



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

LUCAS FONSECA BEZERRA

UTILIZAÇÃO DE MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETROQUÍMICA NO
ESTUDO DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS DO ÍON COMPLEXO
[Ru(bpy)₃]²⁺ INDUZIDA POR RADIAÇÃO NAS REGIÕES DO
ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B469u Bezerra, Lucas Fonseca.

Utilização de Microscopia de Varredura Eletroquímica no estudo de transferência de elétrons do íon complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ induzida por radiação nas regiões do Ultravioleta e Visível / Lucas Fonseca Bezerra. – 2017.

48 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2017.

Orientação: Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes.

Coorientação: Prof. Me. Dieric dos Santos de Abreu.

1. Transferência de elétrons. 2. Semicondutor FTO. 3. TiO₂. 4. SECM. I. Título.

CDD 540

LUCAS FONSECA BEZERRA

UTILIZAÇÃO DE MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETROQUÍMICA NO ESTUDO
DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS DO ÍON COMPLEXO $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ INDUZIDA
POR RADIAÇÃO NAS REGIÕES DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

MSc. Dieric dos Santos de Abreu

A Deus,

À minha mãe, Fátima

Ao meu pai, João (*in memorian*)

Ao meu irmão, Sérgio (*in memorian*)

AGRADECIMENTOS

Ao Criador pelo dom da vida e a possibilidade de contemplar um pouquinho desse intrigante universo através da química.

A todos os professores, de maneira geral, que contribuíram com a minha formação desde as séries iniciais até o presente momento em que curso as últimas disciplinas da graduação.

À Professora Izaura Diógenes por ter me recebido quando demonstrei interesse em fazer o estágio de iniciação à pesquisa no laboratório de bioinorgânica.

A Dieric Abreu por todos os conhecimentos passados e sua ótima orientação no planejamento da parte experimental e contribuição na discussão dos resultados.

Ao Programa de Residência Universitária por fornecer as condições básicas para minha permanência em Fortaleza e no curso de Química Bacharelado.

Ao Grupo de Bioinorgânica, onde os pesquisadores mais experientes se mostraram dispostos a me ajudar quando precisei.

À minha família, por sempre estar ao meu lado, em especial a meu pai João e meu Irmão Sérgio, meus exemplos de honestidade e força, que infelizmente se foram mais cedo e não puderam participar comigo da finalização desta etapa.

A meu namorado, Natanael, pelo carinho e momentos incríveis nesses anos.

Aos amigos que fiz na química, que tem me dado bastante apoio, em especial Edvânia, Rudson e Clara Monalisa.

RESUMO

A cinética de transferência de elétrons do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ foi estudada por voltametria cíclica e impedância eletroquímica usando os substratos condutores transparentes FTO (SnO dopado com flúor) não modificado e após deposição eletroforética de TiO_2 , formando FTO/ TiO_2 . O substrato FTO/ TiO_2 , por sua vez, foi submetido a processo de sinterização sendo os estudos realizados com substratos contendo filmes de TiO_2 nas fases anatase (não sinterizado) e rutilo (sinterizado). As curvas voltamétricas indicaram um comportamento “*quasi-reversível*” para o íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ quando da utilização dos substratos FTO ($k^0 = 2,74 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$), FTO/ TiO_2 -anatase ($k^0 = 1,56 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$) e FTO/ TiO_2 -rutilo ($k^0 = 9,6 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$); indicando uma cinética mais lenta observada para o substrato FTO/ TiO_2 -rutilo. Através da técnica de impedância eletroquímica, os valores da constante de velocidade heterogênea de transferência de elétrons aparente, k_{app} , foram determinados como $5,14 \times 10^{-3}$, $2,44 \times 10^{-3}$ e $0,94 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ para os substratos FTO, FTO/ TiO_2 -anatase e FTO/ TiO_2 -rutilo, respectivamente. O efeito da radiação eletromagnética sobre a reação de transferência de elétrons do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ foi estudado por microscopia de varredura eletroquímica (SECM) usando o substrato FTO/ TiO_2 -anatase, visto que este apresentou melhores respostas cinéticas. A incidência de radiação UV (260 nm) causou uma resposta positiva na corrente de retroalimentação indicando aumento de densidade eletrônica na banda de valência do semiconductor. Nessa condição, a constante aparente de transferência de carga foi estimada em $1,43 \text{ cm s}^{-1}$. Comportamento contrário foi observado sob irradiação na região do visível (450 nm), cuja resposta negativa ($k_{app} = 0,0028 \text{ cm s}^{-1}$) indicou que o substrato regenera lentamente a espécie redox oxidada produzida no microeletrodo. Este comportamento foi atribuído a um mecanismo paralelo de transferência de elétrons no qual o mediador redox no estado reduzido absorve a radiação incidente (ressonante com a transição de transferência de carga) e emite um elétron que é, então, transferido para a banda de condução do semiconductor. Esse mecanismo competitivo resulta na diminuição da resposta de corrente da TIP e, portanto, em uma corrente de retroalimentação negativa.

