace, G.; Earles, J. C.; Gordon, K. C.; Officer, D.; Durrant, J. R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 3276.

- (37) Lehn, J. M. *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1988**, 27, 89.
- (38) Bard, J. *Integrated Chemical Systems, A Chemical Approach to Nanotechnology*; John Wiley & Sons ed.; 1994: New York, 1994.
- (39) Toma, H. E.; Araki, K. In *Progress in Inorganic Chemistry, Vol 56*; Karlin, K. D., Ed.; John Wiley & Sons Inc: New York, 2009; Vol. 56, p 379.
- (40) Dualeh, A.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Moehl, T.; Yi, C. Y.; Kessler, F.; Baranoff, E.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 1572.
- (41) Will, G.; Boschloo, G.; Rao, S. N.; Fitzmaurice, D. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8067.
- (42) Haque, S. A.; Park, J. S.; Srinivasarao, M.; Durrant, J. R. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1177.
- (43) Karthikeyan, C. S.; Peter, K.; Wietasch, H.; Thelakkat, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, 91, 432.
- (44) Hirata, N.; Lagref, J. J.; Palomares, E. J.; Durrant, J. R.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M.; Di Censo, D. *Chem.-Eur. J.* **2004**, 10, 595.
- (45) Durrant, J. R.; Haque, S. A.; Palomares, E. *Chemical Communications* **2006**, 3279.
- (46) Choi, H.; Kang, S. O.; Ko, J.; Gao, G.; Kang, H. S.; Kang, M. S.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2009**, 48, 5938.
- (47) De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Nano Lett.* **2007**, 7, 3189.
- (48) Bonhote, P.; Moser, J. E.; Humphry-Baker, R.; Vlachopoulos, N.; Zakeeruddin, S. M.; Walder, L.; Gratzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1324.
- (49) Kleverlaan, C. J.; Indelli, M. T.; Bignozzi, C. A.; Pavanin, L.; Scandola, F.; Hasselmann, G. M.; Meyer, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2840.
- (50) Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Heimer, T. A.; Castellano, F. N.; Meyer, G. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 2591.
- (51) Choi, H.; Baik, C.; Kim, S.; Kang, M. S.; Xu, X.; Kang, H. S.; Kang, S. O.; Ko, J.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. *New J. Chem.* **2008**, 32, 2233.
- (52) Amadelli, R.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Scandola, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7099.
- (53) Bignozzi, C. A.; Argazzi, R.; Schoonover, J. R.; Meyer, G. J.; Scandola, F. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, 38, 187.
- (54) Smestad, G.; Bignozzi, C.; Argazzi, R. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1994**, 32, 259.
- (55) Kleverlaan, C.; Alebbi, M.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Hasselmann, G. M.; Meyer, G. J. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1342.
- (56) Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Heimer, T. A.; Meyer, G. J. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2.
- (57) Lees, A. C.; Kleverlaan, C. J.; Bignozzi, C. A.; Vos, J. G. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5343.
- (58) Campbell, W. M.; Burrell, A. K.; Officer, D. L.; Jolley, K. W. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1363.
- (59) Araki, K.; Toma, H. E. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **1994**, 83, 245.
- (60) Araki, K.; Toma, H. E. *J. Coord. Chem.* **1993**, 30, 9.
- (61) Araki, K.; Toma, H. E. *J. Chem. Res.-S* **1994**, 290.
- (62) Toma, H. E.; Araki, K. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196, 307.
- (63) Araki, K.; Winnischofer, H.; Viana, H. E. B.; Toyama, M. M.; Engelmann, F. M.; Mayer, I.; Formiga, A. L. B.; Toma, H. E. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 562, 145.

