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

ROBSON RAPHAEL GUIMARÃES

Influência das Interfaces TiO_2 /Corante, TiO_2 /Eletrólito e
Rutilo/Anatase sobre a Eficiência de Fotoconversão das
Células de Gratzel

Versão corrigida da Tese defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
09/03/2016

ROBSON RAPHAEL GUIMARÃES

Influência das Interfaces TiO_2 /Corante, TiO_2 /Eletrólito e
Rutilo/Anatase sobre a Eficiência de Fotoconversão das
Células de Gratzel

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

Orientador: Prof. Dr. Koiti Araki

São Paulo
2016

Ficha Catalográfica

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

Guimarães, Robson Raphael
G963i Influência das interfaces TiO_2 /corante, TiO_2 /eletrólito e rutilo/
anatase sobre a eficiência de fotoconversão das células de grätzel /
Robson Raphael Guimarães. -- São Paulo, 2016.
163p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Araki, Koiti

1. Química inorgânica 2. Materiais nanoestruturados I. T. II.
Araki, Koiti, orientador.

546 CDD

**“Influência das interfaces TiO_2 /corante,
 TiO_2 /eletrólito e rutilo/anatase sobre a eficiência
de fotoconversão das células de grätzel”**

ROBSON RAPHAEL GUIMARÃES

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 no Programa de Química.

Aprovado por:

Prof. Dr. Koiti Araki
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Neyde Yukie Murakami Iha
IQ - USP

Prof. Dr. Gianluca Camillo Azzellini
IQ - USP

Profa. Dra. Ana Flavia Nogueira
IQ-UNICAMP

Prof. Dr. Herbert Winnischofer
UFPR

SÃO PAULO
30 de março de 2016

Dedicatória: Eu dedico essa tese de doutorado à minha mãe
Josélia que sempre me mostrou a importância dos estudos
para minha formação e desenvolvimento pessoal.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda minha família, em especial minha mãe Josélia, meus irmãos Leandro e Rodrigo, minha irmã Kelly e minhas sobrinhas Iris e Sattva pelo amor, apoio e companhia em diferentes fases da minha vida.

Agradeço a minha namorada Maila pelo amor, companheirismo e as longas e produtivas conversas que me fizeram uma pessoa mais feliz, planejada e equilibrada.

Agradeço meu orientador Koiti Araki pela paciência, pela orientação, pela liberdade dada ao meu projeto, pelos conselhos e ensinamentos que me inspiraram a sempre buscar o melhor de mim como cientista e cidadão.

Agradeço ao professor Henrique Toma pela orientação em minha iniciação científica e pelas importantes discussões sobre ciência.

Agradeço ao André Parussulo pela orientação e importantíssima ajuda nos meus primeiros anos de doutorado, na qual me ensinou a montar e caracterizar células solares sensibilizadas por corantes, além de sempre me aconselhar quando foi preciso.

Agradeço ao professor Manuel Riveros Nigra pela orientação em minha primeira iniciação científica e por me ensinar um pouco mais sobre espectrometria de massas. Agradeço ao Daniel Chaves, Thiago Correa, Camila Bacellar, Thiago Diamond, Jair Menegon e Noriberto por me acompanharem nessa iniciação científica.

Agradeço ao André Guimarães de Oliveira (Andrézinho) e a equipe da Metrohn Pensalab por me dar suporte nos experimentos de espectroscopia de impedância, na qual foram muito importantes para o entendimento do efeito sinérgico das misturas de fases do TiO_2 .

Agradeço a professora Vera Leopoldo Constantino juntamente com o Ricardo Alexandre Couto e Rafael Macedo pela realização dos ensaios de BET presentes nessa tese.

Agradeço a professora Neyde Yukie Murakami Iha e o Kassio Papi da Silva Zanoni por emprestar a autoclave para a síntese das nanopartículas de TiO_2 presentes nessa tese.

Agradeço ao técnico da central analítica Alfredo Duarte pelo treinamento e auxílio nos experimentos de microscopia eletrônico de varredura.

Agradeço aos meus colegas e amigos de LQSN: Manuel, Josué, Cicero, Daniel (Danidan), André Parussulo, Tiago (Borra), Paola, Bruno, Ana, Rosana, Fernando, Sabrina, Luiza, Roberta, Ulisses, Marcelo, Jorge, Felipe, Alceu, Vitor, Bernardo, Paulo, Catherina, Akira, Ricardo, Daiana, André Zuin, Izilda, Rodrigo, Helton, Delmárcio, Sérgio, Mayara, Juan, Alexander, Yousif e Júlio por participarem da minha rotina no laboratório e contribuírem para minha formação como pesquisador.

Agradeço aos moradores, ex-moradores e frequentadores da República Favela, em especial Violino, Eli, Raíssa, Danidan, Zé, Sexy, Camila, Mauritz, Singrid, Johnny, Gui, Natalie, Alexander (Mohamed), Butu, Xoxa, Bernardo e Vitor pelo ótimo ambiente nessa república.

Agradeço ao meu amigo Zozó (Daniel Suzuki), com quem sempre pude e posso contar, pela ótima companhia na universidade.

Agradeço a turma “07” da graduação em química da USP, principalmente Mikhael, Danidan, Capeta, Punk, Boça, João 24, João Messias, Xuxa, Sexy, Lelê, Eli, Flavinha, Gui, Tessa, Tati, Bambi, Banzai, Danilo, Deinha, Fefê e Batoré pela ótima convivência e horas de estudos durante a graduação.

Agradeço as boas amizades que fiz na USP, em especial Zozó, Pop, Minoru, Butu, Cabelo, Barba, Loko, Aninha, Gerson, Rolha, Nelson, Erikinha, Boza, Lover, Boa, Andrézinho, Mayara, Juliana, Cruz, Dudu, Panda, Gu, Merê, Perezi, Bodão, Erik, Reis, Crica, Wanderlei, Batata, Marginal, Mion, Tropeço, Caspa, Bruno, Gorfo, Piru, Paixão, Quimera, Assolan, Beibe, Halinne, Fernandinha, Porquinho, Isa, Pink, Turma “07” e moradores da república Favela pela convivência na universidade.

Agradeço a família Beyer, em especial Maila, Regina, Karl, Maren, Dario, Adrian, Thilo e Lali pelos deliciosos almoços e jantares acompanhado de jogatinas como Catan e Piraten Bridge.

Agradeço aos meus amigos do bairro Guaianases, Denis, Wellington, Josué Durval, Arnaldo, Demétrius, Samuel, Felipe, João, Ivan, Cleiton, Kelly, Régis, Débora, Denise, Leandro Araújo, Junior, Eduardo, Cristiano e Ricardo por participarem da minha infância e adolescência. Agradeço ao Fábio Mazzer e o meu irmão Leandro por fazer o transporte de minhas mudanças para perto da USP no início da minha graduação.

Agradeço a todas as boas amizades que fiz no Anglo Singular, em especial Thiago Rosa, Paulinha, Fernandão, Marcus Toledo, Clayton, Fujimoto, Vini, Ligia, Bini, Keller, Lorenção, Sérgio Bassi, Thiago Rocha, os irmãos Bagnariolli, os irmãos Dantas e Daniel Barreto pela convivência no plantão de dúvidas do cursinho.

Agradeço a todos que participaram e participam da minha vida, pois foram importantes para minha formação, crescimento, amadurecimento e autoconhecimento.

Agradeço em especial ao Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de doutorado concedida.

“Sonhos determinam o que você quer. Ação determina o que você conquista”

Aldo Novak

“No meio da confusão, encontre a simplicidade. A partir da discórdia, encontre a harmonia. No meio da dificuldade reside a oportunidade”

Albert Einstein

“Os nossos pais amam-nos porque somos seus filhos, é um fato inalterável. Nos momentos de sucesso, isso pode parecer irrelevante, mas nas ocasiões de fracasso, oferecem um consolo e uma segurança que não se encontram em qualquer outro lugar”.

Bestrand Russel

RESUMO

Guimarães, R. R. "Influência das Interfaces TiO_2 /Corante, TiO_2 /Eletrólito e Rutilo/Anatase sobre a Eficiência de Fotoconversão das Células de Gratzel". 2016. 163p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nesta tese visamos o entendimento aprofundado dos processos e mecanismos que influenciam a performance de células solares sensibilizadas por corante (DSCs), particularmente a influência das interfaces TiO_2 /corante, TiO_2 /eletrólito e rutilo/anatase, assim contribuindo para obter dispositivos eficientes.

Nesse sentido, foi investigada a influência das propriedades eletrônicas do novo corante $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]\text{Cl}$ associadas às transições de transferência de carga MLCT e LMCT sobre a eficiência de fotoinjeção e fotoconversão de energia solar nas DSCs. Por meio da aplicação das espécies isoladas $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]$ e $(\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$ em DSCs, foram demonstradas as contribuições de duas bandas MLCTs e uma LMCT para a fotoconversão de energia, que foram reveladas por deconvolução dos espectros de fotoação. Além disso, aquelas espécies apresentaram valores de eficiência global corrigidos pela quantidade de corante adsorvido no TiO_2 maiores do que o corante N719, indicando que os novos corantes de rutênio têm potencial de aplicação como fotossensibilizadores de células solares.

Também foi investigado o mecanismo do efeito sinérgico observado em misturas de rutilo e de anatase por meio do estudo das contribuições dos processos de recombinação e de difusão de elétrons nos filmes mesoporosos mistos de TiO_2 sobre a performance das DSCs, em função da distribuição daqueles nanocristais em diferentes proporções, confirmadas por microscopia Raman confocal. A impedância das interfaces/junções presentes nas DSCs foi caracterizada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para determinação de parâmetros fundamentais como capacitância química, resistência de difusão, resistências de recombinação, coeficiente de difusão, tempo de vida e comprimento de difusão dos elétrons dos filmes mistos de TiO_2 . As características $I \times V$ das células solares, ou seja, os parâmetros de eficiência global (η), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), voltagem de circuito-aberto (V_{oc}) e fator de preenchimento (FF) foram relacionados com os parâmetros de impedância e o grau de homogeneidade das misturas de

nanopartículas de rutilo e de anatase. Em particular, foi demonstrado o papel fundamental das propriedades de difusão de elétrons nos filmes mistos de TiO_2 para o aumento da performance das DSCs. Os estudos de simulação dos espectros de impedância de filmes mistos não homogêneos de TiO_2 comercial Aldrich mostraram que o coeficiente de difusão de elétrons desses materiais apresenta um máximo na região de 15% de rutilo e 85% anatase, coincidindo com o máximo de eficiência das DSCs de mesma composição. De fato, diferenças sutis nas contribuições da capacitância química e resistência de difusão foram responsáveis pelo aumento do coeficiente de difusão das DSCs baseadas em filmes mistos não homogêneos de TiO_2 . Por outro lado, quando foi aumentada a área de contato entre as nanopartículas de anatase e de rutilo, foi observado um aumento da capacitância química e tempo de vida dos elétrons nos filmes mistos homogêneos de TiO_2 . Estes foram atribuídos ao aumento da eficiência de transferência de elétrons entre os nanocristais de rutilo e de anatase, que diminuíram a recombinação de elétrons e promoveram a estabilização de cargas na banda de condução do TiO_2 .

Palavras-chave: Células solares sensibilizadas por corantes; complexo de rutênio; TiO_2 ; anatase; rutilo; efeito sinérgico.

ABSTRACT

Guimarães, R. R. "Role of TiO₂/Dye, TiO₂/Electrolyte and Anatase/Rutile Interfaces on the Photoconversion Efficiency of Gratzel Cells". 2016. 163p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The understanding of the detailed mechanism and processes that influence the performance of dye-sensitized solar cells (DSCs), particularly the influence of TiO₂/dye, TiO₂/electrolyte and rutile/anatase interfaces, thus contributing to increase the efficiency of that devices, is the main goal of this thesis.

Accordingly, we investigated the influence of the electronic properties of the new dye [Ru(dcbpyH₂)₂(tmtH₂)]Cl associated the MLCT and LMCT charge transfer transitions on the efficiency of photoinjection and solar energy photoconversion in DSCs. The species (Bu₄N)₃[Ru(dcbpy)₂(tmtH₂)], (Bu₄N)₄[Ru(dcbpy)₂(tmtH)] and (Bu₄N)₅[Ru(dcbpy)₂(tmt)] were isolated and used in DSCs, revealing the contributions of two MLCTs and a LMCT band for energy conversion by deconvolution of the photoaction spectra. Interestingly, these new ruthenium dyes presented overall efficiency normalized by the amount of dye adsorbed on TiO₂ larger than for the N719 dye, indicating a potential for application as photosensitizers.

The mechanism of the synergistic effect observed in blends of rutile and anatase was investigated studying the contributions of the recombination and electron diffusion processes in mesoporous mixed TiO₂ films on the performance of DSCs, as a function of the distribution of those nanocrystals in different proportions, as confirmed by Raman microscopy (Confocal). The impedance of interfaces/junctions present in the DSCs was carefully characterized by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to determine key parameters such as chemical capacitance, diffusion resistance, recombination resistance, diffusion coefficient, lifetime and the electron diffusion length in mixed TiO₂ films. The I x V characteristics, i.e. the overall efficiency parameter (η), density of short circuit current (J_{sc}), open-circuit voltage (V_{oc}) and fill factor (FF) of solar cells were correlated with the impedance parameters and the degree of homogeneity of mixtures of rutile and anatase nanoparticles.

In fact, the essential role of electron diffusion properties in the mixed TiO₂ films on the performance of DSCs was demonstrated. Impedance studies of low homogeneity mixed films prepared with commercial TiO₂ (Aldrich) by fitting the experimental spectra with a suitable equivalent circuit revealed that the electron

diffusion coefficient of these materials exhibits a maximum at 15% rutile and 85% anatase, as expected based on the synergic effect in DSCs. In fact, subtle differences in the contributions of chemical capacitance and diffusion resistance were responsible for the increase of the electron diffusion coefficient in low homogeneity mixed TiO₂ films. On the other hand, an increase in the anatase and rutile nanoparticles contact area reflected positively in the chemical capacitance and electron lifetime, as expected for an enhanced electron transfer efficiency between the rutile and anatase nanocrystals, thus decreasing the electron recombination and increasing the stability of the photoinjected charge on the TiO₂ conduction band.

Keywords: Dye-sensitized solar cell; ruthenium complex; TiO₂; anatase; rutile; synergistic effect.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Emissão de dióxido de carbono no planeta em função do tempo e das diferentes fontes de energia. Figura reproduzida da referência [8].....	31
Figura 2: Fluxo de fótons do espectro solar e fotocorrente acumulada nas condições de AM 1.5 G e 100 mW cm^{-2} . Figura reproduzida da referência [11].....	32
Figura 3: Evolução da eficiência de conversão de diferentes tipos de células solares no período de 1975 à 2015. (National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO)....	34
Figura 4: Esquema operacional de uma célula solar sensibilizada por corante (DSCs).....	35
Figura 5: Diagrama de níveis de energia para DSCs utilizando o complexo N3 como corante e o par I_3^-/I^- como eletrólito redox. Os processos de transferência de elétrons estão indicados por números (0 a 7). A banda de valência e de condução do TiO_2 está indicada como BV e BC, respectivamente. A energia de Fermi do TiO_2 está representada como E_{fn} . Figura adaptada da referência [11].	37
Figura 6: Estruturas moleculares dos corantes N3 e N719.	38
Figura 7: Estrutura molecular do ligante 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina (tmtH_3).	39
Figura 8: Esquema mostrando os níveis energéticos vibracionais envolvidos e a respectiva energia dos fótons observados no espalhamento Raman. E_{virt} = Energia do nível virtual, E_i = Energia do estado inicial, E_f = Energia do estado final.....	45
Figura 9: Esquema mostrando o princípio de funcionamento do microscópio Raman Confocal WITec Alpha 300. Figura reproduzida da referência [73].....	46
Figura 10: Gráficos de Nyquist, Bode fase e Bode módulo de Z obtidos por espectroscopia de impedância.....	49
Figura 11: Esquema mostrando o circuito equivalente geralmente empregado para a simulação de células solares sensibilizadas por corantes com eletrólito líquido. Figura adaptada da referência [78].	50

Figura 12: Gráfico Nyquist de uma DSC em condições de circuito aberto e espectro simulado utilizando-se o modelo de linha de transmissão. Os dados experimental e simulado estão representados respectivamente por círculos azuis e uma linha vermelha.	52
Figura 13: Esquema mostrando os processos operacionais básicos de uma célula solar. Os processos de geração (1), recombinação (2) e extração de elétrons (3) são mostrados no sistema de geração de energia. Figura reproduzida da referência [78].	54
Figura 14: Esquema mostrando o mecanismo de funcionamento de uma DSC, enfatizando o processo de difusão de elétrons em um filme mesoporoso de TiO_2 que ocorre concomitantemente com os demais processos de injeção e recombinação de elétrons.	57
Figura 15: Diagrama de energia de uma célula solar sensibilizada por corante mostrando a variação da energia de Fermi no TiO_2 no escuro e sob iluminação.	60
Figura 16: (a) Esquema mostrando os domínios de diferentes componentes capacitivos presentes em um eletrodo mesoporoso de TiO_2 . (b) Gráfico da capacitância do TiO_2 em solução aquosa ($\text{pH}=11$) em função do potencial aplicado, obtidos por medidas de impedância. Figura reproduzida da referência [80].	62
Figura 17: Gráficos IV e PV e indicações de como se deve determinar os parâmetros teóricos fundamentais de uma célula solar ideal ($m = 1$). A curva IV foi obtida utilizando-se a equação 16 e considerando-se os valores de $J_{sc} = 26 \text{ mA cm}^{-2}$ e $V_{oc} = 0.8 \text{ V}$	64
Figura 18: Foto mostrando as características visuais e de viscosidade da pasta de nanopartículas de TiO_2 (anatase) a base de terpineol e etilcelulose.	70
Figura 19: Foto do sistema de agitação utilizado para mistura/homogeneização das pastas mistas de anatase e rutilo.	72
Figura 20: Máscaras para aplicação das pastas de TiO_2 sobre o vidro condutor de FTO e filmes de TiO_2 preparados pela técnica de spin-coating.	74
Figura 21: Foto de eletrodos mesoporosos de TiO_2 sensibilizados com o corante N719.	74
Figura 22: Células solares sensibilizadas com corante N719 e preenchido com eletrólito de I^-/I_3^-	76

Figura 23: Gráfico da eficiência global de conversão de luz em eletricidade em função da temperatura e do contato elétrico dos eletrodos.....	82
Figura 24: Gráfico do fator de preenchimento (FF) em função da temperatura.	83
Figura 25: Gráfico de eficiência das células solares em função da espessura do filme de TiO ₂	84
Figura 26: Espectro de massa no modo negativo, distribuição isotopomérica do pico molecular em m/z 658,9 e estrutura do complexo [Ru(dcbpyH ₂) ₂ Cl ₂].	89
Figura 27: Espectro de massa no modo positivo, distribuição isotopomérica do pico molecular em m/z 765,9 e estrutura do complexo [Ru(dcbpyH ₂) ₂ (tmtH ₂)].	90
Figura 28: Espectros de RMN de prótons e COSY da espécie [Ru(dcbpy) ₂ (tmt)] ⁻⁵ em solução 0,1 mol·L ⁻¹ de NaOD em D ₂ O. No inserto são mostrados a estrutura do complexo com a identificação dos prótons em diferentes ambientes químicos e o duplete correspondente ao H-alfa.	94
Figura 29: Estrutura do [18]-anuleno.	95
Figura 30: Espectro UV-Vis de uma solução 5 x 10 ⁻⁵ mol·L ⁻¹ do precursor [Ru(dcbpyH ₂) ₂ Cl ₂] em etanol.....	97
Figura 31: Espectro UV-Vis de uma solução 4 x 10 ⁻⁵ mol·L ⁻¹ da espécie [Ru(dcbpyH) ₂ (tmtH ₂)] ⁻¹ em solução 3:1 água/etanol, com as respectivas atribuições das bandas.	98
Figura 32: Espectros UV-Vis mostrando a titulação espectrofotométrica do complexo [Ru(dcbpyH) ₂ (tmtH ₂)]Cl nas faixas de pH (A) 2,00 para 3,85, (B) 3,85 para 8,50, and (C) 8,50 para 12,85; e D) Gráfico de absorbância em 516 nm em função do pH.	101
Figura 33: Curva I x V das DSCs preparadas utilizando as espécies (Bu ₄ N) ₃ [Ru(dcbpy) ₂ (tmtH ₂)], (Bu ₄ N) ₄ [Ru(dcbpy) ₂ (tmtH)] e (Bu ₄ N) ₅ [Ru(dcbpy) ₂ (tmt)] como fotossensibilizadores. As condições de medida foram de 1 sol (100 mW cm ⁻²) de potência de iluminação, 20 µm de espessura e 0,25 cm ² de área ativa.	103
Figura 34: Espectro de fotoação das DSCs preparadas com as espécies (Bu ₄ N) ₃ [Ru(dcbpy) ₂ (tmtH ₂)], (Bu ₄ N) ₄ [Ru(dcbpy) ₂ (tmtH)] e (Bu ₄ N) ₅ [Ru(dcbpy) ₂ (tmt)] em	

comparação com o corante N719, mostrado como gráfico de %IPCE em função do comprimento de onda da luz incidente. Os valores de IPCE foram normalizados multiplicando-se pela relação entre as quantidades de corante N719 e do respectivo complexo no filme mesoporoso.	106
Figura 35: Espectros de fotoação das DSCs preparadas com as espécies $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]$ e $(\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$ (A–C); e espectro de absorção de solução $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ da espécie $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]^{4+}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{etanol } 3:1 \text{ v/v}$ (D). Os espectros foram deconvoluídos usando combinações lineares de funções gaussianas.	107
Figura 36: Imagem de microscopia Raman confocal mostrando a distribuição de partículas de anatase (vermelho) e de rutilo (verde) (A); Espectros Raman de um sítio rico em rutilo (B) e em anatase (C). As bandas Raman características de anatase e de rutilo estão marcadas com as letras a e r, respectivamente.	113
Figura 37: Imagem de microscopia Raman confocal de filmes de TiO_2 contendo 0% rutilo/100% anatase (A), 30% rutilo/70% anatase (B), 50% rutilo/50% anatase (C) e 70% rutilo/30% anatase.	114
Figura 38: Gráficos de percentagem de eficiência (preto), densidade de corrente de curto-circuito (vermelho) em função da percentagem de rutilo nos eletrodos mesoporosos. Os dados foram obtidos a partir das curvas $I \times V$ das DSCs.	115
Figura 39: Gráficos de voltagem de circuito aberto (V_{oc}) e fator de preechimento (FF) em função da percentagem de rutilo.	116
Figura 40: Número de mols do corante N719 por cm^3 de filme mesoporoso de TiO_2 em função da percentagem de rutilo. No inserto, são mostradas fotos típicas dos respectivos eletrodos sensibilizados.	117
Figura 41: Espectros de fotoação das DSCs preparadas com eletrodos mesoporosos mistos de TiO_2 contendo percentagens crescentes de nanopartículas de rutilo.	118

Figura 42: Espectros de impedância Nyquist (A) e Bode (B) de DSCs preparadas com filmes mesoporosos mistos de TiO_2 contendo 0% (azul), 20% (vermelho), 40% (preto) e 70% de rutilo (laranja). Inseto da Fig. 42A: Visão expandida do espectro Nyquist por volta de 65Ω mostra a presença de um elemento de Warburg para uma DSC preparada com proporção de 70% rutilo. Os espectros foram obtidos irradiando-se com 1 sol (100 mW cm^{-2}) de potência luminosa e aplicando-se potencial contínuo igual a voltagem de circuito aberto (V_{oc}) das respectivas DSCs.	120
Figura 43: Esquema do circuito equivalente utilizado para simulação dos espectros de impedância eletroquímica.....	121
Figura 44: Gráficos de resistência de difusão (R_t), resistência de recombinação (R_r) e capacitância química (C_μ) de filmes mesoporosos mistos de TiO_2 em função da percentagens de rutilo.	123
Figura 45: Curvas de coeficiente de difusão (preto), tempo de vida (vermelho) e comprimento de difusão (verde) em função da percentagem de rutilo.	124
Figura 46: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes mesoporosos mistos contendo 0% (A e B), 50% (C e D) e 100% de rutilo (E e F), em duas magnificações (100.000x e 25.000x).	128
Figura 47: Espectros Raman das nanopartículas sintetizadas de anatase (A) e de rutilo (B) puras.	129
Figura 48: Imagem de microscopia Raman confocal de um filme mesoporoso misto de TiO_2 contendo 50% de anatase e 50% de rutilo. A imagem mostra a distribuição das nanopartículas de anatase (vermelho) e de rutilo (verde) e o espectro Raman do filme. Os picos de anatase e de rutilo estão marcados com as letras a e r, respectivamente.	130
Figura 49: Gráfico do número de moléculas do corante N719 adsorvido em função da porcentagem de rutilo nos filmes mistos de TiO_2	131
Figura 50: Imagens de microscopia Raman confocal de eletrodos mesoporosos mistos de TiO_2 com três graus de homogeneidade de distribuição diferentes das nanopartículas de rutilo	

(verde) e de anatase (vermelho): (A) Alto, (B) intermediário e (C) baixo grau de homogeneidade.....	132
Figura 51: Gráfico de resistência de difusão (R_t) (A) resistência de recombinação (R_r) (B) de elétrons nos filmes mesoporosos mistos de TiO_2 em função da percentagem de rutilo.....	133
Figura 52: Gráfico de capacitância química (C_μ) dos filmes mesoporosos mistos de TiO_2 em função da percentagem de rutilo.....	135
Figura 53: Modelo de transferências de elétrons em filmes mistos de nanopartículas de anatase e de rutilo.	137
Figura 54: (A) Voltametria cíclica normalizada pela massa de TiO_2 nos filmes mesoporosos mistos contendo 0%, 50% e 100% de rutilo em solução 0,1 mol L^{-1} de HClO_4 em água. (B) Ondas voltamétricas relacionadas aos estados de superfície abaixo da banda de condução do TiO_2 em destaque. O eletrodo de referência utilizado foi Ag/AgCl (KCl 1,0 mol L^{-1}) e a velocidade de varredura foi de 100mV s^{-1}	140
Figura 55: Espectro de impedância Nyquist de DSCs preparadas com filmes mesoporos mistos de TiO_2 em função da porcentagem de rutilo.	141
Figura 56: Espectro de impedância Bode fase de DSCs preparadas com filmes mesoporos de TiO_2 em função da porcentagem de rutilo.....	142
Figura 57: Coeficiente de difusão (D_n) dos elétrons nos filmes mistos com alto, intermediário e baixo grau de homogeneidade na distribuição das nanopartículas em função da percentagem de rutilo.....	143
Figura 58: Gráfico de eficiência (A), corrente de curto-circuito (J_{sc}) (B), voltagem de circuito-aberto (V_{oc}) (C) e fator de preenchimento (FF) (D) das DSCs em função da percentagem de rutilo nos filmes mesoporosos mistos de TiO_2	145
Figura 59: Tempo de vida (A) e comprimento de difusão (B) dos elétrons nos filmes mistos de TiO_2 em função da porcentagem de rutilo com baixa, intermediária e alta homegeneidade de distribuição das nanopartículas.....	146

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores médios de entalpia de ligação (kJ.mol^{-1})[3].	29
Tabela 2: Elementos comumente encontrados em circuitos elétricos com suas respectivas representações nas equações de impedância e defasagem de fase entre voltagem e corrente elétrica esperados para circuitos equivalentes ideais.	47
Tabela 3: Parâmetros de impedância de uma DSC obtidos por simulação utilizando um circuito equivalente por linha de transmissão: resistência de difusão dos elétrons no TiO_2 (r_i), resistência de recombinação (r_r), capacitância química do TiO_2 (c_μ), resistência de difusão do eletrólito (Z_d), resistência do contra-eletrodo (R_{pt}), capacitância do contra-eletrodo (C_{pt}) e resistência resultante do filme condutor de TCO e do circuito externo (R_s).	52
Tabela 4: Parâmetros de voltagem de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF), corrente de curto-circuito (J_{sc}) e eficiência obtidos a partir das curvas $I \times V$.	85
Tabela 5: Análise elementar do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2\text{Cl}_2]$, $\text{RuC}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_2$.	91
Tabela 6: Análise elementar do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]\text{Cl}$, $\text{RuC}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_7\text{S}_3\text{O}_8\text{Cl}$.	91
Tabela 7: Bandas de absorção e absortividade molar das espécies obtidas por desprotonação sucessiva do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]\text{Cl}$, em mistura água/etanol 3:1 v/v.	101
Tabela 8: Parâmetros de células solares (voltagem de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) e eficiência (η) e eficiência normalizada pela concentração de corante (η')) em função do grau de protonação do complexo de rutênio.	103
Tabela 9: Área superficial dos filmes mesoporosos de anatase e de rutilo determinados por BET.	131

LISTA DE EQUAÇÕES

$$C_x H_y + (x + \frac{y}{4}) O_2 \rightarrow x C O_2 + \frac{y}{2} H_2 O \quad (1)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x) = G_{\Phi}(x) + G_d(x) - \frac{\partial J_n}{\partial x}(x) - U_n(x) \quad (2)$$

$$J_n = -D_0 \frac{\partial n}{\partial x} \quad (3)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_{\Phi} + G_d - \frac{[J_n(L) - J_n(0)]}{L} - U_n \quad (4)$$

$$[J_n(L) - J_n(0)] = L G_{\Phi} + L G_d - L U_n \quad (5)$$

$$-J_n(0) = [L G_{\Phi} + L G_d] - L U_n \quad (6)$$

$$G_{\Phi} + G_d \approx G_{\Phi} \quad (7)$$

$$-J_n(0) = L[G_{\Phi} - U_n] \quad (8)$$

$$n = N_C e^{\frac{(E_{Fn} - E_C)}{k_B T}} \quad (9)$$

$$n_0 = N_C e^{\frac{(E_{F0} - E_C)}{k_B T}} \quad (10)$$

$$qV = (E_{Fn} - E_{F0}) \quad (11)$$

$$n = n_0 e^{\frac{qV}{k_B T}} \quad (12)$$

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (13)$$

$$C = -e \frac{dn}{dV} \quad (14)$$

$$C_{\mu} = e^2 \frac{dn}{dE_{Fn}} = \frac{e^2}{k_B T} n = \frac{e^2}{k_B T} n_0 e^{\frac{(E_{Fn} - E_{F0})}{k_B T}} \quad (15)$$

$$j = j_{sc} - j_d (e^{\frac{qV}{mk_B T}} - 1) \quad (16)$$

$$V_{oc} = \frac{mk_BT}{q} \ln(1 + \frac{j_{sc}}{j_d}) \quad (17)$$

$$\eta = \frac{j_{sc}V_{oc}^{FF}}{P_{in}} = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (18)$$

$$FF = \frac{j_{max}V_{max}}{j_{sc}V_{oc}} = \frac{P_{max}}{j_{sc}V_{oc}} \quad (19)$$

$$v_1 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (20)$$

$$\gamma = \frac{2\pi}{hI} \quad (21)$$

$$R_r = r_r \cdot \frac{1}{L.A.(1-\rho)} \quad (22)$$

$$R_t = r_t \cdot L \frac{1}{A.(1-\rho)} \quad (23)$$

$$C_\mu = c_\mu \cdot L \cdot A \cdot (1 - \rho) \quad (24)$$

$$t_n = R_r \cdot C_\mu \quad (25)$$

$$D_n = \frac{L^2}{R_t \cdot C_\mu} \quad (26)$$

$$L_n = \sqrt{t_n \cdot D_n} \quad (27)$$

$$c_\mu^{cb} = q^2 \frac{\partial n}{\partial E_{Fn}} \quad (28)$$

$$I = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} \quad (29)$$

$$C_m = \frac{\int I \, dt}{\Delta V} = \frac{\int C \, dV}{\Delta V} \quad (30)$$

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APCI	Ionização química à pressão atmosférica (atmospheric pressure chemical ionization)
Bu ₄ N	Cátion tetrabutilamônio
CdTe	Telureto de cádmio
CIGS	Seleneto de gálio, índio e cobre (Copper indium gallium selenide)
C _{pt}	Capacitância do contra-eletrodo de platina
CZTS	Sulfeto de estanho, zinco e cobre (copper zinc tin sulfide)
C _μ	Capacitância química do TiO ₂ .
dcbpyH ₂	Ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico
DMF	N,N-Dimetilformamida
D _n	Coeficiente de difusão de elétrons
DSC	Célula solar sensibilizada por corante (dye-sensitized solar cell)
D ₀	Coeficiente de difusão
E _{Fn}	Energia de Fermi
E _{F0}	Energia de Fermi no escuro
EI	Ionização por elétrons (Electron Ionization)
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica (electrochemical impedance spectroscopy)
EMCCD	Dispositivo de carga acoplada com multiplicador de elétrons (electron multiplying charge coupled device)
EPR	Ressonância paramagnética eletrônica
E _{Redox}	Potencial redox
ESI	Ionização por “electrospray” (Electrospray Ionization)
ESI-MS	Espectrometria de massa com ionização por “electrospray” (Electrospray Ionization mass spectrometry)
FAB	Ionização por bombardeamento de átomos rápidos (Fast atom bombardment)
FF	Fator de preenchimento (Fill factor)
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor (fluorine doped tin oxide)
G _d	Velocidade de geração de transportadores de carga no escuro por radiação térmica

G_{Φ}	Velocidade de fotogeração de elétrons.
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia (highest occupied molecular orbital)
IMPS	Espectroscopia de fotocorrente de intensidade modulada
IMVS	Espectroscopia de fotovoltagem de intensidade modulada
IPCE	Eficiência de conversão de fóton incidente em corrente elétrica (incident photon to current efficiency)
ITO	Óxido de estanho dopado com índio (indium doped tin oxide)
j_d	Densidade de corrente no escuro
J_n	Fluxo de cargas
j_{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito
k_B	Constante de Boltzmann
L	Espessura do filme mesoporoso de TiO_2
L_n	Comprimento de difusão de elétrons
LMCT	Transferência de carga ligante-metal (<i>ligand-to-metal charge transfer</i>)
MALDI	Ionização/dessorção a laser assistida por matriz (Matrix-assisted laser desorption/ionization)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MLCT	Transferência de carga metal-ligante (metal-to-ligand charge transfer)
LUMO	Orbital molecular não ocupado de menor energia (lowest unoccupied molecular orbital)
n	Densidade dos portadores de carga
N_c	Densidade efetiva de estados
n_0	Densidade de elétrons no escuro
N3	cis-ditiocianato-bis(ácido-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico) rutênio(II)
N719	bis(tetrabutilamônio)-cis-ditiocianato-bis(ácido-2,2'-bipiridina-4'-carboxilato-4-carboxílico)rutênio(II)
P_{in}	Potência da luz incidente
P_{max}	Potência máxima
RMN-H	Ressonância magnética nuclear de prótons

R_{pt}	Resistência do contra-eletrodo de platina
R_r	Resistência de recombinação de elétrons com I_3^- no eletrólito.
R_s	Resistência do filme transparente de óxido condutor e do circuito externo.
R_t	Resistência de difusão de elétrons no TiO_2
T	Temperatura em Kelvin
TCO	Óxido condutor transparente (transparent conductive oxide)
TMS	Tetrametilssilano
$tmtH_3$	Ácido 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina
t_n	Tempo de vida de elétrons
U_n	Velocidade de recombinação de elétrons
V_{oc}	Voltagem de circuito aberto
W_p	Watt pico
Z_d	Elemento de difusão de Warburg do par redox I_3^-/I^-
η	Eficiência global de fotoconversão de energia

Sumário

1.	Introdução.....	29
1.1.	Demanda de energia, meio ambiente e células solares	29
1.2.	Células solares sensibilizadas por corantes (DSCs)	34
1.3.	Dióxido de titânio (TiO ₂).....	39
1.4.	Microscopia Raman Confocal.....	43
1.5.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	46
1.6.	Mecanismo de difusão de elétrons em DSCs.....	53
1.7.	Propriedades físico-químicas do TiO ₂ : Energia de Fermi e capacitância química.....	58
1.8.	Caracterização de DSCs: Curvas de corrente (I) <i>versus</i> potencial (V)	63
2.	Objetivos	65
3.	Materiais e métodos.....	67
3.1.	Síntese do cis-[Ru(dcbpyH ₂) ₂ Cl ₂].....	67
3.2.	Síntese do [Ru(dcbpyH ₂) ₂ (tmtH ₂)]Cl.....	67
3.3.	Preparação dos derivados (Bu ₄ N) ₃ [Ru(dcbpy) ₂ (tmtH ₂)], (Bu ₄ N) ₄ [Ru(dcbpy) ₂ (tmtH)] e (Bu ₄ N) ₅ [Ru(dcbpy) ₂ (tmt)].....	68
3.4.	Síntese de nanopartículas de anatase.....	68
3.5.	Síntese de nanopartículas de rutilo	69
3.6.	Preparação das pastas puras de anatase e rutilo sintetizadas.....	70
3.7.	Preparação das pastas puras de anatase e rutilo comercial (Aldrich).....	71
3.8.	Preparação das pastas mistas de anatase e rutilo sintetizadas	71
3.9.	Preparação das pastas mistas de anatase e rutilo comerciais (Aldrich).....	73
3.10.	Preparação de filmes mesoporosos de TiO ₂	73
3.11.	Sensibilização do eletrodo mesoporoso de TiO ₂	74
3.12.	Preparação do contra-eletrodo	75
3.13.	Preparação do eletrólito de I ₃ ⁻ /I ⁻	75
3.14.	Montagem das células solares sensibilizada por corante	75
3.15.	Determinação da quantidade de corante nos filmes de TiO ₂	76
3.16.	Caracterização dos compostos e dos materiais	77
4.	Resultados e Discussão	80
4.1.	Otimização das células solares sensibilizadas por corante.....	80
4.1.1.	Efeito da temperatura e contato dos eletrodos	80
4.1.2.	Efeito da espessura do filme de TiO ₂ nanoparticulado.....	83
4.1.3.	Conclusão Parcial	85

4.2. Influência das propriedades eletrônicas do fotossensibilizador [Ru(dcbpyH ₂) ₂ (tmtH ₂)]Cl sobre a fotoinjeção de elétrons no TiO ₂ e fotoconversão em DSCs	86
4.2.1. Caracterização do complexo [Ru(dcbpyH ₂) ₂ (tmtH ₂)]Cl e seu precursor [Ru(dcbpyH ₂) ₂ Cl ₂]	87
4.2.1.1. Espectrometria de massas.....	87
4.2.1.2. Análise elementar de carbono (C) hidrogênio (H) e nitrogênio (N).....	90
4.2.1.3. Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (RMN-H).....	92
4.2.1.4. Espectroscopia UV-Vis	96
4.2.1.5. Titulação espectrofotométrica do complexo [Ru(dcbpyH ₂) ₂ (tmtH ₂)]Cl.....	98
4.2.2. Aplicação do [Ru(dcbpyH ₂) ₂ (tmtH ₂)]Cl em DSCs	102
4.2.3. Conclusão Parcial	108
4.3. Efeito do Grau de Mistura das Fases Rutilo e Anatase	110
4.3.1. Comportamento das misturas de fases com distribuição não-homogênea: Influência das propriedades de difusão de elétrons sobre a eficiência das DSCs.....	112
4.3.1.1. Resultados e discussão	112
4.3.1.2. Conclusão.....	125
4.3.2. Efeito do grau de homogeneidade sobre o efeito sinérgico em filmes mesoporosos mistos	126
4.3.2.1. Resultados e discussão	127
4.3.2.2. Conclusão.....	147
5. Considerações Finais	148
6. Referências	152
Trabalhos e colaborações.....	161
SÚMULA CURRICULAR.....	209

1. Introdução

1.1. Demanda de energia, meio ambiente e células solares

As fontes de energia são a base de sustentação de nossa sociedade que está sempre buscando ideais como desenvolvimento científico e tecnológico, bem-estar social, preservação do ambiente e das espécies, estabilidade econômica e exploração de novos horizontes. Dessa forma, a geração duradoura de energia sem causar desequilíbrios ambientais torna-se primordial para nossa vida no planeta. Atualmente, a principal fonte utilizada para abastecer a demanda por energia são os combustíveis fósseis, largamente aplicados na conversão de calor em energia mecânica e elétrica pela combustão de hidrocarbonetos. Esta reação é altamente exotérmica devido a formação de ligações O-H e C-O com elevados valores de entalpia de ligação em detrimento da quebra de ligações C-H, C-C e O-O mais fracas (Tabela 1), que ocorre na combustão completa de hidrocarbonetos com fórmula C_xH_y (Equação 1). Por exemplo, a entalpia de combustão do 2,2,4-trimetilpentano (C_8H_{18}) produzido massivamente pela indústria do petróleo e utilizado como padrão de octanagem [1] é aproximadamente igual a $-5461 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [2]. Assim, a queima de hidrocarbonetos pode produzir elevadas quantidades de energia de forma simples e barata.

Tabela 1: Valores médios de entalpia de ligação (kJ.mol^{-1})[3].

Ligação	Entalpia de ligação média	Ligação	Entalpia de ligação média
C-H	412	O-H	463
C-C	348	C-O	360
O-O	157

As fontes mais importantes de combustíveis fósseis são carvão, petróleo e gás natural. Atualmente, essas matérias-primas são essenciais e utilizadas para muitos fins como geração de eletricidade em usinas termoeletricas, movimentação de veículos automotivos, transporte de alimentos e de matérias-primas, pavimentação de estradas, produção de fármacos, aquecimento de espaços públicos e privados incluindo residências, hospitais, escolas e empresas. Apesar da grande quantidade de energia fornecida pela queima de combustíveis fósseis, esses recursos são limitados e geram gases tais como CO₂, CO, NO_x e SO₂ que contribuem para a poluição do ar e o aumento do efeito estufa [4, 5]; e como consequência, prejudica a saúde das pessoas e contribui para a elevação da temperatura do planeta. A emissão de CO₂ na atmosfera tem aumentado progressivamente desde a revolução industrial e tem alcançado valores muito elevados nos dias atuais [6, 7]. Estima-se que aproximadamente 9 bilhões de toneladas de CO₂ foram emitidos em 2010 e vem crescendo exponencialmente a cada ano (Figura 1) [8]. Além disso, para a manutenção de nosso atual padrão de vida são necessários aproximadamente 13 TW de energia por ano, sendo que 85% dessa energia provém de combustíveis fósseis. Estima-se que nos próximos 50 anos serão necessários 30 TW por ano de energia para suprir a demanda global [9].

Figura 1: Emissão de dióxido de carbono no planeta em função do tempo e das diferentes fontes de energia. Figura reproduzida da referência [8].

Nesse contexto, nas próximas décadas será fundamental utilizar novas fontes de energia mais limpas e ambientalmente benignas e que forneça energia suficiente para suprir as demandas de todos os segmentos da sociedade. O sol é uma fonte de energia limpa e ilimitada para todo o planeta, sem custos e sem geração de resíduos e possui potencial para suprir grande parte da demanda global de energia com baixo impacto ao meio ambiente. A superfície da Terra recebe cerca de 100.000 TW de energia solar sendo que uma hora de irradiação seria suficiente para fornecer energia para a humanidade durante um ano [10]. O aproveitamento da luz solar para geração de energia elétrica é realizado por dispositivos fotovoltaicos e fotoeletroquímicos, que absorvem luz visível numa camada ativa promovendo a separação de elétrons e buracos, ou seja, a separação de cargas. Os elétrons e buracos migram em direções opostas polarizando os eletrodos e gerando uma corrente elétrica. Finalmente, essa potência elétrica pode ser usada para alimentar diversos dispositivos eletrônicos

como televisores, computadores e celulares. A emissão do espectro solar encontra-se na faixa entre a radiação ultravioleta e infravermelha apresentando alta intensidade na região entre 450-1100 nm. A Figura 2 mostra o fluxo de fótons provenientes do sol que alcança a superfície da terra nas condições de AM 1,5 G e 100 mW cm^{-2} e a fotocorrente acumulada por uma célula solar convertendo todos fótons em corrente elétrica pela absorção de radiação com comprimento de onda na faixa de 300-1100 nm [11].

Figura 2: Fluxo de fótons do espectro solar e fotocorrente acumulada nas condições de AM 1.5 G e 100 mW cm^{-2} . Figura reproduzida da referência [11].

Os materiais utilizados para absorção da radiação variam muito de acordo com o tipo de célula solar. A primeira geração de células solares usa uma junção semicondutora *p-n* de silício para conversão de luz em eletricidade [12]. As formas monocristalina e policristalina do silício são empregadas na construção dessas células solares, na qual a primeira apresenta melhor performance de fotoconversão (Figura 3) [13]. Apesar das células solares de silício apresentarem alta performance,

a obtenção desse semicondutor com grau de pureza adequado para utilização em dispositivos fotovoltaicos apresenta custo elevado e encarece a produção comercial das mesmas. Dessa forma, muitos esforços têm sido realizados no sentido de reduzir o preço desses dispositivos. A segunda geração de células solares [14, 15] é fabricada a partir de materiais com alto coeficiente de absorção da radiação solar permitindo a utilização de camadas micrométricas do material, assim diminuindo o custo dos dispositivos. Os materiais utilizados nas células solares de filmes finos incluem também silício amorfo, assim como seleneto de gálio, índio e cobre (conhecido como CIGS) [16] e telureto de cádmio (CdTe) [17]. As células solares de 2ª geração apresentam performance inferior em relação aos dispositivos feitos de silício mono e policristalino, porém o custo desses dispositivos é significativamente menor viabilizando a sua aplicação comercial. Além disso, as células solares de 2ª geração são de fácil produção e seu custo pode atingir valores de \$1 por watt pico (W_p), ou seja, um valor cerca de três vezes menor que o custo das células solares de primeira geração [11]. No entanto, os materiais CIGS e CdTe utilizados nesses dispositivos não são abundantes e seus preços são altamente dependentes de sua disponibilidade. Assim, a necessidade de produzir células solares com baixo custo, nos impulsiona na direção de materiais abundantes na natureza e com coeficientes de absorção na região do espectro visível e infravermelho próximo cada vez maiores. Nesse contexto, as células solares de terceira geração [18-20] tem sido desenvolvidas e incluem dispositivos fotovoltaicos tais como: célula solar de sulfeto de estanho, zinco e cobre (CZTS) [21, 22], célula solar orgânica [23, 24], célula solar de “quantum dot” [25], célula solar de perovskita [26-29] e célula solar sensibilizada por corante (DSC) [30-35]. Essa geração mais avançada de fotoconversores de energia tem alcançado avanços significativos nos últimos 15 anos (Figura 3) apresentando

potencial de se tornarem competitivas com as fontes de energia fósseis em pouco tempo.

Best Research-Cell Efficiencies

Figura 3: Evolução da eficiência de conversão de diferentes tipos de células solares no período de 1975 à 2015. (National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO).

1.2. Células solares sensibilizadas por corantes (DSCs)

Fontes alternativas de energia que possam substituir os combustíveis fósseis estão cada vez mais diversificadas. Dentre as que possuem potencial de suprir grande parte da demanda energética global, as células solares sensibilizadas por corantes (DSCs) também conhecidas como células de Gratzel [30] ocupam lugar de destaque. Esses dispositivos são formados por uma camada mesoporosa de nanopartículas de um material semiconductor, geralmente dióxido de titânio (TiO_2), com corantes ancorados na sua superfície responsáveis pela absorção de luz e injeção fotoinduzida de elétrons. Essa camada de nanopartículas é inicialmente

depositada sobre um substrato de vidro condutor revestido com óxido condutor transparente (TCO) e depois sensibilizada por um corante, constituindo o eletrodo ativo responsável pela separação de cargas (Figura 4). Em contato com o eletrodo de TiO_2 há um par redox I_3^-/I^- em solução que tem a função de regenerar o corante oxidado e transportar os buracos até o contra-eletrodo, formado por um vidro revestido com TCO e uma fina camada de platina. Os óxidos condutores mais comumente utilizados para preparação de eletrodos de DSCs são o óxido de estanho dopado com flúor (FTO) ou o óxido de índio dopado com estanho (ITO).

Figura 4: Esquema operacional de uma célula solar sensibilizada por corante (DSCs).

O mecanismo de funcionamento de uma DSC é mostrado com mais detalhe na Figura 5 considerando-se o diagrama de níveis de energia de cada unidade desse dispositivo. A conversão de energia é iniciada pela incidência de luz no eletrodo mesoporoso de TiO_2 , que o corante no estado fundamental absorve a radiação e é

promovido ao estado excitado (0). O corante no estado excitado pode decair para o estado fundamental (1), ou injetar um elétron para a banda de condução do TiO_2 (2). Após o processo de fotoinjeção (2), o eletrólito de I_3^-/I^- promove a regeneração do corante oxidado (S^+) por meio de transferência de elétrons do I^- para S^+ (3). A tensão gerada sob iluminação corresponde à diferença entre o potencial eletroquímico dos dois contatos elétricos. No caso das DSCs, essa diferença de potencial (ΔV) encontra-se entre o nível de Fermi do TiO_2 e o potencial redox do eletrólito. Os elétrons injetados na banda de condução do semiconductor se difundem para o eletrodo de TCO (4) e depois são transportados até o contra-eletrodo através do circuito externo, onde promovem a redução do I_3^- à íons I^- (7), assim fechando o circuito. Entretanto, há reações indesejadas, nas quais os elétrons de alta energia presentes na banda de condução do TiO_2 podem se recombinar diretamente com o fotossensibilizador oxidado regenerando o corante no estado fundamental (5). Outra possibilidade é a transferência desses elétrons para moléculas de I_3^- adsorvidas na superfície do TiO_2 gerando uma rota que equivale a um curto-circuito (6). A diminuição da velocidade das reações de recombinação de elétrons, a otimização da velocidade de difusão eletrônica no TiO_2 e o melhor aproveitamento (absorção) da radiação solar pelo corante são os pontos chaves para se alcançar maiores valores de eficiência de conversão de energia nas DSCs.

Figura 5: Diagrama de níveis de energia para DSCs utilizando o complexo N3 como corante e o par I_3^-/I^- como eletrólito redox. Os processos de transferência de elétrons estão indicados por números (0 a 7). A banda de valência e de condução do TiO_2 está indicada como BV e BC, respectivamente. A energia de Fermi do TiO_2 está representada como E_{fn} . Figura adaptada da referência [11].

Diversas classes de compostos incluindo porfirinas, clusters e complexos de rutênio vem sendo pesquisados em nosso laboratório como corantes fotossensibilizadores em células fotoeletroquímicas, com vistas ao melhor aproveitamento da luz solar, bem como para o desenvolvimento de janelas eletrocromáticas, sensores e portas lógicas [36-42]. Os complexos de rutênio, em particular, têm sido investigados intensivamente para aplicação em DSCs devido ao seu amplo espectro de absorção na região do visível, a elevada estabilidade e propriedades fotovoltaicas. A absorção de luz solar na região do visível por complexos de rutênio é atribuído as bandas de transferência de carga metal-ligante (MLCT) com elevados valores de absorvidade molar. Os melhores desempenhos fotovoltaicos de DSCs utilizando complexos de rutênio, tanto em termos de rendimento de conversão como estabilidade de longo prazo, têm sido alcançado com o corante N3 (cis-[Ru(2,2'-

bipiridina-4,4'-dicarboxilato)₂(NCS)₂]) e seu derivado N719 ((Bu₄N)₂[Ru(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato)₂(NCS)₂]) (Figura 6). De fato, esses corantes tem sido usados como protótipos de sensibilizadores de transferência de carga para aplicação em células solares sensibilizadas por corantes [43].

Figura 6: Estruturas moleculares dos corantes N3 e N719.

Diversos fatores devem ser satisfeitos pelos corantes para apresentar uma boa performance em DSCs. Os sensibilizadores devem apresentar um grupo coordenante adequado para que estejam fortemente ancorados a superfície do filme semicondutor. Assim, grupos carboxílicos (-COOH) desempenham um papel fundamental para a formação da ligação entre o corante e o TiO₂, facilitando a fotoinjeção de elétrons para a banda de condução do óxido mesoporoso. Ligantes auxiliares como o 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina (tmtH₃) (Figura 7) são capazes de melhorar o desempenho do fotossensibilizador, proporcionando grupos doadores de elétrons que intensificam o fluxo vetorial de elétrons no sentido da camada receptora de dióxido de titânio, além de deslocar a banda de absorção MLCT para regiões de comprimentos de ondas maiores. Nesse sentido, o ligante tmtH₃ apresenta características bastante interessantes porque pode ter suas propriedades alteradas através de simples

reações de protonação/deprotonação, assim permitindo ajustar seu poder doador de elétrons.

