



Universidade Federal do ABC
Centro de Ciências Naturais e Humanas
Bacharelado em Química



Pedro Edson Martins Amaral

Síntese, caracterização e avaliação de parâmetros fotoeletroquímicos do *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂]

Trabalho de Conclusão de Curso em Química

Santo André - SP
Dezembro de 2014

Pedro Edson Martins Amaral

Síntese, caracterização e avaliação de parâmetros fotoeletroquímicos do *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂]

Trabalho de Conclusão de Curso em Química

Trabalho apresentado à Universidade Federal do ABC, como pré-requisito para obtenção de grau de Bacharel em Química

Orientador: Prof. Dr. André Sarto Polo

Santo André - SP
Dezembro de 2014

Resumo

Foram realizadas a síntese, a caracterização e a avaliação de parâmetros fotoeletroquímicos do *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂].4H₂O (N3), além da síntese e caracterização de seu precursor *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(Cl)₂].2H₂O e do ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina (dcbH₂). Todos os compostos foram caracterizados por espectroscopia vibracional, obtendo-se concordância com a literatura a partir da comparação de bandas de estiramento específicas. O N3 e seu precursor foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis obtendo-se os picos de absorção de 316, 410, 561 nm para o *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(Cl)₂] e 315, 399 e 537 nm para o *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂]. O N3 foi ainda caracterizado por RMN de ¹H e análise elementar, obtendo-se concordância com dados da literatura para todas as análises, indicando sua identidade e pureza. Foram construídas células solares com o N3, obtendo-se os seguintes valores J_{SC}: 2,68 mA.cm⁻², V_{OC}:0,63 V, ff: 0,68, P_{máx}: 1,15 mW.cm⁻² η : 1,18 %. Melhorias estão sendo implementadas para elevar estes valores.

Sumário

1. Introdução	5
1.1. Funcionamento das Dye Sensitized Solar Cells (DSSC)	6
1.2 Desempenho fotoeletroquímico	7
2. Objetivos	8
3. Metodologia	9
3.1. Procedimentos experimentais	9
3.2. Materiais e métodos	11
4. Resultados e discussão	13
4.1. Síntese do dcbH ₂	13
4.2. Síntese do <i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂) ₂ (NCS) ₂] e do <i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂) ₂ (Cl) ₂]	14
5. Conclusões	19
6. Referências Bibliográficas	20

1. Introdução

Um composto de coordenação consiste em um átomo central (geralmente metálico) ao qual estão ligados um conjunto de outros átomos, chamados de ligantes¹. Estas substâncias já eram conhecidas desde o início das ciências químicas, embora somente foram estudados com maior profundidade e suas estruturas descritas a partir de Alfred Werner.^{2, 3}

Os compostos de coordenação apresentam características químicas e físicas marcantes, possibilitando sua aplicação em diversos campos da ciência e tecnologia. Tais aplicações incluem: pigmentos⁴⁻⁷, hidrometalurgia^{8, 9}, análise de componentes orgânicos¹⁰ e metais em solução^{11, 12}, catálise^{13, 14}, aplicações ópticas baseadas no fato de alguns compostos apresentarem quiralidade¹⁵, dentre outras.

Um metal de transição que forma compostos de coordenação com as mais diversas características químicas é o rutênio, em especial o Ru(II). Compostos de rutênio já foram usados como *probes* para óxido nítrico em sistemas biológicos¹⁶, detecção e prevenção de tumores¹⁷, obtenção de imagens celulares¹⁸ e ainda para possíveis aplicações em OLEDs (*organic light emitting diodes*)¹⁹, armazenamento de dados²⁰, corantes sensibilizadores para células solares (DSSCs, *Dye-sensitized solar cells*)^{21, 22}, dentre outras.²³

O presente trabalho visa a síntese, caracterização e avaliação das propriedades fotoeletroquímicas do composto *cis*-[*bis*-(ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina)*di*-(isotiocianato)rutênio(II)], denominado N3 (Figura 1a), para aplicações em DSSCs. Tal composto fora anteriormente preparado pelo grupo de pesquisa do Professor Michael Grätzel^{24, 25} em 1993 e é um dos compostos mais importantes no estudo de DSSCs pois manteve-se por muito tempo como o corante que apresentava o maior eficiência na conversão de energia solar ($\eta > 10\%$) e também pelo fato de que o estudo e desenvolvimento de corantes de rutênio até hoje baseia-se na estrutura do N3. Foi apenas em 2001, que um novo corante de rutênio (*black-dye*)²⁶ (Figura 1b) veio a apresentar novamente eficiência na conversão de energia solar maior que 10%. Atualmente, o corante que exibe o maior rendimento na conversão de energia

solar ($\eta=13\%$) é um composto porfirínico de zinco (SM315) (Figura 1c), sintetizado em 2013.²⁷

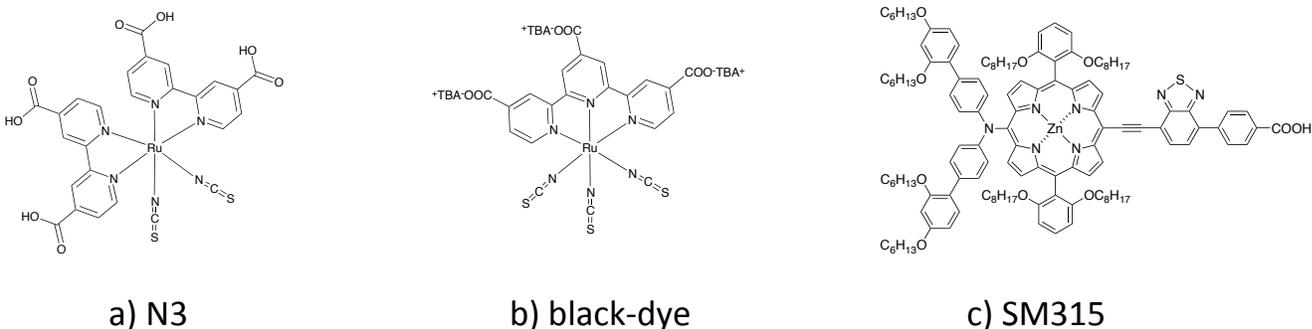


Figura 1- Estruturas dos corantes utilizados em DSSCs. a) N3, b) black-dye, c) SM315.