- (64) Araki, K.; Angnes, L.; Azevedo, C. M. N.; Toma, H. E. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 397, 205.
- (65) Angnes, L.; Azevedo, C. M. N.; Araki, K.; Toma, H. E. *Anal. Chim. Acta* **1996**, 329, 91.
- (66) Nogueira, A. F.; Formiga, A. L. B.; Winnischofer, H.; Nakamura, M.; Engelmann, F. M.; Araki, K.; Toma, H. E. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, 3, 56.
- (67) Araki, K.; Losco, P.; Engelmann, F. M.; Winnischofer, H.; Toma, H. E. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2001**, 142, 25.
- (68) Nogueira, A. F.; Furtado, L. F. O.; Formiga, A. L. B.; Nakamura, M.; Araki, K.; Toma, H. E. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 396.
- (69) Nogueira, A. F.; Toma, S. H.; Vidotti, M.; Formiga, A. L. B.; de Torresi, S. I. C.; Toma, H. E. *New J. Chem.* **2005**, 29, 320.
- (70) Diebold, U. *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **2003**, 76, 681.
- (71) Diebold, U. *Surface Science Reports* **2003**, 48, 53.
- (72) Diebold, M. P.; Bettler, C. R.; Mukoda, D. M. *J. Coat. Technol.* **2003**, 75, 29.
- (73) Lim, S. H.; Feng, L.; Kemling, J. W.; Musto, C. J.; Suslick, K. S. *Nature Chemistry* **2009**, 1, 562.
- (74) Chrysicopoulou, P.; Davazoglou, D.; Trapalis, C.; Kordas, G. *Thin Solid Films* **1998**, 323, 188.
- (75) Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A. *Prog. Solid State Chem.* **2004**, 32, 33.
- (76) Kudo, A.; Miseki, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 253.
- (77) Toma, S. H.; Bonacin, J. A.; Araki, K.; Toma, H. E. *Surf. Sci.* **2006**, 600, 4591.
- (78) de Paula, L. R.; Parussulo, A. L. A.; Araki, K.; Toma, H. E. *Sens. Actuator B-Chem.* **2011**, 156, 325.
- (79) de Paula, L. R.; Parussulo, A. L. A.; Araki, K.; Toma, H. E. *J. Pharm. Sci.* **2012**, 101, 726.
- (80) Toma, S. H.; Toma, H. E. *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 1628.
- (81) Furtado, L. F. O.; Alexiou, A. D. P.; Goncalves, L.; Toma, H. E.; Araki, K. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, 45, 3143.
- (82) Parussulo, A. L. A.; Bonacin, J. A.; Toma, S. H.; Araki, K.; Toma, H. E. In *INPI; USP*, Ed. Brasil, 2009.
- (83) Kay, A.; Gratzel, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1996**, 44, 99.
- (84) Park, N. G.; van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8989.
- (85) Li, G. H.; Richter, C. P.; Milot, R. L.; Cai, L.; Schmuttenmaer, C. A.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; Batista, V. S. *Dalton Trans.* **2009**, 10078.
- (86) Yamamoto, Y.; Kawayara, M.; Segawa, H.; Uchida, S.; Kano, J.; Saito, F.; Tsujimoto, K.; Saito, T.; Ito, S. *Chem. Lett.* **2011**, 40, 1220.
- (87) Eu, S.; Hayashi, S.; Urneyama, T.; Matano, Y.; Araki, Y.; Imahori, H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 4396.
- (88) Ito, S.; Chen, P.; Comte, P.; Nazeeruddin, M. K.; Liska, P.; Péchy, P.; Grätzel, M. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2007**, 15, 603.
- (89) Sumita, T.; Yamaki, T.; Yamamoto, S.; Miyashita, A. *Applied Surface Science* **2002**, 200, 21.
- (90) Schlichthorl, G.; Huang, S. Y.; Sprague, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 8141.
- (91) Chen, D. W.; Ray, A. K. *Appl. Catal. B-Environ.* **1999**, 23, 143.
- (92) Bickley, R. I.; Gonzalezcarreno, T.; Lees, J. S.; Palmisano, L.; Tilley, R. J. D. *J. Solid State Chem.* **1991**, 92, 178.