Figura 7: Estrutura molecular do ligante 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina (tmtH₃).

1.3. Dióxido de titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂) é um dos materiais mais extensamente investigados e utilizados devido à abundância, facilidade de obtenção, e propriedades físico-químicas, justificando sua utilização numa ampla gama de aplicações [44, 45]. O TiO₂ pode ser obtido em larga escala por meio de extração e purificação do minério ilmenita pelos processos sulfato e cloreto [46], duas rotas bem conhecidas e comercialmente utilizadas. De fato, suas propriedades e a disponibilidade de materiais nanoparticulados no mercado, conjuntamente com a facilidade de preparação dos mesmos de modo controlado a partir de seus derivados organometálicos como isopropóxido de titânio e TiCl₄ [47, 48], transforma-o num dos materiais mais versáteis para o desenvolvimento de nanomateriais híbridos bem como de novas técnicas e abordagens para a caracterização dessas interfaces.

A superfície do dióxido de titânio nanocristalino é propício para a adsorção de corantes. Contudo, estes devem possuir grupos capazes de interagir com a superfície do óxido para formar ligações químicas. Geralmente, a adsorção de moléculas ocorre

por meio de ligação química (que no caso de grupos carboxílicos formam ligações do tipo éster monodentado ou bidentado em ponte), interações eletrostáticas (por troca-iônica ou emparelhamento de íons), ligações de hidrogênio e interações de van der Waals. Estas últimas estão envolvidas na adsorção física de moléculas em sólidos e no aprisionamento de moléculas no interior de poros ou cavidades de hospedeiros como as ciclodextrinas [11].

O TiO_2 pode ser encontrado em três formas cristalinas principais, rutilo, anatase e brookita, sendo esta última pouco estudada pois apresenta baixa estabilidade e dificuldades na preparação do material puro [49]. A fase rutilo é a mais estável termodinamicamente e a transformação da anatase para rutilo ocorre em temperaturas na faixa de 700 a 1000 °C, dependendo do tamanho e das impurezas presentes no material. A geometria de coordenação do íon titânio(IV) nas estruturas da anatase e do rutilo é octaédrica, estando diretamente ligado a seis átomos de oxigênio, e a célula unitária tem simetria tetragonal [44]. O rutilo é mais empregado em tintas brancas e recobrimentos ópticos, pois tem maior índice de refração e é mais eficiente para espalhar luz, além de ser mais estável e mais barato. Já a anatase tem sido utilizada nas áreas de conversão de energia e fotocatalise heterogênea devido ao seu maior band-gap, maior mobilidade eletrônica, maior capacidade de adsorção de corantes e maior eficiência fotoeletroquímica devido a menor velocidade de recombinação do par elétron-buraco [50, 51].

Um fato bastante interessante que tem chamado atenção é o efeito sinérgico observado em fotocatalise e em fotoconversão de energia quando a fase rutilo é adicionada à fase anatase pura. Foi verificado que formulações contendo misturas de anatase e de rutilo apresentaram atividade fotocatalítica superior em relação as fases puras [52-54]. A hipótese mais aceita para explicar esse fenômeno foi inicialmente

proposta por Bickey et al. [55], que sugeriram que o aumento da atividade fotocatalítica é devido a maior eficiência do processo de separação do par elétron-buraco na interface anatase/rutilo. Subsequentemente, Hurum et al. [56] mostraram que em misturas de rutilo e de anatase ocorre a transferência de elétrons da banda de condução do rutilo para os estados de aprisionamento de elétrons de menor energia da anatase. Esse fenômeno foi observado utilizando-se a técnica de espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (EPR). Mais tarde Li et al. [57] confirmaram por espectroscopia de terahertz resolvida no tempo, a ocorrência dos processos de transferência de elétrons entre as fases cristalinas do TiO_2 , e propuseram que após a foto-excitação os elétrons acumulados na banda de condução do rutilo são eficientemente transferidos para a anatase, que apresenta estados de menor energia e maior mobilidade eletrônica. O efeito sinérgico observado nessas misturas tem levado a avanços significativos na melhoria dos processos de fotodegradação de contaminantes orgânicos [58], preparação de vidros auto limpantes [59] e também no aumento da eficiência de células solares sensibilizadas por corantes (DSCs) [57, 60-64].

De fato, em estudos de DSCs preparadas com eletrodos mesoporosos constituídos por misturas de nanopartículas de anatase e de rutilo foi reportado uma melhora da performance quando a proporção se encontra na faixa de aproximadamente 80% anatase e 20% rutilo, ou seja, numa proporção semelhante a encontrada no TiO_2 comercial P25 Degussa. Os primeiros trabalhos de DSCs baseadas em mistura de fases do TiO_2 foram realizados por Koo et al. [65] que utilizaram misturas de nanobastões de rutilo e de anatase. Neste caso, foi verificada uma maior eficiência global de conversão de energia (pela comparação das curvas $I \times V$) nos dispositivos utilizando eletrodos preparados com 81% de anatase e 19% de

rutilo. Depois, Li et al. [66] observaram, através da técnica de espectroscopia de terahertz resolvida no tempo, que elétrons em partículas de rutilo podem migrar para partículas de anatase levando ao aumento de eficiência de DSCs, sendo a eficiência máxima observada na mistura com 13% de rutilo. Yun et al. [67] observaram um aumento de performance em dispositivos preparados com 20% de rutilo, atribuído ao efeito sinérgico de mistura de fases onde elétrons são transferidos de partículas de rutilo para partículas de anatase. Ding et al. [68] realizaram estudos com eletrodos baseados em nanofibras e verificaram o máximo de eficiência em 15,6% de rutilo, além de observarem elevados valores de tempo de vida e comprimento de difusão de elétrons por espectroscopia de fotocorrente de intensidade modulada (IMPS) e espectroscopia de fotovoltagem de intensidade modulada (IMVS). Hwang et al. [62] observaram por espectroscopia de impedância que o máximo de eficiência em 20% de rutilo foi acompanhado pela diminuição das resistências de recombinação e de difusão de elétrons no TiO_2 . Ruan et al. [63] observaram em estudos com misturas de fases de nanorods um máximo de performance em eletrodos preparados com 49% de rutilo, no entanto, o aumento de eficiência foi creditado a maior concentração de elétrons na banda de condução do TiO_2 ao invés da transferência de elétrons de rutilo para anatase. Subramanian et al. [64] encontraram em DSCs preparadas com misturas de fases altos valores de densidade de elétrons e de tempo de vida do elétron na banda de condução do TiO_2 , que levaram a um máximo de eficiência com 12% de rutilo.

O aumento de eficiência observado em DSCs tende a ser explicado utilizando um modelo semelhante ao proposto para explicar o efeito sinérgico em fotocatalise, normalmente atribuído a diminuição da contribuição dos processos de recombinação de elétrons devido a maior eficiência de separação de cargas. De fato, este deve se

refletir no aumento do tempo de vida dos elétrons fotoinjectados na banda de condução do TiO_2 . Contudo, essa explicação não leva em consideração as mudanças nas propriedades de difusão de elétrons no filme de TiO_2 , que têm importância fundamental para o transporte de elétrons, e conseqüentemente, para a densidade de corrente e a eficiência global de conversão de energia das DSCs [69, 70]. Apesar dos esforços despendidos até o momento, ainda não está claro como os diferentes fatores e interfaces geradas ao se utilizar eletrodos preparados com nanopartículas de anatase e rutilo em DSCs influenciam nos processos de conversão de energia luminosa em elétrica. Todavia, não foram encontrados trabalhos que analisem quantitativamente como o tempo de vida e a difusão de elétrons no TiO_2 influenciam na eficiência desses dispositivos. Essa abordagem é primordial para se ter uma melhor compreensão dos reais fatores do efeito sinérgico em DSCs. Tanto na fotocatalise heterogênea quanto em células solares, o entendimento de aspectos fundamentais relacionadas a superfície do TiO_2 como as interfaces entre as nanopartículas e sua distribuição no filme mesoporoso podem ajudar na busca por maiores valores de eficiência de conversão e/ou também criar novos dispositivos.

1.4. Microscopia Raman Confocal

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva complementar à espectroscopia infravermelho, muito utilizada para a caracterização de níveis de energia vibracional e rotacional presentes na estrutura eletrônica de moléculas e materiais. Nessa técnica é utilizado um feixe de luz monocromática para promover moléculas no estado eletrônico fundamental para um estado virtual de maior energia (Figura 8). Quando esta volta ao estado fundamental de origem com emissão de um fóton com exatamente a mesma energia do fóton incidente, o processo é denominado

espalhamento Rayleigh (Fig. 8a). No entanto, o fóton espalhado pode apresentar energia menor que da radiação incidente (espalhamento Stokes). Nesse caso, o espalhamento ocorre com decaimento para um estado vibracional excitado do estado eletrônico de origem (Fig. 8b). O espalhamento anti-Stokes acontece quando a luz espalhada apresenta energia maior que a da radiação incidente. Assim, a luz é espalhada por moléculas em estados vibracionais excitados do estado eletrônico fundamental que após a interação com o fóton decaem para estados vibracionais de menor energia do estado eletrônico fundamental (Fig. 8c). As diferenças de energia entre a radiação incidente e a radiação espalhada correspondem às diferenças energéticas entre os níveis vibracionais das moléculas [71]. Além disso, na técnica de espectroscopia Raman existe a possibilidade de se incidir luz monocromática em ressonância com uma dada transição eletrônica no material promovendo-o para um estado eletrônico excitado estacionário (não virtual). Nesse caso, a probabilidade de espalhamento pode ser aumentada em várias ordens de grandeza devido ao que se convencionou denominar efeito Raman ressonante.

Figura 8: Esquema mostrando os níveis energéticos vibracionais envolvidos e a respectiva energia dos fótons observados no espalhamento Raman. E_{virt} = Energia do nível virtual, E_i = Energia do estado inicial, E_f = Energia do estado final.

Na técnica de microscopia Raman confocal, o espectro Raman é obtido com alta resolução espacial através da incidência de um laser focado em uma região submicrométrica da amostra (Figura 9). A utilização de uma fonte de luz com alta potência intensifica o sinal Raman, e consequentemente, aumenta a sensibilidade do equipamento. A luz espalhada é direcionada para um detector EMCCD conectado a um computador que analisa a radiação e converte em dados digitais, para finalmente, registrar o espectro Raman de um pequeno volume da amostra, da ordem de femtolitros (10^{-15} L) [72]. O microscópio Raman confocal pode ser acoplado à uma mesa de varredura piezoelétrica que permite a obtenção de imagens com informações vibracionais e resolução lateral de cerca de 200 nm. Assim, a técnica possibilita realizar a caracterização química e morfológica de nanomateriais e superfícies nanoestruturadas. Por isso, pode-se distinguir regiões contendo partículas de TiO_2 em diferentes fases cristalinas e determinar suas distribuições através do

mapeamento químico do material, que não podem ser obtidas por microscopia eletrônica ou óptica convencionais.

Figura 9: Esquema mostrando o princípio de funcionamento do microscópio Raman Confocal WITec Alpha 300. Figura reproduzida da referência [73].

1.5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A técnica de espectroscopia de impedância é uma ferramenta poderosa que pode ser utilizada na caracterização de interfaces, permitindo determinar simultaneamente parâmetros tais como velocidade de transferência de elétrons, constantes de difusão, espessura da camada de difusão, permeabilidade e homogeneidade de filmes, tamanho e formato de poros, dentre outros [74]. Essa técnica vem ocupando um lugar de destaque na área de células solares pois avalia diversas propriedades e parâmetros fundamentais, além da qualidade das junções e interfaces desses dispositivos [75-77]. O experimento de impedância consiste na aplicação de uma voltagem alternada sobre um potencial base para medida de uma corrente alternada resultante (também é possível fazer o contrário) em função da

frequência, permitindo analisar processos de transferência de carga que ocorrem em escalas de tempo distintas, de cerca de 10^2 a 10^{-6} segundos. Por meio da intensidade e da defasagem entre o sinal aplicado e o sinal medido é possível caracterizar os diferentes elementos presentes em um circuito elétrico equivalente. Por outro lado, variando-se o potencial base aplicado, é possível realizar estudos alterando-se a concentração das espécies redox de um par, ou com diferentes composições de cargas presentes nas interfaces.

Em DSCs, os processos de transferência de carga, de difusão de elétrons no TiO_2 , e de difusão do par redox I_3^-/I^- no eletrólito, podem ser modelados pela combinação dos vários elementos de circuito elétrico mostrados na Tabela 2. Na técnica de espectroscopia de impedância, as transferências de elétrons numa interface são normalmente modeladas pela junção de um resistor e um capacitor em paralelo, enquanto os processos de difusão de elétrons e de íons são modelados pelo elemento Warburg.

Tabela 2: Elementos comumente encontrados em circuitos elétricos com suas respectivas representações nas equações de impedância e defasagem de fase entre voltagem e corrente elétrica esperados para circuitos equivalentes ideais.

ELEMENTO	SÍMBOLO	IMPEDÂNCIA	FASE (φ)
R (Resistor)	$Z = R$	0°
C (Capacitor)	$Z = \frac{1}{j\omega C}$	-90°
Q (Elemento de fase constante)	$Z = \frac{1}{(j\omega)^n Q}$	$(-90^\circ) \cdot n$
L (Indutor)	$Z = j\omega L$	90°
W (Warbug infinito)	$Z = \frac{Z_0}{\sqrt{j\omega}} \cdot (1-j)$	45°
W_f (Warbug finito)	$Z = \frac{Z_0}{\sqrt{j\omega}} \tanh\left(\frac{\delta}{\sqrt{D}} \sqrt{j\omega}\right) \cdot (1-j)$	45°

Cada um dos elementos de um circuito é caracterizado por uma expressão de impedância e uma diferença de fase entre a voltagem aplicada e a corrente elétrica medida (tabela 2). Podemos perceber que a expressão de impedância para um resistor ($Z=R$) é simples e não varia com a frequência angular do sinal aplicado. No entanto, todas as demais expressões dos circuitos equivalentes da tabela 2 são funções complexas dependentes da frequência angular. O resistor também é o único elemento que não apresenta defasagem entre o sinal aplicado e o sinal medido, tornando a distinção das propriedades resistivas de um circuito relativamente simples nos experimentos de impedância.

Os gráficos de Nyquist, Bode fase e Bode módulo de Z são as principais ferramentas para a caracterização de circuitos elétricos pela técnica de espectroscopia de impedância (Figura 10). O gráfico de Nyquist mostra os valores de impedância imaginária, normalmente atribuídas a capacitores, indutores e elementos difusionais, em função da impedância real relacionada aos resistores. Os valores de resistência dos elementos presente em um circuito podem ser determinados pelo diâmetro dos arcos no gráfico de Nyquist. No espectro de Nyquist mostrado na Figura 10, podemos observar 3 processos distintos relacionados à 3 arcos, onde processos rápidos de transferência eletrônica aparecem do lado esquerdo do espectro (altas frequências) e processos mais lentos são visualizados do lado direito (baixas frequências). As escalas de tempo desses processos de transferência de carga são melhor visualizadas no gráfico de Bode fase (defasagem entre voltagem e corrente *versus* frequência). A posição das bandas visualizadas nesse espectro, dada pela frequência da voltagem alternada aplicada em Hz, são facilmente correlacionadas com as constantes de tempo dos processos de transferência de carga. Além disso, o gráfico de Bode permite avaliar o tempo de vida da respectiva reação associada. Por

exemplo, é possível determinar o tempo de vida dos elétrons na banda de condução do TiO_2 em uma DSC antes de sofrerem recombinação com o I_3^- presente no eletrólito. Finalmente, no gráfico de Bode módulo de Z é mostrado a evolução do módulo de impedância em função da frequência. Nesse espectro é possível caracterizar um circuito pelas inclinações da curva em função da frequência.

Figura 10: Gráficos de Nyquist, Bode fase e Bode módulo de Z obtidos por espectroscopia de impedância.

A análise de espectros de impedância também pode ser feita utilizando softwares que simulam as curvas experimentais. Essa abordagem é mais recomendada e geralmente empregada em estudos de DSCs, onde são usados algoritmos especializados de ajuste não-lineares que modificam os valores dos elementos de um circuito equivalente proposto visando a melhor adequação possível com a curva experimental. O cálculo é interrompido quando a curva teórica se ajusta perfeitamente à curva experimental dentro de uma faixa de erro estabelecido pelo usuário. Isso possibilita a obtenção dos valores de todos os elementos do circuito com grande precisão e correlação com os dados experimentais.

Os espectros de impedância obtidos para DSCs podem ser modelados utilizando-se o circuito equivalente mostrado na Figura 11. Esse circuito é o que melhor tem se adequado aos resultados experimentais obtidos, e utiliza um circuito de linha de transmissão para descrever os processos de transferência de carga presentes no TiO_2 , e já se encontra implementado nos softwares de simulação de dados para ajuste de curvas de espectros de impedância eletroquímica. Todos os processos de transferência de carga observados em DSCs podem ser representados pelos parâmetros de resistência de difusão de elétrons na banda de condução do TiO_2 (r_t), resistência de recombinação de elétrons (r_r), capacitância química do TiO_2 (C_μ), velocidade de difusão do par redox I_3^-/I^- relacionado ao elemento de Warburg (Z_d), resistência do contra-eletródo (R_{pt}), capacitância do contra-eletródo (C_{pt}) e resistência do TCO (R_s). O modelo descrito na Figura 11 considera que o contato entre TCO e TiO_2 é ôhmico e tem valor de resistência muito baixo, de modo que o resistor e o capacitor dessa junção são excluídos do modelo. Além disso, quando potenciais suficientemente elevados são aplicados, o TiO_2 apresenta condutividade suficientemente grande para que o elemento correspondente a junção FTO/Eletrólito (back layer) também possa ser desconsiderado.

Figura 11: Esquema mostrando o circuito equivalente geralmente empregado para a simulação de células solares sensibilizadas por corantes com eletrólito líquido. Figura adaptada da referência [78].

R_s - Resistência do filme de óxido condutor transparente.

r_t - Resistência de difusão de elétrons no TiO_2 .

r_r - Resistência de recombinação de elétrons na BC do TiO_2 com I_3^- no eletrólito.

c_μ - Capacitância química do TiO_2 .

Z_d - Elemento de difusão de Warburg do par redox I_3^-/I^- .

R_{pt} - Resistência do contra-eletrodo de TCO/ P_t .

C_{pt} - Capacitância do contra-eletrodo de TCO/ P_t .

Como discutido acima é possível realizar a simulação dos espectros de impedância de DSCs utilizando o modelo de linha de transmissão descrito na Figura 11. O gráfico de Nyquist de uma DSC com seus dados experimentais simulados utilizando um circuito equivalente por linha de transmissão é mostrado na Figura 12. O primeiro arco à esquerda, em frequências altas, é atribuído a impedância do processo de transferência eletrônica do contra-eletrodo de TCO com platina depositada, representado por uma resistência (R_{pt}) e um capacitor (C_{pt}) em paralelo. O segundo arco em frequências intermediárias corresponde a impedância associada aos processos de difusão e recombinação de elétrons no TiO_2 , modelado por um circuito de linha de transmissão. Finalmente, o último arco em frequências baixas à direita no espectro de Nyquist é atribuído a impedância associada ao processo de difusão de íons I_3^- e I^- no eletrólito, representado por um elemento de Warburg de difusão finita. Os valores de r_t , r_r , c_μ , Z_d , R_{pt} , C_{pt} e R_s obtidos a partir da simulação de dados do espectro Nyquist da Figura 12 são mostrados na Tabela 3. Podemos perceber grande correlação entre os dados experimentais e os dados simulados. Além disso, foi possível separar as resistências de recombinação e de difusão de

elétrons no TiO_2 (r_r e r_t , respectivamente) através da simulação dos dados de impedância (Tabela 3).

Figura 12: Gráfico Nyquist de uma DSC em condições de circuito aberto sob iluminação de 1 sol (100mW cm^{-2}) e espectro simulado utilizando-se o modelo de linha de transmissão. Os dados experimental e simulado estão representados respectivamente por círculos azuis e uma linha vermelha.

Tabela 3: Parâmetros de impedância de uma DSC obtidos por simulação utilizando um circuito equivalente por linha de transmissão: resistência de difusão dos elétrons no TiO_2 (r_t), resistência de recombinação (r_r), capacitância química do TiO_2 (c_μ), resistência de difusão do eletrólito (Z_d), resistência do contra-eletrodo (R_{pt}), capacitância do contra-eletrodo (C_{pt}) e resistência resultante do filme condutor de TCO e do circuito externo (R_s).

r_t (Ω)	r_r (Ω)	c_μ (mF)	Z_d (Ω)	R_{pt} (Ω)	C_{pt} (μF)	R_s (Ω)
4,83	16,9	1,72	5,5	14,9	3,67	39,2

A espectroscopia de impedância foi fundamental no desenvolvimento desta tese, tendo sido determinados a série de parâmetros acima mencionados em função da composição e morfologia. Dessa forma, foi possível dar um passo adiante no entendimento da natureza das interfaces e junções das células solares sensibilizadas por corantes, bem como de sua influência sobre a eficiência global de conversão de energia solar em eletricidade. De fato, essa técnica foi utilizada para o estudo da influência da composição do eletrodo semiconductor mesoporoso de TiO₂ (mistura de partículas de rutilo e de anatase) sobre a performance das DSCs.

1.6. Mecanismo de difusão de elétrons em DSCs

A interpretação física do mecanismo de difusão de elétrons no filme mesoporoso de TiO₂ em DSCs leva em consideração os processos de injeção, difusão e recombinação de elétrons no filme mesoporoso semiconductor e pode ser deduzida a partir da equação de conservação de carga de um diodo [78]:

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x) = G_{\Phi}(x) + G_d(x) - \frac{\partial J_n}{\partial x}(x) - U_n(x) \quad (\text{eq. 2})$$

onde n corresponde a densidade dos transportadores de carga (elétrons) por unidade de volume, G_{Φ} é a velocidade de fotogeração de elétrons por unidade de volume a partir da incidência de luz com intensidade Φ_0 , G_d é a velocidade de geração de transportadores de carga no escuro via radiação térmica por unidade de volume, U_n é a velocidade de recombinação de elétrons por unidade de volume e J_n é o fluxo de cargas devido ao gradiente de concentração de carga em um filme com espessura L .

A equação de conservação de carga é normalmente aplicada a um sistema de geração de energia com uma camada absorvedora de luz e dois contatos para coleta de elétrons e buracos mostrado na figura 13. Esse esquema mostra o princípio básico de funcionamento de uma célula solar e descreve os processos de geração ($G_{\phi} + G_d$) (1), recombinação de elétrons (2) e extração de cargas (3).

Figura 13: Esquema mostrando os processos operacionais básicos de uma célula solar. Os processos de geração (1), recombinação (2) e extração de elétrons (3) são mostrados no sistema de geração de energia. Figura reproduzida da referência [78].

O fluxo de cargas (J_n) devido ao gradiente de concentração na camada absorvedora pode ser descrito pela lei de Flick [79].

$$J_n = -D_0 \frac{\partial n}{\partial x} \quad (\text{eq. 3})$$

onde D_0 é o coeficiente de difusão.

Para efeito de simplificação da equação de conservação de carga (eq. 2), a geração de transportadores de carga na camada absorvedora de luz é considerada homogênea, assim como o transporte de carga é assumido ser rápido, ou seja, o valor do coeficiente de difusão (D_0) é elevado (tipicamente maior que $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Dessa forma, o gradiente de concentração ($\partial n / \partial x$) deve ser relativamente pequeno para equilibrar o fluxo de carga na equação 3.

Essas condições quando impostas ao sistema, implicam em duas alterações na equação de conservação: a) Tanto as velocidades de geração de cargas ($G_\Phi + G_d$) como de recombinação de elétrons (U_n) se tornam independentes da posição x por causa da homogeneidade desses processos na camada absorvedora de luz; e b) O fluxo de cargas (J_n) varia linearmente ao longo do eixo x . Assim, a equação de conservação é modificada para:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_\Phi + G_d - \frac{[J_n(L) - J_n(0)]}{L} - U_n \quad (\text{eq. 4})$$

Assumindo que o sistema de geração de energia se encontra em regime de estado estacionário, ou seja, os processos na camada absorvedora de luz estão em equilíbrio e não há variação da população de elétrons (transportadores de carga) em função do tempo. Assim, a taxa de variação da densidade de carga em função do tempo deve ser igual a zero, ou seja, $\partial n / \partial t = 0$. Nessa condição, a equação 4 pode ser rearranjada para:

$$[J_n(L) - J_n(0)] = LG_\Phi + LG_d - LU_n \quad (\text{eq. 5})$$

Em função das considerações acima, o fluxo de elétrons na posição L também deve ser igual a zero ($J_n(L) = 0$), pois as correntes num sentido e no outro são iguais e se anulam perfeitamente nessa interface, de modo que não há contribuição de corrente para o sistema. Assim, considerando-se essas condições de contorno, podemos calcular o fluxo de cargas extraído pelo eletrodo coletor de elétrons em função dos processos de geração e recombinação utilizando-se a equação 6.

$$-J_n(0) = [LG_\Phi + LG_d] - LU_n \quad (\text{eq. 6})$$

Para aplicação da equação 6 em células solares sensibilizadas por corantes (DSC) sob condições de iluminação, devemos assumir que a geração fotoinduzida de elétrons é muito maior que a geração por promoção térmica. Assim:

$$G_\Phi + G_d \approx G_\Phi \quad (\text{eq. 7})$$

Logo, substituindo-se a equação 7 na equação 6 temos que:

$$-J_n(0) = L[G_\Phi - U_n] \quad (\text{eq. 8})$$

Dessa forma, podemos estudar o efeito dos processos de injeção e recombinação sobre a quantidade de elétrons extraída pelo eletrodo utilizando a equação 8. No esquema da Figura 14 é mostrada a difusão de elétrons através do filme de TiO_2 em direção ao eletrodo coletor considerando-se esses processos de transferência de carga. A corrente medida nas DSCs é altamente dependente da

difusão eletrônica no filme mesoporoso de TiO_2 , que por sua vez é influenciada pelos processos de injeção e recombinação de elétrons. Nesse sentido, a injeção e recombinação eletrônica contribuem aumentando e diminuindo o fluxo de carga no filme mesoporoso, respectivamente. Assim, para se analisar parâmetros de DSCs tais como a densidade de corrente extraída em condições de funcionamento, é necessário considerar todos os demais processos de transferência de carga no TiO_2 . Somente dessa maneira será possível realizar uma interpretação mais correta e detalhada do mecanismo de funcionamento desses dispositivos.

Figura 14: Esquema mostrando o mecanismo de funcionamento de uma DSC, enfatizando o processo de difusão de elétrons em um filme mesoporoso de TiO_2 que ocorre concomitantemente com os demais processos de injeção e recombinação de elétrons.

1.7. Propriedades físico-químicas do TiO₂: Energia de Fermi e capacitância química

O TiO₂ desempenha papel fundamental no funcionamento de uma DSC, pois participa do processo primordial de separação de cargas fotoinduzida que leva a conversão de energia luminosa em energia elétrica. De fato, a interface TiO₂/corante é responsável pela separação de cargas nesses dispositivos, por meio da injeção de elétrons do corante para estados não ocupados presentes na banda de condução do TiO₂. Já os processos de recombinação e difusão de elétrons acontece nas interfaces TiO₂/eletrólito e TiO₂/TiO₂, respectivamente. Todos os processos envolvidos na fotoconversão de energia alteram a população de elétrons na banda de condução do semicondutor, assim modificando suas propriedades energéticas. Dessa forma, o conhecimento das propriedades físico-químicas do TiO₂ se torna primordial para o entendimento do mecanismo de geração de energia nas DSCs.

A energia de Fermi de um semicondutor é definida como “a energia do estado ocupado mais energético na temperatura de zero absoluto”. No entanto, o entendimento desse parâmetro pode ser estendido para temperaturas acima do zero absoluto, modificando sua interpretação para “a energia média dos estados ocupados ponderada pela probabilidade de ocupação”. A densidade de elétrons na banda de condução do TiO₂ (n) pode ser relacionada com a energia de Fermi (E_{Fn}) pela seguinte expressão:

$$n = N_C e^{\frac{(E_{Fn} - E_C)}{k_B T}} \quad (\text{eq. 9})$$

Considerando a energia de Fermi no escuro (E_{F0}), a equação 9 pode ser modificada gerando a equação 10.

$$n_0 = N_c e^{\frac{(E_{F0}-E_C)}{k_B T}} \quad (\text{eq. 10})$$

onde E_c é a energia da banda de condução do TiO_2 , N_c é a densidade efetiva de estados, n_0 é a densidade de elétrons no escuro, T é a temperatura absoluta (em K) e k_B é a constante de Boltzmann.

O potencial elétrico de uma DSC é caracterizado pela diferença entre o nível de Fermi do TiO_2 e o potencial redox do eletrólito (E_{Redox}). Dessa forma, considerando que o potencial redox do eletrólito está em equilíbrio com a energia de Fermi do TiO_2 no escuro ($E_{F0} = E_{\text{Redox}}$) podemos determinar a voltagem de uma DSC usando a equação 11.

$$qV = (E_{Fn} - E_{F0}) \quad (\text{eq. 11})$$

Assim, a densidade de elétrons no TiO_2 em função da voltagem de uma DSC pode ser obtida usando-se a equação 12 por meio da substituição das equações 9 e 10 na 11 seguido de rearranjo.

$$n = n_0 e^{\frac{qV}{k_B T}} \quad (\text{eq. 12})$$

Dessa forma, um aumento da população de elétrons na banda de condução do TiO_2 causado pelo processo de fotoinjeção deve provocar um aumento na voltagem de uma DSC (Eq. 12). Esse fenômeno é melhor descrito na figura 15 onde são mostrados os diagramas de energia dos componentes de uma célula solar sensibilizada por corante no escuro (A) e sob iluminação (B).

Figura 15: Diagrama de energia de uma célula solar sensibilizada por corante mostrando a variação da energia de Fermi no TiO_2 no escuro e sob iluminação.

O TiO_2 também pode atuar como um material armazenador de cargas devido à alta densidade de estados não ocupados em sua banda de condução, conferindo característica de um capacitor para esse semiconductor. Nos estudos das propriedades de recombinação e de difusão de elétrons no TiO_2 por espectroscopia de impedância é importante conhecer a capacitância do material estudado para atribuição de valores adequados para parâmetros como tempo de vida e coeficiente de difusão de elétrons. Por definição, a capacitância (C) de um material presente em um sistema de dois eletrodos é descrita como a razão entre a quantidade de carga armazenada (dQ) e a diferença de potencial entre os mesmos (dV):

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (\text{eq. 13})$$

Considerando um filme mesoporoso de TiO₂, sua capacitância é definida como:

$$C = -e \frac{dn}{dV} \quad (\text{eq. 14})$$

onde n é densidade de elétrons no TiO₂. Aplicando-se a equação 12 sobre a descrição da capacitância de um filme mesoporoso de TiO₂ e levando em consideração que a variação da energia da banda de condução (E_c) é bem menor em relação a variação da energia de Fermi, na qual a alteração do potencial químico de elétrons no TiO₂ pode ser dada exclusivamente por dE_{Fn}, podemos obter a equação da capacitância química do material semiconductor [80].

$$C_{\mu} = e^2 \frac{dn}{dE_{Fn}} = \frac{e^2}{k_B T} n = \frac{e^2}{k_B T} n_0 e^{\frac{(E_{Fn} - E_{F0})}{k_B T}} \quad (\text{eq. 15})$$

Em DSCs, a capacitância do eletrodo de TiO₂ não tem apenas a contribuição da capacitância química do semiconductor (C_μ), mas tem também a influência da capacitância das interfaces FTO/eletrólito e TiO₂/eletrólito (Figura 16a). No entanto, essas outras contribuições de capacitância são bem menores do que C_μ como mostrado pelo gráfico de capacitância em função do potencial negativo aplicado ao eletrodo de TiO₂ (Figura 16b). Quando potenciais negativos são aplicados nesse eletrodo, inicialmente ocorre uma acumulação de íons com carga positiva na interface TCO/eletrólito caracterizado como capacitância da dupla camada de Helmholtz (A). Em potenciais intermediários, o aumento de capacitância é devido principalmente ao

aumento do potencial químico dos elétrons do TiO_2 (B), onde o potencial aplicado no eletrodo, V , desloca E_{Fn} em direção à E_c . Finalmente em potenciais altamente negativos, ocorre a contribuição da capacitância da interface TiO_2 /eletrólito devido ao acúmulo de cátions do eletrólito na superfície do TiO_2 . Nas simulações dos resultados dos ensaios de impedância realizados neste trabalho de tese, foi considerado que a capacitância do eletrodo negativo da DSC é determinada exclusivamente pela capacitância química do TiO_2 .

Figura 16: (a) Esquema mostrando os domínios de diferentes componentes capacitivos presentes em um eletrodo mesoporoso de TiO_2 . (b) Gráfico da capacitância do TiO_2 em solução aquosa (pH=11) em função do potencial aplicado, obtidos por medidas de impedância. Figura reproduzida da referência [80].

1.8. Caracterização de DSCs: Curvas de corrente (I) *versus* potencial (V)

Por meio da análise das curvas I x V de DSCs é possível determinar parâmetros tais como a eficiência global de conversão de fótons em elétrons (η), a densidade de corrente de curto-circuito (j_{sc}), a voltagem de circuito-aberto (V_{oc}) e o fator de preenchimento (FF) característico desses dispositivos. Os perfis das curvas I x V das DSCs podem ser descritos pelo modelo do diodo ideal e a equação 16.

$$j = j_{sc} - j_d(e^{\frac{qV}{mk_BT}} - 1) \quad (\text{eq. 16})$$

onde m corresponde a um fator de idealidade e j_d é a densidade de corrente no escuro.

Sob condições de circuito aberto, a corrente total no dispositivo é igual a zero, e a equação 16 pode ser modificada para obtenção da voltagem de circuito aberto (eq. 17)

$$V_{oc} = \frac{mk_BT}{q} \ln(1 + \frac{j_{sc}}{j_d}) \quad (\text{eq. 17})$$

A Figura 17 mostra a metodologia para obtenção dos parâmetros fundamentais de uma célula solar. Os valores de J_{sc} e V_{oc} são obtidos considerando-se os pontos onde a voltagem e a corrente são respectivamente iguais a zero nessa curva. Já os parâmetros de fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão (η) são

facilmente determinados a partir dos gráficos de potência (IV) *versus* potencial (V) (Fig. 17B). O valor máximo desse gráfico corresponde a potência máxima (P_{max}) de uma dada DSC, que se relaciona com η e FF por meio das equações 18 e 19.

$$\eta = \frac{j_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}} = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (\text{eq. 18})$$

$$FF = \frac{j_{max}V_{max}}{j_{sc}V_{oc}} = \frac{P_{max}}{j_{sc}V_{oc}} \quad (\text{eq. 19})$$

onde P_{in} é a intensidade da luz incidente em $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Figura 17: Gráficos IV e PV e indicações de como se deve determinar os parâmetros teóricos fundamentais de uma célula solar ideal ($m = 1$). A curva IV foi obtida utilizando-se a equação 16 e considerando-se os valores de $J_{sc} = 26 \text{ mA cm}^{-2}$ e $V_{oc} = 0.8 \text{ V}$.

2. Objetivos

Nesta tese visamos a entender de forma aprofundada os processos responsáveis pela performance de células solares sensibilizadas por corante (DSCs) a fim de obter dispositivos eficientes. As metas propostas foram estudar as interfaces presentes nesses dispositivos desde a junção TiO_2 /fotossensibilizador responsável pela absorção de luz e separação de carga até os processos de recombinação e difusão de elétrons nas interfaces TiO_2 /Eletrólito e Rutilo/Anatase.

Assim, os desafios presentes nessa tese foram:

- Desenvolver metodologias de montagem de células solares eficientes e reprodutíveis.
- Sintetizar e caracterizar o corante $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]\text{Cl}$ e seu precursor $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2\text{Cl}_2]$.
- Isolar as espécies desprotonadas $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]$ e $(\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$ do corante $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]\text{Cl}$.
- Realizar os estudos das propriedades eletrônicas e ácido-base do corante $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]\text{Cl}$.
- Aplicar as espécies $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]$ e $(\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$ em células solares sensibilizadas por corantes e estudar suas propriedades de conversão de luz em eletricidade.
- Sintetizar e caracterizar nanopartículas de anatase e rutilo puras.
- Preparar diversas misturas de nanopartículas comerciais e sintetizadas das fases anatase e rutilo do TiO_2 .

- Fabricar eletrodos de TiO_2 baseados em mistura de nanopartículas de rutilo e de anatase e aplicá-los em DSCs.
- Caracterizar as interfaces presentes nos eletrodos mistos de TiO_2 pelas técnicas de espectroscopia Raman confocal, voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e análise das curvas $I \times V$ das DSCs.
- Estudar o efeito sinérgico de misturas de anatase e de rutilo.

3. Materiais e métodos

3.1. Síntese do cis-[Ru(dcbpyH₂)₂Cl₂]

0,261 g (1 mmol) de RuCl₃·3H₂O foram dissolvidos em 25 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) sob atmosfera de N₂ e protegido da luz. Em seguida, foram adicionados 0,476 g (1,95 mmol) de ácido 2,2-bipiridina-4,4'-dicarboxílico (dcbpyH₂, Aldrich) juntamente com 25 mL de DMF. A mistura reacional foi aquecida, mantida à temperatura de refluxo por 3 horas sob agitação vigorosa, e a solução resultante foi filtrada a vácuo. Todo o solvente da mistura reacional foi removido em um evaporador rotatório e o sólido lavado com mistura éter/acetona 3:1. O processo de lavagem envolveu ciclos de dispersão e lavagem do sólido num banho ultrassônico, centrifugação e troca do solvente até que este se tornasse incolor. Finalmente, o sólido resultante foi dissolvido em água e reprecipitado pela adição de solução de HCl 2 mol·L⁻¹. A solução foi mantida em repouso na geladeira por 1 horas. O precipitado foi centrifugado e o sobrenadante separado. O sólido foi seco no dessecador sob vácuo por 24 h. Rendimento: 80 %.

3.2. Síntese do [Ru(dcbpyH₂)₂(tmtH₂)]Cl

O complexo [Ru(dcbpyH₂)₂(tmtH₂)]Cl foi sintetizado por meio do refluxo de 26 mg (147 mmol) do ligante ácido 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina (tmtH₃) com 100 mg (125 mmol) do complexo cis-[Ru(dcbpyH₂)₂Cl₂] em 25 mL de mistura água/etanol 1:1 (v/v) por 2 horas e protegido da luz. Antes do refluxo, o pH da mistura reacional foi ajustado para 7 com solução de NaOH 2 mol·L⁻¹. Depois do término da reação, o sistema foi esfriado e concentrado em um evaporador rotatório. O complexo

[Ru(dcbpyH₂)₂(tmtH₂)]Cl foi precipitado pela adição de HCl 8 mol·L⁻¹. Finalmente, o sólido foi lavado com éter etílico e solução aquosa de HCl 2 mol·L⁻¹, em ciclos envolvendo a dispersão/lavagem num banho ultrassônico, centrifugação e troca do solvente. O complexo obtido foi seco num dessecador sob vácuo durante 24h. Rendimento: 70%.

3.3. Preparação dos derivados (Bu₄N)₃[Ru(dcbpy)₂(tmtH₂)], (Bu₄N)₄[Ru(dcbpy)₂(tmtH)] e (Bu₄N)₅[Ru(dcbpy)₂(tmt)]

Os derivados do complexo [Ru(dcbpyH₂)₂(tmtH₂)]Cl foram preparados pela reação de [Ru(dcbpyH₂)₂(tmtH₂)]Cl com hidróxido de tetrabutilamônio ((Bu₄N)OH) em metanol. Cada derivado foi preparado pela adição de quantidade estequiométrica da base e precipitado pela adição de éter etílico. Tendo-se em vista que (Bu₄N)OH é uma base forte e o solvente utilizado foi metanol, somente a espécie ácido-base de interesse presente na solução foi precipitado pela adição de éter etílico. O espectro eletrônico de absorção da espécie em solução foi registrado para confirmar a presença unicamente da espécie desejada, antes da precipitação. Finalmente, os derivados foram lavados com éter etílico e secos sob vácuo por 24h.

3.4. Síntese de nanopartículas de anatase

A síntese de nanopartículas de anatase foi realizada por adaptação de um procedimento descrito na literatura [48].

12,3 mL de isopropóxido de titânio, diluído em 3,3 mL de isopropanol, foram adicionados (lentamente por aproximadamente 30 minutos) em solução de 26,7 mL

de ácido acético glacial em 83,3 mL de água a 0 °C, sob agitação constante. A solução resultante foi aquecida a 80 °C por 8 horas e depois transferida para uma autoclave de teflon (200 mL) e mantida a 230 °C por 12 horas. A dispersão de nanopartículas de TiO₂ (anatase) foi retirada da autoclave e submetida a processos de ultra-sonicação e agitação por 1 hora, em intervalos de 5 minutos para cada etapa. A dispersão foi concentrada no evaporador rotatório até cerca de 50 mL, transferida para tubos Falcon e centrifugada durante 25 minutos a 4500 rpm. As nanopartículas foram separadas da água por decantação e redispersadas em etanol. A etapa de lavagem envolveu 3 ciclos de centrifugação, troca do solvente e redispersão em etanol. Finalmente, a concentração da dispersão foi determinada por gravimetria, ou seja, por pesagem do sólido remanescente após evaporação total do solvente de 5 mL de amostra.

3.5. Síntese de nanopartículas de rutilo

A síntese de nanopartículas de rutilo foi realizada por método adaptado de um procedimento descrito na literatura [47].

20 mL de TiCl₄ foram adicionados gota a gota em 70 mL de água a 0 °C. Em seguida, a solução 2 mol·L⁻¹ de TiCl₄ foi diluída para o volume final de 360 mL de modo que a concentração final seja de 0,5 mol·L⁻¹. A solução resultante foi transferida para um frasco selado e mantido em repouso por 10 dias. Após esse período, as nanopartículas de rutilo formadas foram separadas do solvente por centrifugação e decantação. O sólido foi dispersado em etanol por ultra-sonicação e agitada magneticamente por 1 hora. O processo de lavagem envolveu 3 ciclos de centrifugação/decantação, troca do solvente e redispersão em etanol. A concentração

final de material na dispersão foi determinada por evaporação do solvente de um volume conhecido de amostra e pesagem do sólido remanescente.

3.6. Preparação das pastas puras de anatase e rutilo sintetizadas

Um volume de dispersão contendo 3 g de nanopartículas de TiO_2 em etanol foi misturado com 10 g de terpineol e 16,5 g de solução 10% m/m de etilcelulose em etanol. A dispersão foi submetida a processos de ultra-sonicação e agitação por 1 hora em intervalos de 5 minutos para cada etapa. O etanol foi removido no evaporador rotatório até a obtenção de uma pasta viscosa de nanopartículas de TiO_2 (Figura 18).

Figura 18: Foto mostrando as características visuais e de viscosidade da pasta de nanopartículas de TiO_2 (anatase) a base de terpineol e etilcelulose.

3.7. Preparação das pastas puras de anatase e rutilo comercial (Aldrich)

Suspensões coloidais de nanopartículas de anatase (tamanho médio de 25 nm, Aldrich, 99,7%) e de rutilo (tamanho médio de 100 nm, Aldrich, 99,5%) foram preparadas separadamente misturando-se em um almofariz 3 g de TiO_2 em 0,5 mL de ácido acético, 2,5 mL de água e 15 mL de etanol, por 40 minutos. A pasta foi transferida para um béquer utilizando-se 100 mL de etanol. A suspensão foi mantida num banho ultrassônico por 2 minutos e agitada durante 1 minuto de forma intercalada. Esse procedimento foi repetido 5 vezes, adicionando-se 10 g de terpineol no 2º ciclo e 16,5 g de solução 10% m/m de etilcelulose em etanol no 3º ciclo. Finalmente, o etanol e a água foram removidos no evaporador rotatório para a obtenção das pastas puras de cada fase do TiO_2 .

3.8. Preparação das pastas mistas de anatase e rutilo sintetizadas

Os filmes mistos de TiO_2 homogêneos foram preparados a partir das pastas puras de anatase e de rutilo sintetizadas previamente preparadas pelo procedimento 3.6, misturando-as mecanicamente por 5 minutos com um agitador mecânico Dremel a 2000 rpm (Figura 19). Filmes com misturas mais heterogêneas das fases anatase e rutilo foram preparados misturando-se manualmente as mesmas com um bastão de plástico por 30 segundos. Já as pastas com intermediária homogeneização foram preparadas nas mesmas condições de rotação do agitador Dremel utilizados para a preparação dos filmes mistos homogêneos, porém diminuindo-se o tempo total de agitação para apenas 15 segundos.

Figura 19: Foto do sistema de agitação utilizado para mistura/homogeneização das pastas mistas de anatase e rutilo.

O estudo do efeito da composição dos eletrodos mistos de anatase e rutilo sintetizadas foi realizado com as pastas apresentando as seguintes composições em massa: a) 100% anatase e 0% rutilo, b) 90% anatase e 10% rutilo, c) 80% anatase e 20% rutilo, d) 70% anatase e 30% rutilo, e) 60% anatase e 40% rutilo, f) 50% anatase e 50% rutilo, g) 40% anatase e 60% rutilo, h) 30% anatase e 70% rutilo, i) 20% anatase e 80% rutilo, j) 10% anatase e 90% rutilo e k) 0% anatase e 100% rutilo.

3.9. Preparação das pastas mistas de anatase e rutilo comerciais (Aldrich)

Os filmes mistos de TiO_2 foram preparados a partir das pastas puras de anatase e de rutilo comerciais (Aldrich) misturando-as mecanicamente por 5 minutos com um agitador mecânico Dremel na rotação de 2000 rpm.

O estudo do efeito da composição dos eletrodos mistos de anatase e de rutilo comerciais foram realizados com as pastas apresentando as seguintes composições em massa: a) 100% anatase e 0% rutilo, b) 95% anatase e 5% rutilo, c) 90% anatase e 10% rutilo, d) 87.5% anatase e 12.5% rutilo, e) 85% anatase e 15% rutilo, f) 82.5% anatase e 17.5% rutilo, g) 80% anatase e 20% rutilo, h) 77.5% anatase e 22.5% rutilo, i) 75% anatase e 25% rutilo, j) 72.5% anatase e 27.5% rutilo, k) 70% anatase e 30% rutilo l) 65% anatase e 35% rutilo, m) 60% anatase e 40% rutilo, n) 50% anatase e 50% rutilo, o) 30% anatase e 70% rutilo e p) 0% anatase e 100% rutilo.

3.10. Preparação de filmes mesoporosos de TiO_2

Filmes mesoporosos de TiO_2 nanoparticulado (20 μm de espessura) foram preparados pela técnica de deposição "spin-coating" seguido de processo de calcinação/sinterização. A pasta de TiO_2 nanoparticulado foi dispersada na superfície de uma placa de FTO presa a um disco rotatório, sobre áreas de 0,25 cm^2 delimitadas com fita adesiva (Figura 20A) e submetido a rotação de cerca de 3000 rpm por 10 segundos. Depois, os filmes de TiO_2 (Figura 20B) foram aquecidos a 100 $^\circ\text{C}$ durante 1 hora e sinterizados em uma mufla à 450 $^\circ\text{C}$ durante 30 minutos.

Figura 20: Máscaras para aplicação das pastas de TiO_2 sobre o vidro condutor de FTO e filmes de TiO_2 preparados pela técnica de spin-coating.

3.11. Sensibilização do eletrodo mesoporoso de TiO_2

Os filmes mesoporosos de dióxido de titânio foram funcionalizados/sensibilizados com o corante N719 (Aldrich) por imersão dos eletrodos recém preparados em uma solução $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do complexo de rutênio em *terc*-butanol/acetonitrila 1:1 v/v. Depois os filmes foram lavados com etanol e mantidos sob vácuo para eliminação do solvente (Figura 21).

Figura 21: Foto de eletrodos mesoporosos de TiO_2 sensibilizados com o corante N719.

3.12. Preparação do contra-eletródo

O contra-eletródo transparente foi preparado espalhando-se o mais homogêneo possível algumas gotas de uma solução $0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido hexacloroplatínico, H_2PtCl_6 , em isopropanol sobre o substrato de vidro condutor de FTO (SnO_2 dopado com flúor TEC 15, $15 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$). Após a evaporação do solvente, os eletródos foram aquecidos a 400°C ao ar durante 20 minutos.

3.13. Preparação do eletrólito de I_3^-/I^-

O eletrólito das células fotoeletroquímicas foi preparado dissolvendo-se $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de *terc*-butilpiridina (Aldrich), $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de iodeto de tetrabutilamônio (Aldrich), $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de iodeto de lítio (Aldrich) e $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de iodo ressublimado (Synth) em metoxipropionitrila.

3.14. Montagem das células solares sensibilizada por corante

As células foram montadas inserindo-se molduras de Surlyn entre o contra-eletródo de TCO/platina e o eletródo de TiO_2 /corante e pressionando-se cuidadosamente os mesmos para vedar a célula e evitar curto-circuito. A selagem foi realizada em estufa a 100°C por 15 minutos.

Logo após o esfriamento das células solares, o eletrólito foi injetado por um pequeno orifício produzido com broca diamantada no contra eletródo e selado com Surlyn e uma placa de vidro utilizando procedimento similar ao descrito acima (Figura 22).

Figura 22: Células solares sensibilizadas com corante N719 e preenchido com eletrólito de I^-/I_3^- .

3.15. Determinação da quantidade de corante nos filmes de TiO_2

O corante ligado ao eletrodo mesoporoso foi desorvido da superfície do TiO_2 pela adição de duas gotas de solução de NaOH (0,1 M) sobre os filmes sensibilizados. A solução do corante desorvido foi transferido para um balão volumétrico e diluído completando-se o volume de 5 mL. A concentração da solução foi determinada espectrofotometricamente e a quantidade de corante N719 adsorvido determinado por cálculos simples.

3.16. Caracterização dos compostos e dos materiais

3.16.1. Espectrometria de massas

Os espectros de massa foram obtidos num espectrômetro de massas Bruker Daltonics Esquire 3000 Plus com ionização por electrospray e analisador do tipo ion trap.

3.16.2. Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C dos complexos sintetizados foram registrados num equipamento Bruker AIII 300 MHz equipado com sondas para ^1H , ^{13}C e multinuclear.

3.16.3. Análise elementar CHN

As percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio na estrutura dos complexos de rutênio sintetizados foram determinadas utilizando-se um analisador elementar Perkin Elmer 2400 series II equipado com um detector de condutividade térmica (TCD).

3.16.4. Espectroscopia UV-Vis

O espectrofotômetro Hewlett Packard 8453 com detector de matriz de diodos foi utilizado para registro dos espectros de absorção na região do UV-Vis (faixa entre

190 e 1100 nm). Foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho ótico de 10,0 mm para a realização das medidas de absorbância das soluções dos complexos.

3.16.5. Caracterização fotoeletroquímica das DSCs

As células solares sensibilizadas por corante foram cuidadosamente fixadas em uma bancada ótica para a realização das medidas. Curvas I-V e medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato PGSTAT30 sob irradiação de um simulador solar ORIEL (AM 1.5, IEC, JIS, ASTM), com potência ajustada em 100 mW cm^{-2} (1 Sol). É importante lembrar que essa fonte de irradiação produz um feixe homogêneo de fótons colimados numa área de cerca de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ que foi devidamente calibrada com uma célula de Si (VLSI standards, Oriel P/N 91150 V) para garantir a validade e reprodutibilidade das medidas. Os espectros de impedância foram registrados na faixa de frequência de 0,01 a 100.000 Hz usando um potencial alternado com amplitude de 20 mV sobreposto a voltagem de circuito aberto das DSCs. Os espectros de IPCE foram medidos utilizando o equipamento Spectroluminator Oriel 69070 e um multímetro (Wavetek Meterman 5XL).

3.16.6. Microscopia Raman Confocal

A caracterização dos eletrodos mesoporosos de TiO_2 também foi realizada por imagem por microscopia Raman confocal usando um Microscópio Raman Confocal Alpha WITec equipado com um laser de 532 nm (WITec, potência máxima = 100 mW cm^{-2}) e acoplado a uma mesa piezoelétrica para varredura da amostra. Os eletrodos de TiO_2 preparados sobre o vidro condutor de FTO foram colocados cuidadosamente

sobre a mesa piezoelétrica para obtenção dos espectros Raman. As bandas Raman em 517 e 448 cm^{-1} foram selecionadas para obtenção das imagens Raman das fases anatase e rutilo, respectivamente.