Palavras-chave: Transferência de elétrons, semiconductor FTO, TiO_2 , SECM

ABSTRACT

The electron transfer kinetics of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ was studied by cyclic voltammetry and electrochemical impedance by using the following transparent conductive substrates: non-modified FTO (fluorine doped SnO) and FTO modified upon electrophoretic deposition of TiO_2 thus forming FTO/ TiO_2 . The substrate FTO/ TiO_2 , in turn, was submitted to a sintering process and the studies were performed with substrates containing anatase (non sintered) and rutile (sintered) phases of TiO_2 films. The voltammetric curves indicated a quasi-reversible behavior for $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ when using the substrates FTO ($k^0 = 2.74 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$), FTO/ TiO_2 -anatase ($k^0 = 1.56 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$) and FTO/ TiO_2 -rutile ($k^0 = 9.6 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$); indicating a sluggish kinetics for FTO/ TiO_2 -rutile. Based on the electrochemical impedance technique, the values of the apparent heterogeneous rate constant, k_{app} , were determined as 5.14×10^{-3} , 2.44×10^{-3} and $0.94 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ for the substrates FTO, FTO/ TiO_2 -rutile and FTO/ TiO_2 -anatase, respectively. The effect of the electromagnetic radiation on the electron transfer reaction of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ was studied by means of scanning electrochemical microscopy (SECM) by using the substrate FTO/ TiO_2 -anatase, since it presented the best kinetics results. A positive feedback current was observed under radiation at 260 nm indicating an increase of the electron density within the valence band of the semiconductor. In such condition, the apparent charge transfer constant was estimated as 1.43 cm s^{-1} . Under radiation in the visible region (450 nm), a different behavior was observed with a negative current ($k_{app} = 0.0028 \text{ cm s}^{-1}$) indicating the substrate recover the oxidized redox species produced slowly at the microelectrode. Such behavior was assigned to a concurrent mechanism of electron transfer in which the redox mediator in the reduced state absorbs the incident radiation (resonance with the charge transfer transition) and emit an electron, which is, then, transferred to the valence band of the semiconductor. This competitive mechanism results in the diminution of the current response of the TIP and, therefore, in a negative feedback current.

Palavras-chave: Electron transfer, FTO semiconductor, TiO_2 , SECM

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de funcionamento de uma DSSC.....	10
Figura 2: Processos de recombinação do semicondutor TiO ₂ com o corante oxidado e o eletrólito.....	11
Figura 3: Estruturas planares do composto [Ru(dcbpy) ₂ (NCS) ₂] e do íon complexo [Ru(bpy) ₃] ²⁺	12
Figura 4: Representação de um voltamograma cíclico.....	15
Figura 5: Relação entre potencial alternado e corrente alternada através de um capacitor.....	17
Figura 6: Exemplo de gráfico de Nyquist.....	18
Figura 7: Esquema da instrumentação de um SECM.....	19
Figura 8: Aproximação do microeletrodo ao substrato na presença de um mediador redox reversível na forma reduzida. O microeletrodo está (A) no seio da solução; (B) nas proximidades de um substrato isolante e (C) nas proximidades de um substrato condutor.....	20
Figura 9: Esquema da célula eletroforética usada neste trabalho	22
Figura 10: Célula usada nos experimentos de eletroquímica	23
Figura 11 – Arranjo experimental utilizado para irradiação da célula de SECM.....	25
Figura 12: Espectro de absorção no UV-Vis do íon [Ru(bpy) ₃] ²⁺ em meio aquoso.....	26
Figura 13: Espectro de fluorescência para o íon [Ru(bpy) ₃] ²⁺ em meio aquoso. Comprimento de onda de excitação 450 nm.....	28
Figura 14: Substratos após deposição eletroforética de TiO ₂	29
Figura 15: Curva de ψ contra ΔE_p a T = 298 K.	31
Figura 16: Gráfico da corrente de pico versus raiz da velocidade de varredura para voltametrias do complexo [Ru(bpy) ₃] ²⁺ em KF 0,1 mol L ⁻¹ com eletrodo de carbono vítreo..	32
Figura 17 - Impedância eletroquímica de uma solução eletrolítica de KF 0,10 mol L ⁻¹ realizada em diferentes substratos: (A) FTO, (B) FTO/TiO ₂ rutilo e (C) FTO/TiO ₂	33
Figura 18: Impedância eletroquímica em solução eletrolítica de KF 0,10 mol L ⁻¹ contendo 1,0 mmol L ⁻¹ do íon complexo [Ru(bpy) ₃] ²⁺ em diferentes substratos: (A) FTO, (B) FTO/TiO ₂ rutilo e (C) FTO/TiO ₂ . T = 25°C.	35
Figura 19: (A) Curvas de aproximação do microeletrodo de platina ao substrato de FTO/TiO ₂ ao abrigo da luz obtidas sob condições de OCP e sob a ação de sobrepotenciais no substrato. (B) Gráfico de Tafel.	37