1.1. Funcionamento das Dye Sensitized Solar Cells (DSSC)

Uma célula solar sensibilizada por corantes tem seu funcionamento baseado em princípios químicos para promover a separação de cargas, diferentemente das células de conversão de energia solar convencionais do tipo junção *p-n*. Essas células são capazes de converter energia solar mesmo em dias nublados ou com baixos ângulos de incidência de luz solar. Ainda, pelo fato de apresentarem transparência, podem ser utilizadas em fachadas de edifícios como substitutas de vidros coloridos, possibilitando o aproveitamento da estrutura externa de construções para a geração de energia.²⁸

Uma DSSC, representada esquematicamente na Figura 2, é constituída por um vidro condutor coberto por uma fina camada de catalisador, geralmente grafite ou platina. Esse eletrodo é denominado contraeletrodo. O outro eletrodo, denominado fotoanodo, é constituído por outro vidro condutor, sobre o qual é depositada uma camada micrométrica de semiconductor, normalmente o óxido de titânio(IV), TiO₂, nanocristalino e mesoporoso. O TiO₂, por ser uma substância branca, não absorve a luz visível, logo é necessário que ele tenha uma monocamada de corante sensibilizador. O corante sensibilizador é a espécie responsável pela captação da luz solar, uma vez que possui intensa absorção de luz nessa região e é capaz de injetar

elétrons na banda de condução do semiconductor. Entre o contraeletrodo e o fotoanodo é colocada uma solução mediadora, normalmente constituída pelo par redox I_3^-/I^- em nitrilas.²⁸

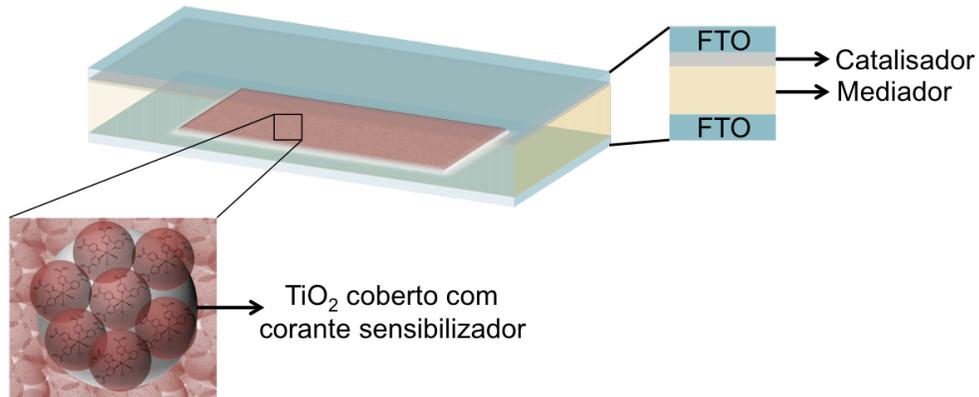


Figura 2- Representação esquemática de uma célula solar sensibilizada por corantes.^{25, 28}

1.2 Desempenho fotoeletroquímico

1.2.1 Curva $J \times V$

A curva de densidade de corrente *versus* tensão ($J \times V$) fornece informações a respeito de alguns dos parâmetros mais importantes sobre as células solares: a eficiência global (η), densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}), potencial de circuito aberto (V_{OC}) e fator de preenchimento (ff). Uma curva $J \times V$, para a maioria dos casos terá aparência similar ao gráfico esquemático da Figura 3.^{25, 29}

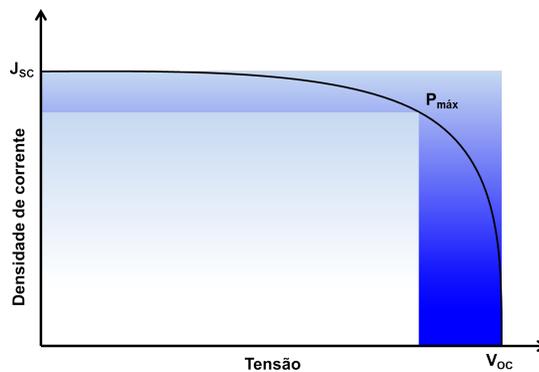


Figura 3- Curva esquemática de corrente *versus* tensão.²⁹

A densidade de corrente de curto circuito é determinada pela intersecção no eixo de densidade de corrente e o potencial de circuito aberto pela intersecção no eixo da tensão da curva $J \times V$. A potência máxima de uma DSSC ($P_{m\acute{a}x}$) é o valor máximo obtido pela multiplicação da densidade de corrente e tensão para cada ponto da curva $J \times V$ e pode ser graficamente expressa pelo retângulo menor na Figura 3. Por outro lado, a multiplicação de J_{sc} por V_{OC} representa a potência máxima que pode ser obtida por uma DSSC e pode ser expressa graficamente pelo retângulo maior na Figura 3. O fator de preenchimento, ff , é expresso pela razão ocupada pelo retângulo menor dentro do retângulo maior e expressa o desvio da idealidade ou ainda as perdas da DSSC. Matematicamente, ff pode ser determinado pela razão de $P_{m\acute{a}x}$ pela multiplicação de J_{sc} por V_{OC} , Equação 1.^{25, 29}

$$ff = \frac{P_{m\acute{a}x}(mW.cm^{-2})}{J_{sc}(mA.cm^{-2}).V_{OC}(V)} \quad (1)$$