3.16.7. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV das nanopartículas de TiO_2 sintetizadas foram obtidas num microscópio eletrônico de varredura FESEM JEOL JSM-7401F com magnificação de 25.000 e 100.000 vezes e voltagem de aceleração entre 5 e 10 kV, O detector de elétrons retro-espalhados foi utilizado para aquisição das imagens. Os eletrodos de TiO_2 preparados sobre FTO foram fixados e mantidos em contato elétrico com o porta-amostras do equipamento utilizando uma fita condutora de carbono.

4. Resultados e Discussão

4.1. Otimização das células solares sensibilizadas por corante

Nessa tese foram realizados estudos comparativos envolvendo um grande número de dispositivos, de modo que a validade dos mesmos é fortemente dependente da reprodutibilidade do processo de manufatura. Assim, foi realizada uma extensa e minuciosa análise visando o desenvolvimento de metodologia e protocolo robustos para montagem de células solares sensibilizadas por corantes (DSCs) eficientes, de modo reprodutível. Para essa finalidade, a pasta de TiO_2 nanoparticulado foi depositado pelo método de spin-coating ao invés da técnica convencional "doctor blade" gerando filmes homogêneos de TiO_2 de modo reprodutível. Filmes com espessura controlada foram obtidos por essa técnica por meio do estabelecimento de parâmetros de velocidade e tempo de rotação, assim como o controle da viscosidade da pasta coloidal de TiO_2 . Além disso, foram realizados estudos do efeito da temperatura, contato dos eletrodos e espessura do filme de TiO_2 sobre a performance das DSCs, de modo que as melhores condições foram utilizadas para realização das medidas nesses dispositivos.

4.1.1. Efeito da temperatura e contato dos eletrodos

As medidas de curvas $I \times V$ das células solares montadas com o corante N719 e eletrólito de I^-/I_3^- foram realizadas irradiando-as com a luz colimada de um simulador solar para determinação de corrente, voltagem e performance de fotoconversão de

energia. No entanto, foi observado que os parâmetros das DSCs sofriam variações conforme se aumentava o tempo de exposição luminosa, provavelmente devido ao aumento de temperatura dos dispositivos. Além disso, também foi verificado que a qualidade do contato entre o equipamento de medida e as DSCs era um fator relevante para a medida da eficiência global das células solares. Assim, o arranjo experimental foi modificado no sentido de se obter uma junção com a menor resistência possível.

Dessa forma, foi realizado o estudo do efeito da temperatura e influência do tipo de contato elétrico sobre a eficiência de fotoconversão. O gráfico de eficiência de uma célula solar em função da temperatura para dois tipos de contatos entre o equipamento e a DSC é mostrado na Figura 23. Observa-se que os eletrodos conectados com o auxílio de papel alumínio apresentaram eficiência aproximadamente 15% maior do que os conectados diretamente ao equipamento de medida utilizando o jacaré. Esse resultado foi atribuído a melhora da qualidade do contato elétrico entre o eletrodo da célula solar e o equipamento, diminuindo a resistência dessa junção. Também, a eficiência da célula solar mostrou dependência significativa em função da temperatura, aumentando a performance em aproximadamente 5% quando a temperatura foi elevada de 25 para 40 °C. O fator de preenchimento (FF) é um parâmetro que varia de 0 a 100% e indica o quanto a performance de uma célula solar se aproxima de seu máximo. Assim quanto maior for o valor de FF mais próximo do ideal será o comportamento da DSC. O FF tende a aumentar em função da diminuição da resistência em série da DSC e/ou diminuição dos processos de recombinação de elétrons no TiO_2 . No gráfico de fator de preenchimento *versus* a temperatura (Figura 24), foi observado um aumento de 3% no valor de FF com o aumento de 15 °C na temperatura. A otimização dos valores de

eficiência de conversão e FF foi atribuído a diminuição da resistência em série do dispositivo, onde provavelmente o eletrólito constituído pelo par I_3^-/I^- teve o coeficiente de difusão iônica aumentado com o aumento da temperatura e também a diminuição da resistência do contato entre célula solar e equipamento. Os ganhos de eficiência com a otimização do contato elétrico e o estabelecimento da temperatura ideal para medida das DSCs foram de ~20% sobre a eficiência global dos dispositivos. Dessa forma, todas as medidas subsequentes foram realizadas nessas mesmas condições, ou seja, com o contato elétrico com folha de alumínio e após estabilização da temperatura das DSCs em 40 °C.

Figura 23: Gráfico da eficiência global de conversão de luz em eletricidade em função da temperatura e do contato elétrico dos eletrodos.

Figura 24: Gráfico do fator de preenchimento (FF) em função da temperatura.

4.1.2. Efeito da espessura do filme de TiO_2 nanoparticulado

Além da otimização do contato elétrico e determinação da temperatura adequada de medida, foi realizado o estudo da influência da espessura do eletrodo de TiO_2 sobre a performance das DSCs com o intuito de determinar o valor ótimo desse parâmetro. Foram preparados eletrodos mesoporosos com diferentes espessuras variando-se a velocidade de rotação do spin-coater no processo de deposição da pasta de TiO_2 sobre o vidro condutor. O gráfico de eficiência das células solares em função da espessura do eletrodo é mostrado na figura 25. Observa-se o perfil de uma parábola invertida para a eficiência e corrente de curto-circuito (J_{sc}) em função da espessura, resultado muito similar ao observado em trabalhos reportados na literatura [81, 82]. O aumento de eficiência e J_{sc} em função da espessura do eletrodo mesoporoso de TiO_2 foi atribuído ao aumento da eficiência de coleta de luz

em função do aumento do caminho óptico, pois a quantidade de corante é diretamente proporcional a espessura. Todavia, um máximo foi observado entre 18 e 20 μm concomitantemente com uma diminuição de eficiência e de J_{sc} em valores de espessura elevados, onde as contribuições negativas dos processos de recombinação de elétrons passaram a predominar provocando a diminuição do valor de V_{oc} em função do aumento de espessura, como mostrado na tabela 4. A partir desses resultados, a espessura ideal do eletrodo de TiO_2 para se conseguir células solares com eficiência máxima foi definida entre 18-20 μm .

Figura 25: Gráfico de eficiência das células solares em função da espessura do filme de TiO_2 .

Tabela 4: Parâmetros de voltagem de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF), corrente de curto-circuito (J_{sc}) e eficiência obtidos a partir das curvas $I \times V$.

Espessura (μm)	V_{oc} (V)	FF (%)	J_{sc} (mA cm^{-2})	Eficiência (%)
26,0	0,58	64,8	12,5	4,69
25,6	0,58	65,3	12,4	4,62
22,8	0,60	62,9	12,9	4,87
22,8	0,61	62,4	13,4	5,12
14,0	0,61	59,9	12,8	4,68
14,0	0,60	63,1	12,1	4,69
11,9	0,60	62,2	12,2	4,57
10,3	0,63	66,5	10,5	4,10
10,3	0,64	66,5	11,5	4,50
8,1	0,64	62,3	9,2	3,66
8,1	0,63	59,1	9,5	3,54

4.1.3. Conclusão Parcial

As condições de fabricação e de medida dos parâmetros fundamentais de eficiência das células solares foram otimizadas através do controle das etapas críticas de montagem e da espessura do filme mesoporoso de TiO_2 das células solares, bem como pelo controle da temperatura e da qualidade do contato elétrico nas medidas das curvas $I \times V$ das DSCs. Assim, foi possível obter dispositivos mais eficientes de maneira reprodutível.

4.2. Influência das propriedades eletrônicas do fotossensibilizador [Ru(dcbpyH₂)₂(tmtH₂)]Cl sobre a fotoinjeção de elétrons no TiO₂ e fotoconversão em DSCs

O efeito das propriedades eletrônicas do complexo [Ru(dcbpyH₂)₂(tmtH₂)]Cl associadas às transições de transferência de carga MLCT e LMCT, sobre a eficiência de fotoinjeção e conversão de fótons em elétrons em células solares sensibilizadas por corantes (DSCs), também foi avaliado. O complexo foi sintetizado a partir do precursor [Ru(dcbpyH₂)₂Cl₂] e caracterizado pelas técnicas de espectrometria de massas, análise elementar (CHN), espectroscopia UV-Vis e ressonância magnética nuclear de prótons. As constantes dos equilíbrios ácido-base (pK_a's) do [Ru(dcbpyH₂)₂(tmtH₂)]Cl foram determinadas por titulação espectrofotométrica. O referido complexo apresenta seis sítios ácido-base, onde os processos de protonação/desprotonação podem ser explorados para modificar os níveis de energia das espécies no estado fundamental e excitado. As espécies derivadas (Bu₄N)₃[Ru(dcbpy)₂(tmtH₂)], (Bu₄N)₄[Ru(dcbpy)₂(tmtH)] e (Bu₄N)₅[Ru(dcbpy)₂(tmt)] foram isoladas e utilizadas para a construção de DSCs de modo a confirmar o efeito do grau de protonação sobre a eficiência das mesmas. Parâmetros tais como corrente de curto-circuito, voltagem de circuito aberto, fator de preenchimento e eficiência global desses dispositivos, assim como os espectros de fotoação das espécies isoladas, foram determinados.

4.2.1. Caracterização do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]\text{Cl}$ e seu precursor $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2\text{Cl}_2]$

4.2.1.1. Espectrometria de massas

Um espectrômetro de massa é basicamente constituído por uma fonte de íons, um separador/analizador de massa/carga (m/z) e um detector. Nessa técnica é necessário ionizar a amostra, em seguida os íons são acelerados por um campo elétrico, separados pela atuação de um campo magnético perpendicular e detectados em função de suas relações carga/massa. A etapa de ionização é uma das mais elaboradas e por isso apresenta o maior número de estratégias dentro da área de espectrometria de massas. Dentre elas podemos citar as técnicas de ionização/dessorção a laser assistida por matriz (MALDI) [83], ionização por “electrospray” (ESI) [84], ionização por elétrons (EI) [85], ionização química à pressão atmosférica (APCI) [86] e ionização por bombardeamento de átomos rápidos (FAB) [87]. A espectrometria de massa com ionização por “electrospray” (ESI-MS) é uma técnica com ionização branda e tem se difundido nas mais diversas áreas da ciência. Há quatro tipos de íons que podem ser gerados pela ionização por “eletrospray”: a) íons moleculares (M^{++}) ou (M^{--}) produzido por reações redox; b) moléculas protonadas ($[\text{M}+\text{H}]^+$) ou desprotonadas ($[\text{M}-\text{H}]^-$) provenientes de reações ácido/base; c) moléculas com um cátion ou um ânion conjugado, que leva a formação de espécies catiônicas ($[\text{M}+\text{Na}]^+$ e $[\text{M}+\text{K}]^+$) e aniônicas ($[\text{M}+\text{Cl}]^-$) [88], d) além dos íons resultantes de processos de fragmentação.

O complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2\text{Cl}_2]$ foi sintetizado conforme descrito nos procedimentos e caracterizado por espectrometria de massas com ionização por

“electrospray”. O espectro de ESI-MS do $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2\text{Cl}_2]$ no modo negativo é mostrado na figura 26. O pico em m/z 658,9 é referente a espécie monocarregada $[\text{M}-\text{H}]^-$ gerada por desprotonação do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2\text{Cl}_2]$. O resultado mostra a presença do complexo e confirma a coordenação de dois ligantes dcbpyH₂ e dois ânions cloretos ao íon rutênio (II), conforme esperado. Não foi observado a presença de outros picos no espectro de massa indicando que o complexo não sofreu fragmentação. Esse resultado está de acordo com o esperado considerando-se que os parâmetros foram ajustados para que o processo de ionização fosse suficientemente brando. A distribuição isotopométrica também foi utilizada para confirmar a estrutura proposta (inserto da figura 26). O software ChemBioDraw 13 foi utilizado para simulação do padrão isotopométrico teórico do espectro de massa dos complexos de rutênio. Tipicamente, o rutênio apresenta 7 isótopos naturais, onde as percentagens relativas ao isótopo de maior intensidade são mostradas entre parênteses: $^{101,9}\text{Ru}$ (100,0%); $^{103,9}\text{Ru}$ (59,0%); $^{100,9}\text{Ru}$ (54,1%); $^{98,9}\text{Ru}$ (40,4%); $^{99,9}\text{Ru}$ (39,9%); $^{95,9}\text{Ru}$ (17,6%) e $^{97,9}\text{Ru}$ (5,9%). A abundância relativa teórica esperada para o pico do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2\text{Cl}_2]$ com uma desprotonação foi: 658,9 (100,0%); 660,9 (96,1%); 657,9 (62,8%); 659,9 (52,0%); 656,9 (38,2%); 662,9 (37,5%); 655,9 (30,0%); 661,9 (29,2%); 654,9 (12,0%); 652,9 (11,6%); 663,9 (9,7%); 664,9 (5,8%); 653,9 (3,2%) e 665,9 (1,4%).

Verificou-se grande correlação entre o padrão isotopométrico teórico (inserto da figura 26, curva vermelha) e o padrão isotopométrico experimental (inserto da figura 26, curva preta), cujo padrão de distribuição é gerado principalmente pela presença do rutênio na estrutura do complexo.

Figura 26: Espectro de massa no modo negativo, distribuição isotopomérica do pico molecular em m/z 658,9 e estrutura do complexo $[Ru(dcbpyH_2)_2Cl_2]$.

Analogamente ao seu precursor, o complexo $[Ru(dcbpyH_2)_2(tmtH_2)]Cl$ apresentou somente o pico molecular em m/z 765,9, demonstrando a ausência de processos de fragmentação (Figura 27). Além disso, foi observado padrão isotopomérico típico da presença de rutênio na estrutura do complexo (Inserito da Figura 27). O espectro de massa do $[Ru(dcbpyH_2)_2(tmtH_2)]Cl$ confirma a formação do complexo sem a presença de subprodutos.

Figura 27: Espectro de massa no modo positivo, distribuição isotopomérica do pico molecular em m/z 765,9 e estrutura do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]$.

4.2.1.2. Análise elementar de carbono (C) hidrogênio (H) e nitrogênio (N)

Análise elementar é uma técnica de determinação das percentagens em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras. Essa técnica permite a avaliação qualitativa e quantitativa da amostra pela análise das percentagens de C, H e N, possibilitando a determinação do grau de pureza de um dado composto. A análise elementar é realizada pela combustão da amostra a cerca de 900 °C sob atmosfera de oxigênio puro produzindo CO_2 , H_2O , NO_x e SO_x . Os gases formados são arrastados com hélio para uma câmara de homogeneização e resfriados à temperatura ambiente. Finalmente, os gases são separados numa uma coluna de fracionamento e analisados por detectores de condutividade térmica [89].

A análise elementar (Tabela 5) do precursor $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2\text{Cl}_2]$ indica que o composto está hidratado com 7 moléculas de água, consistente com o caráter higroscópico do complexo devido a presença dos grupos ácido carboxílico que formam interações fortes (ligação de hidrogênio) com as moléculas de água. Há também a possibilidade da presença de DMF e HCl utilizado na síntese e purificação do composto. As porcentagens de carbono, nitrogênio e oxigênio foram consistentes com os valores teóricos esperados considerando-se a fórmula $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot 7(\text{H}_2\text{O}) \cdot 3(\text{HCl}) \cdot 3/4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$.

Tabela 5: Análise elementar do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2\text{Cl}_2]$, $\text{RuC}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_2$.

Resultados	%C	%H	%N
Experimental	33,24	3,95	7,00
Calculado $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{HCl} \cdot 3/4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$	33,16	4,06	7,00

O complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]$ apresentou 4 moléculas de águas de hidratação em sua estrutura de acordo com a análise elementar (Tabela 6). As porcentagens de carbono (C) e de hidrogênio (H) foram consistentes com os valores teóricos, indicando que o composto apresenta um bom grau de pureza, estando livre de impurezas como sais gerados na síntese.

Tabela 6: Análise elementar do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]\text{Cl}$, $\text{RuC}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_7\text{S}_3\text{O}_8\text{Cl}$.

Resultados	%C	%H	%N
Experimental	37,49	3,07	10,65
Calculado $([\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$	37,14	3,00	11,23

4.2.1.3. Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (RMN-H)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é uma espécie de espectroscopia de absorção como a espectroscopia infravermelho ou a eletrônica no UV-Vis. Essa técnica explora as transições entre estados de spin nucleares dos átomos para caracterização de compostos orgânicos e organometálicos e de sólidos, fornecendo informações estruturais e químicas. Sob efeito de um campo magnético os spins nucleares de átomos que apresentam spins iguais a $\frac{1}{2}$ (p. ex., ^1_1H , ^3_1H , $^{13}_6\text{C}$, $^{15}_7\text{N}$, $^{19}_9\text{F}$, $^{31}_{15}\text{P}$) tendem a se orientar paralela ou antiparalelamente em direção desse campo, separando-se em dois estados de energia. A diferença de energia é proporcional a intensidade do campo magnético, de modo que transições entre dois estados denominados α (spin paralelo ao campo magnético) e β (spin antiparalelo ao campo magnético) podem ser induzidas pela absorção de uma radiação eletromagnética de energia apropriada, na região de radiofrequência (ν_r). Dentre os átomos com número de spin $\frac{1}{2}$ os mais amplamente utilizados são ^1H e ^{13}C . A equação fundamental das transições entre estados de spin nuclear explorados na espectroscopia RMN, que correlaciona a radiofrequência aplicada (ν_1) com a intensidade do campo magnético (B_0) é dada pela equação 20 [90]:

$$\nu_1 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (20)$$

A constante γ é a razão giromagnética que relaciona o momento magnético μ e o número de spin nuclear I segundo a equação:

$$\gamma = \frac{2\pi\mu}{hI} \quad (21)$$

Na técnica de RMN, os átomos são identificados de acordo com a frequência de absorção da radiação eletromagnética sob efeito de um campo estacionário B_0 . Além disso, é possível identificar o mesmo tipo de átomo em regiões diferentes de uma molécula, devido aos diferentes ambientes químicos em que se encontram. Por exemplo, átomos de hidrogênio em hidrocarbonetos podem ter suas energias de transição de spin nuclear alterados por causa das nuvens eletrônicas que o cercam, cuja densidade varia com o ambiente químico. Neste caso, o campo magnético sentido pelos átomos é diferente do campo magnético B_0 aplicado, onde os átomos de hidrogênio são fracamente blindados pelas nuvens eletrônicas ao seu redor. Dessa forma, a técnica de RMN permite a identificação de todos os átomos com spin nuclear $\frac{1}{2}$ em uma infinidade de moléculas, com um alto grau de precisão.

O deslocamento químico de um átomo é definido como a frequência da radiação absorvida em relação aos átomos de um composto de referência, onde o tetrametilssilano (TMS) é normalmente utilizado como padrão para RMN de prótons. Quando o deslocamento químico é dado em Hz, é necessário especificar a magnitude do campo magnético aplicado. Entretanto, o deslocamento químico pode ser alterado para uma escala adimensional em ppm, que é obtida dividindo-se a frequência relativa da amostra (em Hz) pela frequência de ressonância do composto de referência e multiplicando-se essa relação por 10^6 . Os deslocamentos químicos para átomos de hidrogênio em hidrocarbonetos aromáticos estão na faixa entre 6 e 10 ppm, região de interesse para a caracterização do composto $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]\text{Cl}$.

O ^1H -RMN da espécie $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]^{5-}$ registrado em água deuterada em pH 13 (Figura 28A), apresentou 12 picos referentes aos hidrogênios dos ligantes dcbpy em ambientes químicos diferentes. O elevado número de picos é consistente

com o esperado pois a simetria do complexo é diminuída devido a presença do ligante tmtH₃.

Figura 28: Espectros de RMN de prótons e COSY da espécie $[Ru(dcbpy)_2(tmt)]^{-5}$ em solução $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaOD em D_2O . No inserto são mostrados a estrutura do complexo com a identificação dos prótons em diferentes ambientes químicos e o dubleto correspondente ao H-alfa.

Para atribuição dos picos, foi considerado que os ligantes dcbpy apresentam maior propriedade retiradora de densidade eletrônica do que os ligantes tmt no complexo. Assim, os hidrogênios em posição oposta aos ligantes dcbpy (α , β , γ , α' , β' e γ') foram atribuídos em regiões mais desblindadas (maiores deslocamentos químicos) do que os hidrogênios 3, 5, 6, 3', 5' e 6'. Os prótons 3, 5 e 6 ligados em posição oposta ao nitrogênio mostraram maior deslocamento químico do que os prótons 3', 5' e 6' (ligados ao enxofre) devido a maior eletronegatividade do primeiro.

Além disso, há em ressonância magnética nuclear o efeito de anéis aromáticos. Estes tendem a blindar os prótons localizados dentro dos mesmos e desblindar aqueles em regiões externas devido ao campo magnético gerado pela densidade eletrônica deslocalizada nessas estruturas. Um exemplo clássico utilizado em livros didáticos para explicar o efeito de anéis é o caso do anuleno mostrado na figura 29, onde os hidrogênios internos apresentam deslocamento químico baixo (3 ppm) enquanto os hidrogênios externos são mais desblindados aparecendo em 9.3 ppm [90, 91].

Figura 29: Estrutura do [18]-anuleno.

Os hidrogênios 3, γ , 3' e γ' do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]^{-5}$ apresentaram maiores deslocamentos químicos do que o esperado devido ao efeito de desblindagem causado pelos dois anéis aromáticos de cada ligante dcbpy, efeito similar ao observado para os anulenos. Além disso, os hidrogênios α e β aparecem com deslocamentos químicos maiores em relação a α' e β' devido ao efeito de anel do ligante tmt. A atribuição acima foi confirmada pelo espectro RMN COSY onde os hidrogênios α e β , α' e β' , 5 e 6, e 5' e 6' apresentaram interações de vizinhança entre eles (Figura 28B).

4.2.1.4. Espectroscopia UV-Vis

Tipicamente, compostos de coordenação apresentam diversos tipos de transições eletrônicas em função da presença de íons de metais de transição e ligantes com estruturas mais ou menos complexas. Assim, essas transições eletrônicas podem ser classificadas em transições centradas no íon metálico definidas como de campo ligante, transições internas dos ligantes e transições que envolve transferência de carga do metal para o ligante ou do ligante para o metal, conhecidas como MLCT (*metal-to-ligand charge transfer*) e LMCT (*ligand-to-metal charge transfer*), respectivamente [92].

O espectro de absorção do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2\text{Cl}_2]$ em etanol (Figura 30), mostra duas bandas MLCT em 562 e 411 nm atribuídos a transições $\text{Ru} (4d_{\pi} \rightarrow \text{dcbpyH}_2 \pi^*)$. As bandas na região do UV, em 316 nm e em 306 nm, são atribuídas a transições intraligante das bipyridinas (transição $\pi \rightarrow \pi^*$) [93]. O espectro de absorção registrado para o complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2\text{Cl}_2]$ apresentou perfil muito similar ao do reportado na literatura [94].

Figura 30: Espectro UV-Vis de uma solução $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do precursor $[\text{Ru}(\text{dcbpyH})_2\text{Cl}_2]$ em etanol.

A espécie $[\text{Ru}(\text{dcbpyH})_2(\text{tmtH}_2)]^{-1}$ em água/etanol 3:1 e pH=1 (HCl) apresentou duas bandas MLCT em 517 nm e 378 nm deslocadas para comprimentos de ondas menores em relação as bandas MLCT do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2\text{Cl}_2]$, indicando que o ligante tmtH_2 têm característica mais retiradora de elétrons do que os ligantes Cl^- . Além disso, há a presença de uma banda de transferência de carga intraligante dos ligantes bipyridinas em 311 com um ombro em 303 nm e uma banda LMCT em 465 nm atribuída a uma transição do ligante 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina para o íon rutênio(II) ($\text{tmtH}_2 \rightarrow \text{Ru}$) (Figura 31). Apesar da característica retiradora de elétrons do ligante tmtH_2 , a atribuição da banda em 465 nm foi definida LMCT devido ao deslocamento dessa banda para comprimento de ondas maiores em função da desprotonação do ligante tmtH_2 (Figura 32), como esperado para o aumento da energia do nível HOMO do ligante tmtH_2 . Também houve deslocamento para comprimento de ondas maiores das bandas MLCT com a desprotonação do ligante tmtH_2 , sugerindo a transferência da densidade eletrônica desse ligante para o centro

metálico levando ao aumento da energia dos orbitais d do rutênio, assim diminuindo a energia das transições MLCT. Os deslocamento das bandas MLCT e LMCT são mostrado com mais detalhe no estudo de titulação espectrofotométrica do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]\text{Cl}$ (4.2.1.5).

Figura 31: Espectro UV-Vis de uma solução $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ da espécie $[\text{Ru}(\text{dcbpyH})_2(\text{tmtH}_2)]^{-1}$ em solução 3:1 água/etanol, com as respectivas atribuições das bandas.

4.2.1.5. Titulação espectrofotométrica do complexo

O estudo das reações ácido-base associadas ao complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]\text{Cl}$ foi realizado por titulação espectrofotométrica na região do UV-Vis, na faixa de pH entre 2 e 13.

Para os ligantes dcbpyH_2 e tmtH_3 são esperados 2 e 3 equilíbrios ácido-base, respectivamente. Entretanto, as propriedades ácido-base desses ligantes são alterados quando coordenados a um metal de transição. No caso do corante N3

([Ru(dcbpyH₂)₂(SCN)₂]), o caráter π receptor dos ligantes bipyridina associado a capacidade de transferência de carga do íon Ru(II) leva ao aumento da densidade eletrônica no anel, promovendo um aumento dos valores de pK_a dos grupos carboxílicos. Porém, a influência da carga positiva do rutênio (II) no complexo também é relevante. Assim, o metal diminui a densidade de carga negativa sobre os sítios ácido-base do ligante por deslocamento da densidade eletrônica via ligações σ , aumentando a acidez e diminuindo os valores de pK_a. O corante N3 tem os valores de pK_a da segunda protonação do ligante dcbpyH₂ diminuído de 4,2 (ligante livre) para 3,0 no complexo [94], indicando forte influência da carga positiva do metal no aumento da acidez desse ligante. Embora seja esperado 4 equilíbrios ácido-base para os dois ligantes dcbpyH₂ no corante N3, tem sido reportado apenas dois equilíbrios nesse complexo, onde a primeira e a segunda desprotonação dos ácidos carboxílicos ocorrem em valores de pH similares, assim como a terceira e a quarta desprotonação [95]. Os valores de pK_a do ligante livre tmtH₃ são reportados como pK_{a1} = 5,71 ± 0,11, pK_{a2} = 8,36 ± 0,05 and pK_{a3} = 11,38 ± 0,09 [96]. Dessa forma, considerando-se a coordenação da espécie tmtH₂⁻ no Ru^{II}(dcbpyH₂), é esperado que a desprotonação desse ligante ocorra depois da desprotonação total do ligante dcbpyH₂ no complexo, gerando a espécie [Ru(dcbpy)₂(tmtH₂)]⁻³.

A titulação espectrofotométrica foi realizada na faixa de pH 2,0 a 13,0 utilizando uma solução 3x10⁻⁵ mol·L⁻¹ de [Ru(dcbpyH₂)₂(tmtH₂)]Cl em mistura água/etanol 3:1 v/v, contendo 0.5 mol·L⁻¹ de NaCl. Inicialmente, o pH da solução foi ajustado para 2,0 por adição de HCl 8 mol·L⁻¹ e depois foi efetuada a titulação até pH 13,0 por adição de NaOH 8 mol·L⁻¹. Assim, todo o experimento foi realizado com variação de volume inferior a 1%. O etanol foi adicionado para evitar a precipitação de espécies com baixa solubilidade em água. Foi observado que em pH 2,0 a espécie predominante em

equilíbrio é $[\text{Ru}(\text{dcbpyH})_2(\text{tmtH}_2)]^{-1}$ (Figura 32A). As espécies desprotonadas $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]^{-3}$, $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]^{-4}$ e $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]^{-5}$ exibiram perfis espectroscópicos parecidos, mas as bandas de absorção são suficientemente deslocadas para permitir a identificação dessas espécies (Figura 32). A espécie totalmente protonada apresentou alta acidez. Por isso a precipitação da espécie $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]\text{Cl}$ foi possível somente em pH abaixo de 1. Partindo-se da espécie $[\text{Ru}(\text{dcbpyH})_2(\text{tmtH}_2)]^{-1}$ em pH 2, são esperados 3 equilíbrios ácido-base começando pela remoção simultânea de um dos dois prótons de cada um dos ligantes dcbpyH (um equilíbrio ácido-base) seguida das reações de desprotonação do ligante tmtH₂ em diferentes faixa de pH (dois equilíbrios ácido-base). Foi observado que a desprotonação dos ligantes dcbpyH (Figura 32A) levou ao deslocamento para o azul das banda MLCT (Ru(II)-dcbpy), de 517 para 505 nm e de 378 para 369 nm, como esperado para o aumento do nível LUMO do ligante dcbpy, confirmando que a reação de desprotonação do ligante dcbpyH ocorre antes do tmtH₂. Já a primeira e segunda reações de desprotonação do ligante tmtH₂⁻ (Figuras 32B e 32C) deslocou as bandas MLCT para comprimento de ondas maiores, sugerindo um aumento da energia dos orbitais *d* do Ru(II) causado pelo recebimento da densidade eletrônica do ligante tmtH₂⁻. Também há o deslocamento da banda LMCT (tmtH₂-Ru^{II}) para a região do vermelho, sugerindo o aumento do nível HOMO do ligante tmtH₂⁻. Os valores de absorbância para todas as espécies são mostrados na tabela 7. Esses valores foram obtidos a partir da deconvolução dos espectros de absorção dos complexos. Além disso, a partir do tratamento dos dados de titulação espectrofotométrica foi possível determinar todos os pK_a's do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]\text{Cl}$ (tabela 3). De fato, os valores pK_{a3} = 2,9, pK_{a4} = 4,8 e pK_{a5} = 11,5 foram determinados a partir dos valores de máximo e mínimo da primeira derivada da curva de titulação espectrofotométrica

em 516 nm (Figura 32D). O ligante tmtH₃ sofreu forte influência do fragmento [Ru^{II}(dcbpy)₂]₂ que agiu como um grupo retirador de elétrons diminuindo o pK_{a2} desse ligante de 8,4 (ligante livre) para 4,8 (no complexo), variação muito superior a sofrida pelos ligantes dcbpyH onde o valor de pK_a diminuiu de 4,2 para 2,9.

Tabela 7: Bandas de absorção e absortividade molar das espécies obtidas por desprotonação sucessiva do complexo [Ru(dcbpyH)₂(tmtH₂)]Cl, em mistura água/etanol 3:1 v/v.

Complexo	Absorção λ _{max} (nm) (ε / 10 ⁴ (mol L ⁻¹) ⁻¹ cm ⁻¹)			
[Ru(dcbpyH) ₂ (tmtH ₂)] ⁻¹	517 (1,32)	465 (1,03)	378 (1,42)	311 (4,69)
[Ru(dcbpy) ₂ (tmtH ₂)] ⁻³	505 (1,17)	457 (0,96)	369 (1,42)	306 (5,20)
[Ru(dcbpy) ₂ (tmtH)] ⁻⁴	520 (1,17)	468 (0,88)	377 (1,56)	308 (4,59)
[Ru(dcbpy) ₂ (tmt)] ⁻⁵	532 (1,18)	470 (0,80)	369 (1,55)	310 (4,56)

Figura 32: Espectros UV-Vis mostrando a titulação espectrofotométrica do complexo [Ru(dcbpyH)₂(tmtH₂)]Cl nas faixas de pH (A) 2,00 para 3,85, (B) 3,85 para 8,50, and (C) 8,50 para 12,85; e D) Gráfico de absorbância em 516 nm em função do pH.

4.2.2. Aplicação do $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]\text{Cl}$ em DSCs

Como foi mostrado na titulação espectrofotométrica do corante $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]\text{Cl}$, a desprotonação do ligante tmtH_2 aumenta sua característica doadora e desloca para o vermelho as bandas MLCT ($\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{dcbpyH}_2 \pi^*$) que contribuem para a injeção fotoinduzida de elétrons na banda de condução do TiO_2 . Assim, DSCs foram preparados utilizando as espécies desprotonadas $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]^{-3}$, $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]^{-4}$ e $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]^{-5}$ com intuito de estudar o efeito da desprotonação sobre a eficiência das células solares, pois leva a um melhor aproveitamento do espectro de emissão do Sol. Nesse sentido, foram preparados os complexos $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]$ e $(\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$ utilizando um procedimento similar ao empregado na preparação dos corantes $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ru}(\text{dcbpyH})_2(\text{NCS})_2]$ (N719) e $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]$ (N712) a partir do $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ (N3) descrita na literatura [94].

Células solares foram preparadas com os complexos $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]$ e $(\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$, os parâmetros de eficiência obtidos a partir das curvas $I \times V$ (Figura 33) e comparados com os do corante N719. A densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), voltagem de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência global (η) são mostrados na tabela 8.

Figura 33: Curva $I \times V$ das DSCs preparadas utilizando as espécies $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]$ e $(\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$ como fotossensibilizadores. As condições de medida foram de 1 sol (100 mW cm^{-2}) de potência de iluminação, $20 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura e $0,25 \text{ cm}^2$ de área ativa.

Tabela 8: Parâmetros de células solares (voltagem de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) e eficiência (η) e eficiência normalizada pela concentração de corante (η')) em função do grau de protonação do complexo de rutênio.

Corantes	$J_{sc} \text{ (mA cm}^{-2}\text{)}$	$V_{oc} \text{ (V)}$	FF (%)	$\eta \text{ (%)}$	$\eta' \text{ (%)}$
$(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]$	6,52	0,53	56,9	$1,96 \pm 0,08$	$5,57 \pm 0,23$
$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]$	5,50	0,61	58,0	$1,93 \pm 0,10$	$6,06 \pm 0,56$
$(\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$	4,44	0,60	51,4	$1,35 \pm 0,23$	$5,12 \pm 1,01$
N719	14,40	0,64	53,7	$4,80 \pm 0,19$	$4,80 \pm 0,19$

Por meio da análise das curvas $I \times V$ das DSCs preparadas (Fig. 23), foi observado que o valor de V_{oc} para os corantes $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]$,

$(\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$ foi significativamente maior do que o corante $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]$. A variação do valor de V_{oc} das DSCs intermediado pela sensibilização de corantes com diferentes graus de protonação, é bem descrito na literatura por meio do estudo comparativo entre os corantes $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{SCN})](\text{N}3)$, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ru}(\text{dcbpyH})_2(\text{SCN})]$ (N719) e $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{SCN})]$ (N712) [97]. Nesse estudo comparativo, foi observado menores valores de V_{oc} para fotossensibilizadores com maior grau de protonação dos grupos carboxílicos do ligante dcbpy, indicando que após a adsorção desses corantes no TiO_2 os íons H^+ (antes presentes nessas estruturas) promovem a diminuição de energia da banda de condução do TiO_2 , assim reduzindo o valor de V_{oc} das DSCs. Nesse sentido, o menor valor de V_{oc} para o $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]$ foi atribuído ao maior grau de protonação dos grupos tióis do ligante tmt, onde os hidrogênios desse ligante também influenciaram a posição da banda de condução do TiO_2 . Por outro lado, os valores de J_{sc} e η das DSCs preparadas com o corante N719 se mostraram mais de duas vezes maiores do que com os corantes sintetizados, observando-se uma diminuição na sequência $\text{N719} > (\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)] > (\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})] > (\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$. Esse efeito foi inicialmente atribuído a quantidade de corante adsorvido no filme mesoporoso de TiO_2 , que diminuiu na mesma sequência causando uma menor quantidade de elétrons fotoinjectados que levou a menores valores de eficiência global das DSCs. A quantificação do número de moléculas adsorvidas no TiO_2 foi realizada a partir da dessorção dos corantes por adição de NaOH ($\text{pH}=12$) e diluição para 5 mL em mistura água/etanol 3:1 v/v num balão volumétrico. Assim, foram encontradas as seguintes quantidades de corante no TiO_2 por área do eletrodo ($\text{moléculas}/\text{cm}^2$): N719 = $9,1 \times 10^{16}$, $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]$ = $3,2 \times 10^{16}$, $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]$ = $2,9 \times 10^{16}$ e $(\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$ = $2,4$

$\times 10^{16}$. O N719 apresentou maior capacidade de adsorção na superfície do TiO_2 do que os corantes sintetizados, indicando que o processo de adsorção de fotossensibilizadores na superfície do TiO_2 foi favorecida quando utilizado complexos de rutênio com característica mais ácida, onde o N719 apresentou maior grau de protonação de sua estrutura. Esse resultado demonstra o papel preponderante do grau de protonação desses complexos em relação a interação com a superfície do TiO_2 .

Dessa forma, para melhor comparação entre as performances dos dispositivos preparados, foi realizada a normalização das eficiências globais das DSCs pela concentração superficial do corante N719 no TiO_2 (η' , tabela 8). É interessante notar que os valores de eficiência global corrigidos foram maiores para os corantes sintetizados que para o N719, indicando que os complexos $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]$ e $(\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$ tem potencial de aplicação como corantes em DSCs caso seja possível adsorver quantidades maiores dos mesmos. Na ausência de outros fatores esses dispositivos devem apresentar uma melhor performance.

Foi realizada também a análise detalhada do espectro de fotoação das DSCs normalizadas por concentração superficial de N719 (Figura 34) com o objetivo de estudar as propriedades de fotoinjeção de elétrons dos corantes sintetizados.

Figura 34: Espectro de fotoação das DSCs preparadas com as espécies $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]$ e $(\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$ em comparação com o corante N719, mostrado como gráfico de %IPCE em função do comprimento de onda da luz incidente. Os valores de IPCE foram normalizados multiplicando-se pela relação entre as quantidades de corante N719 e do respectivo complexo no filme mesoporoso.

As células solares preparadas com N719 apresentaram no espectro de fotoação (Figura 34) uma banda larga em 510 nm juntamente com dois ombros em menores energia. Os espectros de fotoação dos corantes $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]$ e $(\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$ apresentaram perfis parecidos. Entretanto, foram observadas diferenças significativas na região de 500 nm. O espectro de fotoação do $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]$ (linha vermelha) e $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]$ (linha azul) mostraram bandas com máximo em 500 e 495 nm, respectivamente, enquanto o complexo $(\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$ (linha roxa) apresentou uma banda muito larga em 490 nm. Foi verificado um deslocamento das bandas dos espectros de fotoação para comprimentos de ondas menores em função

da deprotonação do ligante tmtH₂. Este resultado contrasta com o deslocamento para comprimentos de ondas maiores observados nas bandas de transferência de carga em solução (figuras 32B e 32C). Esse comportamento foi interpretado como resultado da maior contribuição da banda LMCT para injeção de elétrons na banda de condução do TiO₂, assim gerando uma falsa impressão de deslocamento para o azul da banda MLCT. No sentido de confirmar esta hipótese, o espectro de fotoação foi deconvoluído usando funções gaussianas (figuras 35A-C) e comparado com o espectro da espécie [Ru(dcbpy)₂(tmtH)]⁴⁻ em solução (figura 35D).

Figura 35: Espectros de fotoação das DSCs preparadas com as espécies (Bu₄N)₃[Ru(dcbpy)₂(tmtH₂)], (Bu₄N)₄[Ru(dcbpy)₂(tmtH)] e (Bu₄N)₅[Ru(dcbpy)₂(tmt)] (A–C); e espectro de absorção de solução 3 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ da espécie [Ru(dcbpy)₂(tmtH)]⁴⁻ em H₂O/etanol 3:1 v/v (D). Os espectros foram deconvoluídos usando combinações lineares de funções gaussianas.

O espectro de fotoação mostrou-se similar ao espectro do corante em solução exibindo as bandas correspondentes as bandas MLCT e LMCT do corante em 520 (azul) e 468 nm (verde), assim como uma banda larga em 580 nm na região de menor energia. A presença das bandas de fotoação em regiões menos energéticas que as transição MLCT 1 foi previamente mostrada usando cálculos DFT/TDDFT[98]. Seis bandas de absorção associadas a transferência de carga dos níveis HOMO do corante N719 para níveis da banda de condução do TiO₂ foram reportadas neste estudo. Essas transições atribuídas a transferências de carga “quase diretas” do corante para níveis vazios no TiO₂ são encontradas em 649 nm. A deconvolução dos espectros de fotoação revelaram o aumento da contribuição da banda LMCT (470 nm, linha verde) para fotoconversão de energia. Este processo provavelmente envolve a transferência vetorial de elétrons do ligante tmt³⁻ para a banda de condução do TiO₂. A associação da característica receptora de elétrons dos ligantes dcbpy juntamente com a propriedade doadora do ligante tmt desprotonado deve exercer um papel importante neste processo.

4.2.3. Conclusão Parcial

O complexo [Ru(dcbpyH₂)₂(tmtH₂)]Cl foi sintetizado e caracterizado pelas técnicas de espectrometria de massas, análise elementar CHN, espectroscopia UV-Vis e de ressonância magnética nuclear (RMN). As bandas de transferência de carga e os pKa's do complexo sintetizado foram atribuídos em função do estudo de titulação espectrofotométrica ácido-base do complexo.

Os níveis de energia do complexo sintetizado no estado fundamental e excitado se mostraram sensíveis aos processos de protonação/desprotonação do

ligante tmtH_3 permitindo ajustar o poder doador de elétrons do mesmo para obtenção de corantes de rutênio com absorção deslocada para a região do vermelho. Assim, as espécies $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]$ e $(\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$ foram utilizadas como fotossensibilizadores em células solares sensibilizadas por corante e o efeito do grau de protonação dos ligantes coordenados sobre a injeção fotoinduzida e a eficiência dos dispositivos foram estudados. A contribuição de duas bandas MLCTs e uma LMCT para a fotoconversão de energia foi revelada por deconvolução dos espectros de fotoação das DSCs preparadas com cada uma das espécies ácido-base isoladas derivadas do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]\text{Cl}$.

4.3. Efeito do Grau de Mistura das Fases Rutilo e Anatase

O efeito sinérgico observado nas misturas partículas de anatase e de rutilo tem chamado a atenção de vários pesquisadores, mas ainda não se tem um consenso sobre os princípios básicos responsáveis por esse fenômeno. Assim, nesta tese visamos o estudo do efeito da composição (proporção de rutilo e de anatase) e da micro/nanoestruturação (grau de agregação das nanopartículas puras) nos eletrodos mesoporosos de TiO_2 sobre os mecanismos de transporte de carga e eficiência das células solares. Nesse sentido, foi avaliada a contribuição dos processos de recombinação e de difusão de elétrons nos filmes mesoporosos de TiO_2 visando o entendimento dos prováveis mecanismos que levam ao aumento de eficiência em DSCs (efeito sinérgico) gerados com esses materiais mistos. A técnica de microscopia Raman confocal foi utilizada para caracterização dos filmes mesoporosos, mais especificamente mapeamento da distribuição dos domínios das fases anatase e rutilo nos filmes misto de TiO_2 em diferentes proporções, e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para estudo do comportamento elétrico das interfaces/junções presentes nas DSCs e determinação de parâmetros fundamentais como capacitância química, resistência de difusão, resistências de recombinação, coeficiente de difusão, tempo de vida e comprimento de difusão dos elétrons no filme mesoporoso de TiO_2 em função da composição.

Nesse trabalho foram tomadas as devidas precauções com o intuito de controlar o maior número possível de variáveis das DSCs mantendo-se constante importantes parâmetros como a espessura e área ativa do eletrodo, a composição do eletrólito, a quantidade de platina depositada no contra-eletrodo e o espaçamento entre os dois eletrodos nos dispositivos. Além disso, os dispositivos e ensaios foram

realizados em triplicata para minimizar os efeitos de possíveis flutuações dos parâmetros de impedância e da curvas $I \times V$ que possam ser atribuídos ao processo de fabricação das DSCs.

Essa etapa da tese foi dividida em duas partes: 1) O estudo do comportamento das misturas de fases com distribuição não homogênea; 2) Efeito do grau de homogeneidade sobre o efeito sinérgico em filmes mesoporosos mistos.

4.3.1. Comportamento das misturas de fases com distribuição não-homogênea: Influência das propriedades de difusão de elétrons sobre a eficiência das DSCs

Nesse capítulo foi realizada a preparação de mistura de fases rutilo e anatase com distribuição não-homogênea utilizando amostras comerciais de TiO_2 (Aldrich). As misturas de fases foram preparadas por agitação mecânica a partir das pastas de rutilo e de anatase puras. Células solares foram preparadas com eletrodos baseados em filmes mistos de TiO_2 , tendo sido verificado o aumento de performance em 20% rutilo e 80% anatase. O efeito sinérgico foi estudado por espectroscopia de impedância e foi revelada a importância das propriedades de difusão de elétrons foto-injetados no filme de TiO_2 sobre a eficiência global das DSCs.

4.3.1.1. Resultados e discussão

Os filmes mesoporosos de TiO_2 foram caracterizados por microscopia Raman confocal para avaliação da distribuição das fases anatase e rutilo. Essa técnica se baseia no registro de espectros Raman de regiões submicrométrica da amostra, permitindo assim gerar imagens com 200 nm de resolução lateral contendo informações vibracionais. O material na fase anatase apresentou bandas Raman em 144, 197, 399, 515, 519 e 637 cm^{-1} atribuídas a seis modos vibracionais ativos com simetrias E_g , E_g , B_{1g} , A_{1g} , B_{1g} e E_g , respectivamente. Por sua vez, as bandas Raman do rutilo foram encontradas em 143 (B_{1g}), 235 (E_g), 447 (E_g) e 612 cm^{-1} (A_{1g}) [99-101]. As fases cristalinas rutilo e anatase apresentam espectros distintos sendo relativamente fácil a identificação das mesmas. Na Figura 36 é mostrado o

mapeamento Raman do filme contendo nanopartículas de anatase e de rutilo em proporção 1:1 (A) e os espectros Raman dos sítios ricos em cada fase cristalina do TiO_2 (B e C). Os experimentos de espectroscopia Raman confocal foram realizadas utilizando-se um laser de 532 nm e potência de $39,5 \text{ mW.cm}^{-2}$. As bandas em 519 e 447 cm^{-1} foram utilizadas para medir respectivamente as contribuições das fases anatase e rutilo, e gerar a imagem de microscopia Raman. Os resultados indicam que esses materiais não estão homogeneamente distribuídos (Fig. 36A), apresentando regiões micrométricas ricas em anatase (vermelho) e em rutilo (verde). Os espectros Raman dessas regiões mostram picos característicos de ambas as fases cristalinas, porém com predomínio de rutilo (Fig. 36B) ou de anatase (Fig. 36C).

Figura 36: Imagem de microscopia Raman confocal mostrando a distribuição de partículas de anatase (vermelho) e de rutilo (verde) (A); Espectros Raman de um sítio rico em rutilo (B) e em anatase (C). As bandas Raman características de anatase e de rutilo estão marcadas com as letras a e r, respectivamente.

A imagem de microscopia Raman dos filmes mesoporosos de TiO_2 contendo 0, 30, 50 e 70% de rutilo são mostrados respectivamente nas Figuras 37A, 37B, 37C e 37D. As regiões esverdeadas aumentam proporcionalmente com a quantidade de rutilo, enquanto as regiões avermelhadas diminuem proporcionalmente a medida que aumenta a proporção de rutilo no filme. Nos filmes com 30 e 70% de rutilo (figura 37B e 37D), foi possível observar regiões (aglomerados) não conectadas de rutilo e de anatase, respectivamente. De fato, a técnica de microscopia Raman confocal permitiu o monitoramento adequado da quantidade e distribuição das fases rutilo e anatase nos filmes mesoporosos mistos de TiO_2 .

Figura 37: Imagem de microscopia Raman confocal de filmes de TiO_2 contendo 0% rutilo/100% anatase (A), 30% rutilo/70% anatase (B), 50% rutilo/50% anatase (C) e 70% rutilo/30% anatase.

DSCs foram montadas com os eletrodos mesoporosos mistos de TiO_2 . Os gráficos de densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) e eficiência global (η) em função da percentagem de rutilo são mostradas na Figura 38. Observou-se que a adição de rutilo à pasta de anatase pura aumenta o rendimento global das células solares até alcançar o valor máximo de eficiência na faixa de 15-20% de rutilo. Um perfil similar foi observado para curva de J_{sc} , que refletiu o aumento de performance observado nas DSCs.

Figura 38: Gráficos de percentagem de eficiência (preto), densidade de corrente de curto-circuito (vermelho) em função da percentagem de rutilo nos eletrodos mesoporosos. Os dados foram obtidos a partir das curvas $I \times V$ das DSCs.

Os valores de V_{oc} permaneceram relativamente constantes na faixa entre 0,72-0,76 V e o fator de preenchimento (FF) apresentou leve crescimento no sentido de filmes com maior proporção de rutilo (Fig. 39). O V_{oc} das DSCs é definido como a diferença entre o nível de Fermi da camada mesoporosa de TiO_2 e o potencial redox

do par I_3^-/I^- . Porém, podem ocorrer alterações desse parâmetro devido a mudança da população de elétrons na banda de condução do TiO_2 . Assim, processos de injeção e recombinação de elétrons podem respectivamente aumentar ou diminuir o valor de V_{oc} pois alteram a energia de Fermi do TiO_2 . O valores de V_{oc} das DSCs mostrou ser pouco sensível à alteração da composição dos filmes mistos de TiO_2 . Estudos anteriores comparando a performance de dispositivos preparados com rutilo e anatase mostraram que os valores de V_{oc} das DSCs preparadas com esses materiais se mantém mais ou menos constantes [47] demonstrando que há um equilíbrio entre aqueles processos, que mantém mais ou menos constante a população de elétrons na banda de condução do TiO_2 .

meio da dessorção do corante N719 da superfície do TiO_2 pela adição de NaOH ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$). A quantidade de corante foi determinada por espectrofotometria UV-Vis e o gráfico do número de mols do complexo de rutênio por volume de filme mesoporoso de TiO_2 é mostrado na Figura 40. Observa-se uma relação linear entre a percentagem de anatase e a quantidade de corante adsorvido, indicando que praticamente todo o fotossensibilizador está adsorvido sobre as nanopartículas de anatase. É importante lembrar que os dois polimorfos apresentam áreas superficiais similares (anatase $45\text{--}55 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; rutilo $50 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), indicando que há uma grande diferença no número de sítios de adsorção desses dois materiais. Apesar da menor quantidade de corante adsorvido sobre rutilo, foi notado maiores valores de η e J_{sc} em dispositivos preparados com filmes mesoporosos de TiO_2 . Isso demonstra que mesmo colaborando muito pouco para a adsorção de corante, a presença das partículas de rutilo é benéfica para o aumento da performance da célula.

Figura 40: Número de mols do corante N719 por cm^3 de filme mesoporoso de TiO_2 em função da percentagem de rutilo. No inserto, são mostradas fotos típicas dos respectivos eletrodos sensibilizados.

O IPCE das DSCs montadas com eletrodos mesoporosos mistos com diferentes proporções de nanopartículas de rutilo e de anatase são mostrados na Figura 41. Observa-se que os valores de IPCE diminuem em função do aumento da proporção de rutilo nos filmes de TiO_2 . A diminuição desse parâmetro foi atribuída principalmente a menor quantidade de corante adsorvido na superfície das partículas de rutilo, que por sua vez diminuiu a quantidade de elétrons injetados na banda de condução do TiO_2 .

Figura 41: Espectros de fotoação das DSCs preparadas com eletrodos mesoporosos mistos de TiO_2 contendo percentagens crescentes de nanopartículas de rutilo.

O efeito de transferência de elétrons entre nanopartículas de rutilo e de anatase, verificado nos estudos de fotocatalise, pode fornecer um aumento de eficiência em DSCs devido a separação mais eficiente de cargas, e consequente, um aumento do tempo de vida dos elétrons na banda de condução do TiO_2 . Contudo, diferentemente da fotocatalise onde os processos são mais localizados, a eficiência

global das DSCs é dependente da difusão de elétrons no filme mesoporoso de TiO_2 . Dessa forma, com o intuito de esclarecer o real motivo do aumento de eficiência nas DSCs em função da proporção de rutilo no eletrodo misto, foi realizado um estudo detalhado das propriedades elétricas das interfaces/junções presentes nas células solares por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Espectros de impedância Nyquist fornecem informações sobre a resistência de transferência de carga numa dada interface/junção baseados no tamanho do respectivo arco no espectro [74]. Assim, por meio da técnica de EIS é possível caracterizar as propriedades elétricas de todas as interfaces/junções presentes nas DSCs [75, 78, 102]. A resistência de transferência de elétrons na interface contra-eletrodo/eletrólito é atribuída ao primeiro arco em frequências altas. A resistência de transferência de elétrons da banda de condução do TiO_2 para o eletrólito e a resistência de difusão eletrônica no filme de TiO_2 pode ser determinada pela análise do segundo arco em frequências intermediárias. Já a resistência de difusão dos íons no eletrólito está associada ao último arco mais à direita, na região de frequências baixas.