Figura 20: Representação esquemática do processo de transferência heterogênea de carga no substrato FTO/TiO ₂ anatase da espécie redox [Ru(bpy) ₃] ³⁺ gerada no microeletrodo na ausência de radiação incidente	39
Figura 21 :Curvas de aproximação do microeletrodo de platina ao substrato de FTO/TiO ₂ anatase sob a irradiação de luz nas regiões do ultravioleta e visível obtidas sob condições de OCP do substrato.	40
Figura 22: Representação esquemática do processo de transferência heterogênea de carga no substrato FTO/TiO ₂ anatase da espécie redox [Ru(bpy) ₃] ³⁺ gerada no microeletrodo com incidência de radiação UV (260 nm)	40
Figura 23: Representação esquemática do processo de transferência heterogênea de carga no substrato FTO/TiO ₂ anatase da espécie redox [Ru(bpy) ₃] ³⁺ gerada no microeletrodo com radiação visível (450nm).	42

Sumário

1 INTRODUÇÃO	9
1.1 Células solares ativadas por corante e o substrato FTO/TiO₂	9
1.2 O sistema TiO₂/Corante	11
1.3 Transferência heterogênea de carga	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivos gerais	14
2.2 Objetivos específicos	14
3 METODOLOGIA	15
3.1 Descrição Teórica das Técnicas	15
3.1.1 <i>Voltametria cíclica</i>	15
3.1.2 <i>Impedância Eletroquímica</i>	16
3.1.3 <i>Microscopia de Varredura Eletroquímica (SECM)</i>	18
3.2 Procedimento	21
• Limpeza dos Substratos de FTO	21
• Deposição eletroforética de TiO ₂	21
• Sinterização dos substratos	22
3.2.2 <i>Espectroscopia eletrônica nas regiões do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)</i>	22
3.2.3 <i>Espectroscopia de fluorescência</i>	23
3.2.4 <i>Caracterização do sistema TiO₂/ [Ru(bpy)₃]²⁺ por Voltametria Cíclica</i>	23
3.2.5 <i>Caracterização do sistema TiO₂/ [Ru(bpy)₃]²⁺ por Impedância Eletroquímica</i>	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
4.1 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis	26
4.2 Espectroscopia de fluorescência	27
4.3 Preparação dos substratos de TiO₂ em FTO	28
4.4 Caracterização do sistema TiO₂/ [Ru(bpy)₃]²⁺ por Voltametria Cíclica	29
4.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	33
4.6 SECM	36
5 CONCLUSÃO	44
6 REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

1.1 Células solares ativadas por corante e o substrato FTO/TiO₂

As células solares fotoquímicas, ou células solares ativadas por corante (DSSC – “*Dye-Sensitized Solar Cell*”) fazem parte de um grupo que se chama de terceira geração de células solares, sendo as de primeira geração feitas de silício cristalino e as de segunda de filmes finos inorgânicos.¹ Diferente das células tradicionais de silício, onde o semicondutor suporta a função de absorver luz e transportar os elétrons; nas DSSC’s esses processos ocorrem separadamente. O corante que se encontra adsorvido na superfície nanoestruturada do semicondutor de *bandgap* (diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução) largo é o responsável por absorver a luz solar mediante excitação eletrônica, e os elétrons excitados são coletados pelo filme de semicondutor.^{2,3}