Sob a condição de radiação solar simulada, a eficiência de uma célula é determinada pela razão entre $P_{m\acute{a}x}$ e a potência total de luz incidente, P_{irr} , Equação 2, resultando na porcentagem de luz solar convertida em energia elétrica.^{25, 29}

$$\eta\% = \frac{P_{m\acute{a}x}}{P_{irr}} \cdot 100\% \quad (2)$$

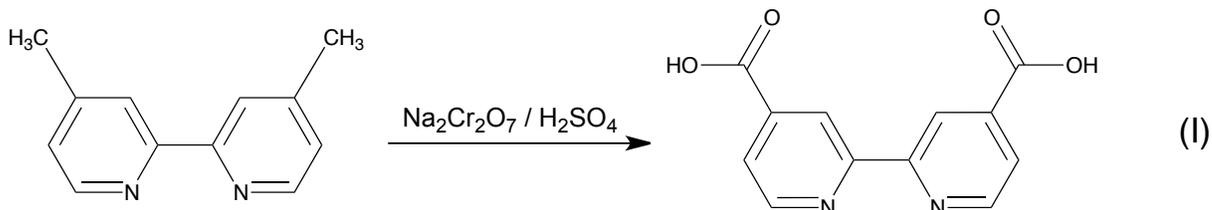
2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivos a síntese, caracterização e avaliação das propriedades fotoeletroquímicas do N3, bem como a síntese e caracterização de seu precursor $[Ru(dcbH_2)_2(Cl)_2]$ e do ligante $dcbH_2$; a montagem de células solares sensibilizadas por corantes utilizando o N3 como corante sensibilizador e a avaliação dos parâmetros fotoeletroquímicos obtidos para as células montadas com N3.

3. Metodologia

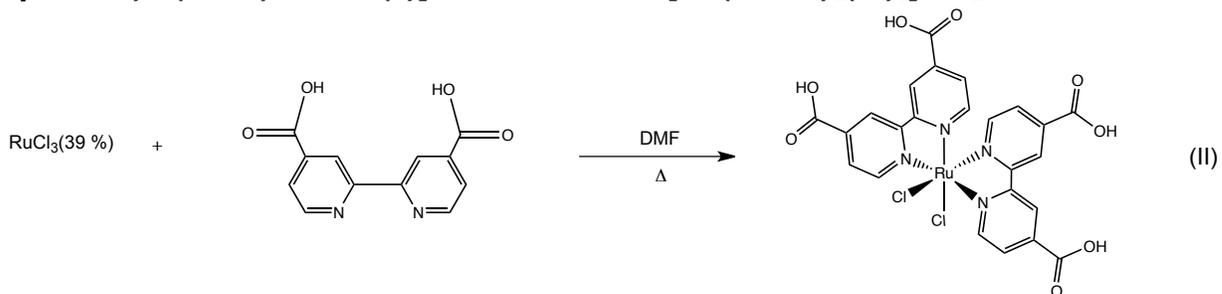
3.1. Procedimentos experimentais

3.1.1 Síntese do ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina, (*dcbH₂*)



O composto foi sintetizado com algumas modificações em relação à síntese reportada na literatura³⁰ (Esquema I). Em um béquer de 200 mL foram dissolvidos 2,26 g de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Synth) em 18 mL de H_2SO_4 concentrado (Merck) sob agitação. Em seguida, 1,00 g de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina foi adicionado lentamente à solução, que adquiriu uma cor verde escura. A solução foi mantida sob agitação por 30 minutos, quando foram adicionados 100 mL de água gelada e foi mantida sob agitação até atingir a temperatura ambiente. A solução foi filtrada em filtro de placa porosa e o precipitado branco foi lavado com água. O composto foi recristalizado a partir de uma solução de NaOH (10 %) $\text{pH} \approx 12,5$, seguida da adição de HNO_3 65 % (Sigma-Aldrich) até $\text{pH} \approx 2,0$. O sólido foi coletado por filtração em filtro de placa porosa e secado no dessecador sob vácuo e sílica, obtendo-se uma massa final de 0,70 g, o que corresponde a um rendimento de 53 %.

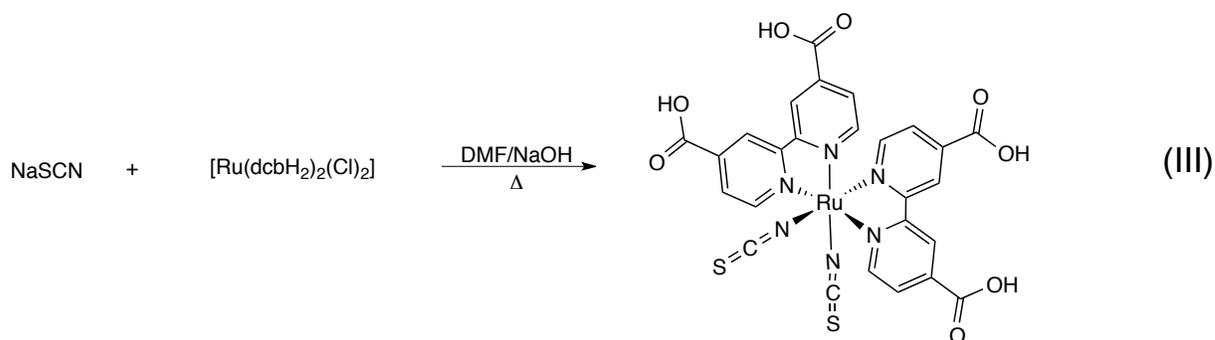
3.1.2 Síntese do *cis*-[(bis-ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina)di(cloro)rutênio(II)] diidratado; *cis*-[$\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{Cl})_2$]. $2\text{H}_2\text{O}$



A síntese foi feita baseando-se em procedimento previamente reportado na literatura³¹ com pequenas modificações (Esquema II). 0,6278 g (2.4 mmol) de

RuCl₃.xH₂O (Ru 39%, Sigma-Aldrich) foram dissolvidos em 200 mL de N,N'-dimetilformamida (DMF-Synth) e colocados sob refluxo à 160 °C, atmosfera de argônio e agitação em um balão de três bocas. Após 10 minutos, 1,19 g (4,8 mmol) de dcbH₂ (sintetizado previamente + Sigma-Aldrich) foram adicionados à solução. A evolução da reação foi acompanhada por espectrofotometria de absorção a cada. Observou-se que após 6h de reação os espectros não apresentavam mais mudanças e o aquecimento foi então desligado. A mistura foi secada e rotaevaporada e ao sólido restante foram adicionados 100 mL de HCl (Carlo Erba) 2 mol.L⁻¹, a solução foi deixada sob agitação durante a noite e filtrada no dia seguinte em filtro de placa porosa, lavando-se o sólido com HCl até que não fosse mais observada coloração da solução filtrada. O sólido obtido foi secado na estufa à 70 °C e a massa final do sólido seco foi de 1,22 g, correspondendo a um rendimento de 76 %.