Foi observado nos espectros Nyquist (Fig. 42A) o aumento do diâmetro dos arcos em frequências intermediárias, sem grandes mudanças em seus perfis, em função do aumento da proporção de rutilo nos filmes mesoporosos de TiO_2 . Isso sugere que tanto a resistência de transferência de elétrons na interface TiO_2 /eletrólito (resistência de recombinação) quanto a resistência de difusão de elétrons na banda de condução do TiO_2 estão aumentando em função da percentagem de rutilo. Nos espectros Bode fase (Fig. 42B) é possível visualizar os processos de recombinação de elétrons na interface TiO_2 /eletrólito na faixa de 10^0 - 10^1 Hz e de transferência de elétrons na interface contra-eletrodo/eletrólito na faixa de 10^3 - 10^4 Hz. A banda

relacionada aos processos de transferência eletrônica no TiO_2 (faixa de 10^0 - 10^1 Hz) sofreu deslocamento para maiores frequências com o aumento da percentagem de rutilo, indicando uma diminuição do tempo de vida dos elétrons na banda de condução do TiO_2 .

Figura 42: Espectros de impedância Nyquist (A) e Bode (B) de DSCs preparadas com filmes mesoporosos mistos de TiO_2 contendo 0% (azul), 20% (vermelho), 40% (preto) e 70% de rutilo (laranja). Inseto da Fig. 42A: Visão expandida do espectro Nyquist por volta de 65Ω mostra a presença de um elemento de Warburg para uma DSC preparada com proporção de 70% rutilo. Os espectros foram obtidos irradiando-se com 1 sol (100 mW cm^{-2}) de potência luminosa e aplicando-se potencial contínuo igual a voltagem de circuito aberto (V_{oc}) das respectivas DSCs.

Os valores de resistência de recombinação e de difusão de elétrons, capacitância, tempo de vida e constantes de difusão de elétrons nos filmes de TiO_2 foram obtidos por simulação dos espectros de impedância utilizando-se o software NOVA 1.10 da AutoLab. O modelo de linha de transmissão foi utilizado para simulação dos processos de transferência de elétrons na banda de condução do TiO_2 (Figura 43), onde r_r e r_t são respectivamente as resistências de recombinação e de difusão de elétrons, e c_μ é a capacitância química do TiO_2 . As relações entre as resistências de recombinação e de difusão e suas resistências macroscópicas, assim

como da capacitância química com a capacitância macroscópica do TiO_2 são dadas pelas equações 22 a 24.

$$R_r = r_r \cdot \frac{1}{L \cdot A \cdot (1 - \rho)} \quad (\text{eq. 22})$$

$$R_t = r_t \cdot L \cdot \frac{1}{A \cdot (1 - \rho)} \quad (\text{eq. 23})$$

$$C_\mu = c_\mu \cdot L \cdot A \cdot (1 - \rho) \quad (\text{eq. 24})$$

onde L , A e ρ são a espessura, a área e a porosidade do filme de TiO_2 , respectivamente. O elemento de Warburg finito (W_f) foi usado para modelar a impedância associada a difusão dos íons I^- e I_3^- no eletrólito, e um circuito RC paralelo foi empregado para simular os processos de transferência de elétrons na interface contra-eletrólito/eletrólito. A resistência do filme de FTO está representada por R_s .

Figura 43: Esquema do circuito equivalente utilizado para simulação dos espectros de impedância eletroquímica.

O coeficiente de difusão (D_n), comprimento de difusão (L_n) e o tempo de vida (t_n) dos elétrons na banda de condução do TiO_2 foram obtidos a partir dos parâmetros de capacitância química (C_μ), da resistência de recombinação (R_r) e resistência de difusão (R_t) utilizando as equações 25 a 27.

$$t_n = R_r \cdot C_\mu \quad (\text{eq. 25})$$

$$D_n = \frac{L^2}{R_t \cdot C_\mu} \quad (\text{eq. 26})$$

$$L_n = \sqrt{t_n \cdot D_n} \quad (\text{eq. 27})$$

Os parâmetros macroscópicos C_μ , R_r e R_t foram medidos para todas as células solares montadas e os gráficos dos valores médios em função da percentagem de rutilo mostrados na Figura 44. As curvas R_t vs %(rutilo) e R_r vs %(rutilo) apresentam perfil de crescimento exponencial em função da percentagem de rutilo, enquanto a curva de C_μ vs %(rutilo) decresce linearmente em função da percentagem de rutilo. A variação linear da capacitância química do TiO_2 foi atribuída as contribuições intrínsecas desse parâmetro para cada uma das fases do TiO_2 , onde o rutilo apresenta menor capacitância química que a anatase, como indicado pela tendência da curva mostrada na Figura 44. No entanto, o crescimento exponencial da resistência de difusão de elétrons indica situação mais complexa do que o comportamento da capacitância. Hurum et al. mostraram por espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (EPR) a transferência de elétrons da banda de condução do rutilo para estados de aprisionamento de carga da anatase [56], que foi confirmada por Li et al. através de ensaios de espectroscopia de terahertz resolvida no tempo [57]. Dessa forma, a pequena variação na resistência de difusão na faixa de 0-40% de rutilo foi atribuída a presença de vias preferenciais de difusão de elétrons entre partículas de anatase, que assim coleta e transporta a maior parte dos elétrons injetados no TiO_2 . Contudo, a medida que a percentagem de rutilo cresce, essas vias

de difusão ficam cada mais desconectadas e estreitas como pode ser visualizado nas imagens de microscopia Raman de filmes mesoporosos mistos de TiO_2 contendo percentagens crescentes de rutilo (Figura 37). Isso significa que ilhas isoladas de anatase, agindo como sítios de aprisionamento rodeadas por rutilo pouco condutor, são geradas e essas barreiras precisam ser superadas para difusão de elétrons no filme de TiO_2 , aumentando exponencialmente a resistência de difusão quando a percentagem de rutilo aumenta de 40 a 100%.

Figura 44: Gráficos de resistência de difusão (R_t), resistência de recombinação (R_r) e capacitância química (C_μ) de filmes mesoporosos mistos de TiO_2 em função da percentagens de rutilo.

Os valores de tempo de vida (t_n), coeficiente de difusão (D_n) e comprimento de difusão (L_n) de elétrons no TiO_2 foram determinados utilizando-se as equações 25, 26 e 27, respectivamente, a partir das curvas ajustadas. As curvas de t_n , D_n e L_n em função da proporção de rutilo nos filmes mistos de TiO_2 são mostrados na Figura 45. Os valores de tempo de vida (t_n) apresentaram uma tendência de diminuição para filmes com maior quantidade de rutilo. Este resultado está de acordo com a análise

qualitativa dos espectros Bode fase (Figura 42B) onde foi observado o deslocamento da banda relacionada aos processos de recombinação para frequências mais altas em função da %(Rutilo). Além disso, um interessante comportamento foi observado sobre os valores de coeficiente de difusão de elétrons (D_n). Valores máximos de D_n foram encontrados na faixa de 15-20% de rutilo, coincidindo com a região de eficiência máxima no gráfico de eficiência global das DSCs em função da proporção de rutilo (Figura 38). O comprimento de difusão apresentou valor máximo em torno de 10% de rutilo, onde o perfil da curva é bastante influenciado pelos valores de D_n . Em células solares sensibilizadas por corantes, o transporte dos elétrons no filme mesoporoso de TiO_2 ocorre por difusão e tem grande influência sobre a densidade de corrente no dispositivo [69, 70]. O efeito global da capacitância e da resistência de difusão mostrado acima resulta no aumento do coeficiente de difusão quando as proporções de rutilo se encontram em ~15%, assim aumentando a densidade de corrente de curto-circuito e consequentemente a eficiência das DSCs.

Figura 45: Curvas de coeficiente de difusão (preto), tempo de vida (vermelho) e comprimento de difusão (verde) em função da percentagem de rutilo.

A performance das DSCs preparadas com eletrodos mesoporosos baseados em mistura de nanopartículas de rutilo e de anatase mostrou-se pouco dependente do tempo de vida dos elétrons na banda de condução do TiO_2 . Entretanto, ficaram claros a importância dos parâmetros de difusão de carga sobre a eficiência das DSCs, indicando que a otimização das mesmas leva ao aumento da performance dos dispositivos.

4.3.1.2. Conclusão Parcial

Nesta parte da tese foi demonstrado a importância de cada um dos parâmetros associados as interfaces/junções de DSCs fabricados com eletrodos mesoporosos mistos de anatase e de rutilo sobre a eficiência de conversão de energia luminosa em elétrica. Em particular, foi demonstrado o papel fundamental das propriedades de difusão de elétrons para o aumento da performance dos dispositivos. Os filmes mistos de TiO_2 foram caracterizados por microscopia Raman confocal que mostraram distribuições pouco homogêneas de partículas de rutilo e anatase nos filmes mesoporosos. Apesar da menor adsorção de corante na fase rutilo, foi verificado um máximo de eficiência nas DSCs com composições intermediárias (~ 80% anatase e 20% rutilo). As simulações dos espectros de impedância mostraram que o coeficiente de difusão de elétrons na banda de condução do TiO_2 é maximizado na região de ~20% de rutilo, indicando que esse parâmetro tem papel fundamental no aumento de eficiência de células solares sensibilizadas por corantes, ou seja, no aparecimento do efeito sinérgico nos materiais mistos.

4.3.2. Efeito do grau de homogeneidade sobre o efeito sinérgico em filmes mesoporosos mistos

Resumo

No capítulo anterior da tese foi estudado o comportamento de eletrodos mesoporosos mistos de TiO_2 preparados com partículas de rutilo e de anatase comerciais (Aldrich). No entanto, o produto continha agregados de nanopartículas que impossibilitou a preparação de filmes com distribuição homogênea das nanopartículas naquelas duas fases do TiO_2 . De fato, acreditamos que o tamanho dos domínios de rutilo e de anatase nos filmes mesoporosos influenciam as propriedades elétricas das junções. Assim, nanopartículas de rutilo e de anatase dispersáveis foram sintetizadas e utilizadas na fabricação de filmes mesoporosos mistos com distribuição mais homogênea de nanopartículas para dar continuidade aos estudos. Além disso, foi possível obter filmes com três graus de homogeneidade e foi avaliada a influência do contato entre os cristalitos de rutilo e de anatase sobre todos os parâmetros de impedância, onde a capacitância química do TiO_2 , em particular, apresentou alta sensibilidade em relação a área de contato entre rutilo e anatase, que por sua vez influenciou no tempo de vida e coeficiente de difusão de elétrons das DSCs.

De fato, os filmes homogêneos mostraram propriedades elétricas distintas que promoveram a modificação do mecanismo de difusão de elétrons devido à ausência de difusão preferencial por "caminhos de anatase".

4.3.2.1. Resultados e discussão

O tamanho e morfologia das nanopartículas de anatase e de rutilo sintetizadas foram determinadas analisando-se as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de TiO_2 preparados pela aplicação da pasta correspondente a base de terpineol sobre eletrodo de FTO por spin-coating e posterior tratamento térmico a 450 °C. As imagens MEV de filmes mesoporosos contendo 0%, 50% e 100% de rutilo são mostrados na figura 46 com magnificação de 100.000 e 25.000 vezes. As nanopartículas de anatase apresentam perfil predominantemente esférico e diâmetro médio de ~25 nm (Figuras 46A e 46B), enquanto as nanopartículas de rutilo têm formato de grãos de arroz ou de nanobastões de ~100 nm de comprimento e ~20 nm de largura (Figuras 46E e 46F). Também são mostradas as imagens MEV da mistura 1:1 m/m de nanopartículas de anatase e de rutilo (Figuras 46C e 46D), onde é possível observar uma pequena quantidade de nanopartículas isoladas e pequenos aglomerados de nanopartículas de anatase misturados as nanopartículas de rutilo. Aparentemente a maior parte das nanopartículas de anatase não ficam na superfície por serem muito menores e se acomodarem nos espaços entre as nanopartículas de rutilo.

Figura 46: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes mesoporosos mistos contendo 0% (A e B), 50% (C e D) e 100% de rutilo (E e F), em duas magnificações (100.000x e 25.000x).

As nanopartículas de anatase e de rutilo sintetizadas foram caracterizadas por espectroscopia Raman. Os picos mais intensos da fase rutilo apareceram em 613, 448 e 238 cm^{-1} foram atribuídos aos modos vibracionais A_{1g} , E_g e E_g , respectivamente. Já a amostra de nanopartículas de anatase apresentou picos característicos em 637 (E_g), 519 (B_{1g}), 397 (B_{1g}) e 143 (E_g), compatíveis com o material naquela fase cristalina. Os espectros Raman dos nanomateriais sintetizado (Figura 47)

apresentaram picos muito próximos em relação aos esperados para anatase e rutilo [99-101].

Figura 47: Espectros Raman das nanopartículas sintetizadas de anatase (A) e de rutilo (B) puras.

A técnica de microscopia Raman confocal também foi utilizada para avaliar a distribuição daqueles nanomateriais nos filmes mesoporosos de TiO_2 . Na Figura 48, são mostrados o espectro Raman de uma amostra de 50% anatase e 50% rutilo (A) e o mapeamento químico do filme misto de TiO_2 (B) obtidos por microscopia Raman confocal. Os resultados indicam que a mistura de rutilo e de anatase com nanopartículas sintetizadas apresentam distribuição muito mais homogênea do que os filmes mistos de TiO_2 utilizando as fases rutilo e anatase comerciais Aldrich (Capítulo 4.3.1), pois apenas pequenas variações no perfil do espectro Raman em diferentes regiões do filme mesoporoso (Figura 48A) foram observadas, além de diferenças bastante nítidas das imagens de microscopia Raman nos dois casos (Figuras 36A e 48B).

Figura 48: Imagem de microscopia Raman confocal de um filme mesoporoso misto de TiO_2 contendo 50% de anatase e 50% de rutilo. A imagem mostra a distribuição das nanopartículas de anatase (vermelho) e de rutilo (verde) e o espectro Raman do filme. Os picos de anatase e de rutilo estão marcados com as letras a e r, respectivamente.

O poder de adsorção de moléculas dos filmes mistos de TiO_2 foram mensurados através da dessorção do fotossensibilizador N719 da superfície das nanopartículas de rutilo e de anatase por adição de NaOH seguida da quantificação por espectrofotometria UV-Vis. O gráfico do número de mols do corante N719 por volume de filme mesoporoso de TiO_2 em função da porcentagem de rutilo é mostrado na figura 49. Foi observada a diminuição linear da quantidade de corante em função da porcentagem de rutilo. Esse comportamento foi atribuído a diferença de área superficial entre as nanopartículas de anatase e de rutilo na qual a última apresentou aproximadamente a metade da área superficial em relação a primeira, como mostrado nos dados de BET na Tabela 9. Além disso, foi possível perceber uma grande diferença no poder de adsorção de moléculas entre o rutilo comercial Aldrich utilizado no estudo de mistura de fases não homogênea (Capítulo anterior, Figura 40) e o rutilo sintetizado via o método sol-gel (Figura 49). A quantidade de corante adsorvido no material comercial foi praticamente nula enquanto o rutilo sintetizado apresentou

valores por volta de 6×10^{-5} mols cm^{-3} , indicando maior número de sítios ativos de adsorção de moléculas no material sintetizado.

Figura 49: Gráfico do número de moléculas do corante N719 adsorvido em função da porcentagem de rutilo nos filmes mistos de TiO_2 .

Tabela 9: Área superficial dos filmes mesoporosos de anatase e de rutilo determinados por BET.

Fase Cristalina TiO_2	Área Superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Anatase	62,32
Rutilo	35,38

Filmes mistos com alto, intermediário e baixo grau de homogeneidade foram preparados e caracterizados pela técnica de microscopia Raman confocal por meio do mapeamento químico das fases rutilo e anatase (Figura 50), onde é possível observar nitidamente os diferentes graus de homogeneidade das misturas de nanopartículas de rutilo (verde) e de anatase (vermelho).

Figura 50: Imagens de microscopia Raman confocal de eletrodos mesoporosos mistos de TiO_2 com três graus de homogeneidade de distribuição diferentes das nanopartículas de rutilo (verde) e de anatase (vermelho): (A) Alto, (B) intermediário e (C) baixo grau de homogeneidade.

Células solares foram preparadas com os filmes mesoporosos mistos de TiO_2 em três distribuições diferentes de nanopartículas de rutilo e de anatase e as interfaces das DSCs foram estudadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Os valores de resistência de difusão (R_t), resistência de recombinação (R_r) e capacitância química (C_μ) foram obtidos a partir da simulação dos espectros de impedância utilizando o modelo de linha de transmissão (Figura 43). As curvas R_t e R_r versus %rutilo em três distribuições diferentes, comparadas com o estudo do capítulo anterior de mistura de fases não homogêneas utilizando TiO_2 comercial Aldrich (laranja), são mostradas na figura 51.

Figura 51: Gráfico de resistência de difusão (R_t) (A) resistência de recombinação (R_r) (B) de elétrons nos filmes mesoporosos mistos de TiO_2 em função da percentagem de rutilo.

Os gráficos de resistências de difusão (R_t) e de recombinação (R_r) em função de %rutilo mostram que tanto R_t quanto R_r cresce à medida que aumenta a proporção de rutilo nos filmes mistos (Figura 51). As curvas de resistência de recombinação (Figura 51B) mostram uma pequena dispersão dos valores em maiores proporções de rutilo, sendo esse comportamento relacionado com a qualidade da interface TiO_2 /eletrólito das DSCs preparadas. De fato, os valores de R_r podem influenciar a voltagem de circuito-aberto (V_{oc}) desses dispositivos devido a mudança na velocidade de recombinação dos elétrons no TiO_2 com íons I_3^- presente no eletrólito. No entanto, o gráfico de V_{oc} em função de %rutilo (Figura 58C) mostra que os valores de voltagem variaram dentro de uma pequena faixa (0,65-0,73V), indicando pouca influência da dispersão dos valores de R_r sobre a eficiência desses dispositivos (Figura 58A). Por outro lado, foi observado uma grande diferença no comportamento de R_t entre os filmes mistos não homogêneas utilizando TiO_2 comercial Aldrich (Capítulo 4.3.1) e os filmes mistos com alto, intermediário e baixo grau de homogeneidade (Figura 51A). O rutilo comercial Aldrich apresentou uma resistência de difusão muito maior que os respectivos eletrodos preparados com os nanomateriais sintetizados via o método sol-gel, como esperado pela tendência da curva dos filmes mistos não homogêneos

(Fig 51A, curva laranja). De fato, a resistência elétrica de um material semicondutor é diretamente relacionada com a quantidade de elétrons livres na sua banda de condução. Assim, a maior resistência associada a difusão de elétrons do rutilo comercial Aldrich foi atribuída ao menor número de elétrons livres presentes na sua banda de condução. Esse efeito teve a contribuição tanto do menor poder de adsorção de fotossensibilizador do material comercial que resultou numa menor quantidade de elétrons injetados na banda de condução do TiO_2 como da presença de estados de aprisionamento de carga no rutilo comercial Aldrich que aprisionou esses poucos elétrons injetados. Dessa forma, uma grande parte dos elétrons presentes na banda de condução do material comercial se encontravam aprisionados resultando no aumento do valor de R_t . Além disso, foi observado uma diferença nítida nos perfis das curvas de R_t versus %rutilo (Fig. 51A) entre os dois estudos realizados, indicando mudança do mecanismo de difusão de elétrons nos filmes mistos de TiO_2 . Nos filmes com distribuição não homogêneas utilizando TiO_2 comercial Aldrich (Capítulo 4.3.1) foi observado um regime de difusão de elétrons por vias preferenciais formadas por nanopartículas de anatase na faixa de 0 a ~40% de rutilo, que ficaram cada vez mais estreitas até formarem ilhas isoladas provocando um aumento exponencial de R_t em percentagens maiores de rutilo. Já as curvas de R_t versus %rutilo dos filmes mistos com alto, intermediário e baixo grau de homogeneidade apresentaram um perfil mais linear, sugerindo que elétrons na banda de condução desses filmes se difundiram sem vias preferenciais, ou seja, a difusão ocorreu tanto por partículas de rutilo quanto de anatase. Esse comportamento indica que a menor resistência de difusão de elétrons do rutilo sintetizado provavelmente permitiu a passagem de elétrons por sua estrutura. Todavia, apesar de ter sido variado o grau

de distribuição das nanopartículas, não foi observado mudanças nítidas no perfil das curvas de R_t em função da percentagem de rutilo, reforçando a hipótese acima.

Outro aspecto bastante relevante foi o comportamento do gráfico de C_μ *versus* %rutilo nas três condições de distribuição das nanopartículas de rutilo e de anatase (Figura 52) mostrando um aumento da capacitância química em função do aumento da percentagem de rutilo nos filmes mistos até o máximo em 50%. Esse resultado sugere que a área de contato entre as nanopartículas de anatase e de rutilo tende a crescer até aquela proporção voltando a diminuir nas misturas com porcentagens maiores de rutilo, assim influenciando a capacitância química que está associada a separação induzida de cargas. Além disso, quando foi elevado o grau de homogeneidade na distribuição das nanopartículas de rutilo e de anatase, foi observado um aumento de C_μ na região de 50% rutilo, confirmando a relação direta da área de contato dessas nanopartículas com o aumento da capacitância química dos eletrodos mistos de TiO_2 .

Figura 52: Gráfico de capacitância química (C_μ) dos filmes mesoporosos mistos de TiO_2 em função da percentagem de rutilo.

A capacitância química do TiO₂ também denominada capacitância da banda de condução, é definida como uma razão entre a quantidade de carga armazenada na banda de condução e a variação da energia de Fermi no semiconductor provocado pela população daquele nível de maior energia, como mostrado na equação 28.

$$c_{\mu}^{cb} = q^2 \frac{\partial n}{\partial E_{Fn}} \quad (\text{eq. 28})$$

A energia de Fermi é definida como a média das energias dos níveis ocupados ponderada pelas respectivas probabilidades de ocupação em temperaturas acima do zero absoluto. Em DSCs, os processos de foto-injeção de elétrons na banda de condução do TiO₂ e de recombinação promovem respectivamente o aumento e a diminuição da energia de Fermi do semiconductor (E_{Fn}) (Figura 15). Dessa forma, o aumento da capacitância química em regiões de composição intermediária (Figura 52) pode ser interpretado como provocado pela transferência de elétrons de estados de maior energia para estados de menor energia presentes na banda de condução dos filmes mistos de TiO₂, assim promovendo uma maior estabilização e uma menor variação da energia de Fermi do semiconductor (∂E_{Fn}). As transferências de elétrons envolvendo interfaces formadas por nanopartículas de anatase e de rutilo ainda é motivo de muito debate na literatura. Um consenso geral estabelece que a banda de condução da anatase tem energia ~0.2 eV maior do que a BC de rutilo [50, 56, 57, 103]. Assim, transferências de elétrons de anatase para rutilo são termodinamicamente favorecidas de acordo com esse dado físico-químico. Por outro lado, foi demonstrado por EPR e confirmado por espectroscopia de terahertz resolvida

no tempo que elétrons da banda de condução do rutilo podem ser transferidos para estados de aprisionamento de carga de menor energia presentes na anatase [56, 57]. Dessa forma, em sistemas envolvendo misturas de nanopartículas de anatase e de rutilo, espera-se que elétrons na banda de condução dos filmes mistos de TiO_2 tendem a ser transferidos para estados menos energéticos, como a BC do rutilo e/ou estados de aprisionamento de carga (e_t), onde esse processo é intermediado por transferências eletrônicas entre nanopartículas de rutilo e de anatase (Figura 53).

Figura 53: Modelo de transferências de elétrons em filmes mistos de nanopartículas de anatase e de rutilo.

A fim de confirmar o modelo de transferência eletrônica, foi realizada a voltametria cíclica dos eletrodos mesoporosos mistos de TiO_2 contendo 0, 50 e 100% de rutilo (Figura 54), de modo a verificar a posição e a densidade de estados de energia da banda de condução do semiconductor. O aumento de corrente negativa e positiva pode ser associado a injeção e posterior remoção de elétrons da banda de condução do TiO_2 e/ou em estados de superfície de menor energia. Observa-se na

Figura 54A a presença de uma região de acumulação de elétrons entre -0,6 a 0,1 V ($I < 0$) atribuído ao preenchimento dos níveis de energia associados a banda de condução do TiO_2 . Na varredura anódica, foi observado uma onda atribuída a extração dos elétrons previamente alocados na banda de condução do semiconductor [104]. Também, foi observada uma onda em -0,12 V (Figura 54B) para os eletrodos com a fase rutilo atribuída ao preenchimento de elétrons nos estados de superfície, abaixo da banda de condução do TiO_2 [105]. A fase anatase (0% de rutilo) apresenta essa onda de menor intensidade em 0,02 V indicando a presença de baixa quantidade de defeitos de superfície em sua estrutura. De fato, o número de níveis de estados superficiais de menor energia deve ocorrer em menor quantidade e corresponder a descarga nas faixas de -0,1 a -0,15 V e 0,05 a 0 V para os filmes com presença da fase rutilo e anatase pura (0% de rutilo), respectivamente. Assim, considerando-se o tamanho reduzido das nanopartículas, as larguras das bandas devem ser relativamente estreitas, sendo incompatível com a largura da onda voltamétrica. Logo, o processo de sinterização deve estar gerando aglomerados com diversos graus de deslocalização e ambientes químicos diferentes.

Por outro lado, se considerarmos que a corrente proveniente das transferências eletrônicas entre o eletrodo e o eletrólito no ato da medida do voltamograma cíclico (VC) seja muito pequena em relação as correntes de preenchimento e extração de elétrons na banda de condução do TiO_2 , a capacitância dos filmes de TiO_2 pode ser obtida a partir dos VCs (Figura 54) utilizando a seguinte equação [105]:

$$I = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} \quad (\text{eq. 29})$$

Dessa forma, a capacitância do eletrodo de TiO₂ em um dado potencial pode ser estimado a partir da divisão da corrente do voltamograma cíclico com a velocidade de varredura (em V/s). Assim, a partir dos VCs dos filmes mistos de TiO₂ foi possível observar o aumento de capacitância em 50% rutilo, na qual verificou-se maior módulo do valor por volta de -0,60 (I<0) e -0,32 V (I>0).

A capacitância média dos eletrodos de TiO₂ foi obtida a partir da integração da corrente em função do tempo dividida pela variação de potencial.

$$C_m = \frac{\int I dt}{\Delta V} = \frac{\int C dV}{\Delta V} \quad (\text{eq. 30})$$

Os valores da capacitância média referente ao processo de extração de carga dos eletrodos de TiO₂ foram 3,08; 8,36; 7,98 F g⁻¹ para os materiais com 0, 50 e 100% de rutilo, respectivamente. É importante ressaltar, que o eletrodo com 50% de rutilo apresentou a maior capacitância média mesmo utilizando em sua constituição metade da massa de anatase. Neste momento é importante lembrar que a fase anatase apresentou capacitância significativamente menor do que rutilo, indicando que os processos de transferência de carga entre essas fases provavelmente ativaram um maior número de estados efetivos na banda de condução do filme misto de TiO₂.

Porém, o aspecto mais relevante é o deslocamento significativo dos potenciais de carga e de descarga do filme mesoporoso de anatase para potenciais mais negativos. De fato, o pico da onda anódica encontra-se em torno de -0,45 V enquanto que no material misto e no eletrodo mesoporoso de rutilo o pico está deslocado anodicamente, sendo encontrado em torno de -0,32 V. Além disso, o comportamento do filme misto com 50% anatase e 50% rutilo parece estar sendo determinado

preponderantemente pelo comportamento associado ao rutilo, que deve apresentar mais níveis excitados de menor energia ocupados por elétrons do que o eletrodo de anatase. Esse resultado está de acordo com o modelo proposto para as transferências eletrônicas entre anatase e rutilo (Figura 53). Dessa forma, o aumento da capacitância observado no filme misto com 50% de rutilo na sua composição foi provavelmente devido ao efeito combinado de elétrons migrando para estados menos energéticos na banda de condução do semiconductor juntamente com a ativação de um maior número desses estados, assim promovendo uma maior estabilização e uma menor variação da energia de Fermi no TiO_2 mantendo-se a quantidade de elétrons mais ou menos constante, sendo esse processo intermediado por transferências de elétrons entre rutilo e anatase.

Figura 54: (A) Voltametria cíclica normalizada pela massa de TiO_2 nos filmes mesoporosos mistos contendo 0%, 50% e 100% de rutilo em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 em água. (B) Ondas voltamétricas relacionadas aos estados de superfície abaixo da banda de condução do TiO_2 em destaque. O eletrodo de referência utilizado foi Ag/AgCl ($\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e a velocidade de varredura foi de 100 mV s^{-1} .

Os espectros Nyquist das DSCs fabricadas com eletrodos mesoporosos mistos com diferentes proporções de anatase e de rutilo são mostrados na Figura 55. Nota-se o aumento do diâmetro dos arcos em frequências intermediárias, sem alteração

do perfil das curvas, em função do aumento da proporção de rutilo nos filmes mesoporosos de TiO_2 . Esse fenômeno pode ser atribuído ao aumento das resistências de recombinação e de difusão de elétrons, como mostrado nos resultados de simulação dos dados de impedância da Figura 51.

Figura 55: Espectro de impedância Nyquist de DSCs preparadas com filmes mesoporos mistos de TiO_2 em função da porcentagem de rutilo.

O espectro Bode fase das DSCs preparadas com filmes mesoporos de TiO_2 em função da porcentagem de rutilo é mostrado na figura 56. A banda em 10^0 - 10^1 Hz, atribuída aos processos de recombinação e difusão de elétrons no TiO_2 , teve sua frequência diminuída em função do aumento da porcentagem de rutilo de 0% para 60%. Entretanto, essa tendência foi invertida na faixa de 60% a 90% de rutilo. Esse comportamento pode ser explicado considerando-se uma contribuição majoritária da capacitância química do TiO_2 , que apresentou perfil de parábola invertida com máximo em 50% de rutilo (Figura 52). De fato, os parâmetros de impedância

simulados (Figura 52) mostram grande correlação com as curvas de Nyquist e de Bode fase mostrados nas Figuras 55 e 56.

Figura 56: Espectro de impedância Bode fase de DSCs preparadas com filmes mesoporos de TiO_2 em função da porcentagem de rutilo.

A partir dos dados de resistência de difusão (R_t) (Fig. 51A), resistência de recombinação (R_r) (Fig. 51B) e capacitância químicas (C_μ) (Fig. 52), foram plotados os gráficos de coeficiente de difusão (D_n), comprimento de difusão (L_n) e tempo de vida (t_n) em função da porcentagem de rutilo. No TiO_2 comercial Aldrich (Capítulo 4.3.1), constituído de misturas não-homogêneas de nanopartículas de anatase e de rutilo, foi observado que o parâmetro D_n teve uma tendência geral de diminuição mas apresentou um máximo por volta da região de 15% de rutilo, que foi associado ao efeito sinérgico. De fato, o aumento de performance das DSCs observado no capítulo anterior foi resultante principalmente de diferenças sutis nas contribuições da capacitância química e resistência de difusão, que por sua vez alterou de forma significativa o coeficiente de difusão de elétrons nos filmes mistos de TiO_2 .

No presente estudo, porém, o aumento da capacitância química em composições intermediárias dos filmes mistos de TiO_2 (Fig. 52) foi o principal responsável pela diminuição exponencial de D_n em função da %(Rutilo) independentemente do grau de homogeneidade das misturas de nanopartículas de anatase e de rutilo (Fig. 57), tendo influência negativa sobre a eficiência das DSCs preparadas com filmes mistos de TiO_2 .

Figura 57: Coeficiente de difusão (D_n) dos elétrons nos filmes mistos com alto, intermediário e baixo grau de homogeneidade na distribuição das nanopartículas em função da percentagem de rutilo.

Para verificar o impacto do comportamento do coeficiente de difusão dos elétrons no TiO_2 sobre a performance das DSCs preparadas com os filmes mistos homogêneos, foram registradas as curvas $I \times V$ desses dispositivos para a medida dos parâmetros de eficiência (η), voltagem de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) e fator de preenchimento (FF) (Fig. 58). Observou-se a diminuição progressiva da eficiência (η) (Fig. 58A) e corrente de curto-circuito (J_{sc}) (Fig. 58B) em função do aumento da proporção de rutilo nos filmes de TiO_2 . É interessante ressaltar que neste caso não foi observado um máximo de η e J_{sc} por

volta de 20% de rutilo como no caso dos dispositivos preparados com eletrodos com distribuição não homogênea (Capítulo 4.3.1). De fato, foi observado uma tendência de queda linear de ambos os parâmetros, influenciados pela diminuição do coeficiente de difusão de elétrons (D_n) em função da percentagem de rutilo. Além disso, outro fator que provavelmente influenciou a eficiência e a corrente de curto-circuito dos dispositivos foi a quantidade de corante na superfície do TiO_2 que diminuiu em função da %rutilo (Fig. 49).

A voltagem de circuito aberto e fator de preenchimento (Figuras 58C e 58D) das DSCs apresentaram valores relativamente constantes para todas as composições e distribuições de nanopartículas de rutilo e de anatase. Resultado similar foi obtido utilizando eletrodos mistos não homogêneos (Capítulo 4.3.1) na qual o valor de V_{oc} mostrou pouca sensibilidade em relação a mudança de composição dos filmes mistos de TiO_2 .

Figura 58: Gráfico de eficiência (A), corrente de curto-circuito (J_{sc}) (B), voltagem de circuito-aberto (V_{oc}) (C) e fator de preenchimento (FF) (D) das DSCs em função da percentagem de rutilo nos filmes mesoporosos mistos de TiO_2 .

As curvas do tempo de vida (t_n) e comprimento de difusão (L_n) dos elétrons na banda de condução do TiO_2 (t_n) em função do grau de homogeneidade das nanopartículas (três distribuições diferentes) e em função da porcentagem de rutilo são mostrados na Figura 59. Percebe-se que o perfil das curvas de t_n (Fig. 59A) muda com a distribuição entre rutilo e anatase, onde filmes com alto, intermediário e baixo grau de homogeneidade de distribuição apresentaram valores máximo de tempo de vida em 87, 89 e 100% rutilo, respectivamente. O comportamento da curva de t_n foi bastante influenciado pelo aumento da capacitância dos filmes de TiO_2 em proporções intermediária de rutilo (Fig. 52), sendo mais nítido o valor máximo de tempo de vida em filmes mais homogêneos. Além disso, foi observado que os comprimentos de

difusão de elétrons (L_n) das células solares (Fig 59B) se mantiveram relativamente constantes na faixa entre 50 e 60 μm , na qual o comportamento de L_n teve contribuição do coeficiente de difusão (D_n) e do tempo de vida (t_n) dos elétrons no TiO_2 .

Figura 59: Tempo de vida (A) e comprimento de difusão (B) dos elétrons nos filmes mistos de TiO_2 em função da porcentagem de rutilo com baixa, intermediária e alta homogeneidade de distribuição das nanopartículas.

Embora não tenha sido observado aumento de performance das DSCs preparados com filmes mesoporoso mistos de anatase e de rutilo, ou seja, não tenha sido observado o efeito sinérgico nesses dispositivos, as misturas de anatase e de rutilo com distribuição homogênea de nanopartículas podem apresentar potencial de aplicação na área de fotocatalise, onde o tempo de vida do elétron na banda de condução e a área superficial são parâmetros importantes. Dessa forma, materiais eficientes para fotoconversão de energia e fotocatalise baseados em filmes mistos de TiO_2 podem ser obtidos explorando e controlando o grau de homogeneidade na distribuição das nanopartículas de anatase e de rutilo.

4.3.2.2. Conclusão Parcial

As sínteses das nanopartículas de anatase e de rutilo pelo método sol-gel foram realizadas com êxito obtendo-se materiais com tamanho e morfologia bem determinados, como mostrado por MEV, e grau de pureza elevado como revelado por espectroscopia Raman. Foram preparados filmes mistos com distribuição homogênea das nanopartículas de anatase e de rutilo pela simples mistura mecânica das respectivas pastas coloidais puras. Dessa forma, foi promovida grande interação entre as fases do TiO_2 que permitiu transferência de elétrons efetivas e maior separação de cargas na interface rutilo/anatase.

DSCs foram montadas com os filmes mistos homogêneos de TiO_2 e os parâmetros fundamentais desses dispositivos (R_t , R_r , C_μ , L_n , D_n e t_n) foram determinados por espectroscopia de impedância. O rutilo sintetizado nesse estudo apresentou valor de R_t muito menor que o rutilo comercial Aldrich utilizado no estudo com filmes mistos não homogêneos (Capítulo 4.3.1), influenciando no perfil das curvas de resistência de difusão (Fig. 51A) em função da porcentagem de rutilo. Isso levou a uma mudança no mecanismo de difusão de elétrons nos filmes mistos homogêneos, ou seja, os elétrons passaram a ser transportados pelas nanopartículas tanto de rutilo como de anatase, sem caminhos preferenciais. Além disso, foi observado um máximo de capacitância química (C_μ) em misturas contendo 50% de rutilo apresentando alta dependência em relação a área de contato entre as nanopartículas de rutilo e de anatase. O aumento do valor de C_μ foi atribuído as transferências de elétrons entre rutilo e anatase que permitiram a transferência de elétrons para estados menos energéticos da BC desse semicondutor, resultando em maior estabilização das cargas negativas e menor variação da energia de Fermi no TiO_2 .

5. Considerações Finais

O estudo da influência das interfaces/junções presentes em células solares sensibilizadas por corantes (DSCs) foi realizado com sucesso revelando os mecanismos e os diferentes processos que limitam a eficiência das células solares, e conseqüentemente, as estratégias que podem ser adotadas para aumentar a eficiência dos mesmos.

Antes de iniciar o estudo aprofundado de interfaces, foi realizado um esforço com intuito de controlar as principais variáveis presentes nas DSCs para evitar incertezas sobre o resultado final dos experimentos. Dessa forma, foi tomada as devidas precauções em relação a manufatura das células solares, a fim de obter dispositivos eficientes, e principalmente, reprodutíveis. Assim, foi realizado a otimização das DSCs (cap. 4.1) em relação a espessura do eletrodo mesoporoso de TiO_2 , temperatura e contato elétrico da junção equipamento/dispositivo, além de ter sido mantido constante em todas as células solares fabricadas a distância entre o eletrodo de TiO_2 e o contra-eletrodo, quantidade de platina no contra-eletrodo e composição do eletrólito de I^-/I_3^- . Além disso, todos os ensaios de impedância e curvas $I \times V$ foram realizados com no mínimo três DSCs, minimizando possíveis erros experimentais associados a fabricação dos dispositivos. As precauções tomadas na preparação das células solares foram satisfatórias gerando dispositivos equivalentes para a realização dos estudos propostos nessa tese.

No capítulo 4.2 foi abordada a influência das propriedades eletrônicas do fotossensibilizador $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]\text{Cl}$ sobre a fotoinjeção de elétrons no TiO_2 e fotoconversão de energia em DSCs. Diversos grupos de pesquisa do mundo inteiro buscam fotossensibilizadores com absortividades molares cada vez maiores na

região do espectro solar, em particular, na região de maiores comprimentos de onda, para assim aumentar a eficiência de fotoconversão. Nesse sentido, o ligante tmtH₃ mostrou ter uma estrutura muito interessante para aplicação em fotossensibilizadores de células solares baseadas em complexos de rutênio, pois suas propriedades doadoras de elétrons podem ser sintonizadas por meio de simples reações ácido-base. Assim, foi possível aproveitar melhor o espectro solar por meio do deslocamento das bandas MLCT e LMCT do complexo [Ru(dcbpyH₂)₂(tmtH₂)]Cl para região do vermelho promovido pela desprotonação daquele ligante. Outra característica importante é a presença de grupos tióis que permite a ligação de nanopartículas de ouro no complexo [Ru(dcbpyH₂)₂(tmtH₂)]Cl, que pode possibilitar a fabricação de células solares utilizando o efeito plasmônico para aumentar a coleta de fótons da luz solar.

O estudo dos eletrodos preparados com misturas de nanopartículas de rutilo e de anatase do TiO₂ visou explorar o efeito de transferências de elétrons entre as mesmas, assim como suas diferentes propriedades elétricas, buscando compreender o mecanismo do efeito sinérgicos observado nesses materiais. Assim, foi revelado pela primeira vez a influência dos parâmetros de recombinação e de difusão de elétrons nos filmes mistos de anatase e rutilo sobre a performance das DSCs. Também, foram preparados filmes mistos de rutilo e de anatase em diferentes proporções e graus de homogeneidade visando o estudo mais aprofundado do efeito sinérgico. A técnica de microscopia Raman confocal foi uma ferramenta muito importante para a caracterização da distribuição das fases do TiO₂, que por meio do mapeamento químico da superfície dos filmes mesoporosos permitiu analisar as distribuições das fases anatase e rutilo no material. Por outro lado, a caracterização das interfaces geradas nesses materiais mistos nanoestruturados e de seus circuitos

equivalentes foi efetuada pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. É importante ressaltar, os cuidados tomados na fabricação das células solares no sentido de obter dispositivos mais eficientes e reprodutíveis, pois caso contrário não seria possível atribuir os efeitos da mistura de fases do TiO_2 . Adicionalmente, foi verificado que o número de moléculas no TiO_2 e a área superficial das nanopartículas também são relevantes para aferição desse efeito. Assim, o aumento de performance em DSCs baseadas em misturas de fases não homogêneas utilizando TiO_2 comercial Aldrich (capítulo 4.3.1), foi demonstrado ser devido principalmente ao coeficiente de difusão de elétrons (D_n), que apresenta um máximo em aproximadamente 80% de anatase e 20% de rutilo, mesma proporção do máximo de eficiência das células solares. Os altos valores de D_n obtidos em proporções intermediárias de rutilo e de anatase foi atribuído a um controle fino das contribuições da capacitância química e da resistência de difusão de elétrons sobre aquele parâmetro. Além disso, o perfil exponencial da curva de R_t versus %(Rutilo) foi relacionada ao mecanismo de difusão de elétrons que ocorreu por vias preferenciais formadas por nanopartículas de anatase. Por outro lado, quando se realizou o estudo com nanopartículas de rutilo e anatase sintetizadas (capítulo 4.3.2) foi observado uma grande diferença nas propriedades elétricas dos filmes mesoporoso em relação aos filmes preparados com nanopartículas comerciais. O TiO_2 comercial Aldrich apresentou valores de resistência de difusão bastante elevados causado provavelmente pela baixa quantidade de elétrons livres na sua banda de condução. Outra característica importante dos filmes homogêneos com nanopartículas sintetizadas, foi o aumento de capacitância química (C_μ) em proporções intermediárias das fases do TiO_2 , onde foi demonstrado a relação direta da área de contato entre as nanopartículas de rutilo e de anatase com o valor de C_μ . Esse efeito

foi atribuído as transferências de elétrons entre rutilo e anatase que permitiu a migração dos mesmos para estados de menor energia na banda de condução daqueles filmes mistos homogêneos, promovendo a estabilização eletrônica e menores variações da energia de Fermi no TiO_2 . O aumento da capacitância química foi o responsável por aumentar o tempo de vida dos elétrons fotoinjetados nos filmes mistos.

De fato, os estudos de misturas de fases rutilo e anatase apresentados nesta tese auxilia na interpretação de estudos anteriores nas áreas de fotocálise e células solares. No entanto, para podermos explorar esse efeito no desenvolvimento de células solares ou em fotocatalise, temos que levar em consideração os parâmetros que influenciam a performance. Em DSCs, os elétrons fotoinjetados no TiO_2 são altamente dependentes do coeficiente de difusão dos elétrons no TiO_2 (D_n). Assim, maiores valores de D_n promovem aumento de eficiência nesses dispositivos como observados no capítulo 4.3.1. Por outro lado, em fotocatalise, as reações redox fotoinduzidas ocorrem na superfície das nanopartículas de TiO_2 e os elétrons não necessitam difundir através do filme para serem coletados por um eletrodo como nas DSCs, fazendo com que o tempo de vida dos elétrons tenha um papel preponderante na performance fotocatalítica. Dessa forma, a elevação do valor da capacitância química abordado no capítulo 4.3.2 dessa tese, promove o aumento do tempo de vida dos elétrons fotoinjetados na banda de condução do TiO_2 , assim podendo contribuir para o desenvolvimento de fotocatalisadores mais eficientes baseados em mistura de nanopartículas de rutilo e anatase.

6. Referências

1. Dabelstein W, Reglitzky A, Schütze A, Reders K: Automotive Fuels. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000.
2. Atkins P, De Paula J: Físico-Química, 8ª Edição edn. Rio de Janeiro: LTC; 2008.
3. Atikins P, Jones L: Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente. Rio de Janeiro: Bookman; 2006.
4. Kiehl JT, Trenberth KE: Earth's annual global mean energy budget. *Bulletin of the American Meteorological Society* 1997, 78(2):197-208.
5. http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/faq-1-3.html, 29/02/2016 10:36 am.
6. Boden TA, Marland G, Andres RJ: *Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO2 Emissions Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tenn, USA* 2010.
7. Keeling CD, Bacastow RB, Bainbridge AE, Ekdahl CA, Guenther PR, Waterman LS, Chin JFS: Atmospheric Carbon-Dioxide Variations at Mauna-Loa Observatory, Hawaii. *Tellus* 1976, 28(6):538-551.
8. Marland G, Boden TA, Andres RJ: Global, Regional, and National CO2 Emissions. In *Trends: A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, United States Department of Energy, Oak Ridge, Tenn, USA* 2007.
9. Service RF: Is It Time to Shoot for the Sun? *Science* 2005, 309(5734):548-551.
10. Schiermeier Q, Tollefson J, Scully T, Witze A, Morton O: Electricity without carbon. *Nature* 2008, 454(7206):816-823.
11. Hagfeldt A, Boschloo G, Sun LC, Kloo L, Pettersson H: Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem Rev* 2010, 110(11):6595-6663.
12. Saga T: Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production. *NPG Asia Mater* 2010, 2:96-102.
13. Green MA, Emery K, Hishikawa Y, Warta W, Dunlop ED: Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress in Photovoltaics* 2015, 23(1):1-9.
14. Green MA: Crystalline and thin-film silicon solar cells: state of the art and future potential. *Solar Energy* 2003, 74(3):181-192.

15. Yan B, Yue G, Sivec L, Yang J, Guha S, Jiang C-S: Innovative dual function nc-SiO_x:H layer leading to a >16% efficient multi-junction thin-film silicon solar cell. *Applied Physics Letters* 2011, 99(11):113512.
16. Repins I, Contreras MA, Egaas B, DeHart C, Scharf J, Perkins CL, To B, Noufi R: 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 2008, 16(3):235-239.
17. Aramoto T, Kumazawa S, Higuchi H, Arita T, Shibutani S, Nishio T, Nakajima J, Tsuji M, Hanafusa A, Hibino T *et al*: 16.0% efficient thin-film CdS/CdTe solar cells. *Jpn J Appl Phys Part 1 - Regul Pap Short Notes Rev Pap* 1997, 36(10):6304-6305.
18. Green MA: Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost. *Progress in Photovoltaics* 2001, 9(2):123-135.
19. Conibeer G: Third-generation photovoltaics. *Materials Today* 2007, 10(11):42-50.
20. Green MA: Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures* 2002, 14(1-2):65-70.
21. Guo Q, Ford GM, Yang WC, Walker BC, Stach EA, Hillhouse HW, Agrawal R: Fabrication of 7.2% Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* 2010, 132(49):17384-17386.
22. Katagiri H, Jimbo K, Maw WS, Oishi K, Yamazaki M, Araki H, Takeuchi A: Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films* 2009, 517(7):2455-2460.
23. Ong PL, Levitsky IA: Organic/IV, III-V Semiconductor Hybrid Solar Cells. *Energies* 2010, 3(3):313-334.
24. Heeger AJ: Semiconducting polymers: the Third Generation. *Chem Soc Rev* 2010, 39(7):2354-2371.
25. Nozik AJ, Beard MC, Luther JM, Law M, Ellingson RJ, Johnson JC: Semiconductor Quantum Dots and Quantum Dot Arrays and Applications of Multiple Exciton Generation to Third-Generation Photovoltaic Solar Cells. *Chem Rev* 2010, 110(11):6873-6890.
26. Lee MM, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami TN, Snaith HJ: Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* 2012, 338(6107):643-647.
27. Kim HS, Lee CR, Im JH, Lee KB, Moehl T, Marchioro A, Moon SJ, Humphry-Baker R, Yum JH, Moser JE *et al*: Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State

- Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports* 2012, 2.
28. Park NG: Organometal Perovskite Light Absorbers Toward a 20% Efficiency Low-Cost Solid-State Mesoscopic Solar Cell. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2013, 4(15):2423-2429.
 29. Heo JH, Im SH, Noh JH, Mandal TN, Lim CS, Chang JA, Lee YH, Kim HJ, Sarkar A, Nazeeruddin MK *et al*: Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nature Photonics* 2013, 7(6):487-492.
 30. O' Regan B, Gratzel M: A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 1991, 353:737.
 31. Cherepy NJ, Smestad GP, Gratzel M, Zhang JZ: Ultrafast electron injection: Implications for a photoelectrochemical cell utilizing an anthocyanin dye-sensitized TiO₂ nanocrystalline electrode. *J Phys Chem B* 1997, 101(45):9342-9351.
 32. Gratzel M, Kalyanasundaram K: Artificial Photosynthesis - Efficient Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells for Direct Conversion of Visible-Light to Electricity. *Current Science* 1994, 66(10):706-714.
 33. Gratzel M: Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorganic Chemistry* 2005, 44(20):6841-6851.
 34. Hagfeldt A, Grätzel M: Molecular photovoltaics. *Accounts Chem Res* 2000, 33(5):269-277.
 35. Huang SY, Schlichthorl G, Nozik AJ, Gratzel M, Frank AJ: Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells. *J Phys Chem B* 1997, 101(14):2576-2582.
 36. Nogueira AF, Formiga ALB, Winnischofer H, Nakamura M, Engelmann FM, Araki K, Toma HE: Photoelectrochemical properties of supramolecular species containing porphyrin and ruthenium complexes on TiO₂ films. *Photochem Photobiol Sci* 2004, 3(1):56-62.
 37. Nogueira AF, Furtado LFO, Formiga ALB, Nakamura M, Araki K, Toma HE: Sensitization of TiO₂ by Supramolecules Containing Zinc Porphyrins and Ruthenium-Polypyridyl Complexes. *Inorganic Chemistry* 2003, 43(2):396-398.
 38. Nogueira AF, Toma SH, Vidotti M, Formiga ALB, Cordoba de Torresi SI, Toma HE: A highly efficient redox chromophore for simultaneous application in a

- photoelectrochemical dye sensitized solar cell and electrochromic devices. *New Journal of Chemistry* 2005, 29(2):320-324.
39. Parussulo ALA, Iglesias BA, Toma HE, Araki K: Sevenfold enhancement on porphyrin dye efficiency by coordination of ruthenium polypyridine complexes. *Chem Commun* 2012, 48(55):6939-6941.
 40. Guimaraes RR, Parussulo ALA, Toma HE, Araki K: New tunable ruthenium complex dyes for TiO₂ solar cells. *Inorganica Chimica Acta* 2013, 404(0):23-28.
 41. Formiga ALB, Nogueira AF, Araki K, Toma HE: Contrasting photoelectrochemical behaviour of two isomeric supramolecular dyes based on meso-tetra(pyridyl)porphyrin incorporating four (μ(3)-oxo)-triruthenium(III) clusters. *New Journal of Chemistry* 2008, 32(7):1167-1174.
 42. Toma SH, Bonacin JA, Araki K, Toma HE: Selective host-guest interactions on mesoporous TiO₂ films modified with carboxymethyl-[β]-cyclodextrin. *Surface Science* 2006, 600(19):4591-4597.
 43. Nazeeruddin MK, Kay A, Rodicio I, Humphry-Baker R, Mueller E, Liska P, Vlachopoulos N, Graetzel M: Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *Journal of the American Chemical Society* 1993, 115(14):6382-6390.
 44. Diebold U: The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* 2003, 48:53-229.
 45. Mor GK, Varghese OK, Paulose M, Shankar K, Grimes CA: A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2006, 90(14):2011-2075.
 46. Winkler J: Titanium Dioxide. Hannover: Vincentz; 2003.
 47. Park NG, van de Lagemaat J, Frank AJ: Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells. *J Phys Chem B* 2000, 104(38):8989-8994.
 48. Zaban A, Ferrere S, Sprague J, Gregg BA: pH-Dependent Redox Potential Induced in a Sensitizing Dye by Adsorption onto TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B* 1997, 101(1):55-57.
 49. Lin H, Li L, Zhao M, Huang X, Chen X, Li G, Yu R: Synthesis of High-Quality Brookite TiO₂ Single-Crystalline Nanosheets with Specific Facets Exposed: Tuning

- Catalysts from Inert to Highly Reactive. *Journal of the American Chemical Society* 2012, 134(20):8328-8331.
50. Kavan L, Gratzel M, Gilbert SE, Klemenč C, Scheel HJ: Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase. *Journal American Chemical Society* 1996, 118(28):6716-6723.
 51. Sumita T, Yamaki T, Yamamoto S, Miyashita A: Photo-induced surface charge separation of highly oriented TiO₂ anatase and rutile thin films. *Applied Surface Science* 2002, 200(1-4):21-26.
 52. Li GH, Ciston S, Saponjic ZV, Chen L, Dimitrijevic NM, Rajh T, Gray KA: Synthesizing mixed-phase TiO₂ nanocomposites using a hydrothermal method for photo-oxidation and photoreduction applications. *Journal of Catalysis* 2008, 253(1):105-110.
 53. Zachariah A, Baiju KV, Shukla S, Deepa KS, James J, Warriar KGK: Synergistic effect in photocatalysis as observed for mixed-phase nanocrystalline titania processed via sol-gel solvent mixing and calcination. *J Phys Chem C* 2008, 112(30):11345-11356.
 54. Zhang YY, Chen JZ, Li XJ: Preparation and Photocatalytic Performance of Anatase/Rutile Mixed-Phase TiO₂ Nanotubes. *Catal Lett* 2010, 139(3-4):129-133.
 55. Bickley RI, Gonzalez-Carreno T, Lees JS, Palmisano L, Tilley RJD: A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry* 1991, 92(1):178-190.
 56. Hurum DC, Agrios AG, Gray KA, Rajh T, Thurnauer MC: Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR. *The Journal of Physical Chemistry B* 2003, 107(19):4545-4549.
 57. Li G, Richter CP, Milot RL, Cai L, Schmuttenmaer CA, Crabtree RH, Brudvig GW, Batista VS: Synergistic effect between anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in dye-sensitized solar cells. *Dalton Transactions* 2009(45):10078-10085.
 58. Andronic L, Andrași D, Enesca A, Visa M, Duta A: The influence of titanium dioxide phase composition on dyes photocatalysis. *J Sol-Gel Sci Technol* 2011, 58(1):201-208.
 59. Tryk DA, Fujishima A, Honda K: Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects. *Electrochim Acta* 2000, 45(15-16):2363-2376.
 60. Yun TK, Park SS, Kim D, Shim JH, Bae JY, Huh S, Won YS: Effect of the rutile content on the photovoltaic performance of the dye-sensitized solar cells composed of mixed-phase TiO₂ photoelectrodes. *Dalton Transactions* 2012, 41(4):1284-1288.