- (93) Hurum, D. C.; Agrios, A. G.; Gray, K. A.; Rajh, T.; Thurnauer, M. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4545.
- (94) Datye, A. K.; Riegel, G.; Bolton, J. R.; Huang, M.; Prairie, M. R. *J. Solid State Chem.* **1995**, *115*, 236.
- (95) Ohno, T.; Sarukawa, K.; Tokieda, K.; Matsumura, M. *J. Catal.* **2001**, *203*, 82.
- (96) Zhang, H. Z.; Banfield, J. F. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2073.
- (97) Seo, D.-S.; Lee, J.-K.; Lee, E.-G.; Kim, H. *Mater. Lett.* **2001**, *51*, 115.
- (98) Macwan, D. P.; Dave, P. N.; Chaturvedi, S. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 3669.
- (99) Gamboa, J. A.; Pasquevich, D. M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 2934.
- (100) Kumar, K.-N. P. *Scripta Metallurgica et Materialia* **1995**, *32*, 873.
- (101) Perego, C.; Revel, R.; Durupthy, O.; Cassaignon, S.; Jolivet, J.-P. *Solid State Sciences* **2010**, *12*, 989.
- (102) Gole, J. L.; Prokes, S. M.; Glembocki, O. J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1782.
- (103) Grzmil, B.; Rabe, M.; Kic, B.; Lubkowski, K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 1018.
- (104) Criado, J.; Real, C. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **1983**, *79*, 2765.
- (105) Grzmil, B.; Kic, B.; Rabe, M. *Chemical Papers-Chemicke Zvesti* **2004**, *58*, 410.
- (106) Mitrev, P.; Benvenuti, G.; Hofman, P.; Smirnov, A.; Kaliteevskaya, N.; Seisyan, R. *Tech. Phys. Lett.* **2005**, *31*, 908.
- (107) Lee, H. Y.; Lan, W. L.; Tseng, T. Y.; Hsu, D.; Chang, Y. M.; Lin, J. G. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 315702.
- (108) Chatterjee, A.; Wu, S. B.; Chou, P. W.; Wong, M. S.; Cheng, C. L. *J. Raman Spectrosc.* **2010**, n/a.
- (109) Parussulo, A. L. A.; Bonacin, J. A.; Toma, S. H.; Araki, K.; Toma, H. E. *Langmuir* **2009**, *25*, 11269.
- (110) Lee, K. E.; Gomez, M. A.; Elouatik, S.; Demopoulos, G. P. *Langmuir* **2010**, *26*, 9575.
- (111) Wang, H. F.; Chen, L. Y.; Su, W. N.; Chung, J. C.; Hwang, B. J. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3185.
- (112) Adeyemi, S. A.; Johnson, E. C.; Miller, F. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2371.
- (113) Toma, S. H., USP, 2007.
- (114) Suzuki, K.; Kobayashi, A.; Kaneko, S.; Takehira, K.; Yoshihara, T.; Ishida, H.; Shiina, Y.; Oishi, S.; Tobita, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 9850.
- (115) Brouwer, A. M. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 2213.
- (116) Kratochvil, B.; Lorah, E.; Garber, C. *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1793.
- (117) Katz, E. A. *Fullerene Thin Films as Photovoltaic Material*; Elsevier: Amsterdam, 2006.
- (118) Krogh-Jespersen, K.; Westbrook, J. D.; Potenza, J. A.; Schugar, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7025.
- (119) Descalzo, A. B.; Martinez-Manez, R.; Sancenon, R.; Hoffmann, K.; Rurack, K. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2006**, *45*, 5924.
- (120) Burnside, S. D.; Shklover, V.; Barbe, C.; Comte, P.; Arendse, F.; Brooks, K.; Gratzel, M. *Chem. Mat.* **1998**, *10*, 2419.
- (121) Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2007**, *46*, 4630.
- (122) Robinson, J. A.; Puls, C. P.; Staley, N. E.; Stitt, J. P.; Fanton, M. A.; Emtsev, K. V.; Seyller, T.; Liu, Y. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 964.