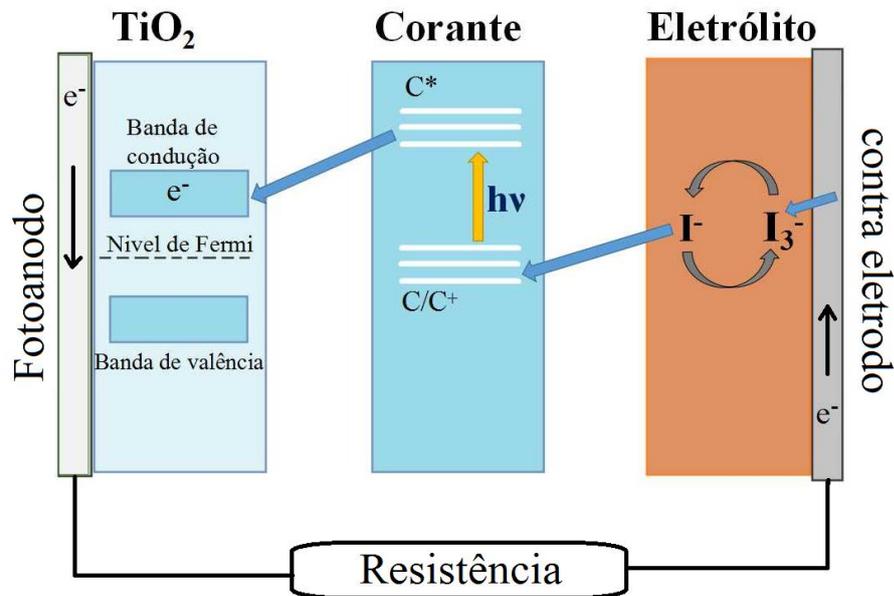
O principal interesse nesse tipo de célula se dá pela sua fabricação relativamente simples e que requer matéria prima de baixa a média pureza. Além disso, os processos executados em sua fabricação não demandam tanta energia, como é o caso da metalurgia do silício grau solar para células de primeira geração.⁴ Desse modo, as DSSCs tornaram-se potenciais substituintes das células solares tradicionais para a conversão de energia solar em elétrica.³

O funcionamento da célula fotoquímica depende da incidência de luz sobre a camada de corante adsorvida no semicondutor. Para que isso ocorra o filme deve estar suportado em um material transparente e condutor como vidros de ITO ou FTO, que são vidros com uma película de óxido de estanho dopado com índio e óxido de estanho dopado com flúor, respectivamente. Esses tipos de materiais garantem a condutividade e a transparência requerida para esses dispositivos.^{3,5}

Encontra-se esquematizado na Figura 1 o funcionamento de uma DSSC. A luz que atinge a camada de corante que está depositada sobre o semicondutor é responsável por excitar os elétrons HOMO deste, que são promovidos para o LUMO quando ocorre absorção de luz de determinadas frequências. Assim, pode ocorrer a transferência de elétrons do LUMO do composto para a banda de condução do semicondutor, que está a um nível de energia menor. Os elétrons transferidos para o semicondutor chegam ao coletor e então atravessam o circuito externo até o catodo. O estado inicial do corante é posteriormente regenerado a partir da doação

de um elétron do eletrólito que, geralmente, consiste do par iodeto/triiodeto em meio orgânico.^{3,6}

Figura 1: Esquema de funcionamento de uma DSSC



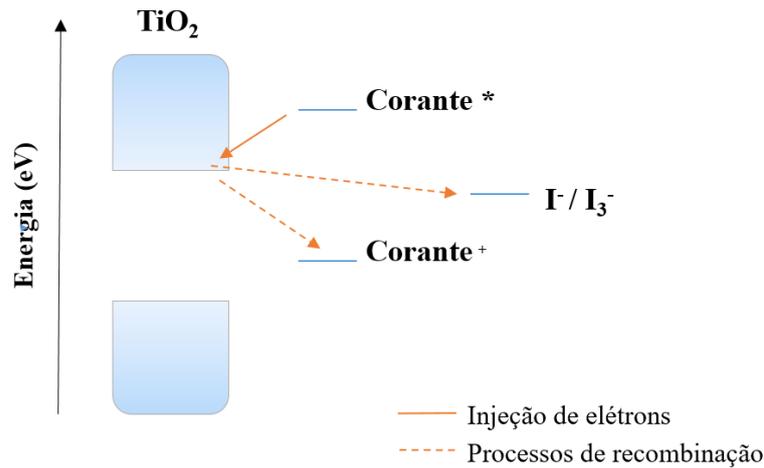
Fonte: Adaptado de SHAHID *et al.*, 2013.⁶