61. Ding J, Li Y, Hu H, Bai L, Zhang S, Yuan N: The influence of anatase-rutile mixed phase and ZnO blocking layer on dye-sensitized solar cells based on TiO₂nanofiberphotoanodes. *Nanoscale Research Letters* 2013, 8:1-9.
62. Hwang Y-K, Park SS, Lim J-H, Won YS, Huh S: Preparation of Anatase/Rutile Mixed-Phase Titania Nanoparticles for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2013, 13(3):2255-2261.
63. Ruan P, Qian JS, Xu YF, Xie HX, Shao CL, Zhou XF: Mixed-phase TiO₂ nanorods assembled microsphere: crystal phase control and photovoltaic application. *Crystengcomm* 2013, 15(25):5093-5099.
64. Subramanian A, Ho CY, Wang HW: Investigation of various photoanode structures on dye-sensitized solar cell performance using mixed-phase TiO₂. *Journal of Alloys and Compounds* 2013, 572:11-16.
65. Koo B, Park J, Kim Y, Choi SH, Sung YE, Hyeon T: Simultaneous phase- and size-controlled synthesis of TiO₂ nanorods via non-hydrolytic sol-gel reaction of syringe pump delivered precursors. *J Phys Chem B* 2006, 110(48):24318-24323.
66. Li G, Richter CP, Milot RL, Cai L, Schmuttenmaer CA, Crabtree RH, Brudvig GW, Batista VS: Synergistic effect between anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Conversion* 2009(45):10078-10085.
67. Yun TK, Park SS, Kim D, Shim J-H, Bae JY, Huh S, Won YS: Effect of the rutile content on the photovoltaic performance of the dye-sensitized solar cells composed of mixed-phase TiO₂ photoelectrodes. *Dalton Transactions* 2012, 41(4):1284-1288.
68. Ding J, Li Y, Hu H, Bai L, Zhang S, Yuan N: The influence of anatase-rutile mixed phase and ZnO blocking layer on dye-sensitized solar cells based on TiO₂nanofiberphotoanodes. 2013, 8(1):9.
69. Soedergren S, Hagfeldt A, Olsson J, Lindquist S-E: Theoretical Models for the Action Spectrum and the Current-Voltage Characteristics of Microporous Semiconductor Films in Photoelectrochemical Cells. *The Journal of Physical Chemistry* 1994, 98(21):5552-5556.
70. Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, Kloo L, Pettersson H: Dye-Sensitized Solar Cells. 2010, 110(11):6595-6663.
71. Sala O (ed.): Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho UNESP edn; 1995.

72. Navratil M, Mabbott GA, Arriaga EA: Chemical Microscopy Applied to Biological Systems. *Analytical Chemistry* 2006, 78(12):4005-4020.
73. Huila MFG: Xerogel de Pentóxido de Vanádio: Novas abordagens na caracterização e aplicações. Universidade de São Paulo; 2013.
74. Orazem ME, Tribollet B (eds.): Electrochemical Impedance Spectroscopy: Wiley; 2008.
75. Wang Q, Moser J-E, Gratzel M: Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells. *J Phys Chem B* 2005, 109(31):14945-14953.
76. Hauch A, Georg A: Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta* 2001, 46(22):3457-3466.
77. Wang Q, Ito S, Gratzel M, Fabregat-Santiago F, Mora-Sero I, Bisquert J, Bessho T, Imai H: Characteristics of high efficiency dye-sensitized solar cells. *J Phys Chem B* 2006, 110(50):25210-25221.
78. Bisquert J, Fabregat-Santiago F: Impedance Spectroscopy: A General Introduction and Application to Dye-Sensitized Solar Cells. In: *Dye-Sensitized Solar Cells*. Edited by Kalyanasundaram K. Laussane: EPFL Press; 2010.
79. Bisquert J: Interpretation of electron diffusion coefficient in organic and inorganic semiconductors with broad distributions of states. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2008, 10(22):3175-3194.
80. Bisquert J, Cahen D, Hodes G, Ruhle S, Zaban A: Physical chemical principles of photovoltaic conversion with nanoparticulate, mesoporous dye-sensitized solar cells. *J Phys Chem B* 2004, 108(24):8106-8118.
81. Ito S, Murakami TN, Comte P, Liska P, Grätzel C, Nazeeruddin MK, Grätzel M: Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. *Thin Solid Films* 2008, 516(14):4613-4619.
82. Wang Z-S, Kawauchi H, Kashima T, Arakawa H: Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell. *Coordination Chemistry Reviews* 2004, 248(13-14):1381-1389.
83. Karas M, Bachmann D, Hillenkamp F: Influence of The Wavelength in High-Irradiance Ultraviolet-Laser Desorption Mass-Spectrometry of Organic-Molecules. *Analytical Chemistry* 1985, 57(14):2935-2939.

84. Yamashita M, Fenn JB: Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme. *The Journal of Physical Chemistry* 1984, 88(20):4451-4459.
85. Gross JH: Mass Spectrometry: A textbook. *Springer* 2ª Edição.
86. Carroll DI, Dzidic I, Stillwel.Rn, Horning MG, Horning EC: Subpicogram Detection System for Gas-Phase Analysis Based Upon Atmospheric-Pressure Ionization (API) Mass-Spectrometry. *Analytical Chemistry* 1974, 46(6):706-710.
87. Morris HR, Panico M, Barber M, Bordoli RS, Sedgwick RD, Tyler A: Fast atom bombardment: A new mass spectrometric method for peptide sequence analysis. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 1981, 101(2):623-631.
88. Crotti AEM, Vessecchi R, Lopes JLC, Lopes NP: Electrospray ionization mass spectrometry: Chemical processes involved in the ion formation from low molecular weight organic compounds. *Quimica Nova* 2006, 29(2):287-292.
89. Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA: Principles of Instrumental Analysis; 5ª Edição.
90. Silverstein RM, Webster FX: Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. *Editora LTC* 1998, 6ª Edição.
91. Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS, Vyvyan JR: Introdução à Espectroscopia. *Cengage Learning* 2013, 4ª Edição.
92. Toma HE: Química de Coordenação, Organometálica e Catálise (Coleção de Química Conceitual, V. 4). *Blucher* 2013.
93. Root MJ, Sullivan BP, Meyer TJ, Deutsch E: Thioether, thiolato, and 1,1-dithioato complexes of bis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) and bis(2,2'-bipyridine)osmium(II). *Inorganic Chemistry* 1985, 24(18):2731-2739.
94. Nazeeruddin MK, Zakeeruddin SM, Humphry-Baker R, Jirousek M, Liska P, Vlachopoulos N, Shklover V, Fischer CH, Gratzel M: Acid-base equilibria of (2,2' -bipyridyl-4,4' -dicarboxylic acid)ruthenium(II) complexes and the effect of protonation on charge-transfer sensitization of nanocrystalline titania. *Inorganic Chemistry* 1999, 38(26):6298-6305.
95. Nazeeruddin MK, Kalyanasundaram K: Acid-base behavior in the ground and excited states of ruthenium(II) complexes containing tetraamines or dicarboxybipyridines as protonatable ligands. *Inorganic Chemistry* 1989, 28(23):4251-4259.
96. Henke KR, Hutchison AR, Krepps MK, Parkin S, Atwood DA: Chemistry of 2,4,6-Trimercapto-1,3,5-triazine (TMT): Acid Dissociation Constants and Group 2 Complexes. *Inorganic Chemistry* 2001, 40(17):4443-4447.

97. Nazeeruddin MK, Humphry-Baker R, Liska P, Grätzel M: Investigation of Sensitizer Adsorption and the Influence of Protons on Current and Voltage of a Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cell. *The Journal of Physical Chemistry B* 2003, 107(34):8981-8987.
98. De Angelis F, Fantacci S, Mosconi E, Nazeeruddin MK, Grätzel M: Absorption Spectra and Excited State Energy Levels of the N719 Dye on TiO₂ in Dye-Sensitized Solar Cell Models. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115(17):8825-8831.
99. Parussulo ALA, Bonacin JA, Toma SH, Araki K, Toma HE: Unravelling the Chemical Morphology of a Mesoporous Titanium Dioxide Interface by Confocal Raman Microscopy: New Clues for Improving the Efficiency of Dye Solar Cells and Photocatalysts. *Langmuir* 2009, 25(19):11269-11271.
100. Ooyama Y, Shimada Y, Kagawa Y, Yamada Y, Imae I, Komaguchi K, Harima Y: Synthesis of new-type donor-acceptor pi-conjugated benzofuro 2,3-c oxazolo 4,5-a carbazole fluorescent dyes and their photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells. *Tetrahedron Letters* 2007, 48(52):9167-9170.
101. Kulhanek J, Bures F, Pytela O, Mikysek T, Ludvik J, Ruzicka A: Push-pull molecules with a systematically extended pi-conjugated system featuring 4,5-dicyanoimidazole. *Dyes Pigment* 2010, 85(1-2):57-65.
102. Kalyanasundaram K (ed.): DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS. Cap. 12: IMPEDANCE SPECTROSCOPY, A GENERAL INTRODUCTION AND APPLICATION TO DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS; 2009.
103. Scanlon DO, Dunnill CW, Buckeridge J, Shevlin SA, Logsdail AJ, Woodley SM, Catlow CRA, Powell MJ, Palgrave RG, Parkin IP *et al*: Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nat Mater* 2013, 12(9):798-801.
104. Jankulovska M, Berger T, Wong SS, Gomez R, Lana-Villarreal T: Trap States in TiO₂ Films Made of Nanowires, Nanotubes or Nanoparticles: An Electrochemical Study. *ChemPhysChem* 2012, 13(12):3008-3017.
105. Kavan L, Kratochvilova K, Gratzel M: Study of Nanocrystalline TiO₂ (Anatase) Electrode in The Accumulation Regime. *J Electroanal Chem* 1995, 394(1-2):93-102.

How relevant can the SERS effect in isolated nanoparticles be?[†]

Cite this: DOI: 10.1039/c3ra41818a

Daniel Grasseschi, André L. A. Parussulo, Vitor M. Zamarion, Robson R. Guimarães, Koiti Araki and Henrique E. Toma*

Received 16th April 2013
Accepted 27th September 2013

DOI: 10.1039/c3ra41818a

www.rsc.org/advances

Gold nanoparticles electrostatically stabilized with negatively charged ruthenium complexes were individually monitored based on their characteristic plasmon bands, by means of hyperspectral dark field microscopy. Very strong SERS enhancements were observed for the isolated gold nanoparticles at exciting wavelengths in resonance with the surface plasmon band, using confocal Raman microscopy, revealing a contrasting behaviour between the agglomerated and non-agglomerated systems. The results highlighted the relevant role played by the surface enhanced resonance Raman mechanisms (SERRS) in isolated nanoparticles, more than compensating for the lack of local hot spots, in relation to the agglomerated systems.

Introduction

Nowadays, the SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) effect is important in chemistry and biology, allowing the development of very sensitive sensors capable of detecting a great variety of molecular species, including biomolecules,^{1–7} pesticides^{8,9} and hazardous metal complexes.^{1,10,11} Despite of the intense research activity in this field, there are still many crucial questions and controversy to be answered, particularly concerning the nature of the physico-chemical interactions contributing to the SERS effect, including the influence of the nanoparticle aggregation and the role of the adsorbed molecules in the enhancement mechanisms.

The current theoretical models for SERS are based on the electromagnetic (EM) and chemical (CM) mechanisms. The first one is centred on the intensification of local oscillating electric fields, by the coupling of the incident photons with the surface plasmons. The chemical mechanism practically extends the coupling to the adsorbed molecules, in such a way that an enhanced polarizability is attained after the binding of the molecular probes to the nanoparticles or nanostructured surfaces. For this reason, the degree of covalency and charge delocalization on the nanoparticle–molecule system has a direct influence on the SERS effect. When the molecule–nanoparticle bonding is predominantly non-covalent, the surface plasmons can perturb the electronic structure of the adsorbed molecules, causing just a slight change of polarizability. In contrast, in highly covalent systems such as those involving thiol–gold interactions, the surface binding can have a strong influence on

the molecules wave functions, and even induce charge-transfer (CT) transitions from the nanoparticles Fermi level to the molecules LUMO, or conversely, from the molecules HOMO to the nanoparticles Fermi level. These considerations have been rationalized by Lombardi and Birke^{12–14} in terms of a unified theory incorporating the three basic mechanisms: electromagnetic (EM), charge-transfer (CT) and resonance Raman (RR).

In the discussion of the SERS effect, special attention has been focused on the confluence region of the plasmonic nanoparticles, also referred as “hot spots”. In this region, the superimposition of the light induced oscillating electric fields gives rise to very strong local fields. Hot spots are widespread in nanostructured surfaces and aggregates,¹⁵ and are responsible for large SERS enhancements.¹⁶ They play the major role in the case of a purely electromagnetic mechanism. Because of their concerted influence, they exert a dramatic effect when the three mechanisms are simultaneously involved, allowing to reach the single molecule detection limit.^{17–20} For this reason, hot spots have been considered a major point in SERS studies, justifying the current research focus on nanostructured surfaces and aggregates. However, such strong emphasis on hot spots has also inhibited a very pertinent question: how relevant is the SERS effect in isolated plasmonic nanoparticles?

To the best of our knowledge, detailed studies concerning the occurrence of SERS effect in isolated nanoparticles, *i.e.*, in the absence of local hot-spots, are yet missing in the literature. In fact, this is not a trivial task, since first, one should be able to rule out any possible contribution from small amounts of agglomerates to the observed spectral intensification.^{21–24} Then, as a starting point, a good strategy is to attach electrically charged Raman probes to the gold nanoparticles, in order to promote their electrostatic stabilization and prevent the formation of agglomerates. The Raman probes should also exhibit electronic transitions in the same region of the surface

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Zip Code 26077, CEP 05513-970, São Paulo, Brazil. E-mail: henetoma@iq.usp.br

[†] Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c3ra41818a

Plasmon band, in order to enhance the CT and/or RR mechanisms, and facilitate the SERS studies on isolated nanoparticles.

Results and Discussion

This approach has been successfully employed in this work, focusing on the SERS effect in the $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]^{3-}$ complex ($\text{dcbpy} = 2,2'$ -bipyridine-4,4'-dicarboxylate and $\text{tmt} = 2,4,6$ -trimercapto-1,3,5-triazine), anchored on 40 nm Turkevich²⁵ gold nanoparticles. This type of complex has been specially designed in our laboratory for dye solar cells applications,²⁶ and the knowledge of the electronic and SERS effects is important for understanding its performance in hybrid photoelectrochemical devices. For this purpose, the $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]\text{Cl}$ complex was synthesized according to the following procedure: 26 mg (0.146 mmol) of 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazine (Aldrich) and 100 mg (0.151 mmol) of $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}_2]$ were dissolved in 25 mL of 1 : 1 water-ethanol mixture, and kept under reflux for 2 hours, in the dark.²⁷ Then, the reaction mixture was cooled and concentrated using a flash evaporator. The $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]\text{Cl}$ product was precipitated by adding a few drops of concentrated hydrochloric acid. After collecting on a filter, the solid was washed with cold HCl solution (pH 2) and diethylether, and dried in a desiccator under vacuum.²⁶ Characterization and analysis can be seen in the ESI†

In addition to the synthetic strategy, one should also be able to monitor the individual nanoparticles and to distinguish them from the agglomerated species, *e.g.*, by directly probing the locally generated hot spots. This requirement has been fulfilled in this work, by using a CytoViva Ultra Resolution Imaging system equipped with a dark field hyperspectral arrangement mounted on an Olympus BX51 microscope. Such technique is particularly rewarding in the case of plasmonic nanoparticles, because it allows to explore the amplifying effects from the enhanced light scattering, extending the limit of resolution to detect individual nanoparticles, while discriminating them based on their characteristic plasmon bands.

As illustrated in Fig. 1, the $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]^{3-}$ complex exhibits two bipyridine ligands containing carboxylate groups (required for anchoring on the TiO_2 nanocrystallites in the solar cell devices), and one trimercaptotriazine ligand displaying peripheral thiol groups for interacting with the gold nanoparticles. Its net charge can vary from +1 to −5 depending upon the extent of protonation/deprotonation of the several acid-base groups; *i.e.* four carboxylate and two thiol groups, exhibiting $\text{pK}_a = 2.9$, and 4.8, 11.5, respectively. The acidity of the two first carboxylate protons is very high, exhibiting $\text{pK}_a < 1$ (see Fig. S1 of ESI†).

In this work we focused on the −3 charged species, which predominates at pH 4. Its corresponding electronic spectrum exhibits a sharp and strong band around 300 nm, assigned to ligand internal transitions, in addition to three bands at 369 and 505 nm assigned to charge-transfer transitions from $\text{Ru}(\text{d}\pi)$ orbitals to π^* orbitals centred on the bipyridine rings, and at 465 nm, attributed to a $\text{Ru}(\text{d}\pi) \rightarrow \text{tmtH}_2(\text{p}\pi^*)$ charge transfer transition. Such assignments are supported by ZINDO/S theoretical calculations (Table S1 and S2 in the ESI†), and also agree with the literature data for the related *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{SCN})_2]$, *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{Cl})_2]$ and *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]^{2-}$ complexes.^{27,28}

Due to the presence of thiol groups in the tmt ligand, the complex can rapidly anchor on the gold surface when mixed with the cit-AuNPs. During this process, as shown in Fig. 2, the original plasmon resonance band at 528 nm undergoes a slight increase of intensity and broadening, reflecting the interaction of the complex with the surface plasmons. A small contribution from the MLCT bands is also observed in this region. The well defined plasmon band and the base line profiles show no evidence of agglomeration. In addition, the samples were carefully analyzed by DLS using a Microtrac equipment to monitor the size distribution and scattering intensity profiles, and the results ruled out any possible occurrence of agglomeration. In agreement with this observation, the zeta potential (Zetasizer equipment) of $\text{AuNP}-[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]^{3-}$ was

Fig. 1 Electronic spectrum (a) and structural representation (b) of $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]^{3-}$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

Fig. 2 Extinction spectra of aqueous suspension of original citrate-AuNP (black line) and after the binding of $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]^{3-}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (red line).

measured as -30 mV, confirming the stabilization of the nanoparticles by electrostatic repulsion.

Dark-field images of the isolated AuNP-[Ru(dcbpy)₂(tmt)]³⁻ particles in solution exhibited well defined bright spots, but in constant Brownian motion. For this reason, in order to record the hyperspectral images, the AuNP-[Ru(dcbpy)₂(tmt)]³⁻ nanoparticles were immobilized on a glass slip modified with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, according to the following procedure. An ultraclean NEXTERION® microscope glass slip was dipped into a solution containing 5% (v/v) of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTS) in CHCl₃ for 5 minutes, and washed 5 times with ultra-pure water. Then, the mercaptosilane coated-glass was sintered at 180 °C for 2 h. After cooling at room temperature, it was further cleaned with a N₂ flux. For the nanoparticles deposition, the mercaptosilane coated glass was dipped into the solution containing ruthenium stabilized AuNPs, for 1 h, and dried under a N₂ flux.

As shown in Fig. 3, the dark-field and hyperspectral images confirmed the presence of isolated nanoparticles, which can be readily identified by their characteristic plasmon bands (Fig. 3d). A comparative SEM image (JEOL 7200) obtained for the nanoparticles deposited onto conducting ITO glass, can also be seen in Fig. 3b.

The observed plasmon resonance bands can be modelled by Mie theory^{29,30} in terms of the scattering (σ_{sca}) and absorption (σ_{abs}) cross section, according to eqn (1) and (2),

$$\sigma_{\text{sca}} = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|^2 \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{abs}} = 4\pi k a^3 \text{Im} \left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right] \quad (2)$$

where ε and ε_m are the surrounding environment and AuNP dielectric constants, a is the particle radius and $k = 2\pi/\lambda$ (λ is the wavelength of the incident light). Eqn (1) and (2) indicate a

Fig. 3 Dark-field microscopy (a), SEM image (b), hyperspectral image (c) and scattering spectra (d) of a sample of non-agglomerated AuNP-[Ru(dcbpy)₂(tmt)]³⁻ immobilized on a MPTS functionalized glass.

resonance condition when $\varepsilon = -2\varepsilon_m$. Under this condition the scattering and absorption cross section reaches a maximum value, generating a characteristic plasmon peak in the scattering and extinction spectra. The smaller contribution of the absorption cross section and the greater refractive index of the glass slip is responsible for a red shift of λ_{max} in the scattering spectra, relative to extinction spectra (Fig. 2), as confirmed by the calculated AuNP spectrum (Fig. S2†).

On the other hand, the occurrence of agglomeration involving gold nanoparticles can be readily detected by the presence of the characteristic plasmon coupling band above 700 nm. This band has not been observed in our case, as shown in Fig. 3d, confirming the predominance of the isolated nanoparticles. By carrying out a more detailed examination, it is possible to find exceptional cases of adjacent nanoparticles, resembling dimers in the dark-field image. This finding, which depends upon the sample preparation mode, is actually very elucidative, as illustrated in Fig. 4.

In the hyperspectral image of two adjacent nanoparticles, one can observe the occurrence of very similar plasmon bands at both extremities (Fig. 4b and d), resembling those of the isolated particles (Fig. 4a); however, in the interparticle region a new, plasmon coupling band becomes clearly discernible (Fig. 4c). In this region, the plasmon band shifts from 595 nm to 603 nm, signaling the transversal coupling between the particles dipole momentum, while the new band at 694 nm reflects the longitudinal mode.^{15,30,31} If one maps the dark-field image (Fig. 3a) based on the spectral characteristics of the isolated and the dimer nanoparticles, it becomes clear that the majority of the particles are indeed in the isolated form (Fig. S3†).

Another important observation is that by repeating the hyperspectral microscopy experiments using citrate capped (Turkevich) gold nanoparticles in the absence of the ruthenium complex, only agglomerated nanoparticles could be detected, exhibiting the characteristic plasmon coupling band above 700 nm (Fig. S4†).

Fig. 4 Hyperspectral image (center) and individual scattering spectra (a), showing similar responses (b and d) at the extremities of the two adjacent AuNP-[Ru(dcbpy)₂(tmt)]³⁺ species, and the rise of a new plasmon coupling band at 694 nm in the interparticle region (c).

Fig. 5 SERS spectra of AuNP-[Ru(dcbpy)₂(tmt)]³⁻ aqueous suspension at $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm, for the non-agglomerated nanoparticles (black solid curve), and after inducing agglomeration (red curve).

The Raman results obtained for the non-agglomerated AuNP-[Ru(dcbpy)₂(tmt)]³⁻ species, using a WITec(Alpha300R) confocal Raman microscope with Nd : YAG and He-Ne lasers, were indeed rather surprising. As shown in Fig. 5, strong Raman signals, at $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm, were produced by the isolated nanoparticles, even in the lack of hot spots in the system. It should be noticed that our previous experiments have indicated that the starting [Ru(dcbpy)₂(tmt)]³⁻ complex also exhibits a significant resonance Raman effect at this wavelength, since it coincides with the charge-transfer bands in this region. However, at the concentration employed in the experiments with the gold nanoparticles (2×10^{-5} mol L⁻¹), the corresponding Raman signals would be barely detectable, being negligible in comparison to the strong signals shown in Fig. 5. Therefore, the presence of the gold nanoparticles is responsible for a great enhancement of the Raman signals, by at least three orders of magnitude, in relation to the RR spectra of the free complex (Fig. S5†).

The assignment of the SERS spectra (Table 1) was carried out by comparison with the literature data for [Ru(bpy)₃]²⁺,^{32–34} Ru(dcbpy)₂(NCS)₂,³⁵ and the tmt-AuNP SERS spectra,¹⁰ and the RR spectra for the [Ru(dcbpy)₂(tmt)]³⁻ complex (Fig. S6†). The Raman peaks observed in the 1470–1614 cm⁻¹ range are characteristic of the C–C and C–N stretching modes of the dcbpy ring, and their enhancement is consistent with the SERRS resonant excitation involving the Ru(d π) $\rightarrow$ dcbpy(p π^*) charge-transfer band.^{32,36–38} The dcbpy stretching modes are enhanced due the Herzberg–Teller vibronic coupling between the electronic states involved in the MLCT transition and the dcbpy vibrational states. Additionally the modification of relative intensities of the normal modes in this region is an evidence of involvement of the chemical mechanism in the SERS effect.

The enhancement of the tmt asymmetric ring stretching at 1370 and 707 cm⁻¹ is consistent with the ligand binding to the gold surface. The electronic effects due the formation of chemical bonds with the nanoparticles surface should increase the polarizability of the adsorbed species.^{39–42} On the other hand the surface selection rules,^{43–45} favor the cases where the transition dipole moment of molecular electronic transition is oriented or have a component normal to the nanoparticle surface. In our case, the orientation of the Ru(d π) $\rightarrow$ tmtH₂(p π^*) transition dipole moment is sensitive to the coordination mode of the tmt bridging ligand. The best orientation is achieved when the ruthenium complex is bond only through one S-atom, with the tmt ligand adopting a geometry normal to AuNP surface.

For comparison purposes, the SERS response of the AuNP-ruthenium complex system was also investigated under induced agglomerating conditions (Fig. 6). The agglomeration decreases the average interparticle distance⁴⁶ promoting the rise of the characteristic plasmon coupling band above 700 nm.^{15,30} It is well known that a colloidal nanoparticle suspension can be destabilized by addition of salts (*e.g.* 0.5 mmol L⁻¹), due to the increase of the ionic strength of the medium. In our case, the gold nanoparticles are so strongly stabilized by the negatively charged complex, that a relatively high concentration of NaCl (3 mmol L⁻¹) is required for inducing agglomeration. This can be seen by the rise of the

Table 1 Assignment of the SERS spectrum of the [Ru(dcbpy)₂(tmt)]³⁻ complex on AuNP surface

Wavenumber/cm ⁻¹	Assignment
306	Ru–N stretching
461	dcbpy CCC deformation
541	tmt ring deformation, out of plane
707	tmt asymmetric ring bending
1029	Ring breathing centered on “N” atoms of tmt + ring breathing of dcbpy
1152	tmt NCN stretching + CS deformation
1264	tmt + dcbpy CN stretching
1300	COO ⁻ stretching
1370	tmt asymmetric ring stretching
1477	dcbpy symmetric CC + CN stretching
1545	dcbpy asymmetric CC + CN stretching
1614	dcbpy symmetric CC + CN stretching

Fig. 6 Dark-field microscopy (a), SEM image (b), hyperspectral image (c) and scattering spectra of an agglomerated sample prepared with AuNP-[Ru(dcbpy)₂(tmt)]³⁺ + 3 mmol L⁻¹ NaCl, immobilized on a MPTS functionalized glass.

characteristic plasmon coupling band in the 750–900 nm range, in the scattering spectra (Fig. 6d) and extinction spectra (Fig. 7b).

The dark-field and SEM images of the agglomerated nanoparticles are shown in Fig. 6a and b. In the hyperspectral image (Fig. 6c), one can observe some details of the agglomerated nanoparticles, and it is interesting to associate them with the corresponding scattering spectra shown in Fig. 6d. As one sees in this figure, the spectra of the agglomerated nanoparticles are dominated by the plasmon coupling bands above 700 nm, with the corresponding maximum varying according to the region of the sample, thus reflecting the existence of many dispersed, non-equivalent hot spots.

It should be noted that at 532 nm, the excitation wavelength is not in resonance with the plasmon coupling band of the agglomerated system (>700 nm). For this reason, the Raman spectra (Fig. 5) of the agglomerated particles exhibited only very weak signals, practically coinciding with the base line, in comparison with the spectra of the non-agglomerated nanoparticles.

At 633 nm, the Raman signals for the non-agglomerated nanoparticles practically vanish, as shown in Fig. 7, because of the complete lack of resonance with the nanoparticle plasmon band and with the electronic bands of the complex. In contrast, the Raman spectrum of the agglomerated nanoparticles becomes significantly enhanced by the resonance with the plasmon coupling band; however, even in this case, it remained considerably weaker in relation to that observed at 532 nm for the isolated nanoparticles. Since 633 nm is far from the spectral region of the complex, it is plausible that the EM mechanism predominates the SERS spectra of the agglomerated system. However, even in this case, the observed decrease in the intensity at 1545 cm⁻¹ in relation to 1614 and 1477 cm⁻¹ bands, and disappearance of the 707 cm⁻¹ band indicate some contribution of the CT and RR mechanisms.

Finally, the differentiation between the agglomerated and non-agglomerated nanoparticles was also performed using the time resolution capability of the confocal Raman equipment, by monitoring the Raman signals at 1545 cm⁻¹ in both systems, as a function of time (Fig. 8), at λ_{exc} = 633 and 532 nm,

Fig. 7 SERS spectra of AuNP-[Ru(dcbpy)₂(tmt)]³⁻ aqueous suspension recorded at the excitation wavelength of 633 nm, for the non-agglomerated (black curve), and agglomerated systems (red curve) (a). Extinction spectra of AuNP-[Ru(dcbpy)₂(tmt)]³⁻ aqueous suspension before (black line), and after inducing aggregation (red solid line) (b).

Fig. 8 Time evolution measured for the 1545 cm⁻¹ peak intensity (integration time = 0.3 s), (a) for the agglomerated AuNP-[Ru(dcbpy)₂(tmt)]³⁻ system (+3 mmol L⁻¹ NaCl), λ_{exc} = 633 nm, and (b) for non-agglomerated species at λ_{exc} = 532 nm.

respectively. In the agglomerated condition, the presence of random aggregates exhibiting a wide distribution of hot spots, and the occurrence of Brownian motion, should introduce a dynamic fluctuation of the Raman signals probed by the confocal detector (spot size = 400 nm) using small integration times (0.3 s). This effect has been experimentally confirmed in our case, as illustrated in Fig. 8a. On the other hand, because the lack of random hot spots, the confocal Raman signals are expected to be more stable in the case of the isolated nanoparticles. This can also be seen in Fig. 8b, in agreement with our expectation.

Conclusions

In conclusion, the comparison between the Raman spectra of the agglomerated and non-agglomerated systems demonstrated

that strong SERS enhancements can also be obtained for isolated gold nanoparticles. However, in order to make it possible, the contributions of RR and/or CT intensification mechanisms should be large enough to compensate for the lack of local hot spots, in relation to the aggregated systems. Therefore, the possibility of observing strong SERS enhancements in isolated nanoparticles is quite real, and opens new exciting possibilities for exploring the molecular design and improving the chemical mechanisms, besides the current interest on the plasmonic nanostructures, for the development of more selective SERS sensors.

Acknowledgements

The financial support from FAPESP, CNPq, NAP-NN and PET-ROBRAS is gratefully acknowledged.

Notes and references

- 1 M. E. Stewart, C. R. Anderton, L. B. Thompson, J. Maria, S. K. Gray, J. A. Rogers and R. G. Nuzzo, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 494–521.
- 2 E. Prado, N. Daugey, S. Plumet, L. Servant and S. Lecomte, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 7425–7427.
- 3 L. Zhang, Q. Q. Li, W. Tao, B. H. Yu and Y. P. Du, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, **398**, 1827–1832.
- 4 A. Matschulat, D. Drescher and J. Kneipp, *ACS Nano*, 2010, **4**, 3259–3269.
- 5 D. Graham and K. Faulds, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 1042–1051.
- 6 J. D. Driskell, O. M. Primera-Pedrozo, R. A. Dluhy, Y. P. Zhao and R. A. Tripp, *Appl. Spectrosc.*, 2009, **63**, 1107–1114.
- 7 P. H. Hsu and H. H. K. Chiang, *J. Raman Spectrosc.*, 2010, **41**, 1320–1324.
- 8 J. C. S. Costa, R. A. Ando, A. C. Sant'Ana, L. M. Rossi, P. S. Santos, M. L. A. Temperini and P. Corio, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 7491–7498.
- 9 D. Lee, S. Lee, G. H. Seong, J. Choo, E. K. Lee and D. G. Gweon, *Appl. Spectrosc.*, 2006, **60**, 373–377.
- 10 V. M. Zamarion, R. A. Timm, K. Araki and H. E. Toma, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 2934–2936.
- 11 D. Grasseschi, V. M. Zamarion, K. Araki and H. E. Toma, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 9146–9149.
- 12 J. R. Lombardi and R. L. Birke, 2008, 5605–5617.
- 13 J. R. Lombardi and R. L. Birke, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 734–742.
- 14 J. R. Lombardi and R. L. Birke, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 144704–144711.
- 15 N. J. Halas, S. Lal, W.-S. Chang, S. Link and P. Nordlander, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3913–3961.
- 16 N. Pazos-Perez, C. S. Wagner, J. M. Romo-Herrera, L. M. Liz-Marzán, F. J. García de Abajo, A. Witemann, A. Fery and R. A. Alvarez-Puebla, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 12688–12693.
- 17 A. R. Bizzarri and S. Cannistraro, *Appl. Spectrosc.*, 2002, **56**, 1531–1537.

- 18 K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. Dasari and M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 1667–1670.
- 19 A. M. Michaels, M. Nirmal and L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9932–9939.
- 20 G. Moula, R. Rodriguez-Oliveros, P. Albella, J. A. Sanchez-Gil and R. F. Aroca, *Ann. Phys.*, 2012, **524**, 697–704.
- 21 C. E. Talley, J. B. Jackson, C. Oubre, N. K. Grady, C. W. Hollars, S. M. Lane, T. R. Huser, P. Nordlander and N. J. Halas, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 1569–1574.
- 22 Z. Zhu, T. Zhu and Z. Liu, *Nanotechnology*, 2004, **15**, 357–364.
- 23 K. Faulds, R. E. Littleford, D. Graham, G. Dent and W. E. Smith, *Anal. Chem.*, 2004, **76**, 592–598.
- 24 S. Nie, *Science*, 1997, **275**, 1102–1106.
- 25 J. Turkevich, P. C. Stevenson and J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.*, 1951, **11**, 55–75.
- 26 R. R. Guimaraes, A. L. A. Parussulo, H. E. Toma and K. Araki, *Inorg. Chim. Acta*, 2013, **404**, 23–28.
- 27 M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fischer and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 6298–6305.
- 28 S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker and M. Gratzel, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **296**, 250–253.
- 29 G. Mie, *Ann. Phys.*, 1908, **330**, 377–445.
- 30 S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, United Kingdom, 2007.
- 31 P. K. Jain and M. A. El-Sayed, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **487**, 153–164.
- 32 P. K. Mallick, G. D. Danzer, D. P. Strommen and J. R. Kincaid, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 5628–5634.
- 33 S. Schneider, G. Brehm, C. J. Prenzel, W. Jäger, M. I. Silva, H. D. Burrows and S. T. Formosinho, *J. Raman Spectrosc.*, 1996, **27**, 163–175.
- 34 H. R. Virdee and R. E. Hester, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 451–455.
- 35 C. Pérez León, L. Kador, B. Peng and M. Thelakkat, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 5783–5789.
- 36 K. S. Finnie, J. R. Bartlett and J. L. Woolfrey, *Langmuir*, 1998, **14**, 2744–2749.
- 37 H. Greijer, J. Lindgren and A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 6314–6320.
- 38 P. Hansen and P. Jensen, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1994, **50**, 169–183.
- 39 S. Corni and J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 3739.
- 40 V. Arcisauskaitė, J. Kongsted, T. Hansen and K. V. Mikkelsen, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **470**, 285–288.
- 41 S. M. Morton and L. Jensen, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 74103–74109.
- 42 S. M. Morton, D. W. Silverstein and L. Jensen, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3962–3994.
- 43 A. M. Bradshaw and N. V Richardson, *Pure Appl. Chem.*, 1996, **68**, 457–467.
- 44 W. H. Zhang, B. Gallinet and O. J. F. Martin, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, **81**, 233407.
- 45 R. Aroca, *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2006.
- 46 R. L. Rowell, *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, **208**, 582.

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Inorganica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ica New tunable ruthenium complex dyes for TiO₂ solar cells

Robson R. Guimaraes, Andre L.A. Parussulo, Henrique E. Toma, Koiti Araki*

Institute of Chemistry, University of Sao Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, Butanta, ZIP: 05508-000, Sao Paulo, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 February 2013

Received in revised form 5 April 2013

Accepted 9 April 2013

Available online 19 April 2013

Keywords:

Ruthenium complex

TiO₂

Solar cells

Tunable dyes

ABSTRACT

The light-to-electricity conversion efficiencies of the new (Bu₄N)₃[Ru(dcbpy)₂(tmtH₂)], (Bu₄N)₄[Ru(dcbpy)₂(tmtH)] and (Bu₄N)₅[Ru(dcbpy)₂(tmt)] complexes, where dcbpy = 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate and tmt = 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazine, were comparable with those obtained with the N719 dye. Furthermore, the contribution of two MLCT and a LMCT charge-transfer band to the energy conversion process was revealed by deconvolution of the photoaction spectra, indicating that they are the first ruthenium dyes presenting long distance photo-injection from a ligand-to-metal charge-transfer excited state.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ruthenium polypyridyl complexes have been extensively employed as photosensitizers in dye solar cells (DSC) because of their high efficiency and long-term stability. After the seminal work by Gratzel and O'Reagan [1] in 1991, using mesoporous nanocrystalline TiO₂ electrodes and [RuL₂(μ-(CN)Ru(CN)L'₂)₂] dyes (where, L = 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate and L' = 2,2'-bipyridine ligand), DSCs has proven an interesting alternative to the silicon devices. Soon after, cis-[Ru(dcbpyH₂)₂(SCN)₂] (N3 dye) and its derivatives became the prototype of DSCs photosensitizers. And, along the last two decades, many efforts have been carried out in order to improve the cell performance [2] by (a) increasing the cell conductivity, (b) minimizing the electron recombination at TiO₂-dye interface, (c) enhancing the regeneration kinetics at the cathode, (d) enhancing the photovoltage by changing the redox mediator electrolyte, (e) improving the light harvesting efficiency by using reflection/scattering layers, plasmonic materials, or new dyes [3].

Therefore, the development of new ruthenium polypyridine complexes exhibiting higher absorption cross-section in the visible and in the near infrared region, combined with higher photon-to-electron conversion efficiencies, continue to be a subject of great scientific and technological interest. In this sense, ancillary groups have been employed to improve the light harvesting capacity by the so-called antenna effect, inspired in natural photosynthetic systems [2]. But, few are the examples focusing on photosensitizers exhibiting tunable, vectorial, photoinduced electron-transfer

to the TiO₂ conduction band [4–7]. As a matter of fact, a fine control of the intramolecular electronic coupling and driving force becomes very important in this case. Ligands possessing extended low energy empty π-acceptor orbitals are known to interact more strongly with filled d-orbitals, whereas ligands with high energy HOMO levels (generally anionic) tend to interact more strongly with empty d-orbitals [8] favoring electronic delocalization by charge-transfer interactions. Typically, the major charge carriers in those systems are delocalized electrons in empty π-levels, and holes in filled delocalized levels, respectively.

A particularly interesting ligand is the 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazine, or trithiocyanuric acid (H₃tmt, Scheme 1). It behaves as an aromatic multi-coordinating species possessing three imine like nitrogen atoms and three thiol groups symmetrically positioned around a hexagonal structure, as shown in Scheme 1.

The H₃tmt molecule exhibits several acid–base and tautomeric equilibria admitting three possible coordination modes: (a) monodentate, through a thiolate group [9–12], (b) bidentate through the adjacent S and N atoms [13], and (c) bridging, by coordination to two or three metal centers [14,15]. The ligand has been employed in the production of microporous inorganic solids for separation technology [16], in water purification by precipitation of transition metal ions [17], and even in the treatment of diseases such as toxoplasmosis [18,19]. It has also been employed in the preparation of coordination polymers and supramolecular systems by self-assembly [11,12,20], for example, acting as bridging ligand in trinuclear ruthenium complexes [8]. It is curious however, that monocoordinated tmt complexes remained quite rare.

In this work we describe the preparation and photoelectrochemical properties of a new mononuclear [Ru(dcbpyH₂)₂(tmtH₂)]Cl complex in which H₂tmt[−] was introduced as a versatile

* Corresponding author. Tel.: +55 11 3091 8513; fax: +55 11 3815 5579.
E-mail address: koiaraki@iq.usp.br (K. Araki).

Scheme 1. Structure of the 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazine ligand, H₃tmt.

ancillary ligand, allowing the tuning of its electron donor–acceptor character by means of successive acid–base equilibria involving the two free thiol groups. We believe that this is the first example of such a tunable dye, exhibiting efficient vectorial electron injection to TiO₂ from a ligand-to-metal as well as metal-to-ligand charge-transfer excited states, as demonstrated by studies carried out with dye solar cells.

2. Experimental

2.1. Syntheses of [Ru(dcbpyH₂)₂(tmtH₂)]Cl and derivatives

The complex was synthesized by refluxing 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazine (tmtH₃, 26 mg, 147 mmol) ligand with 100 mg (125 mmol) of previously prepared and characterized [Ru(dcbpyH₂)₂Cl₂] complex [21], in 25 mL of a 1:1 water/ethanol mixture, for 2 h, in the dark, after adjusting the pH with NaOH to ~7. Then, the reaction mixture was cooled, concentrated in a flash evaporator and the [Ru(dcbpyH₂)₂(tmtH₂)]Cl complex precipitated out with concentrated hydrochloric acid. Finally, the solid was washed with diethylether and dried overnight in a desiccator under vacuum. *Analysis for* [Ru(dcbpyH₂)₂(tmtH₂)]Cl·4H₂O (C₂₇H₂₆ClN₇O₁₂RuS₃): C, 37.49; H, 3.07; N, 10.65; Calc. (%): C, 37.14; H, 3.00; N, 11.23. ¹H NMR(ppm): H(α) = 9.81, H(α') = 8.74, H(β) = 8.01, H(β') = 7.99, H(δ) = 8.83, H(δ') = 8.80, H(6) = 7.83, H(6') = 7.67, H(5) = 7.39, H(5') = 7.37, H(3) = 8.67 and H(3') = 8.65. ESI-MS: [Ru(dcbpyH₂)₂(tmtH₂)]⁺ = 765.9 *m/z*.

The (Bu₄N)₃[Ru(dcbpy)₂(tmtH₂)], (Bu₄N)₄[Ru(dcbpy)₂(tmtH)] and (Bu₄N)₅[Ru(dcbpy)₂(tmt)] derivatives were prepared by reacting [Ru(dcbpyH₂)₂(tmtH₂)]Cl with stoichiometric amounts of tetrabutylammonium hydroxide, precipitating out and washing with diethylether, and drying in a desiccator overnight under vacuum. The UV–Vis absorption spectra of those derivatives in methanol solution matched with those obtained for the corresponding species by acid–base titration, as shown in Fig. S1 (Supp. Info.).

2.2. Physical measurements

UV–Vis spectra were recorded on a HP8453A diode array spectrophotometer in the 190–1100 nm range. This equipment was used in parallel with a Digimed DM21 pHmeter to carry out the acid–base spectrophotometric titrations using a conventional 10.0 mm quartz cuvette. The pHmeter was calibrated with standard pH 7 and 10 buffers before each series of measurements.

The ¹H NMR spectra were registered in a Bruker DPX300 spectrophotometer using a sample prepared by dissolving the [Ru(dcbpyH₂)₂(tmtH₂)]Cl complex in 0.1 M NaOD/D₂O solution. The mass spectra were obtained from a methanol solution of that complex using a Bruker Daltonics MicroTOF mass spectrometer.

The dye solar cells were prepared as previously described [4]. A colloidal TiO₂ paste was spin coated onto F-doped SnO₂ (FTO) TEC15 conducting glass sheets (resistance ~15 Ω/sq), with electrode area delimited with a plastic adhesive tape. They were dried open in air and fired at 450 °C, for 30 min, in order to get 0.25 cm² (~10 μm thick) mesoporous TiO₂ electrodes. They were immersed in ruthenium dye solutions (1.0 × 10^{−4} M N719 solution in acetonitrile/tert-butyl alcohol 1:1 v/v mixture, or 0.8 × 10^{−4} M (Bu₄N)₃[Ru(dcbpy)₂(tmtH₂)] and (Bu₄N)₄[Ru(dcbpy)₂(tmtH)], or

1.8 × 10^{−4} M (Bu₄N)₅[Ru(dcbpy)₂(tmt)] complex in methanol solution), washed with the respective solvent and dried open in air. The cells were prepared by assembling a mesoporous TiO₂ electrode and a platinum coated FTO counter electrode in a sandwich type cell, using a 40 μm thick hot melted Surlyn frame as spacer and sealing, filling the space in between them with the electrolyte solution (0.5 M tert-butylpyridine, 0.6 M tetrabutylammonium iodide, 0.1 M LiI, 0.1 M I₂ in methoxypropionitrile) introduced through a drilled hole, and sealing with an epoxy resin.

The photoelectrochemical properties were measured using an Oriol SpectralLuminator as light source (IPCE), controlling the power delivered at cell position (500–1500 mW cm^{−2}) with a standard Si photodiode (1830-C Newport Optical PowerMeter). The I–V curves were registered using an ABB class Oriol solar simulator (AM 1.5, IEC, JIS, ASTM) calibrated with a Si cell (VLSI standards, Oriol P/N 91150 V) and interfaced to a computer-controlled Keithley 2400 SourceMeter. The photoaction spectra and overall efficiency of the new ruthenium dyes were normalized using the Γ_{N719}/Γ_{Rutmt} ratio.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis

The H₃tmt ligand has been extensively explored for the preparation of bi and trinuclear complexes [8,14,22], but mononuclear derivatives were described only for nickel complexes [13,23]. In fact, binuclear species are generally formed when H₃tmt reacts with complexes possessing a labile site. However, by using a small excess of the H₃tmt ligand, it was possible to kinetically favor the formation of the mononuclear derivative (Fig. 1), which was isolated as the major product, probably because of the electrostatic repulsion between the highly negatively charged [Ru(dcbpy)Cl₂]^{4−} and [Ru(dcbpy)₂(tmtH)]^{4−} species, that should react to form the binuclear complex. The [Ru(dcbpy)₂(tmt)]^{5−} species obtained by deprotonation of fully protonated mononuclear complex is quite interesting because it is structurally similar to the N3 dye, where the two isothiocyanate ligands were replaced by its cyclic trimer, i. e., 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazine. In addition, the presence of two thiolate groups amenable to acid–base reactions, allows one to gradually decrease the electronic density and tune the electron injection response of that ruthenium dye.

However, the acid–base behavior of the H₃tmt ligand is complicated by the presence of three equivalent sites and five possible tautomeric species [24,25]. The thiol/thione tautomerism in the H₃tmt ligand has already been investigated by Zamarion et al. [26] based on UV–Vis and vibrational spectroscopy studies. However, due to the bidentate-coordination of H₃tmt in the ruthenium(II) complex, the tautomeric equilibrium should be dramatically reduced. Previous evidence of bidentate coordination through adjacent [N,S]-donor atoms has already been reported by Trivedi et al. [22] based on the presence of IR bands at 1460, 1232 and 879 cm^{−1} assigned to metal–thiolate covalent bond, and at 1631–1637 cm^{−1} attributed to ν(C=N) stretching modes in the trinuclear [((η⁵-C₅Me₅)RhCl)₃(tmt)] and [((η⁵-C₅H₅)-Ru(PPh₃)₃)(tmt)] complexes. Such proposition has also been confirmed by X-ray diffraction.

The [Ru(dcbpy)₂(tmtH₂)]Cl complex was characterized by NMR (¹H and COSY), mass and UV–Vis spectroscopy. The proposed molecular structure is consistent with the ¹H NMR and COSY spectra in 0.1 M NaOD solution in D₂O, as shown in Fig. S2A (Supp. Info.). In this experimental condition, the only species present in solution is the [Ru(dcbpy)₂(tmt)]^{5−} complex. Because of its lower symmetry, all twelve aromatic protons of the 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate ligands appear as distinct signals in the 7–9 ppm range, in contrast with the corresponding N3 dye species that

Fig. 1. Sets of UV–Vis spectra showing the spectrophotometric titration of the $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]^+$ complex in the pH (A) 2.00 to 3.85, (B) 3.85 to 8.50, and (C) 8.50 to 12.85 range; and D) plot of the absorbance at 516 nm as a function of pH. The species involved are shown as insets.

exhibits only six signals in the same region. Eight of them are doublets (four with $J = 5.91$ Hz and four with $J = 1.35$ Hz) and four are double doublets as expected. The α - and α' , and 6 and 6' protons were found as doublets ($J = 5.91$ Hz), more strongly coupled to the respective β and β' , and 5 and 5' protons, in the lowest field region because of the 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazine ligand ring effect and the proximity to the ruthenium(II) ion. The remaining doublets with $J = 1.35$ Hz were assigned to the δ , δ' , 3 and 3' protons for similar reasons. Interestingly, the β , β' , 5 and 5'-protons appear as double-doublets because are weakly coupled with the δ , δ' , 3 and 3'-protons that showed up as doublets with suitable J values. The assignments were carried out by comparison with the spectra of analogous ruthenium complexes [21] and confirmed by COSY (Fig. S2B, Supp. info.), where only the expected correlations were found. It is worth mentioning that the dcbpy signals were found at similar chemical shifts in both, the N3 and the tmt complex. This suggests that the electronic effect of those ligands are similar except for the asymmetry introduced by the bidentate coordination, slightly shifting the signals of the dcbpy ligand trans to the tmt N-atom to higher fields.