- (123) Donev, E. U.; Lopez, R.; Feldman, L. C.; Haglund, R. F. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 702.
- (124) Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*; Editora UNESP: São Paulo, 1995.
- (125) Navratil, M.; Mabbott, G. A.; Arriaga, E. A. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 4005.
- (126) Park, N. G.; Schlichthorl, G.; van de Lagemaat, J.; Cheong, H. M.; Mascarenhas, A.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3308.
- (127) Ghosh, T. B.; Dhabal, S.; Datta, A. K. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 4577.
- (128) Koo, H. J.; Park, J.; Yoo, B.; Yoo, K.; Kim, K.; Park, N. G. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 677.
- (129) Lin, Y.; Lin, R. F.; Wang, W. B.; Xiao, X. R. *Applied Surface Science* **1999**, *143*, 169.
- (130) Chen, C. A.; Huang, Y. S.; Chung, W. H.; Tsai, D. S.; Tjong, K. K. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* **2009**, *20*, 303.
- (131) Wang, X. H.; Li, J. G.; Kamiyama, H.; Katada, M.; Ohashi, N.; Moriyoshi, Y.; Ishigaki, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10982.
- (132) Uddin, M. J.; Cesano, F.; Scarano, D.; Bonino, F.; Agostini, G.; Spoto, G.; Bordiga, S.; Zecchina, A. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2008**, *199*, 64.
- (133) Ohsaka, T.; Izumi, F.; Fujiki, Y. *Journal of Raman Spectroscopy* **1978**, *7*, 321.
- (134) Mazza, T.; Barborini, E.; Piseri, P.; Milani, P.; Cattaneo, D.; Bassi, A. L.; Bottani, C. E.; Ducati, C. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 5.
- (135) Rekhis, M.; Labat, F. d. r.; Ouamerali, O.; Ciofini, I.; Adamo, C. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 13106.
- (136) Shoute, L. C. T.; Loppnow, G. R. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 15636.
- (137) Lottici, P. P.; Bersani, D.; Braghini, M.; Montenero, A. *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 177.
- (138) Nakaruk, A.; Ragazzon, D.; Sorrell, C. C. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 3735.
- (139) Ferrari, A. C.; Robertson, J. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095.
- (140) Moraes, M. C. B.; do Lago, C. L. *Quim. Nova* **2003**, *26*, 556.
- (141) Yamashita, M.; Fenn, J. B. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4671.
- (142) Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M. *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, *9*, 37.
- (143) Colton, R.; Dagostino, A.; Traeger, J. C. *Mass Spectrom. Rev.* **1995**, *14*, 79.
- (144) Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M. *Science* **1989**, *246*, 64.
- (145) Tomazela, D. M.; Gozzo, F. C.; Mayer, I.; Engelmann, R. M.; Araki, K.; Toma, H. E.; Eberlin, M. N. *Journal of Mass Spectrometry* **2004**, *39*, 1161.
- (146) Heijden, M.; Vanvliet, P. M.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1993**, 3675.
- (147) Nikolaou, S., USP, 2002.
- (148) Silverstain, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*; John Wiley & Sons: Nova Yorque, 2005.
- (149) Constable, E. C.; Seddon, K. R. *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1982**, 34.
- (150) Toma, S. H.; Uemi, M.; Nikolaou, S.; Tomazela, D. M.; Eberlin, M. N.; Toma, H. E. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3521.
- (151) Lay, P. A.; Sasse, W. H. F. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4123.
- (152) Kuwabara, I. H.; Comninou, F. C. M.; Pardini, V. L.; Viertler, H.; Toma, H. E. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 2401.
- (153) Elliott, C. M.; Hershenhart, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7519.

- (154) Wolfbauer, G.; Bond, A. M.; Deacon, G. B.; MacFarlane, D. R.; Spiccia, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 130.
- (155) Kadish, K. M.; Hu, Y.; Boschi, T.; Tagliatesta, P. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2996.
- (156) Ashley, K. *Talanta* **1991**, *38*, 1209.
- (157) Lin, C. Y.; Spiro, T. G. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5237.
- (158) Callahan, R. W.; Brown, G. M.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7829.
- (159) Finnie, K. S.; Bartlett, J. R.; Woolfrey, J. L. *Langmuir* **1998**, *14*, 2744.
- (160) Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Liska, P.; Gratzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8981.
- (161) Zhang, D. W.; Wang, M.; Brolo, A. G.; Shen, J.; Li, X. D.; Huang, S. M. *J. Phys. D-Appl. Phys.* **2013**, *46*.
- (162) Charbonneau, C.; Gauvin, R.; Demopoulos, G. P. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, H224.
- (163) O'Regan, B. C.; Durrant, J. R.; Sommeling, P. M.; Bakker, N. J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14001.
- (164) Clifford, J. N.; Palomares, E.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M.; Nelson, J.; Li, X.; Long, N. J.; Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5225.
- (165) Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, *334*, 629.

APÊNDICE 1

ChemComm

This article is part of the

Porphyrins & Phthalocyanines web themed issue

Guest editors: Jonathan Sessler, Penny Brothers and
Chang-Hee Lee

All articles in this issue will be gathered together
online at

www.rsc.org/porphyrins

Cite this: *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 6939–6941

www.rsc.org/chemcomm

COMMUNICATION

Sevenfold enhancement on porphyrin dye efficiency by coordination of ruthenium polypyridine complexes†‡

André L. A. Parussulo, Bernardo A. Iglesias, Henrique E. Toma and Koiti Araki*

Received 16th February 2012, Accepted 18th May 2012

DOI: 10.1039/c2cc31173a

Sevenfold enhancement of photoconversion efficiency was achieved by incorporation of peripheral ruthenium complexes to a porphyrin dye, generating supramolecular effects capable of playing several key roles (*e.g.*, transferring energy to, inhibiting aggregation, and accepting the hole generated in the porphyrin center after electron injection), providing new insights for the design of better DSSC photosensitizers.