3.1.3. Síntese do *cis*-[bis-(ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina)di-(isotiocianato)rutênio(II)] tetraidratado; *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂].4H₂O



A síntese foi baseada em uma síntese previamente reportada na literatura²⁴, com pequenas modificações (Esquema III). Em um balão de três bocas, 0,80 g de *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(Cl)₂], previamente sintetizados, e 1,00 g de tiocianato de sódio (Merck) foram dissolvidos em 80 mL de DMF (Synth) e 54 mL de solução de NaOH (Sigma-Aldrich) 0,1 mol.L⁻¹. A solução foi colocada em agitação, atmosfera de argônio e refluxo à 150 °C. O acompanhamento da reação foi feito por espectroscopia de absorvância na região do UV-Vis, após três horas não se observou mudança nos espectros obtidos, concluindo-se que a reação havia chegado ao fim. A sua purificação foi feita por cromatografia líquida em coluna cromatográfica de Sephadex

LH-20 (Sigma-Aldrich) em metanol (Synth), obtendo-se quatro frações. Obteve-se o espectro de absorção no UV-Vis para todas as frações, optando-se por manter apenas as frações que apresentaram espectro de absorção semelhante ao espectro do produto final reportado na literatura²⁴. A precipitação do composto foi feita com ácido nítrico (Sigma-Aldrich) 0,25 mol.L⁻¹, ao atingir pH \approx 2,0. A massa final obtida foi de 0,59 g, o que corresponde a um rendimento de 69 %. Análise elementar: Calculado: %C, 40,15; %H, 3,11; %N, 10,81. Encontrado: %C, 39,80; %H, 3,25; %N, 10,75.

3.2. Materiais e métodos

3.2.1. Análise elementar e espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio e ressonância magnética nuclear, RMN, de ¹H (200 MHz) do composto preparado foram determinados pela Central Analítica do Instituto de Química da USP / São Paulo.

3.2.2. Espectroscopia vibracional

Os espectros vibracionais dos compostos sintetizados e seus precursores foram obtidos no espectrômetro Perkin Elmer Spectrum Two L160000A, empregando-se acessório de reflectância total atenuada (*Attenuated Total Reflectance*, ATR), com varredura de 4000 a 400 cm⁻¹.

3.2.3. Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis para caracterização dos compostos e acompanhamento de reações foram obtidos no espectrofotômetro modelo 8453 da Agilent. O equipamento realiza varreduras de 190 a 1100 nm utilizando um detector de arranjo de diodos. Os espectros foram obtidos em cubetas

de quartzo fundido de 1,000 cm de caminho óptico e solventes grau HPLC (Sigma-Aldrich)

3.2.4. Preparação de fotoanodos

Os fotoanodos para medidas fotoeletroquímicas foram preparados pela deposição de TiO₂ na superfície condutora de um vidro condutor (FTO 8Ω/□). Uma primeira camada circular de TiO₂ comercial (Dyesol) foi depositada na superfície condutora de um FTO através de uma máquina de silk screen (Silksmaq). Essa primeira camada foi deixada sob atmosfera saturada de etanol por 1 minuto até que se observasse uma camada plana e homogênea de TiO₂, o vidro foi então deixado na mufla à 125 °C por 6 minutos. O procedimento anterior foi repetido por mais uma vez. Finalmente, uma terceira camada de TiO₂ foi depositada, seguindo de homogeneização em atmosfera de etanol por 1 minuto e tratamento térmico para a sinterização das partículas, seguindo os procedimentos descritos na literatura^{32, 33} com pequenas modificações. O tratamento térmico foi realizado em 325 °C por 5 minutos, 375 °C por 5 minutos e 450 °C por 15 minutos.

3.2.5. Perfilometria

As espessuras dos filmes de TiO₂ preparados foram avaliadas por um perfilômetro da KLA Tencor – modelo P7. Foram feitas varreduras em todos os filmes de TiO₂ preparados.

3.2.6. Células solares sensibilizadas por corantes

As células solares sensibilizadas por corantes foram preparadas baseadas nos procedimentos descritos na literatura³², em um arranjo sanduíche, (Figura 2), no qual o fotoanodo sensibilizado por corantes e o contra-eletrodo (previamente tratado com H₂PtCl₆) são separados por um espaçador. Entre os dois eletrodos foi colocado o mediador que é responsável pela regeneração do corante oxidado e também pelo

fechamento do circuito elétrico. O mediador foi preparado como descrito na literatura³², usando 38 mg de iodo elementar, 59 mg de tiocianato de guanidínio, 0,38 mL de 4-tert-butilpiridina e 0,80 g de iodeto de 1-butil-3-metilimidazol dissolvidos em uma mistura de acetonitrila:valeronitrila (85:15) até um volume final de 5 mL.

3.2.7. Curvas de corrente vs potencial

O desempenho das células solares sensibilizadas por corantes preparadas com o N3 foi avaliado através de parâmetros fotoeletroquímicos como corrente de curto-circuito, potencial de circuito aberto e eficiência global, que foram determinados pelos gráficos de densidade de corrente vs tensão e densidade de potência vs tensão frente a irradiação solar simulada. Para a realização deste experimento foi utilizado um simulador solar da Newport – modelo 96000 com um filtro adequado para simular a luz solar com espectro AM 1,5G. A intensidade de luz na amostra foi medida com um *powermeter* da Newport modelo 842-PE acoplado a um detector de intensidade luminosa 818-P-001-12 obtendo-se uma potência de irradiação de 104,4 mW.cm⁻². As curvas de corrente vs potencial são determinadas pela aplicação de potencial do zero até o de circuito aberto e leitura da corrente correspondente a cada potencial aplicado. Esta etapa de aplicação de tensão e leitura de correntes foi realizada por uma fonte de potência da Keithley, modelo 2410. Os dados coletados foram tratados conforme descritos na literatura.^{29, 32}

4. Resultados e discussão

4.1. Síntese do dcbH₂

O rendimento da síntese foi abaixo do esperado, porém a pureza obtida foi alta, pois os resultados da espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram comparados com os de uma amostra comercial de dcbH₂ da Sigma-Aldrich (Figura 4), obtendo-se concordância entre o composto sintetizado e a amostra comercial.