The ESI-MS experiments were performed adjusting the parameters to minimize the in source fragmentation, such that the sole peak at m/z 765.9 found in the positive mode spectrum (Fig. S3, Supp. info.), was assigned to the $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]^+$ species. The peak exhibited a typical ruthenium complex isotopomeric profile that could be perfectly fitted using the Bruker Daltonics Data-Analysis program (inset Fig. S3). The ^1H NMR and mass spectrometry results are fully consistent with a high purity sample.

3.2. Acid–base equilibria

The acid–base properties of a ligand can be influenced by coordination to a transition metal complex. In most conventional

complexes and ligands, where the bond is essentially dominated by sigma interactions, a decrease of the pK_a values is expected for the remaining free acid–base sites. However, in the case of ruthenium(II) complexes, π -backbonding can play a significant role, leading to an increase of the electronic density on the dcbp and tmt ligands. Furthermore, a more careful analysis should be carried out including the influence of the net charge on the complex. Generally, higher negative charges decrease the acidity whereas increasing positive charges tend to enhance the acidity of those sites.

In the case of the N3 dye exhibiting two CNS^- ligands in *cis* positions, the pK_a corresponding to the equilibrium involving the deprotonation of the second carboxylic acid group decrease from $\text{pK}_{a2} = 4.2$ in the free Hdcbpy^- ligand [27] to $\text{pK}_{a2} = 3.0$ in the complex, indicating that the sigma interactions are dominating the bond to the $\text{Ru}^{II}(\text{CNS}^-)_2$ fragment. Note that although for acid–base equilibria involving the two H_2dcbpy ligands are expected, only two were actually found [21], indicating that the deprotonation of the first and second carboxylic acid groups of the two H_2dcbpy ligands in the complex occurred at similar pH values.

The CNS^- ligand also is ambidentate but the terminal C-atom seems to be too much acidic to be protonated. On the other hand, the pK_a 's of the free H_3tmt ligand were previously reported as $\text{pK}_{a1} = 5.71 \pm 0.11$, $\text{pK}_{a2} = 8.36 \pm 0.05$ and $\text{pK}_{a3} = 11.38 \pm 0.09$ [24]. Considering these values and the bidentate coordination to the ruthenium complex as the H_2tmt^- species, the two possible acid–base reactions of this ligand would occur only after the deprotonation of the bipyridine carboxylic acid groups generating the $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{H}_2\text{tmt})]^{3-}$ species. This means that the acid–base reactions of the tmt ligand will involve species with high negative charges that should partially compensate the electron withdrawing character of the dcbpy ligands.

A spectrophotometric titration was carried out in the pH 2.0–13.0 range in order to elucidate the acid–base properties of the $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]\text{Cl}$ complex (Fig. 1). The experiments were carried out with a 3×10^{-5} M solution in H_2O /ethanol 3:1 v/v mixture, containing 0.5 M NaCl as electrolyte. Note that at pH 2.0 the $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]^+$ is the predominant species in equilibrium. This was titrated with 8 M HCl solution until pH 2 and with 8 M NaOH solution up to pH 13.0 with minimum volume variation (up to 1%). Ethanol was added to avoid precipitation of species with low net electric charge.

The starting $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]^+$ species exhibited four broad absorption bands in the visible at 311 ($\log \varepsilon = 4.67$), 382 (4.15), 465 (4.01) and 517 nm (4.12). The bands at 517 and 382 nm were assigned to $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{d}\pi) \rightarrow \text{dcbpyH}(\pi^*)$ metal-to-ligand charge-transfer transitions, whereas the band at 465 nm was attributed to a $\text{tmtH}_2^- \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}(\text{d}\pi)$ ligand-to-metal charge-transfer transition. The band at 311 nm was assigned to internal $\text{dcbpyH}^- \pi \rightarrow \pi^*$ transitions. The deprotonated derivatives $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]^{3-}$, $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]^{4-}$ and $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]^{5-}$ species exhibited similar spectral profiles in the visible but the absorption bands were shifted enough to allow their identification. In fact, each acid–base equilibrium was studied by spectrophotometric titration (Fig. 1) allowing the determination of the pK_a 's and the UV–Vis absorption data of those species (Table 1).

The fully protonated species is quite a strong acid that precipitate out in HCl solution more concentrated than ~ 0.1 M. As a matter of fact, the stable species at pH 2.0 is the $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]^+$ complex exhibiting two carboxylic acid groups in the bipyridine ligands, in addition to two free thiol groups in the bidentate tmtH_2^- ligand. Accordingly, four successive monoprotic deprotonation processes are expected for our complex involving the two bipyridine carboxylic acid groups and two thiol groups of the H_2tmt^- ligand.

Actually, only three acid–base equilibria could be distinguished in the spectrophotometric titration. The first deprotonation process led to the blue shift of the $\text{Ru}(\text{II})$ -to- dcbpy MLCT band at 517 to 505 nm, as well as of the tmtH_2^- -to- $\text{Ru}(\text{II})$ charge-transfer band at 465 to 457 nm, as expected for an increase of the dcbpy ligand LUMO level (Fig. 3A), confirming the involvement of the bipyridine ligands carboxylic acid groups in the process. The following two deprotonation processes led to successive red shifts of the MLCT and LMCT bands suggesting an increase of the HOMO level (Fig. 1B and C). Those changes can be better visualized in Fig. 1D, where the absorbance at 516 nm was plotted as a function of pH, where the two successive deprotonation processes, assigned to the H_2tmt^- ligand, can be clearly visualized. Note that the acid–base reactions involving the third and fourth carboxylic acid groups of the bipyridine ligands were indistinguishable, in analogy with the N3 dye. The pK_a values in the pH 2.0–13.0 range were estimated from the pH corresponding to the peaks and deeps of the first derivative of the spectrophotometric titration curve [28] as $\text{pK}_{a3} = 2.9$; $\text{pK}_{a4} = 4.8$ and $\text{pK}_{a5} = 11.5$, as indicated in Fig. 1. Note that the first value is similar to that found for the N3 dye, but the pK_{a2} of H_3tmt ligand decreased by 3.6 units indicating that the $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{dcbpy})_2]^{2-}$ center still is a strong electron withdrawing group.

Table 1
Absorption bands and molar absorptivities of the ruthenium complexes in water/ethanol 3:1 v/v mixture.

Complex	Absorption λ_{max} (nm) ($\varepsilon/10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)				
$[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{tmtH}_2)]^{1+}$	517 (1.32)	465 (1.03)	382 (1.42)	311 (4.69)	
$[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]^{3-}$	505 (1.17)	457 (0.96)	369 (1.42)	306 (5.20)	
$[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]^{4-}$	520 (1.17)	468 (0.88)	377 (1.56)	308 (4.59)	
$[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]^{5-}$	532 (1.18)	470 (0.80)	369 (1.55)	310 (4.56)

Fig. 2. I–V curves of DSCs prepared with $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]$ and $(\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$ complexes as photosensitizers, AM 1.5, $A = 0.25 \text{ cm}^2$.

3.3. Dye sensitized solar cells

The bidentate tmtH_2^- ligand has two thiol groups that can be deprotonated to the respective thiolate enhancing its electron donor character thus shifting up the excited MLCT potential of the ruthenium dye. In this way, it should be possible to enhance the electron injection and thus the efficiency of dye sensitized solar cells. Accordingly the $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]$ and $(\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$ complexes were isolated as solids, using a procedure adapted from one previously described for the preparation of the $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ (N719) and $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]$ (N712) complexes from the $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ complex (N3-dye) [21]. Solar cells were prepared using them as photosensitizers and their energy conversion efficiency parameters compared with those of N719 dye. The I–V curves are shown in Fig. 2.

The density of short circuit photocurrent (J_{SC}), open circuit photovoltage (V_{OC}), fill factor (FF), overall efficiency (η) and overall efficiency normalized by the surface concentration of the N719 dye (η') are shown in Table 2. The V_{OC} for the $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]^{3-}$ was significantly much lower than for the other two species and N719, but the internal series resistance seems to be much lower as can be inferred from the much higher slope at the descendent section of the respective I–V curves. Furthermore, the J_{SC} and η values are more than twice as large for N719 than for the tmt complexes whereas the FF remained more or less constant. Although the overall efficiency decreased in the sequence $\text{N719} > (\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)] > (\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})] > (\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$, it was visually possible to see that the surface concentration of those species decreased in that same sequence.

In order to consider this point, the surface concentrations were determined spectrophotometrically after desorbing the dyes from the nanocrystalline TiO_2 films with a drop of NaOH solution (pH

Fig. 3. Photoaction spectra of DSCs prepared with N719 and the new 2, 3 and 4 ruthenium complex dyes, normalized by N719 surface concentration, shown as a plot of % IPCE as a function of the wavelength of incident light.

Table 2

Density of short circuit photocurrent (J_{sc}), open circuit photovoltage (V_{oc}), fill factor (FF), overall efficiency (η) and overall efficiency normalized by surface concentration of ti N719 dye (η') of DSCs prepared with N719 and ruthenium tmt complex dyes as photosensitizers.

Ruthenium dye	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	η' (%)
N719	14.4	0.64	53.7	4.80 ± 0.19	4.80 ± 0.19
(Bu ₄ N) ₃ [Ru(dcbpy) ₂ tmtH ₂]	6.52	0.53	56.9	1.96 ± 0.08	5.57 ± 0.23
(Bu ₄ N) ₄ [Ru(dcbpy) ₂ tmtH]	5.50	0.61	58.0	1.93 ± 0.10	6.06 ± 0.56
(Bu ₄ N) ₅ [Ru(dcbpy) ₂ tmt]	4.44	0.60	51.4	1.35 ± 0.23	5.12 ± 1.01

Fig. 4. Photoaction spectra of DSCs prepared with the (Bu₄N)₃[Ru(dcbpy)₂(tmtH₂)], (Bu₄N)₄[Ru(dcbpy)₂(tmtH)] and (Bu₄N)₅[Ru(dcbpy)₂(tmt)] dyes (A–C); and deconvolute absorption spectrum of a 3×10^{-5} M solution of the [Ru(dcbpy)₂(tmtH)]⁴⁺ species in H₂O/ethanol 3:1 v/v mixture (D). The spectra were deconvoluted using line combinations of Gaussian functions.

12) and diluting to 5 mL with a H₂O/ethanol 3:1 v/v mixture. The following results were obtained: N719 = 9.1×10^{16} , [Ru(dcbpy)₂(tmtH₂)]³⁺ = 3.2×10^{16} , [Ru(dcbpy)₂(tmtH)]⁴⁺ = 2.9×10^{16} and [Ru(dcbpy)₂(tmt)]⁵⁺ = 2.4×10^{16} molecules/cm². Thus, the η values were normalized considering the surface concentration of N719 as reference, as expressed by η' , giving a more realistic comparison of the quantum efficiencies of those photosensitizers. Interestingly the corrected values are similar but the η' for N719 becomes significantly lower than for the tmt complexes.

The photoaction spectra of DSCs normalized by N719 surface concentration presented in Fig. 3, were analyzed in detail in order to shed more light on the photoelectrochemical properties of the new ruthenium dyes. The cells prepared with N719 dye and tmt complexes exhibited a broad band at 510 nm but the two weak shoulders at lower energy side are more pronounced, thus explaining its higher overall conversion efficiency.

The action spectra of the tmt complexes were similar but significant differences were observed around 500 nm. The photoaction spectra for the (Bu₄N)₃[Ru(dcbpy)₂(tmtH₂)] and (Bu₄N)₄[Ru(dcbpy)₂(tmtH)] complexes exhibited a broad band with maximum at 500 and 495 nm, respectively, whereas the (Bu₄N)₅[Ru(dcbpy)₂(tmt)] complex showed a very broad band at 490 nm. Thus, there is a tendency of blue shift as a function of tmtH₂[−] ligand deprotonation that contrasts with the red shift observed for the charge-transfer bands in solution (Fig. 1B and C). In addition, a new medium intensity band was found in the photoaction spectrum of (Bu₄N)₅[Ru(dcbpy)₂(tmt)] dye at 470 nm. This suggests that the LMCT band may be contributing more strongly

to the electron injection into the TiO₂ conduction band, thus giving the false impression that the MLCT band is been blue shifted.

In order to confirm such hypothesis, the photoaction spectra were deconvoluted using Gaussian functions (Fig. 4A–C) and compared with the spectrum of the [Ru(dcbpy)₂(tmtH)]⁴⁺ in solution (Fig. 4D). Note that the photoaction spectrum is similar to the solution spectrum, exhibiting bands corresponding to the LMCT an MLCT bands at 517 (blue) and 465 nm (orange), as well as a broad band at 580 nm, responsible for the tail at the low energy side.

The presence of a photoaction band with energy lower than that of the MLCT1 transition of ruthenium polypyridyl complexes was previously shown using a theoretical approach [29]. Six high absorption bands associated to charge-transfer transitions from the N719 HOMO level to the TiO₂ conduction band levels were found by DFT/TDDFT calculations. Four of those transitions define the absorption maximum of the adsorbed dye. In addition, similar “almost direct” transitions to essentially TiO₂ localized empty levels were found at 649 nm. In our case, the deconvolution of the photoaction spectra revealed that the contribution of the LMCT band (470 nm, green line) to electron photo-injection increases whereas the contribution of the MLCT band (517 nm, blue line) decreases as the ruthenium dye tmtH₂[−] ligand is deprotonated. This process probably involves a vectorial electron transfer from the tmt ligand to the conduction band of nanocrystalline TiO₂ film, in analogy with the long distance photo-injection process recently observed for polynuclear porphyrin dyes [4]. The push–pull interaction involving the dcbpy matching the strong electron donating character of the deprotonated trimercaptotriazine ligand seems

to play a significant role in that process. To the best of our knowledge, this is the first example in which a LMCT transition is shown to contribute to the photoinduced electron injection process in dye sensitized solar cells.

4. Conclusion

The possibility of tuning the excited state properties of ruthenium complex dyes by protonation/deprotonation reactions of a coordinated ligand was demonstrated using the $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH}_2)]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmtH})]$ and $(\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$ dyes. They were prepared starting from the $[\text{Ru}(\text{dcbpyH})_2(\text{H}_3\text{tmt})]\text{Cl}$ complex, the first mononuclear ruthenium complex with the 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazine ligand. Thanks to the presence of six free acid–base sites, its charge-transfer excited states can be tuned by simple deprotonation of those sites, thus influencing the photoinduced electron injection properties to mesoporous TiO_2 . Dye solar cells were prepared and their photoaction spectra and I–V curves compared with similar devices prepared with the N719 dye. The overall efficiency was higher for the standard dye but become comparable when the light-to-electricity conversion efficiency was normalized by the N719 dye surface concentration. Furthermore, the contribution of two MLCTs and a LMCT charge-transfer bands to the energy conversion process was revealed by deconvolution of the photoaction spectra, indicating that they are the first ruthenium dyes presenting long distance photo-injection from a ligand-to-metal charge-transfer excited state. Studies exploring the possibility of binding gold and silver nanoparticles in order to enhance DSC's photoconversion efficiencies are on the way.

Acknowledgements

The authors acknowledge Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP 2009/08584-6) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for the financial support. A.L.A. Parussulo was the recipient of FAPESP 2008/01495-5 and R. R. Guimarães was the recipient of CNPq 141386/2011-8 fellowship.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2013.04.016>.

References

- [1] B. O' Regan, M. Gratzel, *Nature* 353 (1991) 737.
- [2] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6595.
- [3] A. Yella, H.-W. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, M.K. Nazeeruddin, E.W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel, *Science* 334 (2011) 629.
- [4] A.L.A. Parussulo, B.A. Iglesias, H.E. Toma, K. Araki, *Chem. Commun.* 48 (2012) 6939.
- [5] A.F. Nogueira, L.F.O. Furtado, A.L.B. Formiga, M. Nakamura, K. Araki, H.E. Toma, *Inorg. Chem.* 43 (2003) 396.
- [6] H. Winnischofer, A.L.B. Formiga, M. Nakamura, H.E. Toma, K. Araki, A.F. Nogueira, *Photochem. Photobiol. Sci.* 4 (2005) 359.
- [7] L.F.O. Furtado, A.D.P. Alexiou, L. Gonçalves, H.E. Toma, K. Araki, *Angew. Chem., Int. Ed.* 45 (2006) 3143.
- [8] S. Kar, T.A. Miller, S. Chakraborty, B. Sarkar, B. Pradhan, R.K. Sinha, T. Kundu, M.D. Ward, G. Kumar Lahiri, *Dalton Trans.* (2003) 2591.
- [9] E.W. Ainscough, A.M. Brodie, R.K. Coll, A.J.A. Mair, J.M. Waters, *Inorg. Chim. Acta* 214 (1993) 21.
- [10] C.-K. Chan, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *Chem. Commun.* (1996) 227.
- [11] B.-C. Tzeng, C.-M. Che, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* (1997) 1771.
- [12] W.J. Hinks, M.C. Jennings, R.J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 5930.
- [13] P. Kopel, Z. Trávníček, R. Panchártková, Z. Šindelá, J. Marek, *J. Coord. Chem.* 44 (1998) 205.
- [14] K. Yamanari, Y. Kushi, M. Yamamoto, A. Fuyuhiko, S. Kaizaki, T. Kawamoto, Y. Kushi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1993) 3715.
- [15] D.R. Corbin, L.C. Francesconi, D.N. Hendrikson, G.D. Stucky, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3069.
- [16] A. Ranganathan, V.R. Pedireddi, S. Chatterjee, C.N.R. Rao, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2407.
- [17] G.M. Ayoub, B. Koopman, G. Bitton, K. Riedesel, *Environ. Toxicol. Chem.* 14 (1995) 193.
- [18] M.H. Iltzsch, E.E. Klenk, *Biochem. Pharmacol.* 46 (1993) 1849.
- [19] M.H. Iltzsch, K.O. Tankersley, *Biochem. Pharmacol.* 48 (1994) 781.
- [20] D. Li, W.-J. Shi, L. Hou, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 3907.
- [21] M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fischer, M. Gratzel, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 6298.
- [22] M. Trivedi, D.S. Pandey, R.-Q. Zou, Q. Xu, *Inorg. Chem. Commun.* 11 (2008) 526.
- [23] P. Kopel, Z. Trávníček, L. Kvitek, R. Panchártková, M. Biler, *Polyhedron* 18 (1999) 1779.
- [24] K.R. Henke, A.R. Hutchison, M.K. Krepps, S. Parkin, D.A. Atwood, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 4443.
- [25] H. Rostkowska, L. Lapinski, A. Khvorostov, M.J. Nowak, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 2160.
- [26] V.M. Zamarion, R.A. Timm, K. Araki, H.E. Toma, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 2934.
- [27] M.K. Nazeeruddin, K. Kalyanasundaram, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 4251.
- [28] P.J. Giordano, C.R. Bock, M.S. Wrighton, L.V. Interrante, R.F.X. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3187.
- [29] F. De Angelis, S. Fantacci, E. Mosconi, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 8825.

Research article

Journal of
RAMAN
SPECTROSCOPY

Received: 18 February 2014

Revised: 23 June 2014

Accepted: 4 July 2014

Published online in Wiley Online Library: 11 August 2014

(wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/jrs.4562

SERS studies of isolated and agglomerated gold nanoparticles functionalized with a dicarboxybipyridine-trimercaptotriazine-ruthenium dye

Daniel Grasseschi, Andre L. A. Parussulo, Vitor M. Zamarion,
Robson R. Guimarães, Koiti Araki and Henrique E. Toma*

A dicarboxybipyridine-trimercaptotriazine ruthenium complex, primarily designed for dye solar cells, has been successfully employed for generating electrostatically stabilized gold colloids, because of its high negative charge and capability of binding to gold nanoparticles via the sulfur groups. Surprisingly, a strong surface-enhanced Raman scattering enhancement has been observed for the isolated nanoparticles, exceeding those recorded after inducing agglomeration. Such unusual response has been ascribed to the predominant contribution of the charge-transfer and resonance Raman mechanisms, more than compensating for the lack of the local hot spots, in relation to the agglomerated systems. Copyright © 2014 John Wiley & Sons, Ltd.

Additional supporting information may be found in the online version of this article at the publisher's web site.

Keywords: SERS; gold nanoparticles; Ruthenium complex

Introduction

Surface-enhanced Raman scattering (SERS), has brought a renewed interest in Raman spectroscopy, turning a very low sensitive spectroscopic technique into a most sensitive one, extending the limit of detection to a single molecule. As a matter of fact, SERS has become an exciting subject of research, allowing the development of sensors for a large variety of species, from biomolecules^[1–8] to pesticides^[9,10] and heavy metals.^[2,11,12]

The SERS effect has been explained in terms of three main contributions or mechanisms: electromagnetic (EM), charge-transfer (CT) and resonance Raman (RR).^[13] The EM mechanism depends upon the arrangements of the nanoparticles or nanostructured surfaces and involves the so-called 'hot spots' or regions usually located at the junction of the aggregated nanoparticles, where there is a coupling of oscillating electric fields, generating much larger local fields.^[14] This mechanism is independent on the interaction of the molecules with the surface. When the molecules are randomly oriented in the space of the EM-plasmon field, practically all the vibrational modes can be intensified. However, if the molecules are bound to the surface, they will be subject to their orientations relative to the local oscillating electric field, and some additional EM selection rules should apply.^[15,16]

The intensification of the Raman scattering by the CT and resonance (RR) mechanism is strongly dependent on the molecules, because it is related to the enhanced polarizability attained as a consequence of the interaction of the EM radiation with the molecular electronic levels and the plasmon waves at the nanoparticles surface. Accordingly, the covalency and degree of charge delocalization on the nanoparticle/molecule interface should directly influence the SERS effect. When the molecule–nanoparticle bonding is less covalent, the electronic structure of the adsorbed molecule will be slightly

perturbed, causing a small change in the polarizability. In contrast, in the case of highly covalent systems, such as those involving thiol–gold interaction, the binding can generate delocalized wave functions and CT interactions from the nanoparticles Fermi level to the molecules LUMO ($E_F \rightarrow \text{LUMO}$), or reversely, from the molecules HOMO to the nanoparticles Fermi level ($\text{HOMO} \rightarrow E_F$).

Generally, in the SERS spectra of colloidal systems, the most intense signals come from the aggregated particles, because of the presence of 'hot spots', where the EM fields are concentrated. On the other hand, detailed studies concerning the SERS effect in isolated particles are yet missing in the literature, presumably because its occurrence is normally considered very unlikely or because most of the dyes employed as SERS probes tend to promote nanoparticles aggregation. As a matter of fact, rather specific conditions are required for stabilizing the isolated nanoparticles containing molecular Raman probes and prevent their aggregation.

In this sense, a successful strategy has been employed in this paper, using Raman probes capable of acting as stabilizing agents, such as the bis(dicarboxybipyridine)(trimercaptotriazine) ruthenium(II) complex, $[\text{Ru}(\text{dcb})_2\text{tmt}]^{n-}$ (Fig. 1). This species has been primarily designed for dye solar cell applications,^[17] encompassing two dicarboxybipyridine ligands (dcb) as photoinjectors and binding groups to TiO_2 , and a trimercaptotriazine (tmt) ancillary ligand for improving light harvesting and promoting vectorial electron transfer through the complex. The presence of the tmt ligand has also been planned for allowing the exploitation of the plasmon

* Correspondence to: Henrique E. Toma, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 26077, CEP 05513–970, São Paulo, Brazil.
E-mail: henetoma@iq.usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil

Figure 1. Structural representation of the $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}$ complex.

resonance effects in photoelectrochemical devices, using gold nanoparticles (AuNP).

As a matter of fact, the $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{n-}$ dye is capable of binding gold nanoparticles via the sulfur ligand and stabilizing the AuNP colloids based on the electrostatic repulsions from the negatively charge complex.^[18] In addition, it displays strong metal-to-ligand CT bands in the visible, providing an excellent SERS probe. By means of dark-field hyperspectral and Raman confocal microscopy, it has been possible to distinguish between the isolated and agglomerated $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{n-}$ -AuNPs, from their distinct extinction spectra.^[18] However, a detailed Raman spectral study comparing the SERS response of such isolated and agglomerated nanoparticles has never been reported. This work covers the subject to a great detail, including the assignments of the electronic and Raman spectra and a discussion of the mechanisms involved in the SERS effect of the isolated nanoparticles.

Experimental

Materials

Ruthenium chloride ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), bis-2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid (dcbH_2), 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazine ($\text{C}_3\text{S}_3\text{N}_3\text{H}_3$ - tmt), trisodium citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - cit) and tetrachloroauric acid (HAuCl_4) were purchased from Sigma Aldrich. All other reagents were analytical grade and used as supplied.

The $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{tmt})]$ complex (1) was synthesized by the reaction of the tmt ligand with $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2]$, as previously reported in the literature.^[17] Citrate-stabilized gold nanoparticles (cit-AuNP) were prepared according to the Turkevich^[19] method modified by Frens.^[20]

Instrumentation

Ultraviolet-visible absorption spectra were recorded on a Hewlett Packard 8453A diode-ray spectrophotometer, in the 190–1100-nm range. The pK_a values were determined by spectrophotometric titration using a quartz cuvette attached to a solution reservoir at the top and monitoring with a HP8453 diode-array spectrophotometer, in conjunction with pHmeter. Raman spectra using 785-nm excitation wavelength were recorded on an InPhotonics model INP-AA-785ZZ spectrophotometer, equipped with a diode laser. A WITec Confocal Raman Microscope, equipped with Ar, Nd:YAG and He-Ne lasers, was used for imaging and recording the Raman

spectra at 488, 532 and 633 nm respectively. All spectra were recorded using integration times of 120 s and 7.5-mW laser power.

Calculations

Theoretical calculations for the $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}$ complex were carried out using the HyperChem Professional 8.05 program, starting with a MM+ geometry optimization with a conjugated gradient method, adopting $1 \times 10^{-7} \text{ kcal } \text{\AA}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ as convergence criterion. Self-consistent field (SCF) molecular orbital (MO) calculations were performed at the RHF level using the ZINDO/S method^[21–23] and the default parameters $k_{\text{DO}} = 1.267$ and $k_{\text{PE}} = 0.585$. The electronic spectra were calculated considering single configuration interactions, in an active space of 20 frontier MOs consisting of 10 highest occupied and 10 lowest unoccupied MOs. Theoretical calculations of the vibrational normal modes of free ligands were carried out using the DFT method and a 6-31G(d) basis set for the hybrid functional B3LYP, implemented in the Gaussian 03 W program.

Results and discussion

Electronic spectra of $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}$

The mixed ligand complex $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{n-}$ (Fig. 1) encompasses several coordinating groups, most of them participating from the inner sphere shell around the ruthenium(II) center. In this complex, dcb is acting as a bidentate ligand through the two bipyridyl N-atoms, leaving four peripheral carboxylate free groups while tmt is coordinated in a bidentate mode by the nitrogen and sulfur atoms, leaving two thiol groups and a heterocyclic nitrogen for interacting with the gold nanoparticles.

At pH 4, the dcb ligands are deprotonated,^[24] generating the $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}$ species, here denoted (3) because of its trinegative charge. Above pH 12, the complex is completely deprotonated and referred as (5). More detailed acid-base equilibria discussion can be found in the Supporting Information. The electronic spectrum exhibits a sharp and strong band around 300 nm ($\epsilon = 52,000 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$), assigned to ligand internal transitions, in addition to three CT bands at 367 ($\epsilon = 14,200 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$), 465 ($\epsilon = 9,600 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$) and 505 nm ($\epsilon = 11,700 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$), as shown in Fig. 2.

ZINDO/S theoretical calculations for $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}$ are shown in Table 1 and detailed in the Supporting Information (Table S1).

Figure 2. Electronic spectra of $1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ solutions of $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}$ (3) (red line) and $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{5-}$ (5) (black line) in aqueous solution. The dashed vertical lines indicate the laser lines used in Raman experiments. (This figure is available in colour online at [wileyonlinelibrary.com/journal/jrs](http://www.wileyonlinelibrary.com/journal/jrs).)

Table 1. Assignment of the $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}$ electronic spectra

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$)	Assignment	Molecular orbital	Oscillator strength
300 (5.20)	MLCT Ru $\rightarrow$ dcb	116 $\rightarrow$ 124	0.0390
305	$\pi \rightarrow \pi^*$	117 $\rightarrow$ 123	0.0481
369 (1.42)	MLCT-1: Ru $\rightarrow$ dcb	117 $\rightarrow$ 124, 125	0.1907
465 (0.96)	MLCT-3: Ru $\rightarrow$ tmt	115 $\rightarrow$ 118	0.1364
528 (1.17)	MLCT-2: Ru $\rightarrow$ dcb	117 $\rightarrow$ 118, 119	0.1132

The composition of the frontier MOs indicates a predominant Ru(II) character for the HOMO levels (MO115, 116, 117), while the LUMO levels (MO118, 119) exhibit preponderant contributions from the dcb and tmt π^* orbitals, revealing a high degree of electronic mixing in the complex. The observed bands at 371 and 532 nm are assigned to metal-to-ligand CT transitions (MLCT) from the MO MO117 (60% Ru) to MO124 and MO119, or MLCT-1 and MLCT-2, respectively, centered on the bipyridine rings. The central band observed at 465 nm (MLCT-3) can be attributed to a Ru(d π) $\rightarrow$ tmt($\pi\pi^*$) CT transition (MO115 $\rightarrow$ MO118) involving significant contributions from the dcb π^* orbitals.

The assignment of the ultraviolet-visible spectra shown in Table 1 is in harmony with those previously proposed for the *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{SCN})_2]$, *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{Cl})_2]$ and $(\text{Bu}_4\text{N})_4$ *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{NCS})_2]$ complexes.^[24,25] A consistent assignment of such CT transitions is particularly relevant in our case, because the MO compositions will be essential for explaining the Raman spectra of the complex.

Raman spectra of $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}$

The free tmt ligand has a high symmetry (C_{3h}), and the most intense modes (ring breathing and ring deformation) are substantially perturbed by the interaction with transition metal complexes and metal surfaces.^[11]

The Raman spectra of $\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})^{3-}$ can be seen in Fig. 3. The assignment (Table 2) was carried out by comparison with the available data for $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$,^[26–28] $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{NCS})_2]^{2+}$,^[29] and for tmt-AuNP system.^[11] In the $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}$ complex, the intensification of both tmt and dcb ligands normal modes are expected to occur, because of their contribution to the LUMOs involved in MLCTs. As a matter of fact, the Raman spectra obtained by exciting

Figure 3. Resonance Raman Spectra of the $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}$ complexes (0.01 mol l^{-1}) in aqueous solutions at pH4, obtained at $\lambda_{\text{exc}} = 488$ and 532 nm and 7.5 mW of power. The tmt modes are indicated by an asterisk.

Table 2. Assignment of the Raman spectrum of the $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}$ complex

Wavenumber/ cm^{-1}	Assignment
306	Ru-N stretching
461	dcb CCC deformation
541	tmt ring deformation out of plane
1029	Ring breath centered on 'N' atoms of tmt + ring breath of dcb
1152	tmt NCN stretching + CS deformation
1264	tmt + dcb CN stretching
1300	COO ⁻ stretching
1370	tmt asymmetric ring stretching
1477	dcb symmetric CC + CN stretching
1545	dcb asymmetric CC + CN stretching
1614	dcb symmetric CC + CN stretching

at 488 and 532 nm, in resonance with MLCT-3 and MLCT-2, respectively, exhibit contrasting enhancement profiles (Fig. 3). The dcb peaks arising from the characteristic dcb C–C and C–N stretching modes can be seen at 1614, 1545 and 1477 cm^{-1} and are strongly enhanced, particularly at 532 nm. The weak bands at 538, 1375 cm^{-1} and the shoulder at 1655 cm^{-1} can be attributed to tmt normal modes and are better evidenced at 488 nm.

SERS spectra of $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}$ on cit-AuNPs

The SERS experiments were carried out by mixing the complex solution ($1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) at pH4, with a cit-AuNP suspension, such that the final complex concentration was $2 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$.

The electronic spectrum of cit-AuNP suspension (Fig. 4) exhibited the characteristic plasmon band at 525 nm consistent with an

Figure 4. Extinction spectrum of AuNP-cit (black line) and AuNP- $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}$ at pH4 (red line, top). (This figure is available in colour online at [wileyonlinelibrary.com/journal/jrs](http://www.wileyonlinelibrary.com/journal/jrs).)

average size of 40 nm, as measured by SEM and dynamic light scattering (Fig. S2). When the $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}$ complex was added to the cit-AuNP suspension, only a small increase of absorbance coinciding with the plasmonic band was observed, due to contribution of their visible MLCT bands. It should be noted that the spectral baseline was strictly preserved, with no evidence of a plasmon coupling band above 700 nm. This band is always observed in the case of aggregation, and its absence corroborates the nanoparticles stabilization promoted by the $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}$ complexes. Direct evidence of the isolated nanoparticles in this system has already been obtained using dark-field hyperspectral microscopy (Cytoviva).^[18] For the systems containing the $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}$ complex, the dark-field spectral imaging is essentially consist of isolated nanoparticles, and their spectra exhibited exclusively the characteristic surface plasmon band around 550 nm. By adding electrolytes, the hyperspectral imaging showed the presence of aggregates displaying the characteristic plasmon coupling band above 700 nm.

The chemical environment around the isolated nanoparticles can influence the plasmon bandwidth, because of the dephasing of the oscillating electrons promoted by non-coherent electron–electron, electron–phonon and electron–surface scattering processes. The dephasing term also encompasses radiative and nonradiative decay processes^[30,31] and is influenced by the size,^[32,33] the shape^[34] and the chemical environment around the nanoparticles.^[35–38] Molecular species covalently bonded to the nanoparticle surface can transfer or receive electron density from metallic nanoparticles, depending upon the degree of interaction of their HOMO and LUMO levels, respectively, with the unoccupied and occupied band levels of the metal nanoparticles. Such a charge delocalization expands the resonance volume to a region of contrasting electron mobility, promoting the breakdown of coherence and causing the broadening of plasmon band. This phenomenon is also known as chemical interface damping.^[37,38]

In order to provide a reliable comparison between the plasmon bandwidths, the same stock suspension has been employed throughout the experiments, eliminating any possible influence from the size and shape of the gold nanoparticles in the extinction spectra.

Careful bandwidth calculations, using spectral deconvolution procedures, showed that the plasmon band is only slightly broadened when $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}$ interacts with cit-AuNP, increasing from 0.459 (109 nm) to 0.484 eV (115 nm).

Typical Raman spectra of the isolated $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}/\text{AuNPs}$ can be seen in Fig. 5, showing large enhancements in relation to the spectrum of the pure complex in solution (Fig. 3), characterizing the occurrence of the SERS effect.

Because of the lack of interfacial hot spots, the occurrence of SERS in isolated nanoparticles has been considered little plausible, particularly in terms of a purely EM mechanism, and for this reason, its investigation has been neglected up to the present time. However, it should be noted that the main requisite, which is the resonance of the oscillating EM radiation with the localized surface plasmons, remains very effective even in the case of the isolated gold nanoparticles. Actually, it is responsible for their bright red colors. In addition, in isolated nanoparticles, one can also find an enhanced polarizability due to the interaction of the molecules with the surface plasmons. In this way, isolated nanoparticles should be intrinsically capable of exhibiting SERS effect, even in the lack of interfacial hot spots.

This argument can be better discussed on the basis of the unified SERS approach recently introduced by Lombardi and Birke^[39] as expressed by Eqn (1).

Figure 5. SERS spectra of the isolated $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}/\text{AuNP}$ at 532 and 488 nm.

$$R_{\text{FK}}(\omega) = \frac{\mu_{\text{K}}\mu_{\text{FK}}h_{\text{IF}}\langle i|Q_{\text{K}}|f \rangle}{[(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2](\omega_{\text{FK}}^2 - \omega^2 + \gamma_{\text{FK}}^2)(\omega_{\text{IK}}^2 - \omega^2 + \gamma_{\text{IK}}^2)} \quad (1)$$

The first term in the denominator represents the contribution of the EM mechanism. It includes the dielectric functions of the metallic nanoparticle $[\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2]$ and surrounding chemical environment (ϵ_m) and is minimized (i.e. the effect is maximized) at the plasmon resonance band. This term effectively incorporates the plasmon resonance effect in the isolated nanoparticles. The second term involves the CT interactions between the nanoparticle Fermi level (F) and the electronic states (K) of the molecules attached to the surface. The third term accounts for the RR effect of the adsorbed molecules, and this contribution is maximized when the excitation laser is in resonance with a totally allowed electronic transition involving the ground (I) and an excited (K) state. When the three mechanisms are operating, the unified approach predicts a large enhancement of the polarizability transition momentum.

The numerator in Eqn (1) contains the product of the transition moments for the adsorbed molecules (μ_{K}), the nanoparticle–molecule CT (μ_{FK}), the Herzberg–Teller term $h_{\text{IF}} = \langle I|\partial H/\partial Q|F \rangle$ and the vibrational integral $\langle i|Q_{\text{K}}|f \rangle$. It essentially defines the selection rules for the intensification of a given normal mode by SERS effect. It should be noticed that the oscillating electric field of isolated nanoparticles exhibits an r^{-3} dependence (r is the distance from the nanosphere center). Therefore, only the molecules located very closely to the nanoparticles surface can significantly interact with the oscillating plasmons and their vibrational modes be enhanced.^[30,40]

In the case of the $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}/\text{AuNP}$ system, at 532 nm, the excited radiation is in resonance with the surface plasmon band and the MLCT-2 band, simultaneously, depicting an ideal condition for the occurrence of the EM and RR mechanisms. In addition, owing to the covalent interaction between the complexes and the gold atoms via the tmt ligand, an effective CT process should also take place, as expected for the CT mechanism. Therefore, the three mechanisms (EM, RR and CT) can simultaneously operate in our system, explaining the large enhancement in the SERS signals observed for the isolated nanoparticles, as predicted by Eqn (1).

It should be noted that the dipole transition moment exhibits an appropriate orientation for the $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}$ species anchored on the AuNPs by one sulfur atom. As shown in Fig. 6, at this configuration, the dcb centered, MO119 orbital is oriented out of the gold surface, and when the Ru-dcb CT is excited, the coupling between its transition moment and the particle dipole moment is maximized. In this sense, the rising of the tmt asymmetric ring stretching mode at 1370 cm^{-1} in SERS spectra seems to corroborate the hypothesis, as shown in Fig. 6(c), because the corresponding transition dipole moment has a normal orientation to the gold surface.

At 488 nm, the excitation wavelength does not coincide with maximum plasmon band but characterizes a pre-resonant condition. The SERS spectra (Fig. 5) exhibited a similar profile of the RR spectra associated with the $\text{Ru} \rightarrow \text{tmt}$ CT band in the free complex, using the 488-nm laser (Fig. 3), showing a predominant contribution of the tmt normal modes. This can be seen by the enhancement of the broad band at 1655 cm^{-1} and of the intensities of the tmt normal modes at 1370 and 1150 cm^{-1} . The relative intensities of the dcb normal modes at 1614 , 1545 and 1477 cm^{-1} reflect the contribution of the corresponding EM and RR mechanisms, under a pre-resonance condition.

At 633 and 785 nm, there is no resonance of the exciting radiation with the $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}$ complex in the isolated nanoparticles, and the SERS signals practically disappear. Under this circumstance, in order to observe the SERS spectra, it is necessary to aggregate the colloidal system for generating the typical plasmon coupling band in the 600–800-nm range.^[14] Such aggregation can be induced by increasing the ionic strength, e.g. with NaI. In our case, because of the electrostatic stabilization of the system, a large amount of salt (NaI) was necessary (e.g. 3 mmol l^{-1}) for promoting aggregation (Fig. 7).

The Raman spectra for the aggregated system, obtained at $\lambda_{\text{exc}} = 633$ and 785 nm , can be seen in Fig. 8. There is a general enhancement of the vibrational modes of dcb (e.g. 1614 , 1545 and 1477 cm^{-1}) and tmt (e.g. 1370 , 1029 , 707 and 562 cm^{-1}), consistent with the involvement of an EM mechanism. Surprisingly, in spite of the resonance condition with the plasmon coupling band, the observed SERS intensities were much smaller in relation to the non-aggregated system. This means that the contribution of the EM mechanism in the aggregated nanoparticles is not enough to overcome the lack of tuning with the resonance (RR) and CT excitations in the isolated nanoparticles.

Figure 7. Extinction spectra of $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}/\text{AuNP}$ nanoparticles (solid line) and after aggregation with different concentrations of NaI, 1 mmol l^{-1} (red traces), 2 mmol l^{-1} (blue dots) and 3 mmol l^{-1} (green traces and dots). (This figure is available in colour online at wileyonlinelibrary.com/journal/jrs.)

Figure 8. Normalized SERS spectra for the isolated $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}/\text{AuNP}$ at pH 4 using 488 and 532 excitation, and for the aggregated species (NaI, 3 mmol l^{-1}), under hot spot conditions, using the 633 and 785-nm excitation lasers. The scale factors used to normalize the spectra in relation to that at 532 nm are shown in parenthesis.

Figure 6. (a) Pictorial illustration of the binding of the $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{tmt})]^{3-}$ complex and AuNP, (b) orientation of the LUMO relative to AuNP surface and (c) representation of the tmt asymmetric ring stretch normal mode at 1370 cm^{-1} .

Conclusions

The contrasting behavior observed in this work for the Raman spectra of the agglomerated and non-agglomerated systems supports the conclusion that strong SERS enhancements can also be obtained for isolated gold nanoparticles. An important condition, in this case, is that the contribution of the RR and CT intensification mechanisms should be quite large, in order to compensate for the lack of local hot spots, in relation to the aggregated systems.

Acknowledgement

Financial support from FAPESP, CNPq and Petrobras is gratefully acknowledged.

References

- [1] C. L. Haynes, C. R. Yonzon, X. Zhang, R. P. Van Duyne, *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36*, 471.
- [2] M. E. Stewart, C. R. Anderton, L. B. Thompson, J. Maria, S. K. Gray, J. A. Rogers, R. G. Nuzzo, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 494.
- [3] E. Prado, N. Daugey, S. Plumet, L. Servant, S. Lecomte, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7425.
- [4] L. Zhang, Q. Q. Li, W. Tao, B. H. Yu, Y. P. Du, *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *398*, 1827.
- [5] A. Matschulat, D. Drescher, J. Kneipp, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3259.
- [6] D. Graham, K. Faulds, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1042.
- [7] J. D. Driskell, O. M. Primera-Pedrozo, R. A. Dluhy, Y. P. Zhao, R. A. Tripp, *Appl. Spectrosc.* **2009**, *63*, 1107.
- [8] P. H. Hsu, H. H. K. Chiang, *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 1320.
- [9] J. C. S. Costa, R. A. Ando, A. C. Sant'Ana, L. M. Rossi, P. S. Santos, M. L. A. Temperini, P. Corio, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7491.
- [10] D. Lee, S. Lee, G. H. Seong, J. Choo, E. K. Lee, D. G. Gweon, *Appl. Spectrosc.* **2006**, *60*, 373.
- [11] V. M. Zamarion, R. A. Timm, K. Araki, H. E. Toma, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2934.
- [12] D. Grasseschi, V. M. Zamarion, K. Araki, H. E. Toma, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 9146.
- [13] S. M. Morton, D. W. Silverstein, L. Jensen, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3962.
- [14] N. J. Halas, S. Lal, W.-S. Chang, S. Link, P. Nordlander, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3913.
- [15] X. P. Gao, J. P. Davies, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6858.
- [16] M. Moskovits, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 4408.
- [17] R. R. Guimaraes, A. L. A. Parussulo, H. E. Toma, K. Araki, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *404*, 23.
- [18] D. Grasseschi, A. L. A. Parussulo, V. M. Zamarion, R. R. Guimaraes, K. Araki, H. E. Toma, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 24465.
- [19] J. Turkevich, P. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday* **1951**, *11*, 55.
- [20] G. Frens, *Nat.-Phys. Sci.* **1973**, *241*, 20.
- [21] M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kirchner, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 589.
- [22] A. D. Bacon, M. C. Zerner, *Theor. Chem. Acc. Theory, Comput. Modell. (Theoretica Chim. Acta)* **1979**, *53*, 21.
- [23] S. I. Gorelsky, A. B. P. Lever, M. Ebadi, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 97.
- [24] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fischer, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6298.
- [25] S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *296*, 250.
- [26] P. K. Mallick, G. D. Danzer, D. P. Strommen, J. R. Kincaid, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5628.
- [27] S. Schneider, G. Brehm, C. J. Prenzel, W. Jäger, M. I. Silva, H. D. Burrows, S. T. Formosinho, *J. Raman Spectrosc.* **1996**, *27*, 163.
- [28] H. R. Virdee, R. E. Hester, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 451.
- [29] C. Pérez León, L. Kador, B. Peng, M. Thelakkat, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5783.
- [30] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, United Kingdom, **2007**.
- [31] F. Hubenthal, *Prog. Surf. Sci.* **2007**, *82*, 378.
- [32] J. Lermé, H. Baida, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti, F. Vallée, M. Pellarin, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2922.
- [33] J. Lermé, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 14098.
- [34] L. Qiu, T. A. Larson, D. Smith, E. Vitkin, M. D. Modell, B. A. Korgel, K. V. Sokolov, E. B. Hanlon, I. Itzkan, L. T. Perelman, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 153106.
- [35] L. de S. Menezes, E. Almeida, A. C. L. Moreira, A. M. Brito-Silva, C. B. de Araujo, in 2011 Conf. Lasers Electro-Optics Eur. 12th Eur. Quantum Electron. Conf. (CLEO Eur.), IEEE, **2011**, p.1.
- [36] V. P. Zhdanov, C. Hägglund, B. Kasemo, *Surf. Sci.* **2005**, *599*, L372.
- [37] T. Linnert, P. Mulvaney, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 679.
- [38] B. N. J. Persson, *Surf. Sci.* **1993**, *281*, 153.
- [39] J. R. Lombardi, R. L. Birke, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 734.
- [40] R. Aroca, *Surface-enhanced Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2006**.

Supporting information

Additional supporting information may be found in the online version of this article at the publisher's web site.

Gold nanoparticles functionalised with Ru-dicarboxybipyridine-trimercaptotriazine: SERS effect and application in plasmonic dye solar cells

Daniel Grasseschi, Andre L.A. Parussulo,
Vitor M. Zamarion, Robson R. Guimarães,
Koiti Araki and Henrique E. Toma*

Instituto de Química,
Universidade de São Paulo,
São Paulo 05508-000, Brazil
Email: daniel.grasseschi@usp.br
Email: andrearaujo161@gmail.com
Email: zamarion@iq.usp.br
Email: robsonguimaraes_1@hotmail.com
Email: koiaraki@iq.usp.br
Email: henetoma@iq.usp.br

*Corresponding author

Abstract: A dicarboxybipyridine-trimercaptotriazine ruthenium complex, primarily designed for dye-sensitised solar cells (DSSC), has been successfully employed in the generation of electrostatically stabilised gold colloids, because of its high negative charge and capability of binding to gold nanoparticles *via* the sulphur groups. Strong SERS enhancements have been obtained for the isolated gold nanoparticles, as monitored by dark field hyperspectral and confocal Raman microscopy. A preliminary design of TiO₂ solar cell incorporating the ruthenium dye in association with the gold nanoparticles, has been tested, in the presence of a cobalt complex mediator. The results were considered rather promising, in spite of the slight decay of efficiency in relation to the original dye cell, owing to lixiviation processes and electron recombination effects at the interface.

Keywords: ruthenium dyes; gold nanoparticles; DSSC; SERS; confocal Raman.

Reference to this paper should be made as follows: Grasseschi, D., Parussulo, A.L.A., Zamarion, V.M., Guimarães, R.R., Araki, K. and Toma, H.E. (2015) 'Gold nanoparticles functionalised with Ru-dicarboxybipyridine-trimercaptotriazine: SERS effect and application in plasmonic dye solar cells', *Int. J. Nanotechnol.*, Vol. 12, Nos. 3/4, pp.263–274.

Biographical notes: Daniel Grasseschi is PhD student at the Institute of Chemistry, University of São Paulo since 2011. His research is focused on confocal Raman microscopy, dark-field hyperspectral microscopy, SERS and plasmonic materials.

Andre Luis Araujo Parussulo received his PhD at the Institute of Chemistry, University of São Paulo in 2013. Area of his research is supramolecular chemistry, dye solar cells and nanomaterials.

Vitor Moraes Zamarion received his PhD at the Institute of Chemistry, University of Sao Paulo in 2012. He is Associate Professor at the Univ., Sao Paulo, and his major interests are in plasmonic materials, SERS, and nanomaterials.

Robson Raphael Guimarães is PhD student at the Institute of Chemistry, University of Sao Paulo, since 2011. His research is focused on dye solar cells, and supramolecular chemistry.

Koiti Araki is Professor of Chemistry at the University of Sao Paulo. He received his PhD in 1994. Major interests: supramolecular chemistry, bionanotechnology, molecular nanotechnology and oil field research.

Henrique Eisi Toma is Professor of Chemistry at the University of Sao Paulo. He received his PhD in 1974. Major interests: coordination chemistry, supramolecular chemistry, bioinorganic chemistry, nanotechnology, photoelectrochemistry, SERS and hyperspectral microscopy.

This paper is a revised and expanded version of a paper entitled ‘SPR and SERS studies of isolated and aggregated gold nanoparticles functionalised with Ru-Carboxybipy-trimercaptotriazine DSC dye’ presented at *Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy*, Phoenix, Arizona, 10–14 March, 2014.

1 Introduction

Ruthenium polypyridyl complexes have been extensively employed as photosensitisers in dye solar cells (DSSC), especially after the seminal work by O'Regan and Grätzel [1] in 1991, using mesoporous nanocrystalline TiO₂ electrodes. Currently, many efforts are being dedicated to the development of new dyes exhibiting higher absorption cross-section in the visible and in the near infrared region, in addition to higher photon-to-electron conversion efficiencies [2–4].

Recently, metallic nanoparticles have been employed to enhance the dye absorption and the performance of the DSSCs owing the surface plasmons resonance (SPR) and light-harvesting effects [5–7]. The coupling between the electromagnetic field, generated by the SPR, and the dye electronic transitions led to an increase in the effective dye absorption cross-section [8]. These studies have been made using metal@SiO₂ core-shell nanoparticles, in order to avoid the contact between the corrosive iodide/triiodide electrolyte and the metallic surface. However, because of the silica coating, such an approach does not allow to explore the direct electronic interactions between the nanoparticles and the dye.

In this regard, we recently reported on the photoelectrochemical properties of the [Ru(dcbpy)₂(tmt)]³⁺ complex (Figure 1) in which dcbpy is a dicarboxybipyridine ligand, used as electron receptor and for anchoring at the TiO₂ nanoparticles, and tmt is a trimercaptotriazine ancillary ligand, introduced for performing vectorial electron transfer and improving light harvesting [9].

A special feature of this complex is the availability of a peripheral thiol group for binding to gold nanoparticles. This possibility has indeed been confirmed, leading to stabilised nanoparticles coated with the negatively charged ruthenium-tmt complex,

as probed by hyperspectral dark field microscopy [10]. The Raman spectra of this system exhibited a strong SERS effect, which is quite unusual for isolated nanoparticles, because of the lack of the so called ‘hot spots’ observed in aggregated nanoparticles. By exploring the binding properties of the $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]^{3-}$ complex, as illustrated in Figure 1, the plasmonic properties of the gold nanoparticles could be readily incorporated in the dye solar cells. To the best of our knowledge, such a strategy has never been explored before in dye solar cells.

Figure 1 Structural representation of the $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]^{3-}$ complex, illustrating the surface TiO_2 -dicarboxybipyridine anchoring, and the peripheral gold nanoparticle-mercaptotriazine binding mode (see online version for colours)

2 Experimental

Ruthenium chloride ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), bis-2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid (dcbpyH_2), 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazine ($\text{C}_3\text{S}_3\text{N}_3\text{H}_3 - \text{tmt}$), trisodium citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{cit}$) and tetrachloroauric acid (HAuCl_4) were purchased from Sigma-Aldrich.

The $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$ complex was synthesised by the reaction of the tmt ligand and $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2\text{Cl}_2]$, previously prepared by refluxing $\text{RuCl}_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ and dcbpyH_2 in dimethyl formamide. Detailed data and characterisation procedures can be seen in Gangishetty et al. [8]. Citrate-stabilised gold nanoparticles (cit-AuNP) were prepared according the method introduced by Turkevich et al. [11] and modified by Frens [12].