Since Grätzel's seminal paper¹ in 1991, research on dye sensitized solar cells (DSSCs) increased explosively all over the world.^{2,3} Several classes of molecules have been synthesized^{4,5} and tested since then, but the Ru(II) polypyridine complex based dyes were always on the top, showing IPCEs as high as 80% in the visible range and up to 11% overall light-to-electricity conversion efficiency (η).⁶ However, increasingly higher values of η have been gradually achieved with new porphyrin dyes^{7–9} and, very recently, a special combination of porphyrin dye/[Co(bpy)₃] electrolyte system was reported, surpassing the two-decade long 11% efficiency threshold.¹⁰

Many efforts have been focused on innovative strategies to improve the efficiency of photosensitizers using the supramolecular approach^{11–14} since Bignozzi *et al.*,^{15,16} demonstrated the concept, using a trinuclear ruthenium polypyridyl complex. Subsequently, many linear, branched and star shaped porphyrin arrays were reported, but exhibiting no significant antenna effect.¹⁷ In fact, porphyrins and ruthenium(II) polypyridine complexes have been successfully employed as building-blocks of supermolecules showing electrocatalytic and photoelectrochemical properties.^{18–20} Energy transfer and photoinjection from the ruthenium polypyridine and porphyrin moiety were observed in the photoaction spectra of DSSCs prepared with those dyes, but no significant effect was observed on η probably because they lack TiO₂ binding sites.^{20–22} Accordingly, here we designed a new supramolecular porphyrin dye encompassing a *meso*-4-carboxyphenyl binding site as well as three [Ru(dmbpy)₂Cl]⁺ complexes

(dmbpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine) coordinated to the *meso*-(4-pyridyl) positions as antennae²³ (Fig. 1A).

The *I*-*V* curves (Fig. 2) consistently reflect the superior efficiency of the new supramolecular porphyrin dye in comparison with the parent free-base 5-(4-carboxyphenyl)-10,15,20-tri(4-pyridyl)-porphyrin (MCTPyP) and its respective zinc(II) complex (Zn-MCTPyP). In fact, the short-circuit photocurrents measured for the parent porphyrin dyes were 0.5 and 0.8 mA cm⁻², while the cells prepared with MCTPyPRu₃ and Zn-MCTPyPRu₃ showed much higher performance of 3.1 and 4.6 mA cm⁻², respectively. Also, the open circuit photovoltage increased from about 0.37 V to 0.41 and 0.50 V suggesting the occupation of higher TiO₂ conduction band energy levels as the flux of injected photoelectrons was increased.¹⁶ Since the optical density of the cells were similar for the cells prepared with the conventional and ruthenated porphyrins, a sevenfold enhancement on η (from 0.11 to 0.77 and 0.17 to 1.2%, respectively) was achieved as a consequence of coordination of [Ru(dmbpy)₂Cl]⁺ complexes to the parent MCTPyP and Zn-MCTPyP porphyrin dyes (Fig. 2).

MCTPyP exhibits the Soret band at 416 nm and Q bands at 512, 546, 588 and 643 nm, while Zn-MCTPyP showed bands at 425, 557 and 597 nm, in DMF solution (ESI†).²³ The coordination of [Ru(dmbpy)₂Cl]⁺ complexes to the peripheral pyridyl N-atoms slightly perturbed the porphyrin energy levels and introduced new absorption bands, characteristic of the ruthenium complexes, at 294 and 505 nm, respectively, assigned to dmbpy π - π^* and Ru^{II}(d π) $\rightarrow$ dmbpy(π π^*) charge-transfer transitions.

Fig. 1 (A) Scheme showing the supramolecular Zn-MCTPyPRu₃ dye anchored on a TiO₂ surface. Electron injection takes place after direct excitation of the zinc(II) porphyrin moiety or energy transfer (ET) from the peripheral ruthenium complexes. (B) Energy diagram showing the photo-induced processes at the TiO₂/dye interface.

Instituto de Química, Universidade de São Paulo,
Av. Lineu Prestes 748, Butantã, São Paulo, SP 05508-000, Brazil.
E-mail: koiaraki@iq.usp.br; Fax: +55 11 3815-5579;
Tel: +55 11 3091-3819

† This article is part of the *ChemComm* 'Porphyrins and phthalocyanines' web themed issue.

‡ Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c2cc31173a

Fig. 2 Current–voltage curves measured for DSSCs sensitized with (a) MCTPyP, (b) Zn-MCTPyP, (c) MCTPyPRu₃ and (d) Zn-MCTPyPRu₃ porphyrin dyes, under AM 1.5 illumination (100 mW cm^{−2}).