No espectro é possível observar os estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1710 cm^{-1} dos grupos ácido carboxílico, bandas de deformação axial de C-O de ácidos carboxílicos³⁴ em 1270 cm^{-1} .

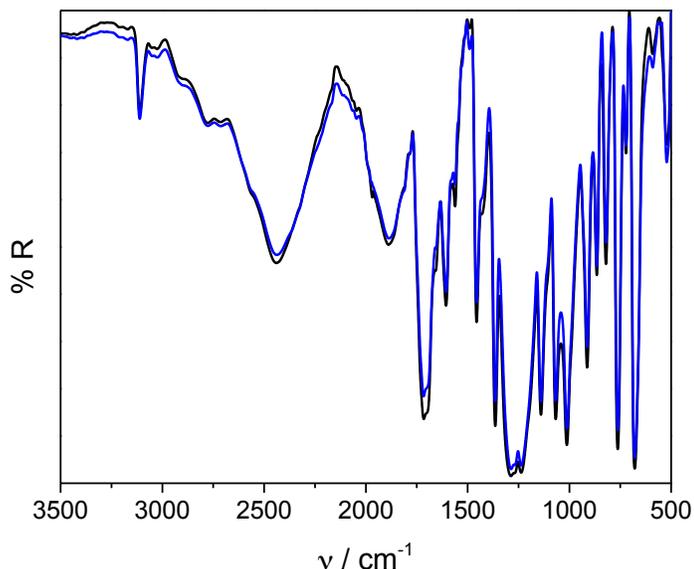


Figura 4- Espectros de infravermelho para o dcbH_2 sintetizado (—) e para uma amostra comercial Sigma-Aldrich (---). Medida de reflectância total atenuada.

4.2. Síntese do $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ e do $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{Cl})_2]$

A caracterização do composto $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ foi feita por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, espectroscopia vibracional e ressonância magnética nuclear, enquanto a caracterização do reagente de partida para a síntese do N3, $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{Cl})_2]$, foi feita apenas por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.

4.2.1. Espectros de absorção eletrônica

A absorvidade molar para os dois compostos foi obtida em etanol (Sigma-Aldrich), os resultados obtidos para os picos de absorção, bem como a comparação com os resultados obtidos na literatura²⁴ são mostrados na Tabela 1, já o gráfico para as absorvidades molares é mostrado na Figura 5.

Tabela 1: Picos de absorção e absorvidade molar obtidos e da literatura.

	<i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂) ₂ (Cl) ₂]			<i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂) ₂ (NCS) ₂]		
Picos de absorção/nm (Absortividade molar/10 ⁴ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	316 (4,53)	410 (1,38)	561 (1,31)	315 (4,38)	399 (1,36)	537 (1,34)
Literatura	309 (4,13)	385 (1,01)	534 (0,96)	313 (3,12)	397 (1,40)	534 (1,42)

* Valores de absorvidade molar ($\pm 10\%$)

Os picos de absorção para o *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] estão em acordo com os picos obtidos na literatura, porém os picos para o *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(Cl)₂] não se aproximam tanto. A diferença aqui é devida à protonação dos grupos ácidos no ligante dcbH₂. Quando solução de NaOH é adicionada ao composto e seu espectro de absorção é obtido, os mesmos picos de absorção reportados na literatura são observados, indicando que os experimentos para este composto foram feitos em meio básico.

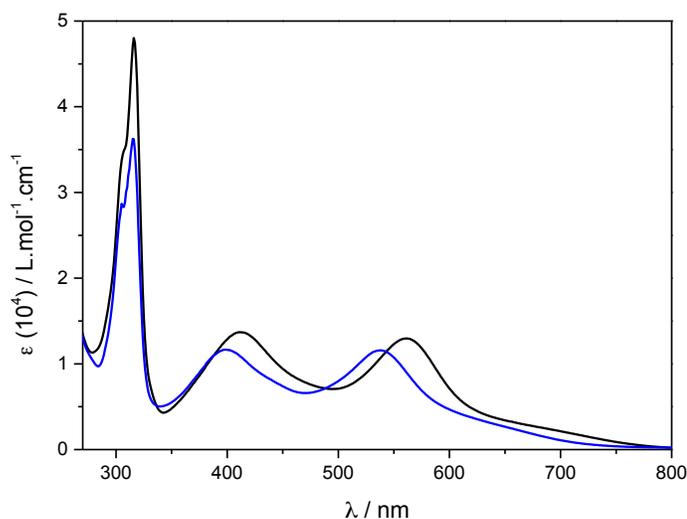


Figura 5- Absortividades molares para *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(Cl)₂] e *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂].

Os altos valores de absorvidade molar na região do visível para o N3 ($1,36 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (399 nm)) e $1,34 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (537 nm)) são atribuídos à transições de transferência de carga do metal para os ligantes (MLCT)³⁵⁻³⁸ e a alta absorvidade na região do UV ($4,38 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (315 nm)) é atribuída a transições $\pi - \pi^*$ nos ligantes ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina.^{37, 38}

4.2.2. Espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR para os corantes de rutênio são mostrados na Figura 6. Ambos os compostos apresentam bandas de absorção em 1680-1700 cm^{-1} , correspondendo a estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ dos grupos ácidos carboxílicos dos ligantes dcbH_2 , bandas na região de 3000 cm^{-1} indicam $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{aromático}}$ das bipyridinas. Para o N3, observa-se a aparição de $\nu(\text{C}-\text{N})$ em 2125 cm^{-1} e 770 cm^{-1} do ligante SCN^- , o estiramento em 770 cm^{-1} indica que houve a coordenação pelo nitrogênio e não e pelo enxofre³², ainda, observa-se para o N3 uma banda larga de 3400-3500 cm^{-1} do $\nu(\text{O}-\text{H})$ dos ácidos carboxílicos e das águas de hidratação.