UV-vis absorption spectra were recorded on a Hewlett Packard 8453A diode-ray spectrophotometer, in the 190 to 1100 nm range. Raman spectra with excitation at 785 nm were recorded on a portable In Photonics model INP-AA-785ZZ spectrophotometer, equipped with a diode laser. A WITec Confocal Raman Microscope, equipped with Ar, Nd:YAG and He-Ne lasers, was used to record the Raman spectra at 488, 532 and 633 nm.

The SERS experiments were carried out by mixing the complex solution ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) with a cit-AuNP suspension (1 : 4 volume ratio), such that the final complex concentration was $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. The pH of the ruthenium complex solution was adjusted to 4 before the addition of the cit-AuNP suspension.

The dye solar cells were prepared as previously described Guimaraes et al. [9]. A colloidal TiO_2 paste was spin coated onto F-doped SnO_2 (FTO) TEC15 conducting

glass sheets, with the electrode area delimited with a plastic adhesive tape. After drying in air, they were fired at 450°C, for 30 min, in order to get 0.25 cm² (10 µm thick) mesoporous TiO₂ electrodes. Then, they were immersed in the [(Bu₄N)₃[Ru(dcbpy)₂(tmt)]] = 0.2 mmol L⁻¹, dye solution, in methanol, washed with the same solvent and dried in air. The coating with the gold nanoparticles was carried out by applying a drop of an aqueous/ethanol (1 : 1) solution of cit-AuNPs, using drop casting procedures and drying in air. Because of the high dilution of the cit-AuNPs, the process was repeated many times in order to increase the amount of the AuNP at the TiO₂/dye surface. Finally, it was washed with the electrolyte solution. The cells were prepared by assembling the TiO₂/dye/AuNP electrode and a platinum coated FTO counter electrode in a sandwich type cell, using a 40 µm thick hot melted Surlyn frame as spacer and sealing. The mediator employed in this work was based on a solution containing 2 mmol L⁻¹ [Co(bpy)₃](PF₆)₃, 0.2 mol L⁻¹ [Co(bpy)₃](PF₆)₂, 0.5 mol L⁻¹ 4-tert-butylpyridine and 0.1 mol L⁻¹ LiClO₄ in methoxypropionitrile. It was injected into the DSC, through a drilled hole, and sealed with an epoxy resin.

The photoelectrochemical properties were measured using an Oriel SpectralLuminator as light source (IPCE), and controlling the power delivered at an appropriate cell position (500–1500 mW cm⁻²) with a standard Si photodiode (1830-C Newport Optical PowerMeter). The I–V curves were registered using an ABB class Oriel solar simulator (AM 1.5, IEC, JIS, ASTM) calibrated with a Si cell (VLSI standards, Oriel P/N 91150 V) and interfaced to a computer-controlled Keithley 2400 Source Meter.

3 Results and discussion

3.1 Electronic structure and spectra

The structural and analytical characterisation of the [Ru(dcbpy)₂(tmt)]³⁻ complex have already been reported in a previous paper [8]. A typical electronic spectrum of this complex, at pH 4, can be seen in Figure 2. It should be noticed that the carboxylic acid groups of this complex are quite acidic, being completely deprotonated at pH 4.

Figure 2 Electronic spectrum of [Ru(dcbpy)₂(tmt)], in aqueous solution, (1 × 10⁻³ mol L⁻¹) at pH 4 (see online version for colours)

According to ZINDO/S [13,14] theoretical calculations carried out for the deprotonated complex, the bands at 369 nm and 502 nm, can be assigned to $\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \text{dcbpy}(\pi^*)$ charge-transfer transitions, involving the molecular orbitals displaying major contributions of Ru orbitals, to molecular orbitals centred on the bipyridine rings. The 465 nm band can be attributed to a $\text{tmt}(\pi\pi) \rightarrow \text{dcbpy}(\pi\pi^*)$ charge-transfer transition. The absorption bands in the UV region correspond to internal transitions in the dcbpy and tmt aromatic ligands.

The starting, citrate stabilised gold nanoparticles exhibit a characteristic extinction spectra centred at 532 nm (Figure 3), consistent with an average size of 40 nm as measured by SEM and dynamic light scattering. This band involves absorption and scattering components, as predicted by classical Mie's theory.

Figure 3 Extinction spectra of cit-AuNP (black line) and of cit-AuNP with $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]^{3-}$ $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ at pH 4 (red broken line) (see online version for colours)

In the presence of the $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]^{3-}$ complex, only a relatively small increase of absorbance has been observed at 532 nm, associated with the electronic transitions of the anchored complex. The evidence of a strong binding between the complex and AuNPs can only be seen in the Raman spectra. However, it should be noticed that in most of the cases involving the interaction of citrate-AuNPs with substrates, the process is accompanied by aggregation, as indicated the rise of a new, strong band above 700 nm, ascribed to the interparticles plasmon coupling effects. Therefore, lack of the plasmon coupling band can be taken as a strong evidence of stabilisation of the gold nanoparticles by the $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]^{3-}$ complex. As a matter of fact, we have monitored the stabilised, isolated gold nanoparticles, using dark-field hyperspectral microscopy as shown in Figure 4, discriminating the occurrence of induced aggregation in this system by the optical images and the characteristic plasmon coupling band above 700 nm.

The major influence of the surface plasmons in the gold nanoparticles can be expressed by the SERS effect, or surface enhanced Raman scattering, of the absorbed molecules [15–18]. The SERS effect involves two major contributions or mechanisms, of electromagnetic (EM) and chemical (CM) nature. The first one requires special arrangements of nanoparticles or nanostructured surfaces in order to generate the

so-called ‘hot spots’ [19]. This mechanism involves the coupling between the oscillating electric field component of incident photons and surface plasmons, and can be independent of the interaction of molecular species with the surface. In this case, the molecular species will be more or less randomly oriented in the plasmonic electric field, and all the vibrational modes can be enhanced by the SERS effect.

Figure 4 Dark-field hyperspectral microscopy (A), SERS spectra at excitation wavelength of 532 nm (B) and scattering spectra (inset in B) of the isolated $\text{Au}/[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]^{3-}$ nanoparticles. Dark-field hyperspectral microscopy (C), SERS spectra at excitation wavelength of 633 nm (D) and scattering spectra (inset in D) of $\text{Au}/[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]^{3-}$ nanoparticles aggregated with NaI (see online version for colours)

3.2 Plasmon resonance and SERS effects in the $\text{Au}/[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]^{3-}$ nanoparticles

The intensification of the Raman scattering by the chemical mechanism is related to the enhanced polarisability attained by the molecular species because of their binding to the plasmonic nanoparticles. Accordingly, the covalency and degree of charge delocalisation on the nanoparticle/molecule system will have a strong, direct influence on the SERS effect [20,21]. When the molecule-nanoparticle bonding is essentially non-covalent, the metal cluster will only slightly perturb the electronic structure of the adsorbed molecule, leading to a minor change of polarisability. In contrast, in highly covalent systems such as those involving thiol-gold bonding, the molecular orbital description should incorporate the HOMO and LUMO levels of the molecules, as well as the charge-transfer (CT) interactions from the nanoparticles Fermi level to molecules LUMO ($E_F \rightarrow \text{LUMO}$) or from molecules HOMO to nanoparticles Fermi level ($\text{HOMO} \rightarrow E_F$). Since the electronic effects at the molecule-gold nanoparticle interface, are under the influence of the surface plasmons, they will be susceptible to the plasmon electromagnetic excitation, giving rise to a selective, strong SERS response.

The best way to deal with the SERS effect is by using the unified SERS approach recently described by Lombardi and Birke [22–24], where the polarisability transition momentum R is given by equation (1),

$$R_{IFK}(\omega) = \frac{\mu_{KI}\mu_{FK}h_{IF}\langle i|Q_K|f\rangle}{[(\epsilon_1(\omega)+2\epsilon_m)^2+\epsilon_2^2](\omega_{FK}^2-\omega^2+\gamma_{FK}^2)(\omega_{IK}^2-\omega^2+\gamma_{IK}^2)} \quad (1)$$

The denominator of this equation is constituted by three terms. The first one (EM mechanism) includes the dielectric functions of the metallic nanoparticle [$\epsilon_1(\omega)$ and ϵ_2] and surrounding chemical environment (ϵ_m), and is minimised (i.e., the effect is maximised) at the plasmon resonance band. The second term involves charge-transfer interactions between the nanoparticle Fermi level (F) and the electronic states (K) of the molecules attached to the surface. The third term accounts for the resonant Raman effect of the adsorbed molecules, and this contribution is maximised when the excitation laser is in resonance with a totally allowed electronic transition involving the ground (I) and excited (K) molecular states.

The numerator is the product of the transition moments for the adsorbed molecules (μ_{ki}), the nanoparticle–molecule charge-transfers (μ_{FK}), the Herzberg–Teller term $h_{IF} = \langle I|\partial H/\partial Q|F\rangle$ and the vibrational integral $\langle i|Q_K|f\rangle$, thus defining the selections rules. These are quite stringent for intensification of a given normal mode by SERS effect since implies that all four terms must be nonzero. Furthermore, the oscillating electric field of isolated nanoparticles shows an r^{-3} dependence, where r is the nanoparticle radius, so that it is essentially confined to the nanoparticle surface. Therefore, only the vibrational modes of molecules very next to the nanoparticles surface can be significantly coupled with the electric field and enhanced.

In the SERS spectra obtained at 532 nm for the isolated nanoparticles (Figure 4(B)), the most strongly enhanced peaks were observed at 1029 (ring breath centred on ‘N’ atoms of TMT + ring breath of dcby), 1264 (tmt + dcby CN stretching), 1370 (tmt asymmetric ring stretching), and at 1477, 1545 and 1614 cm^{-1} (dcby CC+CN ring stretching modes). At 532 nm, the excited radiation is in simultaneous resonance with the complex charge-transfer bands and the surface plasmon band, thus explaining the strong enhancement of the dcby and tmt Raman peaks [10].

At 633 nm, the resonance conditions are not satisfied for the isolated nanoparticles. For this reason, it was necessary to induce aggregation by increasing the ionic strength, e.g., with sodium iodide. The formation of aggregates can be seen in the dark field spectra image of Figure 4(D) and is accompanied by the rise of a broad plasmon coupling band in the range of 700 – 900 nm. The corresponding SERS spectra is much weaker in comparison with that observed for the isolated nanoparticles, because of the lack of resonance with the electronic levels in the complex. In this case, the electromagnetic mechanism is predominating, leading to a general enhancement of the complex Raman peaks [10].

3.3 Plasmon coupled dye solar cells

The incorporation of the ruthenium dye modified with gold nanoparticles in the TiO_2 solar cells cannot be performed in a single step, because of the functional hierarchy involved in the assembled layers. In the $(\text{AuNP})[\text{Ru}(\text{dcby})\text{tmt}]$ solar cells, the nanocrystalline TiO_2 surface should be coated first with the injecting complex, which

was covalently anchored *via* the free carboxylate groups of the dcbpy ligand. The gold nanoparticles should be added after this step, in order to prevent the blockage of the TiO₂ semiconducting surface. Again, a binding group is necessary in order to immobilise the gold nanoparticles at the dye surface. This role is played by the tmt ligand in the complex.

The binding of the gold nanoparticles at injecting surface of the dye solar cell was monitored by confocal Raman microscopy. The Raman spectra recorded before and after the binding of the gold nanoparticles, under very similar conditions, can be seen in Figure 5. In this case, a general enhancement of the Raman peaks was observed, indicating the formation of aggregates, where the electromagnetic mechanism should be predominating.

Figure 5 SERS spectra of TiO₂/[Ru(dcbpy)tmt] film with AuNP (top, red line) and without AuNP (bottom, black line) at excitation wavelength of 532 nm, 0.2 mW laser power and integration time of 5 s (see online version for colours)

This hypothesis has been confirmed by the SEM images of the gold nanoparticles deposited on the TiO₂/dye surface, as shown in Figure 6. The corresponding confocal Raman hyperspectral image is in agreement with this observation, showing that the gold nanoparticles are not randomly dispersed over the surface.

In order to accomplish the assembly of the dye solar cell, the conventional I⁻/I₃⁻ mediator has been replaced by the [Co(bipy)₃]^{3+/2+} couple, in order to prevent the reaction of the gold nanoparticles with the iodine species. Although the cobalt mediator has been employed with great success in many dye solar cells, its response markedly depends on the type of dye involved [25,26], and it is not particularly good for the ruthenium-dicarboxybipy species. In the case of the [Ru(dcbpy)tmt] dye, a decrease of efficiency from 2.57% to 0.19% has been observed using the I₃⁻/I⁻ and [Co(bipy)₃]^{3+/2+} mediators, respectively. However, in the lack of a better alternative, the plasmon-coupled dye solar cell has been assembled using the cobalt mediator.

Figure 6 SEM image of $\text{TiO}_2/[\text{Ru}(\text{dcbpy})\text{tmt}]/\text{AuNP}$ film (left) and Raman confocal images of $\text{TiO}_2/[\text{Ru}(\text{dcbpy})\text{tmt}]/\text{AuNP}$ film with excitation wavelength of 532 nm, 0.2 mW laser power and integration time of 0.1 s (right). The red colour indicates regions where the CC + CN dcbpy ring stretch at 1614 cm^{-1} shows higher intensities. The blue colour indicates regions where the TiO_2 mode at 147 cm^{-1} shows higher intensities. The green and yellow colours are intermediary conditions displaying both dcbpy and TiO_2 vibrational modes (the colour indication can be seen in the electronic publication) (see online version for colours)

Typical IPCE plots for the $[\text{Ru}(\text{dcbpy})\text{tmt}]$ and $(\text{AuNP})[\text{Ru}(\text{dcbpy})\text{tmt}]$ dye solar cells can be seen in Figure 7. The performance data, collected in duplicate, for the plasmon couples dye solar cells, are summarised in Table 1. As shown in this table, the dye solar cell incorporating gold nanoparticles exhibited a performance comparable with or slightly lower than the original cell. However, such results should not be taken as definitive, since there are many other relevant aspects for consideration.

Figure 7 Photoaction spectra of DSSCs prepared with $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]$ and $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tmt})]-\text{AuNP}$ (collected in duplicate), expressed by the plot of IPCE vs. wavelength (see online version for colours)

First, it has been noted that in the application of the gold nanoparticles, by using the drop casting procedure, there was a progressive leaching of the dye by the solvents.

Second, the distribution of the gold nanoparticles on the TiO₂-dye surface was far from ideal, leading to the formation of aggregates instead of a homogeneous coating, as observed by the SEM and confocal Raman images.

Third, a substantial decrease of the open circuit voltage (Voc) was observed in the presence of the gold nanoparticles. This result can be consequence of charge-recombination mechanisms, promoted by any eventual contact between the plasmon nanoparticles and the TiO₂ surface.

Finally, the performance of the cobalt complex, employed as mediator, might be changing in the presence of the gold nanoparticles.

Table 1 Photoelectrochemical data for the [Ru(dcbpy)tmt] and (AuNP) [Ru(dcbpy)tmt] TiO₂ solar cells (in duplicate)

Parameters	[Ru(dcbpy) ₂ (tmt)]	(AuNP)[Ru(dcbpy) ₂ (tmt)]
Area (cm ²)	0.257	0.250; 0.250
Isc (mA)	0.234	0.205; 0.207
Voc (V)	0.57	0.41; 0.38
Pmax (mW)	0.048	0.030; 0.027
Jsc (mA/cm ²)	0.91	0.82; 0.83
FF (%)	36.2	35.5; 34.3
Efficiency (%)	0.19	0.12; 0.11

4 Conclusion

As a very relevant point, this work demonstrated the possibility of monitoring the interaction between the [Ru(dcbpy)tmt] complex and the gold nanoparticles, both in the isolated form and at the interface of the dye solar cell, by means of the plasmon resonance scattering and the SERS effect, using hyperspectral dark-field microscopy and confocal Raman microscopy.

In spite of the current limitations imposed by the nature of the redox-mediator species, the detection of a reasonable performance for the preliminary plasmonic dye solar cell prototype (in comparison with the original design without the gold nanoparticles), was rather stimulating. There are, however, many problems to be solved, and a systematic work is necessary in order to improve the design and to evaluate the role of the plasmon effects in this type of molecular device.

Acknowledgements

Financial support from FAPESP, CNPq and Petrobras is gratefully acknowledged.

First, it has been noted that in the application of the gold nanoparticles, by using the drop casting procedure, there was a progressive leaching of the dye by the solvents.

Second, the distribution of the gold nanoparticles on the TiO₂-dye surface was far from ideal, leading to the formation of aggregates instead of a homogeneous coating, as observed by the SEM and confocal Raman images.

Third, a substantial decrease of the open circuit voltage (Voc) was observed in the presence of the gold nanoparticles. This result can be consequence of charge-recombination mechanisms, promoted by any eventual contact between the plasmon nanoparticles and the TiO₂ surface.

Finally, the performance of the cobalt complex, employed as mediator, might be changing in the presence of the gold nanoparticles.

Table 1 Photoelectrochemical data for the [Ru(dcbpy)₂tmt] and (AuNP) [Ru(dcbpy)₂tmt] TiO₂ solar cells (in duplicate)

Parameters	[Ru(dcbpy) ₂ (tmt)]	(AuNP)[Ru(dcbpy) ₂ (tmt)]
Area (cm ²)	0.257	0.250; 0.250
Isc (mA)	0.234	0.205; 0.207
Voc (V)	0.57	0.41; 0.38
Pmax (mW)	0.048	0.030; 0.027
Jsc (mA/cm ²)	0.91	0.82; 0.83
FF (%)	36.2	35.5; 34.3
Efficiency (%)	0.19	0.12; 0.11

4 Conclusion

As a very relevant point, this work demonstrated the possibility of monitoring the interaction between the [Ru(dcbpy)₂tmt] complex and the gold nanoparticles, both in the isolated form and at the interface of the dye solar cell, by means of the plasmon resonance scattering and the SERS effect, using hyperspectral dark-field microscopy and confocal Raman microscopy.

In spite of the current limitations imposed by the nature of the redox-mediator species, the detection of a reasonable performance for the preliminary plasmonic dye solar cell prototype (in comparison with the original design without the gold nanoparticles), was rather stimulating. There are, however, many problems to be solved, and a systematic work is necessary in order to improve the design and to evaluate the role of the plasmon effects in this type of molecular device.

Acknowledgements

Financial support from FAPESP, CNPq and Petrobras is gratefully acknowledged.

References

- 1 O'Regan, B. and Grätzel, M. (1991) 'Low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films', *Nature*, Vol. 353, pp.737–740.
- 2 Nazeeruddin, M.K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Mueller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N. and Gratzel, M. (1993) 'Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes', *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 115, pp.6382–6390.
- 3 Ruile, S., Kohle, O., Péchy, P. and Grätzel, M. (1997) 'Novel sensitizers for photovoltaic cells. Structural variations of Ru(II) complexes containing 2,6-bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)pyridine', *Inorg. Chim. Acta*, Vol. 261, pp.129–140.
- 4 Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. and Pettersson, H. (2010) 'Dye-sensitized solar cells', *Chem. Rev.* Vol. 110, pp.6595–6663.
- 5 Jang, Y.H., Jang, Y.J., Kochuveedu, S.T., Byun, M., Lin, Z. and Kim, D.H. (2014) 'Plasmonic dye-sensitized solar cells incorporated with Au-TiO₂ nanostructures with tailored configurations', *Nanoscale*, Vol. 6, pp.1823–1832.
- 6 Choi, H., Chen, W.T. and Kamat, P.V. (2012) 'Plasmonic versus electron charging effects of metal nanoparticles in dye-sensitized solar cells', *ACS Nano*, Vol. 6, pp.4418–4427.
- 7 Brown, M.D., Suteewong, T., Kumar, R.S.S., D'Innocenzo, V., Petrozza, A., Lee M.M., Wiesner, U. and Snaith, H.J. (2011) 'Plasmonic dye-sensitized solar cells using core-shell metal-insulator nanoparticles', *Nano Lett.*, Vol. 11, pp.438–445.
- 8 Gangishetty, M.K., Lee, K.E., Scott, R.W.J. and Kelly, T.L. (2013) 'Plasmonic enhancement of dye sensitized solar cells in the red-to-near-infrared region using triangular core-shell Ag@SiO₂ nanoparticles', *ACS Appl. Mater. Interface*, Vol. 5, pp.11044–1151.
- 9 Guimaraes, R.R., Parussulo, A.L.A., Toma, H.E. and Araki, K. (2013) 'New tunable ruthenium complex dyes for TiO₂ solar cells', *Inorg. Chim. Acta*, Vol. 404, pp.23–28.
- 10 Grasseschi, D., Parussulo, A.L.A., Zamarion, V.M., Guimarães, R. R., Araki, K. and Toma, H E. (2013) 'How relevant can the SERS effect in isolated nanoparticles be?', *RSC Adv.*, Vol. 3, pp.24465–24472.
- 11 Turkevich, J., Stevenson, P.C. and Hillier, J. (1951) 'A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold', *Discuss. Faraday Soc.*, Vol. 11, pp.55–75.
- 12 Frens, G. (1973) 'Controlled nucleation for regulation of particle-size in monodisperse gold suspensions', *Nature-Phys. Sci.*, Vol. 241, pp.20–22.
- 13 Gorelsky, S.I., Lever, A.B.P. and Ebadi, M. (2002) 'Ruthenium d-orbital delocalization in bis(bipyridine)ruthenium derivatives of redox active quinonoid ligands', *Coord. Chem. Rev.*, Vol. 230, pp.97–105.
- 14 Hypercube, I. (2008) HyperChem version 8.0.5 for Windows.
- 15 Grasseschi, D., Zamarion, V.M., Araki, K. and Toma, H.E. (2010) 'Surface enhanced Raman scattering spot tests: a new insight on Feigl's analysis using gold nanoparticles', *Anal. Chem.*, Vol. 82, pp.9146–9149.
- 16 Melo, V.H.S., Zamarion, V.M., Araki, K. and Toma, H.E. (2011) 'New insights on surface-enhanced Raman scattering based on controlled aggregation and spectroscopic studies, DFT calculations and symmetry analysis for 3,6-bi-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine adsorbed onto citrate-stabilized gold nanoparticles', *J. Raman Spectrosc.*, Vol. 42, pp.644–652.
- 17 Zamarion, V.M., Timm, R.A., Araki, K. and Toma, H.E. (2008) 'Ultrasensitive SERS nanoprobe for hazardous metal ions based on trimercaptotriazine-modified gold nanoparticles', *Inorg. Chem.*, Vol. 47, pp.2934–2936.
- 18 Costa, J.C.S, Ando, R.A., Sant'Ana, A.C., Rossi, L.M., Santos, P.S., Temperini, M.L.A. and Corio, P. (2009) 'High performance gold nanorods and silver nanocubes in surface-enhanced Raman spectroscopy of pesticides', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 11, pp.7491–7498.

- 19 Halas, N.J., Lal, S., Chang, W-S., Link, S. and Nordlander, P. (2011) 'Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures', *Chem. Rev.*, Vol. 111, pp.3913–3961.
- 20 Jensen, L., Aikens, C.M. and Schatz, G.C. (2008) 'Electronic structure methods for studying surface-enhanced Raman scattering', *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 37, pp.1061–1073.
- 21 Morton, S.M. and Jensen, L. (2009) 'Understanding the molecule-surface chemical coupling in SERS', *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 131, pp.4090–4098.
- 22 Lombardi, J.R. and Birke, R.L. (2012) 'The theory of surface-enhanced Raman scattering', *J. Chem. Phys.*, Vol. 136, pp.144704–144711.
- 23 Lombardi, J.R. and Birke R.L. (2009) 'A unified view of surface-enhanced Raman scattering', *Acc. Chem. Res.*, Vol. 42, pp.734–742.
- 24 Lombardi, J.R. and Birke R.L. (2008) 'A unified approach to surface-enhanced Raman spectroscopy', *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, pp.5605–5617.
- 25 Liu, Y., Jennings, J.R., Huang, Y., Wang, Q., Zakeeruddin S.M. and Grätzel, M. (2011) 'Cobalt redox mediators for ruthenium-based dye-sensitized solar cells: A combined impedance spectroscopy and near-IR transmittance study', *J. Phys. Chem. C*, Vol. 115, pp.18847–18855.
- 26 Yella, A., Lee, H-W., Tsao, H.N., Yi, C., Chandiran, A.K., Nazeeruddin, M.K., D'au, E.W.G., Yeh, C.Y., Zakeeruddin, S.M. and Grätzel, M. (2011) 'Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt(II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency', *Science*, Vol. 334, pp.629–634.

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/molstruc>

Structural effects on the photoelectrochemical properties of new push-pull dyes based on vinazene acceptor triphenylamine donor

Wilmmer A. Arcos^a, Robson R. Guimarães^c, Braulio Insuasty^{a,b}, Koiti Araki^{c,**},
Alejandro Ortiz^{a,b,*}

^a Heterocyclic Compounds Research Group, Department of Chemistry, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia

^b Centre for Bioinformatics and Photonics-CIBioFI, Calle 13 No. 100-00, Edificio 320, No. 1069, Cali, Colombia

^c Laboratory of Supramolecular Chemistry and Nanotechnology, Institute of Chemistry, University of Sao Paulo, Av. Lineu Prestes 748, Butanta, 05508-000, Sao Paulo, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 January 2016

Received in revised form

28 January 2016

Accepted 29 January 2016

Available online 4 February 2016

Keywords:

Vinazene

Push-pull

Electron transfer

Triphenylamine

ABSTRACT

The push-pull behavior of novel dyes, based on vinazene electron-acceptor groups linked to arrays of triphenylamine (TPA) electron-donor group, was studied by electronic absorption and emission spectroscopy, as well as by cyclic voltammetry. The most stable ground state structure and their electronic properties were modeled by density functional theory (DFT) calculations using the B3LYP functional and 6-31G++ basis set, whereas the electronic properties in the excited states were calculated by TD-DFT, under the same functional and basis set, using SCF and PCM methods. The theoretical calculations matched well with experimental data, showing that λ_{max} of the lowest energy absorption band can be assigned to an intramolecular charge transfer transition. In fact, the HOMO and LUMO are respectively localized on the TPA donor and the dicyanomethylene acceptor moiety confirming a remarkable push-pull character. Photoelectrochemical cells parameters were correlated with dyes structural properties showing to be consistent with the anchoring through the nitrogen atoms of CN groups. The nature of the donor-acceptor groups, conformation and number of anchoring CN groups (2 seems to be the best) strongly influenced the overall efficiency of dye sensitized solar cells.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

New molecular materials with special photoinduced charge separation features are being pursued due to their potential applications in photocatalysis, artificial photosynthesis and renewable energy sources, among others. Among the several fundamental factors controlling the efficiency of that process, the intramolecular electronic coupling between electron-acceptor and electron-donor units plays a key role for the development of a wide variety of materials applicable in areas such as electrically conducting materials, non-linear optics (NLO), molecular rectification, dyes, solvatochromism, and photovoltaics (PV) [1]. Accordingly, electron-donor and electron-acceptor groups have been connected by means of covalent saturated (sigma) bridges (D-σ-A) such as in the

Aviran and Ratner single molecule rectifier model, thus opening the field known as molecular electronics [2]. Currently, the attention has shifted from ruthenium complexes to organic dyes when considering dye sensitized solar cells, DSSC, mainly due to the higher cost, problems with purification and larger environmental impact, despite the generally higher stability. However, organic dyes can have advantages such as higher extinction coefficients, favorable synthetic routes, and more easily tunable photoelectrochemical properties [3].

Generally, the critical factors that influence the sensitization and that should be controlled more or less carefully are listed below:

- (i) the energy of the excited-state species should be higher than the energy of the conduction band (CB) edge of the semiconductor, in other words the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) has to be higher in energy than the conduction band edge of the semiconductor;
- (ii) the oxidized dye should be able to oxidize the iodine/iodide redox couple, and

* Corresponding author. Faculty of Science, Department of Chemistry, Universidad del Valle, Santiago de Cali, Colombia.

** Corresponding author.

E-mail address: alejandro.ortiz@correounivalle.edu.co (A. Ortiz).

- (iii) the absorption cross-section of the dye in the visible and near infrared regions should be as high as possible to maximize photocurrent response;
- (iv) the electronic coupling of the excited dye species with mesoporous TiO₂ should be good enough to assure fast electron injection;
- (v) the degree of electronic conjugation coupling the intramolecular donor and acceptor groups should be high enough to assure a large charge transfer (CT) character to the lowest energy excited electronic state;
- (vi) the formation of dye aggregates and recombination of electrons in the CB and the oxidized dye + or oxidizing species in the electrolyte [46].

To further design and develop more efficient metal-free dyes for DSSCs, it is fundamental choosing the appropriate D-A systems and fine-tuning the electronic, adsorption and aggregation properties by introducing suitable structural modifications. Recently, it has been found that triphenylamine (TPA) and analogues are good electron donors. Indeed, the TPA moiety is expected to accept the oxidizing equivalent from the dye after electron injection increasing the distance from the semiconductor surface and efficiently hamper the recombination process. TPA also shows a huge steric hindrance and can therefore prevent unfavorable dye aggregation that can lead to quenching of the excited dye at the semiconductor surface [7]. Furthermore, the starburst triarylamine has drawn great interest for their excellent hole transport capability, such that its derivatives are classic hole transporting materials [8]. In addition, the absorption region can be extended and the molar extinction coefficient can be enhanced. In fact, 4,5-dicyanoimidazole was shown to be a promising electron-acceptor group by Rasmussen et al. [10–13] who demonstrated their efficiency as electron transfer chromophores, with potential applications in optoelectronic devices, optical data storage of functional polymers [14–16].

Recently, it has been found that by incorporating electron donor triarylamine group into the dye molecules, the oxidized species can be physical separated from the electrode surface increasing the charge separation and collection efficiencies as compared to conventional systems [9]. One expects the incorporation starburst dendronized triarylamine moieties in the molecule will enhance further that effect. Thus in this paper, we report the influence of structural and electronic effects on the efficiency of solar cells prepared with a novel series of charge-transfer chromophores based on 1-hexyl-2-vinyl-1H-imidazole-4,5-dicarbonitrile (vinazene) electron-acceptor and triphenylamine (TPA) derivatives electron-donors, prepared by means of a convergent synthetic approach.

2. Experimental

2.1. Materials and equipments

Reagents were used as purchased without further purification unless stated otherwise. Solvents used in photochemical measurements were spectroscopic grade. All air-sensitive reactions were conducted under argon atmosphere using dried solvents prepared according to recommended standard procedures. FTIR spectra were recorded using a Shimadzu FT-IR 8400 spectrophotometer. Absorption spectra were registered in a Shimadzu 1700 spectrophotometer using fused quartz glass cuvettes with 10.0 mm optical path. Fluorescence measurements were performed in a JABSCO spectrofluorometer (FP-8500). NMR spectra were recorded on a BRUKER 400 MHz UltraShield Advance II NMR (1H: 400 MHz, 13C: 100 MHz) spectrometer at 298 K using partially deuterated

solvents as internal standards. Coupling constants (*J*) are reported in Hz and chemical shifts (δ) in ppm. Nuclear spin coupling multiplicities are denoted as follows: s = singlet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet, dd = doublet–doublet. Mass spectra were recorded on a Shimadzu MS-QP 2010 spectrometer operating at 70 eV or a HP1100MSD spectrometer and a Bruker REFLEX spectrometer Matrix Assisted Laser Desorption Ionization mass spectrometer (coupled to a Time-of-Flight analyzer) (MALDI-TOF). Analytical thin layer chromatography (TLC) was performed using aluminum coated Sorbent Technologies 60 UV254 plates.

2.2. Electrochemical measurements

Electrochemical measurements were performed in a CHI440B electrochemical workstation (CH Instruments, Inc.), using a three-electrode configuration system. The measurements were carried out using a 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) solution in electrochemical grade CH₃CN as electrolyte. A glassy-carbon electrode (3 mm diameter) was used as the working electrode, and a platinum wire and an Ag electrode were employed as the counter and the pseudo-reference electrodes respectively. The ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) redox couple was used as the internal reference to measure the potentials. Both the counter and the reference electrodes were directly immersed in the electrolyte solution. The surface of the working electrode was carefully polished to mirror with 0.3 and 0.5 alumina slurries prior use. Solutions were deaerated by bubbling argon for few minutes prior each voltammetric scan. Unless otherwise specified the scan rate is 100 mV/s.

2.3. DSSCs fabrication

Dye sensitized solar cells were prepared according to an adapted literature procedure [10]. Mesoporous semiconductor electrodes were prepared by dispersing a terpineol based colloidal TiO₂ nanoparticles (25 nm large) paste on pieces of conducting FTO (resistance ~15 Ω sq⁻¹), that were subsequently allowed to dry in air, heated to 120 °C for an hour and sintered for 30 min at 450 °C. Soon after cooling to room temperature, the electrodes were dipped into a 2.5 mmol L⁻¹ N719 ruthenium dye acetone solution. The counter-electrode were prepared by depositing Pt nanoparticles onto pieces of conducting glass. The solar cells were assembled together sandwiching a 40 μ m thick Surlyn spacer in between a TiO₂ and a platinized counter electrode and hot-pressing. Finally, a hole was drilled and the electrolyte solution (0.5 M tert-butylpyridine, 0.6 M tetrabutylammonium iodide, 0.1 M LiI, 0.1 M I₂ in methoxypropionitrile) introduced after making vacuum inside. Then IxV curves were registered while irradiating the devices with an ABB class AM 1.5 Oriel solar simulator (ASTM, JIS, IEC) calibrated with a standardized Si light meter (VISI standards, oriel P/N 91150V) and applying a voltage with an AutoLab PGSTAT30 potentiostat/galvanostat. IPCE spectra were registered using an Oriel Spectral Luminator.

2.4. Preparation and characterization of dyes

The electron-acceptor **5** were prepared starting from the commercially available 1,2-diaminomaleonitrile **1** following a multistep procedure. The acrodam derivative **3** was prepared by reaction of **1** and acrolein **2** under acidic conditions. Derivative **4** was obtained after oxidation with lead tetraacetate in acetonitrile solution, and alkylated to obtain the desired derivative **5** using microwave irradiation as shown in Scheme 1.

Scheme 1. Scheme showing the synthetic route for preparation of hexylvinazene 5.

2.4.1. Preparation of acrodiamine 3

In a 50 mL erlenmeyer flask, (5.0 g, 46.3 mmol) of **1** were added in 50 mL of ethyl ether and the suspension stirred at 0 °C for 15 min and 3.0 mL of (51.12 mmol) acrolein 95% was added, and the mixture allowed to cool for 15 min. Upon addition of five drops of trifluoroacetic acid (TFA), the mixture become pale red colored and after 2 min, a beige precipitate (acrodiamine) began to form. The precipitate was filtered without further purification, to yield **3** as yellow solid, 96%.

FT-IR (ATR) ν : 3331, 2914, 2872, 2204, 1606 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 298 K) δ : 5.97 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 6.10 (d, J = 17.2 Hz, 1H) 6.59 (d, J = 17.2 Hz, 1H) 7.84 (bs, 2H) 7.97 (d, J = 8.98 Hz, 1H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , 298 K) δ : 103.1, 114.1, 114.7, 127.6, 130.7, 136.6, 157.7 ppm. MS (EI) for $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4$ m/z 146 (M^+), 120 ($\text{M}^+ - 26$). (m/z expected: 146.2).

2.4.2. Preparation of vinazene 4

Crude acrodiamine **3** (2.0 g, 13.7 mmol) was dissolved in 50 mL of acetonitrile and poured into a (6.21 g, 13.7 mmol) lead tetraacetate solution in (50 mL) acetonitrile at 0 °C over approximately 1 min. The solution turned dark cherry red and a voluminous white precipitate, bearing a slight metallic sheen, was formed. The reaction mixture was stirred for an additional 50 min and filtered. The precipitate was washed with ethyl acetate until color was no longer evident in the filtrate. The combined organic filtrate was evaporated under reduced pressure, and the residue extracted with several portions of ether. The solvent was evaporated at reduced pressure, leaving the product vinazene as an orange solid **4** (yield 89%).

FT-IR (ATR) ν : 2856, 2239, 1510, 1289 and 1250 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 298 K) δ : 6.65 (dd, J = 17.8 Hz, 11.3 Hz, 1H), 6.22 (d, J = 17.8 Hz, 1H), 5.76 (d, J = 11.3 Hz, 1H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , 298 K) δ : 150.5, 124.6, 123.8, 115.9, 111.6 ppm; MS (EI) for $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4$ m/z 144 (M^+), 118 ($\text{M}^+ - 26$), 91 ($\text{M}^+ - 53$). (m/z expected: 144.04).

2.4.3. Preparation of 1-hexyl-2-vinyl-1H-imidazole-4,5-dicarbonitrile 5

The Vinazene **4** (400 mg, 2.78 mmol), (595.8 mg, 3.6 mmol) bromohexane, (461 mg, 4.6 mmol) K_2CO_3 and 10 drops of DMF were transferred into a microwave tube, and processed using the following settings: P = 50 W, t = 2 min and T = 80 °C. Then, the product was extracted with ethyl ether, the organic phase evaporated under reduced pressure and the resultant dark liquid purified by silica gel column chromatography using a chloroform:hexane 3:1 mixture as mobile phase to get **5** in 83% yield.

FT-IR (ATR) ν : 2962, 2231, 1888, 1473, 1379, 1317, 987 and 943 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 298 K) δ : 6.57 (d,

J = 7.22 Hz, 1H), 6.53 (d, J = 4.88 Hz, 1H), 5.85 (dd, J = 7.22, 4.88 Hz, 1H), 4.14 (t, J = 7.41 Hz, 2H), 1.83 (t, J = 7.27 Hz, 2H), 1.31–1.40 (m, 6H), 0.89–0.96 (m, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , 298 K) δ : 150.0, 136.4, 125.8, 122.0, 121.4, 113.0, 109.4, 46.7, 31.0, 30.4, 25.7, 22.3, 14.2 ppm. MS (EI) for $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_4$ m/z 228 (M^+), 213 ($\text{M}^+ - 15$), 201 ($\text{M}^+ - 27$). (m/z expected: 228.1).

2.4.3.1. Preparation of compound 6. (552 mg, 2.0 mmol) of diethyl 4-(diphenylamino)benzylphosphonate, (1053.83 mg, 2.0 mmol) of 4-(bis(4-iodophenyl)amino)benzaldehyde and (561.05 mg, 5 mmol) of *t*-BuOK were weighed inside a dry bag using a flamed round bottom-flask. The round bottom-flask was connected to a condenser purged with argon and 15 mL of dry THF added, and the reaction mixture kept under constant stirring at room temperature for 12 h. Then, the solvent was removed under reduced pressure, 10 mL of MeOH and 5 drops of acetic acid added into, forming a yellow precipitate which was separated out and purified by silica gel column chromatography using a chloroform: hexane 3: 1 mixture as eluent. 380.5 mg of product **6** were obtained with 25% yield.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 6.82–6.91 (m, 5H) 7.00 (d, J = 2.15 Hz, 2H) 7.03–7.13 (m, 5H) 7.17 (d, J = 7.41 Hz, 1H) 7.31–7.34 (m, 1H) 7.38–7.45 (m, 4H) 7.53–7.60 (m, 5H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 146.9, 145.8, 138.4, 136.4, 133.2, 132.0, 129.4, 127.4, 127.3, 126.4, 125.9, 124.8, 124.6, 124.0, 86.1 ppm.

2.4.3.2. Preparation of compound 7. (700 mg, 1.33 mmol) of 4-(bis(4-iodophenyl)amino)benzaldehyde, (1085 mg, 3.99 mmol) of ethyl 4-(dimethylamino)benzyl(methoxymethyl)phosphonate and (373.09 mg, 332 mmol) of *t*-BuOK were transferred into a round bottom flask. After reaction and work out, 604 mg of a yellow solid was obtained with 70.7% yield. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 3.04 (s, 6H) 6.87 (d, J = 8.78 Hz, 6H) 6.91 (d, J = 16 Hz, 1H) 7.01 (d, J = 16 Hz, 1H) 7.05 (d, J = 8 Hz, 2H) 7.41 (d, J = 8.59 Hz, 2H) 7.45 (d, J = 8.59 Hz, 2H) 7.56 (d, J = 8 Hz, 4H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 147.0, 146.3, 138.3, 127.6, 127.2, 125.8, 124.8, 123.1, 85.8, 63.6 ppm.

2.4.3.3. Preparation of compound 8. (700 mg, 1.64 mmol) of 4,4'-((4-iodophenyl)azanediyl)dibenzaldehyde, (2680.8 mg, 9.85 mmol) of ethyl 4-(dimethylamino)benzyl(methoxymethyl)phosphonate and (460.1 mg, 4.10 mmol) of *t*-BuOK were transferred into a round bottom flask. After reaction and work out, 742 mg of a yellow solid was obtained in 68.39% yield. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 3.02 (s, 12H) 6.76 (d, J = 8.78 Hz, 4H) 6.87–6.94 (m, 4H) 6.96–7.04 (m, 2H) 7.08 (d, J = 8.59 Hz, 4H) 7.29 (s, 1H) 7.37–7.47 (m, 8H) 7.51–7.58 (m, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 147.0, 146.1, 145.1, 138.5, 129.7, 127.4, 127.3, 127.1, 126.3, 124.9, 124.5, 84.9, 41.3 ppm.

2.4.3.4. Preparation of compound 9. Were weighed (2.0 g, 5.05 mmol) of diethyl 4-(diphenylamino)benzylphosphonate, (1077.9 mg, 2.52 mmol) of 4,4'-((4-iodophenyl)azanediyl)dibenzaldehyde and (1416.65 mg, 12.63 mmol) of *t*-BuOK were transferred into a round bottom flask. After reaction and work out, 2483 mg of a yellow solid was obtained in 54.06% yield. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 6.91 (d, J = 8.78 Hz, 2H) 7.00 (s, 4H) 7.03–7.12 (m, 14H) 7.15 (d, J = 7.80 Hz, 9H) 7.28 (s, 3H) 7.32 (s, 2H) 7.37–7.45 (m, 8H) 7.56 (d, J = 8.78 Hz, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 147.6, 147.2, 146.1, 138.2, 132.9, 131.7, 129.3, 127.3, 127.2, 127.1, 126.4, 125.8, 124.5, 124.4, 123.7, 123.0, 83.2 ppm.

2.4.3.5. Preparation of compound 10. (733 mg, 1.13 mmol) of diethyl 4-(bis(4-iodophenyl)amino)benzylphosphonate, (174 mg, 0.58 mmol) of 4,4'-(phenylazanediyl)dibenzaldehyde and

(420.79 mg, 3.8 mmol) of t-BuOK were transferred into a round bottom flask. After reaction and work out, 738 mg of a yellow solid was obtained in 100% yield. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 6.85–6.91 (m, 8H) 6.99 (d, J = 3.71 Hz, 4H) 7.03–7.12 (m, 15H) 7.12–7.18 (m, 10H) 7.24–7.29 (m, 4H) 7.31–7.33 (m, 2H) 7.37–7.44 (m, 8H) 7.54–7.60 (m, 8H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 147.6, 146.9, 146.6, 146.5, 138.9, 138.4, 138.3, 136.4, 130.7, 130.6, 129.2, 129.0, 128.4, 128.3, 127.7, 126.0, 125.7, 125.6, 125.5, 124.2, 124.1, 122.9, 86.3 ppm.

2.4.4. General procedure for the preparation of compounds 11, 12, 13, 14 and 15 by means Heck cross-coupling reaction

Compounds **6–10** (0.26 mmol), **5** (0.52 mmol), TBAB (1.04 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.013 mmol) and K_2CO_3 (1.04 mmol) were weighed inside a dry bag using a flamed round bottom-flask, and then 2.0 mL of dry DMF added. The reaction-flask was coupled to a distillation system inside a dry bag, connected to a pump filled with argon and placed on an oil bath at 80 °C for 24 h to remove the solvent. The crude reaction mixture was filtered, washed with DMF, cooled to 0 °C and water was added until formation of a precipitate, which was filtered, dried and purified by silica gel column chromatography using a chloroform:hexane 3:1 mixture as eluent.

2.4.4.1. 2,2'-((1E,1'E)-(((4-((E)-4-(diphenylamino)styryl)phenyl)azanediyl)bis(4,1-phenylene))bis(ethene-2,1-diyl))bis(1-hexyl-1H-imidazole-4,5-dicarbonitrile), **11**. An orange solid was obtained in 41% yield. FT-IR (ATR) ν : 2927, 2227, 1591, 1504, 1321, 1278 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 7.84 (d, J = 15.6 Hz, 2H), 7.49 (d, J = 8.0 Hz, 8H), 7.44 (d, J = 8.0 Hz, 3H), 7.37–7.31 (m, 2H), 7.19–7.11 (m, 13H), 7.05–6.99 (m, 2H), 6.68 (d, J = 15.6 Hz, 2H), 4.39 (t, J = 8.0 Hz, 4H), 1.90–1.86 (m, 4H), 1.38 (bs, 12H), 0.95–0.92 (m, 6H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 150.2, 148.6, 139.7, 136.4, 129.5, 129.4, 128.9, 128.8, 127.6, 127.5, 127.4, 125.9, 124.9, 124.1, 124.0, 123.9, 123.8, 123.7, 122.60 111.9, 108.7, 108.2, 46.5, 31.1, 30.6, 26.1, 22.4, 13.9 ppm. MS (MALDI-TOF) for $\text{C}_{64}\text{H}_{58}\text{N}_{10}$ m/z 967.501 ($\text{M}^+ + 1$) (expected m/z : 966.48).

2.4.4.2. 2,2'-((1E,1'E)-(((4-((E)-4-(dimethylamino)styryl)phenyl)azanediyl)bis(4,1-phenylene))bis(ethene-2,1-diyl))bis(1-hexyl-1H-imidazole-4,5-dicarbonitrile), **12**. An orange solid was obtained in 77% yield. FT-IR (ATR) ν : 2856, 2634, 2225, 1589, 1504, 1321, 1278 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 7.84 (d, J = 16.0 Hz, 2H), 7.49–7.43 (m, 8H), 7.18–7.13 (m, 6H), 7.04 (d, J = 16.2 Hz, 1H), 6.92 (d, J = 16.2 Hz, 1H), 6.75 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.66 (d, J = 16.0 Hz, 2H), 4.20–4.12 (m, 4H), 3.03–3.02 (m, 6H), 1.89–1.84 (m, 4H), 1.38–1.36 (m, 12H), 0.95–0.93 (m, 6H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 150.3, 148.6, 144.5, 139.7, 136.4, 135.2, 129.3, 128.8, 127.6, 127.2, 126.1, 125.5, 123.5, 122.6, 112.5, 111.9, 108.7, 108.0, 100.0, 46.5, 40.5, 31.1, 30.6, 26.1, 22.4, 13.9 ppm. MS (MALDI-TOF) for $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_{10}$ m/z 843.340 ($\text{M}^+ + 1$) (m/z expected: 842.45).

2.4.4.3. 2-((E)-4-(bis(4-((E)-4-(diphenylamino)styryl)phenyl)amino)styryl)-1-hexyl-1H-imidazole-4,5-dicarbonitrile, **13**. An orange solid was obtained in 21% yield. FT-IR ν : 3028, 2926, 2225, 1589, 1506, 1489, 1313, 1271 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 7.83 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 7.47–7.42 (m, 10H), 7.32–7.27 (m, 12H), 7.16–7.07 (m, 22H), 6.64 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 4.18 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 1.89–1.84 (m, 2H), 1.38–1.27 (m, 6H), 0.95–0.92 (m, 3H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 150.5, 149.3, 147.6, 145.7, 133.6, 131.5, 129.3, 128.8, 127.6, 127.4, 127.3, 126.2, 126.0, 125.2, 124.5, 123.6, 123.1, 46.3, 31.1, 29.8, 26.1, 22.4, 13.9 ppm. MS (MALDI-TOF) for $\text{C}_{71}\text{H}_{59}\text{N}_7$ m/z 1010.517 ($\text{M}^+ + 1$) (m/z expected: 1009.48).

2.4.4.4. 2-((E)-4-(bis(4-((E)-4-(dimethylamino)styryl)phenyl)amino)styryl)-1-hexyl-1H-imidazole-4,5-dicarbonitrile, **14**. An orange solid

was obtained in 42% yield. FT-IR (ATR) ν : 2953, 2926, 2229, 1598, 1504, 1319, 1280 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 7.82 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 7.45–7.43 (m, 10H), 7.14–7.11 (m, 6H), 7.02 (d, J = 16.0 Hz, 2H), 6.91 (d, J = 16.0 Hz, 2H), 6.75 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 6.62 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 4.17 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 3.02 (bs, 12H), 1.88–1.85 (m, 2H), 1.38–1.36 (m, 6H), 0.95–0.93 (m, 3H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 150.6, 150.2, 149.5, 145.2, 140.1, 134.2, 128.8, 128.7, 128.3, 127.9, 127.5, 127.1, 125.8, 125.3, 123.6, 122.6, 122.1, 112.5, 112.0, 111.8, 108.8, 107.1, 46.4, 31.1, 30.6, 26.1, 22.4 ppm. MS (MALDI-TOF) for $\text{C}_{51}\text{H}_{51}\text{N}_7$ m/z 762.504 ($\text{M}^+ + 1$) (m/z expected: 761.42).

2.4.4.5. 2,2',2'',2'''-((1E,1'E,1''E,1'''E)-((((1E,1'E)-((phenylazanediyl)bis(4,1-phenylene))bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(azanetriyl))tetraakis(benzene-4,1-diyl))tetraakis(ethene-2,1-diyl))tetraakis(1-hexyl-1H-imidazole-4,5-dicarbonitrile), **15**. An orange solid was obtained in 36% yield. FT-IR (ATR) ν : 2927, 2227, 1589, 1504, 1489, 1317, 1273 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 7.84 (d, J = 15.6 Hz, 4H), 7.50–7.48 (m, 11H), 7.43–7.40 (m, 5H), 7.32–7.28 (m, 5H), 7.19–7.10 (m, 16H), 7.03 (d, J = 7.6 Hz, 4H), 6.68 (d, J = 15.6 Hz, 4H), 4.18–4.16 (m, 8H), 1.87–1.84 (m, 8H), 1.42–1.35 (m, 24H), 0.93 (t, J = 6.7 Hz, 12H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 150.3, 148.6, 147.5, 145.2, 139.7, 134.5, 131.3, 129.4, 129.4, 129.00, 127.6, 127.3, 125.9, 124.6, 124.5, 123.5, 123.2, 122.6, 112.0, 108.7, 108.2, 46.5, 31.1, 30.9, 26.1, 22.4, 13.9 ppm; MS (MALDI-TOF) for $\text{C}_{110}\text{H}_{101}\text{N}_{19}$ m/z 1688.440 ($\text{M}^+ + 1$) (m/z expected: 1687.85).

3. Results and discussion

3.1. Synthesis

The syntheses of new push-pull dyes based on electro acceptor vinazene moiety and ammine derivatives as electron donors were describe. Alkyl chain were attached to the vinazene moieties, characterized by a pair of cyano groups (CN), conferring electron-acceptor character to improve the solubility in common solvents. In fact, the new push-pull molecules **11**, **12**, **13**, **14** and **15**, were prepared by covalently bonding five different electron-acceptor moieties derived from the well-known electron-donor groups triphenylamine (TPA) [17,18] and *N,N*-dimethylaminobenzaldehyde (DMAB) [19], generating dyes exhibiting interesting photo and electrochemical properties.

The push-pull dyes were prepared using a six steps method. The commercially available TPA was subjected to Vils-Meier-Hack formylation, iodination and Horner-Wadsworth-Emmons reactions with the corresponding phosphonates derivatives of TPA and DMAB, to achieve the **6**, **7**, **8**, **9** and **10** precursors, whose structures were confirmed spectroscopically (see supporting information). The compound **5** was obtained following a previously reported methodology starting with commercially available *N,N*-diaminomaleonitrile **4** [20]. However the time spent on the last step of the reaction sequence was reduced from 24 h to just 2 min using a microwave induced reaction, under the conditions shown in Scheme 1.

Heck cross-coupling was performed between the vinazene derivative **5** and the compounds **6**, **7**, **8**, **9** and **10** as shown in Scheme 2 to obtain the dyes (**11**, **12**, **13**, **14** and **15**).

The vinyl-vinazene signal of dye **12** can be observed as doublets at δ = 7.04 and 6.92 ppm with J_{trans} = 16.2 Hz, in the ^1H -NMR spectrum. The signals corresponding to the monosubstituted aromatic protons of TPA appears in a wide chemical shift range (δ = 7.49–7.13) ppm as two multiplet, overlapping the other vinyl signals, except for the vinyl signal at δ = 7.84 ppm with J_{trans} = 16.0 Hz. The disubstituted aromatic signals of TPA are observed at δ = 6.75 and 6.66 ppm as doublets with J_o = 8.0 Hz. The

Scheme 2. Scheme showing the synthetic route used for preparation of 11–15 dyes.