The analysis of the photoaction spectra allowed us to evaluate the contribution of the peripheral ruthenium complexes to the quantum efficiency of the supramolecular dyes. The reflectance spectrum of Zn-MCTPyPRu₃ adsorbed on mesoporous TiO₂ (Fig. 3) exhibited broadened Soret and Q bands at 430, 563 and 609 nm, as well as the MLCT band characteristic of ruthenium(II) polypyridines at 505 nm. As expected, this band is absent in the parent MCTPyP and Zn-MCTPyP porphyrin dye absorption and photoaction spectra.

Note that the relative intensity of the MLCT band is similar in the photoaction and reflectance spectrum. This is a clear indication that the excited MLCT state to porphyrin energy transfer quantum efficiency is very high, such that the contribution of peripheral ruthenium complex is probably limited by porphyrin injection into TiO₂ conduction band. However, the IPCE enhancement around 505 nm alone cannot account for the seven-fold increase of η . This must be a consequence of the enhanced conversion efficiency achieved in the whole visible range, as evidenced by the comparison of the photo-action spectra shown in Fig. 3.

The contribution of the ruthenium complexes can be better understood by considering the energy level diagram

Fig. 3 Photocurrent action spectra of DSSCs using MCTPyP (—▲—), Zn-MCTPyP (—■—), MCTPyPRu₃ (—▼—) and Zn-MCTPyPRu₃ (—●—) as photosensitizer. The solid black line refers to the absorption spectrum of Zn-MCTPyPRu₃ adsorbed on TiO₂.

shown in Fig. 1B. The singlet excited state potential of Zn-MCTPyP, $E(S^+/S^*) = E(S^+/S) - E^{0-0}$, is 0.45 V above the TiO₂ conduction band edge (−0.50 eV) ensuring electron injection into the conduction band. The excited state potentials of MCTPyP and Zn-MCTPyP were estimated from the respective ground state redox potentials, determined by cyclic voltammetry, and the energy of the lowest energy electronic transition (E^{0-0}), as −0.64 and −0.94 eV.

In addition, the excited state energy of the peripheral ruthenium complexes is high enough to transfer energy to the lowest singlet excited state of the porphyrin through Förster or Dexter mechanisms. In contrast, the free-base porphyrin was found to exhibit an excited state potential only about 0.14 eV above the TiO₂ conduction band. This small driving force should be responsible for a much slower electron photoinjection kinetics,²⁴ consistent with their much lower photoconversion efficiency as compared with the respective zinc(II) porphyrin derivatives. In fact, according to Durrant *et al.*,²⁴ each 0.4 eV increase in ΔE reflects in an order of magnitude enhancement on the electron injection rate. Actually, the best porphyrin photosensitizers were found to be characterized by excited state electron injection potentials higher than −1.3 eV,^{24,25} well above the TiO₂ conduction band edge.

Our supramolecular porphyrin dye was specially designed pursuing energy transfer to the porphyrin and hole transfer to the peripheral ruthenium complexes (E^0 porphyrin > E^0 ruthenium complexes), thus inhibiting the electron–hole recombination and increasing the overall light harvesting efficiency. In our case, the possibility of direct electron injection from the excited ruthenium complexes to TiO₂ cannot be ruled out, since their excited state potential is higher than $E(S^+/S^*)$, generating a potential gradient that may drive electrons directly to the semiconductor conduction band. Finally, the steric and coulombic repulsions should minimize aggregation, a process that is known to decrease the photo-injection efficiency of porphyrin dyes.²⁰ Therefore, we believe that such supramolecular porphyrins constitute a promising class of DSSC photosensitizers in which the light harvesting efficiency should be further enhanced if porphyrin derivatives possessing higher (more negative) electron injection potentials are used.

In conclusion, more than simply enhancing the light harvesting in the visible spectrum, the peripheral ruthenium complexes promoted a sevenfold enhancement of the energy conversion efficiency (as compared with the parent species) by playing several key roles (inhibiting aggregation, transferring energy to and accepting the hole generated in the porphyrin after electron injection), revealing important new insights for the design of more efficient supramolecular porphyrin dyes.

This research was supported by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Notes and references

- 1 B. Oregan and M. Gratzel, *Nature*, 1991, **353**, 737–740.
- 2 J. M. Kroon, N. J. Bakker, H. J. P. Smit, P. Liska, K. R. Thampi, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, A. Hinsch, S. Hore, U. Wurfel, R. Sastrawan, J. R. Durrant, E. Palomares, H. Pettersson, T. Gruszecki, J. Walter, K. Skupien and G. E. Tulloch, *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, 2007, **15**, 1–18.