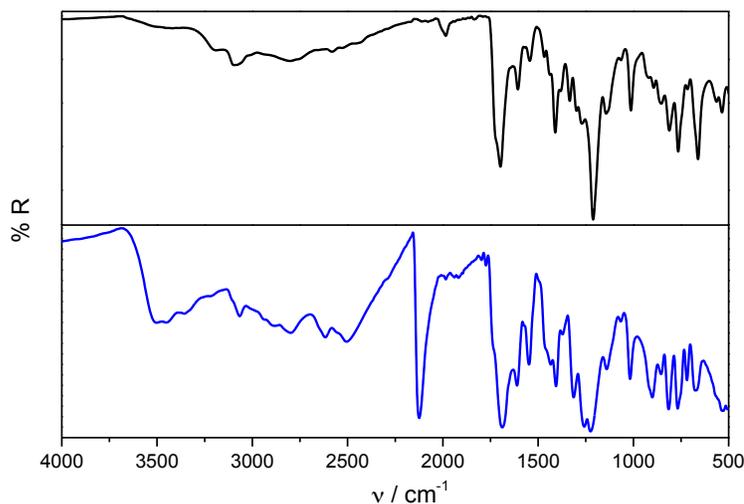


Figura 6- Espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{Cl})_2]$ e $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{NCS})_2]$.

Os picos para a ligação Ru-Cl não aparecem no espectro do $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{Cl})_2]$ pois a medida foi feita a partir de 500 cm^{-1} e picos de estiramento para esta ligação são esperados na região de 310-330 cm^{-1} de acordo com a equação para o infravermelho³⁴, Equação 3. Estas bandas não foram observadas devido à limitações do equipamento utilizado, que não trabalha nesta faixa.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3)$$

onde: ν = frequência (cm^{-1}); k = constante de força da ligação entre dois átomos ($\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$); μ = massa reduzida (Kg).

4.2.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

O espectro de próton (Figura 7) apresentou os seguintes deslocamentos químicos: ^1H NMR (200 MHz, metanol- d^4): δ 9,60 ppm (d, J = 5,86 Hz, 2H); 9,07 ppm (s, 2H); 8,90 (s, 2H); 8,33 ppm (dd, J_1 = 1,56 Hz, J_2 = 4,30 Hz, 2H); 7,80 ppm (d, J = 5,86 Hz, 2H); 7,65 ppm (dd, J_1 = 1,56 Hz, J_2 = 4,30 Hz, 2H). A integração para os picos está de acordo com o esperado, pois observam-se sinais para 12 prótons existentes no dcbH_2 . Os dados estão em acordo com os da literatura^{39, 40}. Uma atribuição para cada hidrogênio consta na Figura 7.

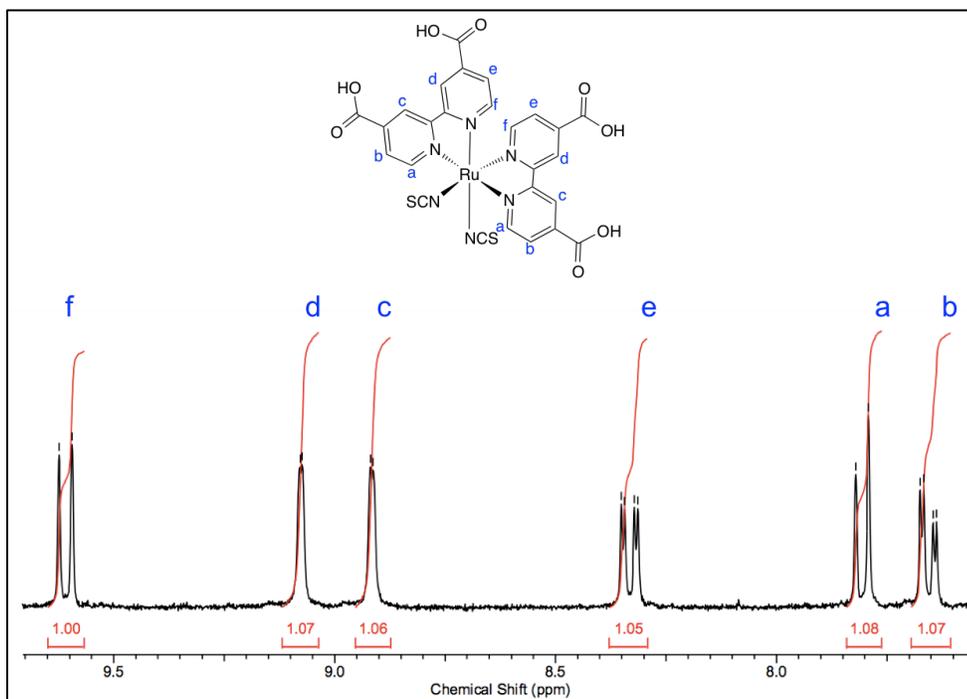


Figura 7- Espectro de ^1H RMN para o $\text{cis-[Ru(dcbH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ obtido em metanol- d^4 (200 MHz).

4.2.4. Perfilometria e análise fotoeletroquímica

Foi feita a perfilometria de nove células com deposição de TiO_2 , obtendo-se um valor médio para a espessura de $(12,0 \pm 0,7)$ μm . As células em geral, apresentaram superfície homogênea.

Foram analisados os parâmetros fotoeletroquímicos para cinco células montadas de acordo com o processo descrito anteriormente. O gráfico de densidade de corrente *versus* tensão (Figura 8) apresenta a tendência para este tipo de gráfico descrita na literatura²⁹, os valores médios de J_{sc} , V_{oc} e ff obtidos estão indicados no gráfico. Os valores para todas as medidas constam na Tabela 2.