^{13}C -NMR, FT-IR spectroscopy and mass spectrometry data are all consistent with the structure proposed for the dye **12**. Similar results were obtained for the other push-pull dyes, as shown in the experimental section.

3.2. Absorption, emission and electrochemical analysis

All push-pull dyes (**11** to **15**) exhibit two prominent absorption bands at 260–320 and at 370–450 nm, respectively, in ethyl acetate solution, respectively ascribed to a localized aromatic π - π^* and a charge-transfer transition. The broad band in the visible region (λ_2) is characteristic of a donor-acceptor intramolecular charge-transfer (ICT) transition from the ammine donor to the vinazene acceptor. In fact, the extinction coefficients of the former absorption band of **11**, **14** and **15** are larger than that of **12** and **3** assigned to a n - π^* transition enhanced by increased conjugation length. Similarly, the extinction coefficients of π - π^* transitions also should be enhanced as a function of the conjugation length [21]. The larger extinction coefficient of the π - π^* transition band in **11**, **14** and **15** than in **12** and **13** can be attributed to the increase of the number of triarylamine units. The absence or weak π - π^* transitions band in compounds **12** and **13** is probably due to the lower conjugation as consequence of the replacement of diphenylamine by dimethylanilino units. The larger extinction coefficient of the π - π^* transition in **14** than in **11** and **15** can be attributed to the increase of the number of triarylamine units. This is consistent with the theoretical calculation results showing the oscillation strength of the second absorption band of **14** > **11** > **15** > **12** > **13**. The low oscillator strength of the last two compounds may be consequence of decreased coplanarity and degree of conjugation between the electron donor and the electron acceptor in the ground-state as well as in the Franck-Condon excited-state because of the starburst triarylamine structure [22]. The dimethylaniline unit in compounds **12** and **13** is twisted in the excited state forcing the amino group (-NMe₂) to be perpendicular to the bridging triphenylamine unit, however with an almost complete electron transfer. This state is called twisted intramolecular charge-transfer or TICT [23]. Compound **12**, as well as the other compounds in the series are stable in solvents of different polarity, and exhibit a weak solvatochromic effect, as shown in Fig. 1.

Fluorescence spectra measured upon excitation at λ_{max} and λ_2 in air-equilibrated ethyl acetate solution, at 298 K, are shown in Fig. 2. The emission spectra of push-pull **11**, **12**, **13**, **14** and **15** dyes exhibit a band at 420–430 nm, slightly red-shifted as compared to the respective ICT absorption band. This is consistent with a lowest energy charge-transfer excited state which favors electron injection and convection of light into electricity. On the other hand, the weak solvatochromism indicates that the charges in the ICT excited state are more or less delocalized in the molecule. On the other hand, the fluorescence emission of dye **12** was more efficiently quenched by solvents of higher polarity except acetone, indicating that the emission is competing with the recombination rate. The absorption and emission data are summarized in Table 1.

The electrochemical properties of compounds **11**–**15** were studied by cyclic voltammetry (CV) at room temperature. Dye **13** bearing N,N-dimethylaniline group as electron-donor, showed two oxidation peaks at +0.624 V assigned to triphenylamine moiety and +1.316 V for N,N-dimethylaniline. The push-pull dyes **11**, **12**, and **14** exhibited only one oxidation peak respectively at +0.592, +0.606 and +0.606 V. Dye **15** presented two oxidation peaks at +0.446 and +0.738 V. The first one is composed of two overlapping waves assigned to sequential one-electron oxidation of the two N,N-dimethylaniline groups. The two closely spaced waves (see support information, DP) clearly indicate that there is negligible electronic communication between the two donor groups. The second wave is attributed to the monoelectronic oxidation of the triphenylamine moiety exhibiting extended π -conjugation [24]. The oxidation peaks mentioned above, are shifted to anodic potentials with respect to TPA alone, which indicates the electron withdrawing effect of oxidized vinazene moieties, confirming its good electron accepting properties. In addition to the oxidation processes, these compounds exhibit reduction peaks around -2.2 and -2.6 V attributed to the reduction of the vinazene moieties. This process seems to be better described as an EC process in which the electrochemically generated reduced species is reacting, probably with the solvent in an irreversible way. The electrochemical data are shown in Table 2.

The LUMO level of all push-pull dyes was higher than the TiO₂ conduction band (-3.9 V vs. NHE), thus ensuring the feasibility of electron injection, as show in Fig. 3.

Fig. 1. a) Absorption spectra of push-pull dyes 11 (6.82×10^{-6} M), 12 (8.83×10^{-6} M), 13 (2.39×10^{-5} M), 14 (2.27×10^{-6} M) and 15 (8.25×10^{-6} M) in ethyl acetate; and b) Solvatochromic effect in ICT band of dye 12.

Fig. 2. a) Normalized emission spectra of 11, 12, 13, 14 and 15 dyes in ethyl acetate at room temperature, b) normalized emission spectra of dye 12 showing the solvatochromic effect.

Table 1
Absorption and emission data of dyes 11, 12, 13, 14 and 15 in ethyl acetate as solvent.

Dye	λ_1 (nm) $\pi-\pi^*/\epsilon$ ($M^{-1}cm^{-1}$) ^a	λ_2 (nm)ICT/ ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$) ^a	λ_{em} (nm) ^b	Stokes shift ($cm^{-1} \times 10^3$)
11	299 (6.46×10^4)	411 (1.93×10^5)	505	4.53
12	—	411 (1.14×10^5)	489	3.88
13	—	401 (5.50×10^4)	494	4.69
14	302 (2.30×10^5)	407 (4.75×10^5)	497	4.45
15	300 (7.96×10^4)	411 (1.59×10^5)	502	4.41

^a Absorption spectra of dyes measured in ethyl acetate with a concentration of 1.0×10^{-5} M.

^b Emission spectra of dyes measured in ethyl acetate with a concentration of 1.0×10^{-5} M.

E_{ox} potentials vs NHE (HOMO) of the push-pull dyes **11** to **15** were found in the -5.83 to -6.00 eV range, which are from -0.93 to -1.1 eV higher than the potential of the I_3^-/I^- redox couple (-4.90 V vs. NHE), providing high enough driving force to efficiently regenerating the oxidized dye after photoinduced electron injection, thus minimizing charge recombination. The LUMO energy level of the pigments are located in the -3.10 to -3.25 eV range, significantly higher in energy than TiO_2 conduction band (-3.9 V vs. NHE), assuring an electron injection driving force in 0.64 to 0.80 V range. The large negative displacement of these potentials with respect to the edge of TiO_2 conduction band and the large difference between the HOMO and LUMO levels of pigments could slow down the regeneration rate and the electron injection efficiency to TiO_2 conduction band.

3.3. Theoretical calculations

To analyze the spatial configuration and characteristic electronic structure of the push-pull dyes, molecular geometries and frontier molecular orbitals in the ground and excited states theoretical calculations were carried out by DFT using B3LYP functional. The atomic orbital (AO) composition of the highest-occupied and lowest-unoccupied molecular orbitals (HOMO and LUMO) of **11**, **12**, **13**, **14** and **15** push-pull dyes are shown in Fig. 4. The LUMO is completely delocalized on the vinazeno moieties whereas the HOMO is always delocalized in the electron-donor systems, such as *N,N*-dimethylaniline and triphenylamine moieties. This behavior may be consequence of so-called twisted intramolecular charge transfer (TICT) state where a complete transfer of an electron is expected from a perpendicular amino group to an electron

Table 2

Electrochemical data and HOMO and LUMO energy values of **11**, **12**, **13**, **14** and **15** dyes determined experimentally from the respective absorption and emission spectrum.

Dye	$\lambda_{\text{int}}(\text{nm})$	E_{0-0}^a/eV	$E_{\text{ox}}^b \text{ vs NHE}/\text{V}$	$E_{\text{HOMO}}^c/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}^d/\text{eV}$	$E_{\text{gap}}^e/\text{eV}$
11	455	2.73	1.22	−5.97	−3.24	0.66
12	454	2.73	1.23	−5.98	−3.25	0.65
13	446	2.78	1.25	−6.00	−3.22	0.68
14	455	2.73	1.23	−5.99	−3.26	0.64
15	454	2.73	1.08	−5.83	−3.10	0.80

^a The energy value was calculated from the E_{0-0} intercept between the normalized absorption spectra and emission (int): $E = 1240 \text{ eV nm/int}$.

^b E_{ox} vs NHE were determined from $E_{1/2}$ the relative oxidation of ferrocene as internal standard, and were converted to the scale reference NHE following expression $E_p + E_{\text{ox}} = 0.63 \text{ V}$ [25].

^c Calculated using the formula: $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}} \text{ vs NHE}) + 4.75 \text{ eV}$ [26].

^d E_{LUMO} It was calculated from the formula: $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_{0-0}$.

^e E_{gap} is the energy gap between E_{LUMO} Dye and the level of the band conduction TiO_2 (−3.90 eV).

Fig. 3. Energy level diagram of the push-pull dyes **11**–**15**. The redox potential of the iodine couple and the lower edge of TiO_2 conduction band (CB) are included for comparison.

withdrawing vinazene group [23], as well-known in triphenylamine derivatives [27]. On the other hand, the complete delocalization of LUMO on vinazene confirms the strong electron-acceptor character of this heterocyclic system, when attached to electron-donors. These results are consistent with the weak electronic coupling observed in the CVs.

The calculated vertical electronic transitions, and solvent effects were included using the PCM model, Table 3. In general, the trends in the excitation energies were consistent with the spectral data in ethylacetate solution. The results suggest that the longer wavelength transition always corresponds to the HOMO to LUMO vertical excitation in all cases. Since the HOMO of the dyes is mainly localized on the triarylamine group and the LUMO spreads over the vinazene, that band can be assigned to a charge transfer transition, confirming our experimental results.

3.4. DSSC performance

Solar cells were assembled using mesoporous TiO_2 electrodes sensitized with the amine-vinazene push-pull dyes **11**, **12**, **13**, **14**

and **15**, and the photoinjection and overall cell performance evaluated. As shown in Fig. 4, all excited dye can inject electron into titanium dioxide conduction band and the oxidized species can be regenerated by the I_3^-/I^- , redox electrolyte, been suitable for application in DSSCs. Furthermore, the charge-transfer excited state with electrons localized in the vinazene CN groups were already shown to be suitable for photoinjection of electrons from donor-acceptor π -conjugated dyes [28]. Accordingly, those groups were considered the hot sites responsible for the electron photoinjection into TiO_2 as confirmed by the photoaction spectra of the cells sensitized with **11**, **12**, **13**, **14** and **15** dyes (Fig. 5).

The IPCE curves for all devices were characterized by a broad band at 420 nm, in agreement with the ICT band of the respective push-pull dye. The most efficient one was dye **11** that exhibited a peak quantum yield of 18%, followed by the **12**, **14** and **15** dye with IPCE of 12.5%, and the compound **13** whose efficiency was very low (4%). This tendency can be explained considering the nature of donor and acceptor groups and the number of CN groups, that seems to define the photoinjection efficiency of those push-pull dyes. For example dye **11** have a larger IPCE than **12** because triphenylamine (TPA) is a better electron donor than dimethylaminobenzaldehyde (DMAB). Similar reasoning can be used to explain the efficiency of compounds **13** and **14**. On the other hand, the effect of the number of CN groups can be evaluated by comparing dye **14**, with only one CN group and the worst photoinjection performance, with **11** with two CN groups and a significantly larger IPCE. In contrast, despite the presence of four CN groups in **15**, no significant improvement could be observed in comparison with **11**, suggesting that two may be the best choice. In addition, the TPA moieties in its structure did not improve the performance as compared with DMAB probably because of symmetry problems. Notice that the donor-acceptor charge transfer processes can go to opposite directions, canceling out the synergic effect.

The respective $I \times V$ curves of solar cells assembled with **11**, **12**, **13**, **14** and **15** dyes are shown in Fig. 6. The open circuit voltage (V_{oc}) were much lower than that of ruthenium dye sensitized cells and found in the 0.41–0.47 V range. As expected, the efficiency of photoinjection was reflected on the overall cell efficiency and short-circuit photocurrent, suggesting that probably all push-pull dyes are anchoring on TiO_2 surface through the isonitrole N-atom, thus explaining the good correlation found for the structure and efficiency of all sensitized solar cells.

Although the short-circuit current (J_{sc}) is not high (due to poor anchoring of compounds **11**, **12**, **13**, **14** and **15** over the TiO_2 surface), compared with other TPA push-pull findings reported by us [29], It's quite relevant to note that HOMO-LUMO energy level measured for the reported dyes in this work are in the proper position with respect to the redox potential of the iodine couple and the lower edge of TiO_2 conduction band. On the other hand, the absorption and emission features are similar to other PUSH-PULL TPA system reported by us and other authors [30]. This fact ensure an appropriate light harvesting. Therefore, the dyes **11**, **12**, **13**, **14** and **15** can be potential candidates for solar panel applications if linked covalently an $-\text{COOH}$ group in the vinazene acceptor moiety, to improve the anchoring over the TiO_2 surface.

4. Conclusion

A series of soluble push-pull dyes consisting of a vinazene acceptor and triphenylamine donor were synthesized and characterized by spectroscopic methods and electrochemistry, whose results were consistent with theoretical calculations by DFT using B3LYP functional and the 6-31G** basis set. All compounds were prepared having compound **5** as a convenient intermediate that was prepared via a new very efficient high yield route, which

Fig. 4. Frontier molecular orbitals of push-pull dye molecules, HOMO and LUMO, calculated by TD-DFT theory using the 6-31G** basis set and SCF approximation and PCM polarization model.

Table 3
Theoretical data for electronic excited states levels of 11–15 push-pull dyes.

Comp.	State	Composition	Character	λ [nm]	E[eV]	f
11	S1	H→L	n- π^*	555.1	2.2498	0.4897
	S3	H-1→L	ICT	472.5	2.6240	0.8062
12	S1	H→L	n- π^*	579.2	2.1406	0.3895
	S3	H-1→L	ICT	472.0	2.6269	0.9956
13	S1	H→L	n- π^*	587.0	2.1116	0.5311
	S3	H→L+2	ICT	439.2	2.8236	1.6863
14	S1	H→L	n- π^*	488.1	2.5362	0.6683
	S3	H→L+2	ICT	459.0	2.7022	1.7901
15	S1	H→L	n- π^*	555.6	2.2409	0.3270
	S3	H→L+2	ICT	528.2	2.3475	1.0599

Fig. 5. Photoaction spectra of DSSCs assembled with mesoporous TiO₂ electrodes sensitized with 11, 12, 13, 14 and 15 push-pull dyes.

reduced the reaction time from 24 h to 2 min. Dyes were used as sensitizers to assemble Gratzel type solar cells showing efficiencies that were consistent with the anchoring through the nitrogen atoms of CN groups. The nature of the donor-acceptor groups, conformation and number of anchoring CN groups (2 seems to be the best) influenced the cell efficiency.

Fig. 6. Plots of the density of short-circuit current (J_{sc}) as a function of the voltage applied to the electrode, for solar cells assembled with the 11, 12, 13, 14 and 15 push-pull dyes.

Acknowledgments

Authors wish to thank the Universidad del Valle, COLCIENCIAS and the Science, Technology and Innovation Fund-General Royalties System (FCTeI-SGR) under contract BPIN 2013000100007 for financial support. K. Araki acknowledge the financial support from Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.01.087>.

References

- [1] (a) D. Dickson, S. Gachumale, S. Anandan, A. Adhikari, *Dyes Pigment.* 112 (2015) 183–191;
(b) Special issue in organic photovoltaics, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1689–1857;

- (c) A. Tigreros, A. Ortiz, B. Insuasty, *Dyes Pigment.* 111 (2014) 45–51.
- [2] (a) A. Aviram, M.A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* 29 (1974) 277–283;
(b) R.M. Metzger, *Acc. Chem. Res.* 32 (1999) 950–957.
- [3] (a) M.K. Nazeeruddin, R. Splivallo, P. Liska, P. Comte, M. Gratzel, *Chem. Commun.* 103 (2003) 1456–1457;
(b) M. Gratzel, *J. Photochem. Photobiol. A* 164 (2004) 3–14;
(c) P. Wang, B. Wenger, R. Humphry-Baker, J.E. Moser, J. Teuscher, W. Kantelehner, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6850–6856;
(d) P. Wang, S.M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Gratzel, *Chem. Commun.* 24 (2002) 2972–2973.
- [4] D. Liu, R.W. Fessenden, G.L. Hug, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2583.
- [5] B. Burfeindt, T. Hannappel, W. Störck, F.J. Willig, *Phys. Chem.* 100 (1996) 16463.
- [6] K. Sayama, S. Tsukaguchi, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpou, Y. Abe, S. Suga, H.J. Arakawa, *Phys. Chem. B* 106 (2002) 1363.
- [7] Z. Ning, Q. Zhang, W.H.P. Wu, H. Tian, *J. Org. Chem.* 73 (2008) 3791.
- [8] (a) Y.J. Shiota, *Mater. Chem.* 10 (2000) 1;
(b) Y.J. Shiota, *Mater. Chem.* 15 (2005) 75;
(c) Z.J. Ning, Z. Chen, Q. Zhang, Y.L. Yan, S.X. Qian, H. Tian, Y. Cao, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 3799.
- [9] (a) N. Hirata, J.-J. Lagref, E.J. Palomares, J.R. Durrant, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, D. Censo, Di. *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 595;
(b) C.S. Karthikeyan, H. Wietasch, M. Thelakkat, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1091.
- [10] P. Apen, P.J. Rasmussen, *Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 6178–6187.
- [11] J. Kulhánek, F. Bures, O. Pytela, T. Mikysek, J. Ludvik, A. Ruzicka, *Dyes Pigment.* 85 (2010) 57–65.
- [12] F. Bures, J. Kulhánek, T. Mikysek, J. Ludvik, J. Lokaj, *Tetrahedron Lett.* 51 (2010) 2055.
- [13] J. Kulhánek, F. Bures, T. Mikysek, J. Ludvik, O. Pytela, *Dyes Pigment.* 90 (2010) 48.
- [14] J. Kulhánek, F. Bures, A. Wojciechowski, M. Makowska-Janusik, E. Gondek, I.V. Kityk, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 9440.
- [15] W. Yuan, H. Zhao, H. Hu, A. Wang, G. Baker, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 4155.
- [16] R.R. Guimaraes, A.L.A. Parussulo, H.E. Toma, K. Araki, *Inorg. Chim. Acta* 404 (2013) 23.
- [17] I. Jung, J.K. Lee, K.H. Song, K. Song, S.O. Kang, J. Ko, *J. Org. Chem.* 72 (2007) 3652.
- [18] C. Hsu, Y. Chen, R. Lin, K. Ho, T. Lin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 14099.
- [19] S. Awuaha, J. Polreis, J. Prakashb, Q. Qiaob, Y.J. Youa, *Photochem. Photobiol. A Chem.* 224 (2011) 116.
- [20] R. Shin, P. Sonar, P. Siew, Z. Chen, A. Sellinger, *J. Org. Chem.* 74 (2009) 3293.
- [21] M.-S. Tsai, Y.-C. Hsu, J.T. Lin, H.-C. Chen, C.-P. Hsu, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 18785.
- [22] K.R.J. Thomas, Y. Hsu, J.T. Lin, K. Lee, K. Ho, C. Lai, Y. Cheng, P. Chou, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1830.
- [23] A. Fathima, M. Unadevi, V. Ramakrishnan, *J. Fluoresc.* 18 (2008) 383.
- [24] M. Khalid, K. Sung-Yu, C. Jian-Zhang, C. Shu-Hua, W. Ken-Tsung, J.J. Allen, *Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 5492.
- [25] C.-P. Hsieh, H.-P. Lu, C.-L. Chiu, C.-W. Lee, S.-H. Chuang, C.-L. Mai, W. Yen, S. Hsu, E. Diau, C. Yeh, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 1127.
- [26] C.M. Cardona, W. Li, A.E. Kaifer, D. Stockdale, G.C. Bazan, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2367.
- [27] J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N. Cevey-Ha, C. Yi, M. Nazeeruddin, M.J. Gratzel, *Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 18042.
- [28] Y. Ooyama, Y. Shimada, Y. Kagawa, Y. Yamada, I. Imae, K. Komaguchi, Y. Harima, *Tetrahedron Lett.* 48 (2007) 9167.
- [29] (a) C.A. Echeverry, A. Insuasty, M.A. Herranz, A. Ortiz, R. Cotta, V. Dhas, L. Echegoyen, B. Insuasty, N. Martín, *Dyes Pigment.* 107 (2014) 9;
(b) C.A. Echeverry, R. Cotta, E. Castro, A. Ortiz, L. Echegoyen, B. Insuasty, *RSC Adv.* 5 (2015) 60823.
- [30] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6595.

Contents lists available at ScienceDirect

Electrochimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/electacta

Enlightening the synergic effect of anatase/rutile mixtures in solar cells

Robson R. Guimarães, André L.A. Parussulo, Henrique E. Toma, Koiti Araki*

Institute of Chemistry, University of Sao Paulo, Av. Lineu Prestes 748, Butanta, Sao Paulo, SP 05508-000, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 October 2015

Received in revised form 3 December 2015

Accepted 4 December 2015

Available online 8 December 2015

Keywords:

TiO₂

Mixed-phase

Anatase

Rutile

Dye-sensitized solar cells

ABSTRACT

The synergic effect, observed in dye sensitized solar cells assembled with mesoporous electrodes made of mixtures of anatase and rutile nanoparticles, was revealed to depend on a delicate balance of competing contributions from chemical capacitance and resistance to electron diffusion instead of a longer electron lifetime in TiO₂ conduction band, as consequence of a slower electron recombination rate at the electrode/electrolyte interface. The parameters influencing the charge diffusion in actually running dye-sensitized solar cells (DSCs) were carefully evaluated by impedance spectra simulation and correlated with the percentage of rutile and anatase in the respective mesoporous electrode. Cells were assembled with mesoporous titanium dioxide (TiO₂) electrodes fabricated with sixteen different anatase/rutile mixtures, ranging from pure anatase to pure rutile. All measurements were carried out in triplicate in order to give statistically validated results. The enhanced charge diffusion at 15% of rutile in the mixed film cells was found to be associated with the presence of isolated rutile islands embedded in a more conducting anatase phase, as confirmed by confocal Raman microscopy.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Titanium dioxide (TiO₂) continues to be an extensively studied material particularly due to its photochemical and optical properties allied to low toxicity and availability in large scale. TiO₂ is a polymorph that can be found in three main crystalline forms (rutile, anatase and brookite), but studies with the last one has been inhibited by the low stability and difficulties for preparation of pure materials in that crystalline phase [1]. In contrast, rutile is been widely used as white pigment in inks, as UV absorber and optical coating because of its low cost, high stability and refractive index. On the other hand, anatase is more commonly used in energy conversion devices and photocatalysis because of its wider band-gap, higher photoactivity, higher electron mobility and adsorption capability combined with lower electron-hole recombination rates [2,3].

Despite the large number of reports evidencing the occurrence of synergic effects in photocatalytic reactions and in dye-sensitized solar cells (DSCs), this subject continues to draw considerable attention. In fact, larger efficiencies have been reported when materials containing mixtures of anatase and rutile nanoparticles (NPs) in suitable proportions are used instead of the respective pure materials. Such a synergic effect has been exploited to increase the photocatalytic decomposition of organic

contaminants [4], and in the fabrication of self-cleaning windows [5], as well as to enhance DSCs efficiency [6–11]. However, the actual reasons responsible for that phenomenon were not completely clarified yet. The first hypothesis was forwarded by Bickey et al. [12] who assigned the enhanced photocatalytic activity of mixed phase TiO₂ to a more effective electron-hole pair separation at the anatase/rutile interface. Then, Hurum et al. demonstrated by EPR spectroscopy that electrons are transferred from rutile conduction band to lower energy trapping sites present in anatase [13] thus increasing the efficiency of the photoinduced charge-separation process.

In fact, the efficiency of DSCs tend to be maximized when the mixed phase mesoporous electrode contains 15–20% of rutile NPs and 85–80% of anatase NPs [6–11]. This phenomenon is generally assigned to a significant decrease of the electron recombination rate at mesoporous TiO₂ electrode/electrolyte interface, and consequent increase of electron lifetime in the semiconductor conduction band. Nevertheless, this model considers only the short-range diffusion of electrons and not the diffusion throughout the mesoporous film, the fundamental process associated with the density of photocurrent and the overall cell efficiency [14,15]. Moreover, to the best of our knowledge, no systematic and statistically validated study was carried out considering all possible effects influencing the charge transport in dye-sensitized solar cells.

Accordingly, the parameters influencing the charge diffusion in actually running DSCs were carefully evaluated by modeling the electrochemical impedance spectra of a series of devices, which

* Corresponding author. Tel.: +55 11 3091 8513, fax: +55 11 3815 5640.
E-mail address: koitaraki@iq.usp.br (K. Araki).

were assembled with mesoporous electrodes prepared with sixteen different proportions of anatase and rutile NPs ranging from pure anatase to pure rutile. Finally, those parameters were correlated with the respective percentages of rutile (%rutile) in the mesoporous TiO_2 electrodes in order to find tendencies or profiles. As a consequence, the overall decay in cell performance as a function of %rutile was confirmed to be associated with the lower surface concentration of N719 ruthenium dye on rutile NPs, whereas charge diffusion was shown to be the main parameter responsible for the synergic effect in running dye sensitized solar cells. This parameter was shown to depend on the competing contributions of chemical capacitance and resistance to electron diffusion in TiO_2 mesoporous films containing isolated rutile islands embedded in anatase NPs matrix, as revealed by confocal Raman microscopy.

2. Experimental

Nanocrystalline anatase (<25 nm particles, 99.7%) and rutile (40 nm long and 10 nm diameter, 99.5%) samples were purchased from Aldrich and used in the preparation of organic TiO_2 pastes based on terpineol and ethylcellulose, as described in the literature [16]. Typically, 3 g of anatase NPs (or rutile NPs) were gently dispersed in a mixture of 0.5 mL of acetic acid, 2.5 mL of Milli-Q DI-water and 15 mL of ethanol for about 40 min, in a mortar with a pestle. The slurry was transferred to a beaker with 100 mL of ethanol, then 10 g of terpineol and 16.5 g of ethylcellulose in ethanol solution (10% m/m) were added into, and the mixture kept under stirring for 1 h. Viscous anatase NPs and rutile NPs pastes were obtained after partial removal of the solvent (water and ethanol) in a flash evaporator. Suitable amounts of pure anatase and pure rutile pastes were carefully mixed together in order to get pastes containing mixtures of anatase and rutile NPs in the following proportions: (a) 100/0, (b) 95/5, (c) 90/10, (d) 87.5/12.5,

(e) 85/15, (f) 82.5/17.5, (g) 80/20, (h) 77.5/22.5, (i) 75/25, (j) 72.5/27.5, (k) 70/30, (l) 65/35, (m) 60/40, (n) 50/50, (o) 30/70 and (p) 0%/100%. The electrode area ($A = 25 \text{ mm}^2$) was delimited on conducting FTO glass substrates ($R \approx 15 \Omega \text{ sq}^{-1}$) with a Scotch tape and a TiO_2 paste spread homogeneously by spin-coating instead by the conventional doctor blade technique [17]. After some time, the tape mask was removed, kept at 100°C for 1 h, and then sintered at 450°C for 30 min in a furnace to produce FTO electrodes with a $20 \mu\text{m}$ thick mesoporous TiO_2 film on the conducting face. As soon as the temperature decreased to about 40°C they were immersed in $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ N719 (Aldrich) solution in tert-butanol/acetonitrile 1:1 v/v for dye adsorption. A dye-sensitized electrode was hot-pressed (110°C) together with a platinum doped FTO counter electrode and a $40 \mu\text{m}$ thick Surlyn spacer intercalated in between. A small hole was drilled in the counter electrode and a I_3^-/I^- electrolyte solution (0.5 mol dm^{-3} tert-butylpyridine, 0.6 mol dm^{-3} tetrabutylammonium iodide, 0.1 mol dm^{-3} LiI, 0.1 mol dm^{-3} I_2 in methoxypropionitrile) injected through it after making vacuum inside, and sealed in order to get functional DSCs.

The I–V curves and EIS measurements were carried out using an Autolab PGSTAT30 potentiostat/galvanostat while irradiating the cells with an ABB class Oriel solar simulator (AM 1.5, IEC, JIS, ASTM), whose illumination potential was adjusted to 100 mW cm^{-2} (1 sun) with a Si cell (VLSI standards, Oriel P/N 91150V). Electrochemical impedance spectra were registered from 0.01 to 100,000 Hz at cell open circuit potential, V_{OC} , modulating the frequency of the superimposed sinusoidal potential wave (amplitude = 20 mV).

The Raman images of mixed-phase TiO_2 electrodes were registered using an Alpha WITec confocal Raman microscope equipped with a 532 nm laser (WITec, maximum power = 100 mW cm^{-2}) and a piezo-driven xyz table. The 517 and 448 cm^{-1} bands were selected for Raman imaging of anatase and rutile phase domains, respectively.

Fig. 1. Confocal Raman image showing micrometric sized rutile rich (green) and anatase rich (red) areas in a 50%:50% anatase/rutile mesoporous film, as well as their typical spectrum (B and C) registered in the indicated areas. The image was registered setting the laser power (532 nm) to 39.5 mW cm^{-2} . (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Fig. 2. Graphs showing the values of the main parameters contributing to DSCs overall efficiency η (%), black line) and density of current at short-circuit (J_{sc} , red line) as a function of %rutile in mixed mesoporous TiO_2 electrodes sensitized with N719 ruthenium dye. All parameters were determined from the respective $I \times V$ curves. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Fig. 3. Plot of the number of mols of N719 dye molecules adsorbed per cm^{-3} of mixed anatase/rutile mesoporous film (surface concentration) as a function of % rutile. Typical photos were included for visual comparison of the respective N719 dye sensitized electrodes.

3. Results and discussion

A careful systematic and statistically validated study of DSCs performance as a function of the relative amounts of rutile and anatase nanoparticles in the mesoporous TiO_2 electrode, was

carried out by EIS and confocal Raman microscopy. The impedance spectra were modeled to evaluate the parameters influencing the charge mobility, and consequently the effect of %rutile on cell performance. For this purpose, the cell-to-cell reproducibility is a critical issue that was solved before carrying out the studies using ideally identical cells, except for the proportion of anatase and rutile NPs in the mixed electrode materials.

The distribution of anatase and rutile NPs in the mixed mesoporous TiO_2 electrodes was assessed by confocal Raman microscopy. This technique is suitable for chemical mapping based on Raman spectroscopy, thus allowing the determination of anatase and rutile phase distribution with resolution of about $200 \times 200 \times 600 \text{ nm}^3$, complementary to the morphologic information given by scanning electron microscopy. A confocal Raman microscopy image of a 50%:50% anatase/rutile electrode (A), and a typical spectrum registered in rutile and anatase rich areas (B and C), are shown in Fig. 1. Rutile and anatase exhibit characteristic Raman bands respectively at 613 (A_{1g}), 448 (E_g), 235 (E_g) and 143 (B_{1g}) cm^{-1} ; and 640 (E_g), 517 (A_{1g}), 398 (B_{1g}) and 145 cm^{-1} (E_g) [18–20]. The chemical mapping was carried out based on the height of the most intense peaks (448 and 517 cm^{-1}) in order to maximize the sensibility and accuracy. Different colors assigned to rutile (green) and anatase (red) creating images reflecting the actual distribution of those polymorphs in the mixed TiO_2 films. It is easy to see that they are not homogeneously dispersed (Fig. 1A) and nanoparticles are rather agglomerated forming larger anatase rich and rutile rich regions.

DSCs were prepared in triplicate and the current density at short circuit (J_{sc}), the open circuit voltage (V_{oc}), the fill factor (FF) and the overall quantum efficiency (η) determined for all devices. No data was discarded. The results indicated that V_{oc} is almost insensitive to the relative amounts of anatase and rutile NPs in the mesoporous TiO_2 electrode, remaining in the 0.72 to 0.76 V range. Similar results were obtained for the fill factor (FF) that showed a slight tendency to increase as a function of %rutile in the electrodes (Fig. S1, Supporting Information). More significant effects were observed in the plots of J_{sc} and η as a function of %rutile (Fig. 2), that exhibited similar profiles. The maximum cell performance was observed for DSCs prepared with films containing about 85% of anatase and 15% of rutile. Thus there must be at least a fundamental parameter increasing the collection efficiency of charge carriers, either by decreasing the recombination rate or by increasing the charge mobility in actually running solar cells.

On the other hand, it is well known that rutile NPs have lower dye adsorption capacity as compared to anatase NPs [21], decreasing proportionally the flux of photo-injected electrons in the TiO_2 conduction band as the relative amount of rutile increase,

Fig. 4. Nyquist (A) and Bode phase (B) plots of EIS data collected for DSCs based on anatase/rutile mesoporous films containing 0 (blue), 20 (red), 40 (black) and 70% of rutile (orange). Inset: Expanded view of the Nyquist plot around $Z' = 65 \Omega$ to show the presence of a Warburg element in the EIS spectrum of DSCs prepared with 70% of rutile NPs. The measurements were carried out while irradiating the DSCs with a calibrated solar simulator delivering a power corresponding to 1 sun and setting a DC potential matching with the respective cell V_{oc} . (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Fig. 5. Scheme showing the equivalent circuit used to simulate all EIS spectra.

thus explaining the overall tendency shown in Fig. 2. To confirm this hypothesis, the actual amounts of adsorbed N719 dye molecules were determined spectrophotometrically after desorbing them from the mesoporous films (films with 0, 25, 50, 70 and 100% of rutile were used) with 0.05 mol dm^{-3} NaOH solution. The plot of the number of mols of dye adsorbed per volume of mesoporous TiO_2 film for each sensitized electrode is shown in Fig. 3. The amount of adsorbed dye decreased linearly as a function of %rutile, being about one order of magnitude lower in pure rutile than in pure anatase mesoporous film. This result was obtained despite of the similar specific surface areas measured for anatase ($45\text{--}55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and rutile ($50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) NPs, clearly indicating the much smaller concentration of adsorption sites available on rutile as compared to anatase nanoparticles surface. This was reflected in the IPCE curves (Fig. S2, Supporting Information) that decreased proportionally as a function of %rutile since the lower surface concentration is directly correlated with the flux of electrons injected in the TiO_2 conduction band for a given irradiance. This explains the overall pattern of η and J_{sc} vs %rutile plots but not the maximum observed for DSCs built with mesoporous TiO_2 electrodes containing about 15% of rutile NPs. Note that device efficiency increased slightly despite the significantly larger negative contribution of rutile to the light collection efficiency. This suggests that rutile NPs are improving the charge separation process and/or enhancing the charge mobility.

The electron transfer from rutile to anatase is supposed to enhance the photocatalytic activity in mixed films as compared to pure materials, and may be contributing to improve the efficiency of cells built with mesoporous electrode containing about 15% rutile (Fig. 2). Generally, this synergic effect is assigned to enhanced charge separation efficiency and longer lifetime of electrons in TiO_2 conduction band. However, no systematic study was carried out to clarify this hypothesis, in part due to the difficulties in preparing mesoporous electrodes based on mixed-phase TiO_2 in a reproducible way.

Fig. 6. Plots of resistance for electron diffusion (R_d), resistance for recombination (R_r) and chemical capacitance (C_μ) of mixed mesoporous TiO_2 films as a function of %rutile.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were carried out with all DSCs in order to evaluate the respective impedance parameters, and the factors influencing the charge transport and electron recombination properties [22,23] in working solar cells. For example, the resistance for activated electron-transfer in the electrode/film interface can be easily determined from the diameter of the corresponding semicircle in the EIS spectrum [24]. Also, the charge-transfer resistance at the counter electrode/electrolyte interface can be measured from the semicircle in the highest frequency region, whereas the first point at high frequencies corresponds to the resistance of the transparent conducting glass. On the other hand, the resistance for recombination of electrons in the conduction band with oxidizing species in the electrolyte solution, and the resistance for charge diffusion in the mesoporous TiO_2 film, can be determined analyzing the semicircle in intermediary frequencies. Finally, the resistance due to ion diffusion in the electrolyte solution can be evaluated from the semicircle located in the low frequency region.

Typically a significant tendency of increase of the semicircles diameter in the intermediary frequency region of the Nyquist plots was observed as a function of %rutile (Fig. 4A). This clearly indicates both parameters, the resistance to charge-transfer at mesoporous TiO_2 /electrolyte interface (directly related to charge recombination), and the resistance for charge diffusion in the conduction band, are increasing. On the other hand, the charge-transfer frequency at the counter electrode/electrolyte interface ($10^3\text{--}10^4 \text{ Hz}$), and the recombination frequency at TiO_2 /electrolyte interface ($10^0\text{--}10^1 \text{ Hz}$), can be easily determined from the Bode phase plots (Fig. 4B). Notice that the electron recombination is shifting to higher frequencies, indicating that rutile NPs contribute to shorten the electron lifetime in the conduction band. However, this is exactly the opposite of the generally accepted explanation for the synergic effect.

All parameters (chemical capacitance, electron recombination rate, electron diffusion resistance and diffusion rate, as well as the

Fig. 7. Plots of electron diffusion coefficient (D_n , black), lifetime (τ_n , red) and diffusion length (L_n , green) as a function of the percentage of rutile in mixed TiO_2 electrodes. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

electron lifetime in the conduction band) were determined from the simulations of the impedance spectra carried out using the AutoLab NOVA 1.10 software and a suitable equivalent circuit (Fig. 5). The transmission line model was used to simulate the charge diffusion processes in TiO₂ conduction band, where r_r and r_t are respectively the resistance to charge recombination and charge diffusion, and c_μ is a parameter related to the chemical capacitance. They are correlated to the respective macroscopic properties by the following equations,

$$R_r = r_r \cdot \frac{1}{L \cdot A \cdot (1 - \rho)} \quad (1)$$

$$R_t = r_t \cdot L \cdot \frac{1}{A \cdot (1 - \rho)} \quad (2)$$

$$C_\mu = c_\mu \cdot L \cdot A \cdot (1 - \rho) \quad (3)$$

where L , A , and ρ are respectively the thickness, the area, and porosity of mesoporous TiO₂ film. A finite Warburg component (W_t) was used to model the impedance for ion diffusion in the I_3^-/I^- electrolyte whereas a parallel RC circuit was used to simulate the electron-transfer at the counter electrode/electrolyte interface. The resistance in series associated with the FTO film and the external circuit is given by R_s .

The diffusion coefficient (D_n) and lifetime (t_n) of electrons in TiO₂ conduction band were calculated from the experimental parameters (chemical capacitance (C_μ), and electron recombination (R_r) and diffusion resistance (R_t)) using the Eqs. (4), (5), and (6) below.

$$t_n = R_r \cdot C_\mu \quad (4)$$

$$D_n = \frac{L^2}{R_t \cdot C_\mu} \quad (5)$$

$$L_n = \sqrt{t_n \cdot D_n} \quad (6)$$

The average impedance parameters were plotted as a function of %rutile, and the most relevant ones (R_t , R_r and C_μ) shown in Fig. 6. The R_t and R_r curves showed an exponential increase whereas C_μ decreased linearly as a function of %rutile. This can be explained considering that anatase and rutile nanoparticles contributions to the overall chemical capacitance are essentially additive, and that $C_\mu(\text{anatase}) > C_\mu(\text{rutile})$. In fact, $C_\mu(\text{rutile})$ should be very small if we consider the tendency shown in Fig. 6. However, the exponential increase of resistance for electron diffusion indicates a more complex situation. Hurum et al. [13] demonstrated by electron paramagnetic resonance spectroscopy that electrons can be transferred from rutile conduction band to anatase trapping sites, as confirmed by Li et al. [6] using time-resolved

Fig. 8. Confocal Raman microscopy images of mixed mesoporous TiO₂ films containing (A) 0%, (B) 30%, (C) 50% and (D) 70% of rutile.

terahertz spectroscopy. Accordingly, the small increase of charge diffusion resistance in materials containing from 0 up to 40% of rutile was assigned to the presence of connected anatase pathways collecting the electrons injected to mesoporous TiO_2 conduction band. However, as the percentage of rutile increases in the mixture, those pathways become narrower and more and more disconnected, as shown in the Confocal Raman images of mesoporous TiO_2 films with 0, 30, 50 and 70% of rutile (Fig. 8). This means that smaller and smaller isolated anatase islands (acting as electron trapping sites) surrounded by less conducting rutile NPs are generated increasing the number of activated hopping steps that must be overcome by electron diffusion, thus explaining the exponential increase of resistance at higher %rutile.

The electron lifetime (τ_n), diffusion coefficient (D_n) and diffusion length (L_n) in mesoporous mixed TiO_2 films conduction band were determined from the data in Fig. 6 using the Eqs. (4), (5), and (6), respectively. The plots of those parameters vs %rutile are shown in Fig. 7. Note that the electron lifetime is steadily decreasing as a function of %rutile in the mixed films, demonstrating that rutile should contribute negatively to DSCs performance. The shortening of electron lifetime is reflecting on the Bode phase spectra (Fig. 4) as a shift of the band assigned to recombination processes to higher frequencies. Interestingly though the electron diffusion coefficient, and in minor extent the related diffusion length, showed a maximum around 15% rutile, perfectly matching the experimental η and J_{sc} vs %rutile plots profile shown in Fig. 2. This strongly indicates the efficiency of dye-sensitized solar cells is mainly governed by electron diffusion properties in the mesoporous TiO_2 film. The mechanism of such synergic effect is difficult to figure out but the competing contributions of chemical capacitance and resistance for electron diffusion (Fig. 6) seems to explain that phenomenon. In fact, the results of our impedance spectra modeling revealed that a delicate balance of those parameters is responsible for increasing the density of current at short-circuit, at 15% of rutile. In particular, the formation of rutile islands seems to play a key role influencing the chemical capacitance and the electron diffusion length. Thus confocal Raman microscopy images were collected for samples with increasing %rutile to further support this hypothesis.

Typical confocal Raman microscopy images of TiO_2 films prepared with 0, 30, 50 and 70% of rutile are respectively shown in Fig. 8A–D, indicating the distribution of rutile and anatase nanoparticles in the mixed films. Note that the green colored areas increase at expense of the red colored areas as a function of %rutile in the material. However, large micrometric sized agglomerates, similar to that observed in Degussa P25 TiO_2 [18], can be seen throughout suggesting that NPs with same crystalline phase have a tendency to agglomerate, or reveals the difficulty in breaking the aggregates to generate homogeneous mixtures. However, it is interesting to point out that smaller and more or less non-connected rutile islands dispersed in anatase NPs matrix can be observed in mixed films containing 30% rutile (Fig. 8B). Thus we expect that more isolated and smaller islands will be present in the mixed material containing 15% rutile, thus maximizing the conductivity and the chemical capacitance, the fundamental properties leading to the synergic effect.

4. Conclusion

The systematic study carried out by electrochemical impedance spectroscopy using solar cells assembled with mesoporous TiO_2 electrodes, prepared with mixtures of anatase and rutile nanoparticles in different proportions, revealed the main parameters influencing the charge separation and diffusion in actually running DSCs. The lower surface concentration of N719 ruthenium dye on

rutile nanoparticles is responsible for the overall performance decay as a function of %rutile. However, the main parameter responsible for the synergic effect was shown to be the electron diffusion coefficient, which depends on a delicate balance of chemical capacitance and resistance to electron diffusion in the cells. This indicates that the distribution of anatase and rutile nanoparticles ought to play an important role on the charge separation and diffusion properties of mesoporous TiO_2 films. In fact, the presence of connected anatase pathways and isolated rutile islands seems to influence the electron diffusion resistance and the chemical capacitance of mixed-phase TiO_2 electrodes thus defining the overall cell efficiency.

Acknowledgements

The authors thank the Brazilian Agencies “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)” and “Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)” for the financial support. We are also grateful to Petrobras for granting the confocal Raman microscope.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.040>.

References

- [1] H. Lin, L. Li, M. Zhao, X. Huang, X. Chen, G. Li, R. Yu, *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012) 8328–8331.
- [2] L. Kavan, M. Gratzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz, H.J. Scheel, *Journal American Chemical Society* 118 (1996) 6716–6723.
- [3] T. Sumita, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita, *Applied Surface Science* 200 (2002) 21–26.
- [4] L. Andronic, D. Andras, A. Enesca, M. Visa, A. Duta, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 58 (2011) 201–208.
- [5] D.A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2363–2376.
- [6] G. Li, C.P. Richter, R.L. Milot, L. Cai, C.A. Schmittenmaier, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, V.S. Batista, *Dalton Transactions* (2009) 10078–10085.
- [7] T.K. Yun, S.S. Park, D. Kim, J.-H. Shim, J.Y. Bae, S. Huh, Y.S. Won, *Dalton Transactions* 41 (2012) 1284–1288.
- [8] J. Ding, Y. Li, H. Hu, L. Bai, S. Zhang, N. Yuan, *Nanoscale Research Letters* 8 (2013) 1–9.
- [9] Y.-K. Hwang, S.S. Park, J.-H. Lim, Y.S. Won, S. Huh, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 13 (2013) 2255–2261.
- [10] P. Ruan, J.S. Qian, Y.F. Xu, H.X. Xie, C.L. Shao, X.F. Zhou, *Crystengcomm* 15 (2013) 5093–5099.
- [11] A. Subramanian, C.Y. Ho, H.W. Wang, *J. Alloys Compd.* 572 (2013) 11–16.
- [12] R.L. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, *Journal of Solid State Chemistry* 92 (1991) 178–190.
- [13] D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 4545–4549.
- [14] S. Sodergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, S.E. Lindquist, *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 5552–5556.
- [15] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L.C. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chemical Reviews* 110 (2010) 6595–6663.
- [16] S. Ito, P. Chen, P. Comte, M.K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Pechy, M. Gratzel, *Progress in Photovoltaics* 15 (2007) 603–612.
- [17] R.R. Guimarães, A.L.A. Parussulo, H.E. Toma, K. Araki, *Inorganica Chimica Acta* 404 (2013) 23–28.
- [18] A.L.A. Parussulo, J.A. Bonacin, S.H. Toma, K. Araki, H.E. Toma, *Langmuir* 25 (2009) 11269–11271.
- [19] J. Zhang, M. Li, Z. Feng, J. Chen, C. Li, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 927–935.
- [20] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *Journal of Raman Spectroscopy* 7 (1978) 321–324.
- [21] N.G. Park, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 8989–8994.
- [22] J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, *Impedance Spectroscopy: A General Introduction and Application to Dye-Sensitized Solar Cells*, in: K. Kalyanasundaram (Ed.), *Dye-Sensitized Solar Cells*, EPFL, Press, Lausanne, 2010.
- [23] Q. Wang, J.-E. Moser, M. Gratzel, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 14945–14953.
- [24] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2008.

SÚMULA CURRICULAR

Dados Pessoais

Nome: Robson Raphael Guimarães

Local e data de nascimento: Nascido em São Paulo - SP em 01/02/1985

EDUCAÇÃO

Ensino Fundamental: E.M.P.G. João de Lima Paiva – Guaianases, São Paulo - SP

Ensino Médio: E.E. Pedro taques – Guaianases, São Paulo - SP

Ensino Técnico em Química: Colégio Benjamin Constant – Vila Mariana, São Paulo - SP

Graduação em Química Bacharelado: Universidade de São Paulo – Butantã, São Paulo - SP

OCUPAÇÃO

Bolsista de Doutorado, pela agência CNPq com vigência de 01/03/2011 à 28/02/2015.

PUBLICAÇÕES

a. Artigos Científicos

- “*New Tunable Ruthenium Complex for TiO₂ Solar Cells*”. **Robson Raphael Guimarães**; André L. A. Parussulo; Henrique E. Toma e Koiti Araki. *Inorganica Chimica Acta*; Volume: 404; Págs: 23-28; Publicado: Agosto/2013
- “*How relevant can be the SERS effect in isolated nanoparticles?*”; Grasseschi, Daniel; Parussulo, André L. A.; Zamarion, Vitor M.; **Guimaraes, Robson R.**; Araki, Koiti e Toma, Henrique E.; *RCS Advances*; Volume: 3; Edição: 46; Págs: 24465-24472; Publicado: 2013.

- “*SERS studies of isolated and agglomerated gold nanoparticles functionalized with a dicarboxybipyridine-trimercaptotriazine-ruthenium dye*” Grasseschi, Daniel; Parussulo, André L.; Zamarion, Vitor M.; **Guimarães, Robson R.**; Araki, Koiti; Toma, Henrique E. *Journal of Ramam Spectroscopy*, Volume: 45; Edição: 9; Págs: 758-763; Publicado: Setembro/2014
- “*Gold Nanoparticles functionalized with Ru-dicarboxybipyridine-trimercaptotriazine: SERS effect and application in plasmonic dye solar cells*” Grasseschi, Daniel; Parussulo, André L.; Zamarion, Vitor M.; **Guimarães, Robson R.**; Araki, Koiti; Toma, Henrique E.; *International Journal of Nanotechnology*; Volume: 12; Número: 3/4; Págs: 263-274; Publicado: 2014.
- “Enlightening the synergic effect of anatase/rutile mixtures in solar cells”. **Robson R. Guimarães**; André L. A. Parussulo; Henrique E. Toma; Koiti Araki. *Eletrochimica Acta.*; 188(2016)523-528.
- “*Structural effects on the photoelectrochemical properties of new push-pull dyes based on vinazene acceptor triphenylamine donor*”. Wilmmer A. Arcos, **Robson R. Guimarães**, Braulio Insuasty, Koiti Araki and Alejandro Ortiz; *Journal of Molecular Structure* 1111 (2016) 157-165.

b. Patente

Pedido de Patente sob o título: “*Nanocompósitos Eletroativos, Processo de Obtenção e Aplicação em Dispositivos Eletroquímicos*” – RUSP.: 15.1.1675.46.6 – “Eletroativos-15” – 201590308. Josué J. M. Gonçalves, **Robson Raphael Guimarães**, Alfredo Duarte, Cícero Venâncio Nunes Junior, Henrique Eisi Toma, Koiti Araki.

c. Contribuições em Conferências Científicas

- **Robson Raphael Guimarães**, André L. A. Parussulo, Henrique E. Toma e Koiti Araki. “*New Efficient and Tunable Ruthenium Photosensitizer for Dye Sensitized Solar Cells*”.

Apresentado na 4th International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics, Uppsala, Suécia entre 6 a 9 de maio de 2012 e no II Congresso Institucional - Instituto de Química - USP, Guarujá, Brasil entre 4 a 6 de setembro de 2012.

- Daniel Grasseschi, Vitor Zamarion André L. A. Parussulo, **Robson Raphael Guimarães**, Koiti Araki e Henrique Toma. "*Spectroscopic Study of Gold Nanoparticle Functionalized with Ru-Triazine Dye for Application in Plasmonic-Enhanced Dye Sensitized Solar Cells*". Apresentado na 4th International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics, Uppsala, Suécia entre 6 a 9 de maio de 2012.
- **Robson Raphael Guimarães**, André L. A. Parussulo, Henrique E. Toma e Koiti Araki. "*Influence of rutile on the efficiency of dye sensitized solar cells*". Apresentado na 6th International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaic, Laussane, Suíça, entre 11 a 14 de maio de 2014.
- **Robson Raphael Guimarães**, André L. A. Parussulo, Henrique E. Toma e Koiti Araki. "*Effect of anatase and rutile distribution on the efficiency of DSSCs*". Apresentado no XVII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Araxá, Minas-Gerais, Brasil, entre 10 a 14 de agosto de 2014.
- "Josué J. M. Gonçalves, **Robson Raphael Guimarães**, Henrique Eisi Toma, Koiti Araki. "Comportamento eletroquímico de nanocompósitos baseados em alfa-hidróxido de níquel nanoparticulado e óxido de grafeno". Apresentado na 38^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindoia, São Paulo, Brasil entre 25 e 28 de maio de 2015.
- Pamela de Oliveira Rossini, Fabiana da Silva Felix, Josué Martins, **Robson Raphael Guimarães**, Koiti Araki, Lucio Agnes. "Eletrodos modificados com nanocompósitos de hidróxido de níquel/grafeno para quantificação de açúcares". Apresentado no XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (XX SIBEE) entre 17 e 21 de agosto de 2015.