- 3 R. Argazzi, N. Y. Murakami Iha, H. Zabri, F. Odobel and C. A. Bignozzi, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 1299–1316.
- 4 M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6841–6851.
- 5 A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo and H. Pettersson, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6595–6663.
- 6 M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphrybaker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6382–6390.
- 7 E. M. Barea, V. Gonzalez-Pedro, T. Ripolles-Sanchis, H. P. Wu, L. L. Li, C. Y. Yeh, E. W. G. Diau and J. Bisquert, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 10898–10902.
- 8 H. Imahori, T. Umeyama and S. Ito, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1809–1818.
- 9 M. Ishida, S. W. Park, D. Hwang, Y. B. Koo, J. L. Sessler, D. Y. Kim and D. Kim, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 19343–19354.
- 10 A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Science*, 2011, **334**, 629–634.
- 11 N. K. Subbaiyan, C. A. Wijesinghe and F. D'Souza, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14646–14647.
- 12 N. K. Subbaiyan, J. P. Hill, K. Ariga, S. Fukuzumi and F. D'Souza, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 6003–6005.
- 13 Y. Rio, W. Seitz, A. Gouloumis, P. Vazquez, J. L. Sessler, D. M. Guldi and T. Torres, *Chem.–Eur. J.*, 2010, **16**, 1929–1940.
- 14 J. Warman, Y. Pellegrin, E. Blart and F. Odobel, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 675–677.
- 15 R. Amadelli, R. Argazzi, C. A. Bignozzi and F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 7099–7103.
- 16 C. A. Bignozzi, R. Argazzi and C. J. Kleverlaan, *Chem. Soc. Rev.*, 2000, **29**, 87–96.
- 17 W. M. Campbell, A. K. Burrell, D. L. Officer and K. W. Jolley, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 1363–1379.
- 18 F. M. Engelmann, P. Losco, H. Winnischofer, K. Araki and H. E. Toma, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2002, **6**, 33–42.
- 19 H. E. Toma and K. Araki, *Prog. Inorg. Chem.*, 2009, **56**, 379–485.
- 20 A. F. Nogueira, L. F. O. Furtado, A. L. B. Formiga, M. Nakamura, K. Araki and H. E. Toma, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 396–398.
- 21 A. F. Nogueira, A. L. B. Formiga, H. Winnischofer, M. Nakamura, F. M. Engelmann, K. Araki and H. E. Toma, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2004, **3**, 56–62.
- 22 A. L. A. Parussulo, J. A. Bonacin, S. H. Toma, K. Araki and H. E. Toma, *Langmuir*, 2009, **25**, 11269–11271.
- 23 K. Araki and H. E. Toma, *J. Photochem. Photobiol., A*, 1994, **83**, 245–250.
- 24 T. D. Santos, A. Morandeira, S. Koops, A. J. Mozer, G. Tsekouras, Y. Dong, P. Wagner, G. Wallace, J. C. Earles, K. C. Gordon, D. Officer and J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 3276–3279.
- 25 W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Gratzel and D. L. Officer, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 11760–11762.

APÊNDICE 2

Figura I. Espectro de massa ESI-MS no modo íon negativo do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2]$ em metanol.

Figura II. Espectro de ¹H RMN (D₂O/OD⁻, δ/ ppm) do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{SCN})_2]$ (N3).

Figura III. Espectro de ^1H RMN e atribuição dos prótons do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpe})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ em DMSO- d_6 .

Figura IV. Espectro de ^1H RMN e atribuição dos prótons do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpeb})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ em DMSO-d_6 .

Figura V. Ampliação do pico centrado em m/z 540 do espectro de massa ESI-MS obtido no modo íon positivo do complexo $[Ru(dcbH_2)_2(bpeb)Cl]^+$ em metanol.

Figura VI. ESI-MS/MS no modo íon positivo do $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpe})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}]^{2+}$ (m/z 656,2) em metanol.

Figura VII. ESI-MS/MS no modo íon positivo do $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}(\mu\text{-bpy})\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}]^{2+}$ (m/z 643,1) em metanol.

Figura VIII. Espectro ^1H - ^1H COSY do complexo $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpy})]\text{PF}_6$ em acetona deuterada.