Tabela 2- Médias e desvios padrão para os parâmetros fotoeletroquímicos das células preparadas e comparação com os valores da literatura³³

Célula	Eficiência / %	V_{oc} / V	J_{sc} / mA.cm ⁻²
1	1,10	0,64	2,67
2	1,29	0,67	2,98
3	0,96	0,59	2,21
4	1,42	0,61	2,82
5	1,10	0,65	2,72
Média	1,18 ± 0,18 (10,2)	0,63 ± 0,03 (0,79)	2,68 ± 0,26 (18,2)

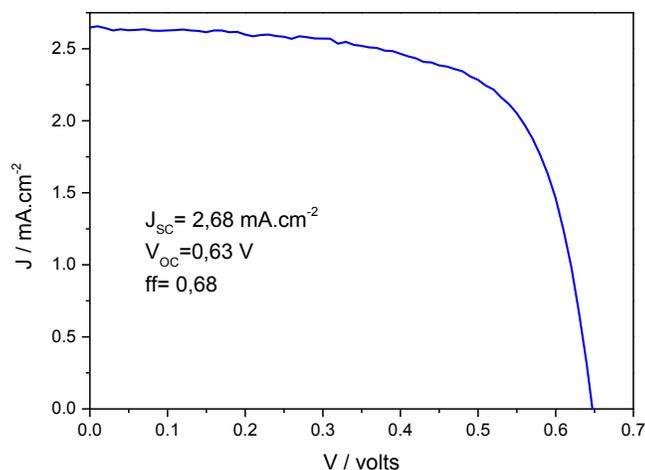


Figura 8- Gráfico de densidade de corrente *versus* tensão para as DSSCs preparadas.

O gráfico de densidade de potência *versus* tensão (Figura 9) dá um parâmetro de avaliação melhor para a potência máxima, representada pelo pico do gráfico na Figura 9.

Dados da literatura³³ apontam que o N3 apresenta um rendimento máximo de 10,2 % quando operados testes nas condições ideais. Alguns tratamentos que melhoram o rendimento das células não foram realizados, como tratamento do óxido com $TiCl_4$. Efeitos de espalhamento na camada de TiO_2 também diminuem o rendimento, neste caso um filme anti-refletivo deve ser adicionado à célula. Além

disso, os ensaios fotoeletroquímicos foram feitos com 30 dias após o preparo dos fotoanodos, já na literatura os ensaios foram feitos em um período de 24 horas. Pode ter ocorrido também perdas elétricas na montagem do experimento.

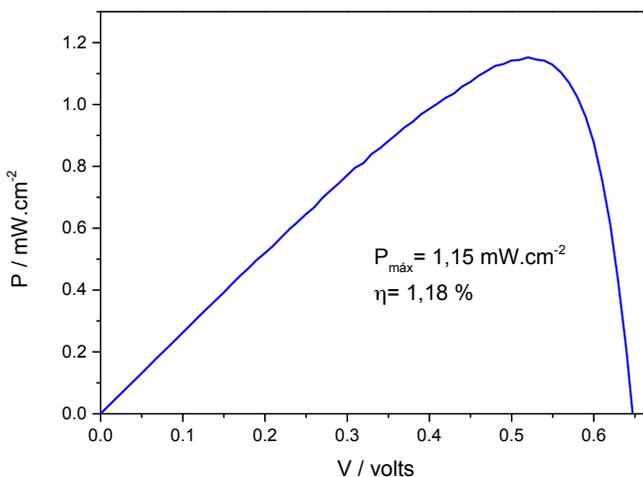


Figura 9- Gráfico de densidade de potência versus tensão para as DSSCs preparadas.

5. Conclusões

Neste trabalho foram realizadas a síntese, caracterização e análise do desempenho fotoeletroquímico do *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂].4H₂O (N3). Os ligantes e precursores do N3 também foram caracterizados. A análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho do ligante dcbH₂ está de acordo com a literatura. As análises de infravermelho e absorvidade molar para o N3 e seu precursor *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(Cl)₂].2H₂O também estão de acordo com os dados da literatura.

Para o N3 foram feitas as análises adicionais de RMN de ¹H, elementar e parâmetros fotoeletroquímicos através da montagem de células solares sensibilizadas por corantes. As análise de RMN e elementar também estão de acordo com a literatura, indicando que a síntese foi bem sucedida e o composto está puro. Com este composto foi possível preparar DSSCs capazes de converter a luz solar em eletricidade. Melhorias estão sendo implementadas para atingir valores próximos ao descrito na literatura.

6. Referências Bibliográficas

1. IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. *Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997)*. XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org>, created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. **2006**, ISBN 0-9678550-9-8.
2. Kauffman, G. B., Alfred Werner- founder of Coordination Chemistry. *Springer-Verlag. Berlin 1966*.
3. Kauffman, G. B., Alfred Werner's research on optically active coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews 1974*, 12, 105-149.
4. H. C. Garcia, G. R. Ferreira, L. F. C. Oliveira, An interesting coordination complex formed between the azo dye Sudan Red G and cobalt ion. *Journal of Molecular Structure 2014*, 1061, 41-46.
5. C. Garinoa, E. Borfecchiaa, R. Gobettoa, J. A. van Bokhovend, C. Lamberti, Determination of the electronic and structural configuration of coordination compounds by synchrotron-radiation techniques. *Coordination Chemistry Reviews 2014*, 277-278, 130-186.
6. L. Qin, L. Wang, P. Ma, G. Cui, Structural modulation of Co(II) coordination polymers with flexible bis(benzimidazole) and different dicarboxylate ligands. *Journal of Molecular Structure 2014*, 1059, 2002-2007.
7. G. Gümrükçü, G. K. Karaoglan, A. Erdogmus, A. Gül, U. Avciata, A novel phthalocyanine conjugated with four salicylideneimino complexes: Photophysics and fluorescence quenching studies. *Dyes and Pigments 2012*, 95, 280-289.
8. P. A Tasker, P. G. Plieger, L. C. West, Metal complexes for hydrometallurgy and extraction. *Comprehensive Coordination Chemistry II 2004*, 9, 759-808.
9. F. J. S. Velarde, H. O. Siles, A. F. D. Namor, The use of a novel oxime derivative [Phenyl(N-methylaniline)ketooxime] as leach reagent in the Copper(II) hydrometallurgy. *Minerals Engineering 2010*, 18, 213-218.