Figura IX. Espectro de ^1H RMN do complexo $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpe})]\text{PF}_6$ em acetona deuterada.

Figura X. Espectro ^1H - ^1H COSY do complexo $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpe})]\text{PF}_6$ em acetona deuterada.

Figura XI. Espectro de ^1H RMN do complexo $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ em acetona deuterada.

Figura XII. Espectro ^1H - ^1H COSY do complexo $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpeb})]\text{PF}_6$ em acetona deuterada.

Figura XIII. Espectro de 1H RMN e atribuição dos prótons do complexo $[Ru(dcbH_2)_2Cl(bpeb)]PF_6$ em DMSO- d_6 .

Figura XIV. Espectros de emissão dos complexos Ru-bpy, Ru-bpe, Ru-bpeb, Ru-bpeb-dcb, dim-Ru-bpy, dim-Ru-bpe e dim-Ru-bpeb obtidos em metanol.

Figura XV. Espectroeletróquímicas dos complexos $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpy})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{Cl}(\text{bpe})]\text{PF}_6$ em DMF.

XVI. Espectros eletrônicos do complexo Ru-bpeb-dcb obtidos em metanol meio ácido e básico.

XVII. Espectros eletrônicos adquiridos nos experimentos para quantificar o número de moléculas adsorvidas em $0,25 \text{ cm}^{-2}$ do filme de TiO₂. Espectros obtidos em solução metanólica.

SÚMULA CURRICULAR

André Luis Araújo Parussulo

Nascido em Dracena-SP, em 01 de setembro de 1986.

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação: (2004-2007) Bacharelado em Química- Universidade Estadual de Maringá, Maringá - PR.

PUBLICAÇÕES

1. Parussulo, A. L. A.; Bonacin, J. A.; Toma, S. H.; Araki, K.; Toma, H. E. **Langmuir** 2009, 25, 11269.
2. Parussulo, A. L. A.; Huila, M. F. G.; Araki, K.; Toma, H. E. **Langmuir** 2011, 27, 9094.
3. de Paula, L. R.; Parussulo, A. L. A.; Araki, K.; Toma, H. E. **Sens. Actuator B-Chem.** 2011, 156, 325.
4. Parussulo, A. L. A.; Iglesias, B. A.; Toma, H. E.; Araki, K. **Chem. Commun.** 2012, 48, 6939.
5. de Paula, L. R.; Parussulo, A. L. A.; Araki, K.; Toma, H. E. **J. Pharm. Sci.** 2012, 101, 726.
6. Huila, M. F. G.; Lukin, N.; Parussulo, A. L. A.; Oliveira, P. V.; Kyohara, P. K.; Araki, K.; Toma, H. E. **Anal. Chem.** 2012, 84, 3067.

7. Martins, P. R.; Parussulo, A. L. A.; Toma, S. H.; Rocha, M. A.; Toma, H. E.; Araki, K. **J. Power Sources** 2012, 218, 1.

PATENTES

1. Parussulo, A. L. A., Bonacin, J. A., Toma, S. H., Araki, K., Toma, H. E.; Sinalizador químico de vapores de solventes orgânicos, 2009 - PI 018110007604.

2. de Paula, L. R., Parussulo, A. L. A., Akari, K., Toma, H. E.; Aparato, Métodos e Arranjos Experimentais para Avaliação *in Vitro* de Fator de Proteção Solar, 2011- PI 1.101.564-0.

3. Martins, P. R., Parussulo, A. L. A., Rocha, M. A., Toma, S. H., Anaissi, F. J., Toma, H. E. ; Araki, K.; Nanopartículas de alfa hidróxido misto de níquel e de cobalto, nanomateriais e uso, 2012.

PARTICIPAÇÕES EM REUNIÕES CIENTÍFICAS

26 resumos apresentados na forma de pôster em congressos nacionais e internacionais.

ATIVIDADES DE ENSINO

2002-2003: Professor das disciplinas de Química e Física no cursinho preparatório pré-vestibular, Colégio Estadual Gastão Vidigal.

2008-2011: Monitor em quatro disciplinas semestrais no IQ-USP nas matérias de Química Inorgânica e Química de Coordenação.

PRÊMIOS E DISTINÇÕES

2007: Maior média de Química entre os formandos no curso de Química / Habilitação Bacharelado no ano letivo de 2006, Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá.

2008: Melhor painel de Química Analítica e Ambiental do 16º Encontro de Química da Região Sul.

2012: Menção Honrosa do Prêmio "Qualidade em Publicação 2011", Instituto de Química, USP.