10. L. F. Druding, D. M. Lukaszewski, F. D. Sancilio, Quantitative Polarographic Determination of Azides in Cobalt(III) Coordination Complexes. *Analytical Chemistry* **1975**, *1*, 176-177.
11. E. D. Roper, V. S. Talanov, M. G. Gorbunova, R. A. Bartsch, G. G. Talanova, Optical Determination of Thallium(I) and Cesium(I) with a Fluorogenic Calix[4]arenebis(crown-6 ether) Containing One Pendent Dansyl Group. *Analytical Chemistry* **2007**, *79*, 1983-1989.
12. J. C. V. Schouwenburg, Micro-EDTA Titration of Calcium. Magnesium Interference. *Analytical Chemistry* **1960**, *32* (6), 709–711.
13. A. M. Masdeu-Bultó, M. Diéguez, E. Martín, M. Gómez, Chiral thioether ligands: coordination chemistry and asymmetric catalysis. *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *242*, 159-201.
14. C. Garinoa, E. Borfecchia, R. Gobetto, J. A. van Bokhoven, C. Lamberti, Determination of the electronic and structural configuration of coordination compounds by synchrotron-radiation techniques. *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *277–278*, 130-186.
15. T. Wua, X. Youa, P. Bour, Applications of chiroptical spectroscopy to coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *284* (1-18).
16. W. Zhang, J. Zhang, H. Zhang, L. Cao, R. Zhang, Z. Ye, J. Yuan, Development and application of a ruthenium(II) complex-based photoluminescent and electrochemiluminescent dual-signaling probe for nitric oxide. *Talanta* **2013**, *116*, 354–360.
17. C. R. Cardoso, M. V. S. Lima, J. Cheleski, E. J. Peterson, T. Venâncio, N. P. Farrell, R. M. Carlos, Luminescent Ruthenium Complexes for Theranostic Applications. *Journal of Medicinal Chemistry* **2014**, *57* (11), 4906–4915.
18. M. R. Gill, J. A. Thomas, Ruthenium(II) polypyridyl complexes and DNA—from structural probes to cellular imaging and therapeutics. *Chemical Society Reviews* **2012**, *49*, 3179-3182.
19. F. A. Angel, B. Loeb, Study of the effect of aliphatic and p-conjugated systems on the photophysical properties of polypyridinic Ruthenium II complexes as potential

semiconductor materials for iTMC type LEC. *Inorganica Chimica Acta* **2014**, *421*, 255–259.

20. B. J. Coe, Developing iron and ruthenium complexes for potential nonlinear optical applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 1438–1458.

21. M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2003**, *4*, 145-153.

22. A. S. Polo, M. K. Itokazu, N. Y. M. Iha, Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 1343–1361.

23. S. Sabo-Etienne, M. Grellier, Ruthenium: Inorganic & Coordination Chemistry. *Wiley Online Library, Published Online* **2011**.

24. M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humpbry-Baker, E. Miiller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Gratzel, 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 TiO₂ Electrodes. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 6382-6390.

25. A. Hagfeldt, G. Boschloo, Licheng Sun, Lars Kloo, Henrik Pettersson, Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6595–6663.

26. M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Separation of linkage isomers of trithiocyanato (4,4',4''-tricarboxy-2,2',6,2''-terpyridine)ruthenium(II) by pH-titration method and their application in nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2001**, *145*, 79-86.

27. S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry* **2014**, *6*, 242–247.

28. A. S. Polo, K. P. M. Frin, Fotoquímica de Sistemas Supramoleculares e Nanoestruturados para Conversão de Energia Solar. In: Adilson Beatriz; Wendel Andrade Alves. (Org.). Química Supramolecular e Nanotecnologia. 1ed.São Paulo: Atheneu. **2014**, *10*, 379-398.

29. J. S. de Souza, L. O. M. Andrade, A. S. Polo, Nanomaterials for Solar Energy Conversion: Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ruthenium (II) Tris-Heteroleptic

Compounds or Natural Dyes. In: de Souza, Flavio Leandro; Leite, Edson Roberto (Eds.). (Org.). Nanoenergy: Nanotechnology Applied for Energy Production. 1ed.: Springer. **2012**, 49-80.

30. C. L. Donnici, D. H. M. Filho, L. L. C. Moreira, G. T. Reis, Cordeiro, E. S. Oliveira, I. M. F., Carvalho, S.; Paniago, E. B., Synthesis of the Novel 4,4' - and 6,6' - Dihydroxamic - 2,2' -Bipyridines and Improved Routes to 4,4' - and 6,6' - Substituted 2,2' -Bipyridines and Mono-N-Oxide-2,2' -Bipyridine. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **1998**, *9*, 455-460.

31. P. Liska, N. Vlachopoulos, M. K. Nazeeruddin, P. Comte, M. Grätzel., cis-Diaquabis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)-ruthenium(II) Sensitizes Wide Band Gap Oxide Semiconductors Very Efficiently over a Broad Spectral Range in the Visible. . *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 3686-3687.

32. F. Carvalho, E. L. Salvador, F. Bettanin, J.S. Souza, P. Homem-de-Mello, A.S. Polo, Synthesis, characterization and photoelectrochemical performance of a tris-heteroleptic ruthenium(II) complex having 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline. *Inorganica Chimica Acta* **2014**, *414*, 145–152.

33. S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 4613-4619.

34. R. M. Silverstein, F. X. W., D. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7th edition. Wiley. Hoboken* **2005**.

35. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, P. Comte, V. Aranyos, A. Hagfeldt, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Stable New Sensitizer with Improved Light Harvesting for Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1806.

36. J. Ke-Jian, M. Naruhiko, X. Jiang-bin, N. Shuji, Y. Shozo, A novel ruthenium sensitizer with a hydrophobic 2-thiophen-2-yl-vinyl-conjugated bipyridyl ligand for effective dye sensitized TiO₂ solar cells. *Chemical Communications* **2006**, 2460.

37. F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Enhance the Optical Absorptivity of Nanocrystalline TiO₂ Film with High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizers for High

Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (32), 10720–10728.

38. D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, High Molar Extinction Coefficient Heteroleptic Ruthenium Complexes for Thin Film Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (12), 4146–4154.

39. S. Ardo, Y. Sun, A. Staniszewski, F. N. Castellano, G. J. Meyer, Stark Effects after Excited-State Interfacial Electron Transfer at Sensitized TiO₂ Nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (19), 6696–6709.

40. M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska,; N. Vlachopoulos, V. S., Christian-H. Fischer, M. Grätzel, 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*, 6298-6305.