Existem diversos estudos com vários semicondutores para esse tipo de célula solar, no entanto, o TiO_2 é o mais amplamente utilizado devido principalmente à sua estrutura cristalina ter alta área superficial, permitindo que o corante seja abundantemente adsorvido.^{7,8} Além de ser termicamente estável e de fácil obtenção, os filmes de TiO_2 possibilitam maior eficiência na conversão de energia solar em elétrica do que outros óxidos como ZnO e Nb_2O_5 .³

Alguns processos são responsáveis por limitar a eficiência das DSSC's. O principal meio é a recombinação de carga que acontece entre o TiO_2 e o corante oxidado ou o componente oxidado do par redox do eletrólito, nesse caso o íon I_3^- . A Figura 7 ilustra como esses processos ocorrem em termos de energia.⁹

Este trabalho aborda apenas o fotoanodo da DSSC com seu respectivo corante ativador. Assim, a recombinação entre TiO_2 e eletrólito não será discutida.

Figura 2: Processos de recombinação do semiconductor TiO_2 com o corante oxidado e o eletrólito



1.2 O sistema TiO_2 /Corante

O TiO_2 é um óxido inorgânico semiconductor que pode existir basicamente em três formas: anatase, rutilo e broquita, sendo esta última de ocorrência rara.¹⁰ Devido as diferenças de empacotamento da célula unitária, a fase rutilo, que é mais empacotada, possui maior índice de refração e maior estabilidade do que a fase anatase, que por sua vez possui maior área superficial na sua estrutura mesoporosa.¹¹ Essas diferenças seguem nas propriedades eletrônicas do material, uma vez que TiO_2 possui *bandgap* de 3,2 eV (387 nm) na fase anatase e 3,0 eV (411 nm) na fase rutilo. Isso quer dizer que para haver o fenômeno da separação de cargas é necessária a absorção de luz de alta frequência.¹² Então, o corante ativador usado nas DSSC's pode ser visto como uma estratégia química de coleta de luz para aumentar a eficiência do dispositivo.

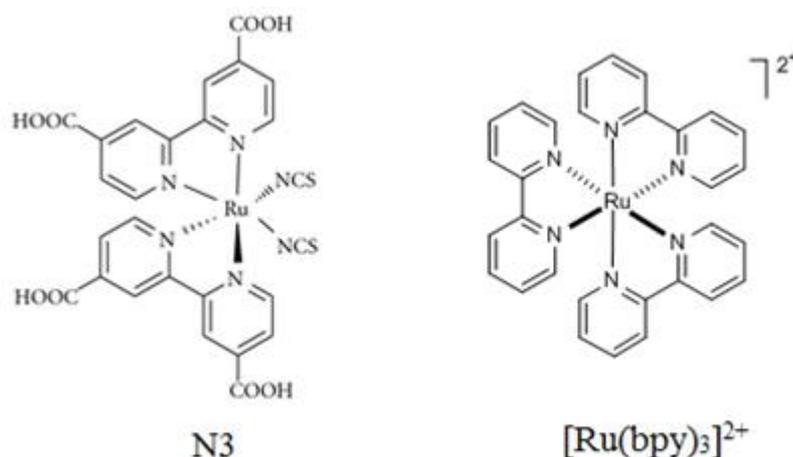
Um fotossensibilizador eficiente deve atender a alguns requisitos como:

- i. Absorção intensa na região do visível;
- ii. Experimentar forte adsorção na superfície do filme semiconductor;
- iii. Produzir uma injeção de elétrons na banda de condução do metal de maneira eficiente;
- iv. Ser rapidamente regenerado pelo eletrólito mediador que compõe o dispositivo;

Complexos de rutênio como o íon $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (tris-bipiridina de rutênio(II)), são corantes ativadores razoáveis para as DSSC's, graças à suas propriedades fotoeletroquímicas e a alta estabilidade no estado oxidado, o que torna factível esse tipo de aplicação.¹³ O composto

citado foi uma das primeiras abordagens na ativação de células, embora hoje já se conheça compostos com eficiência maior, tal como o complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]$, denominado RuN3.¹⁴ As representações estruturais dos compostos citados encontram-se ilustradas na Figura 3.

Figura 3: Estruturas planares do composto $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]$ e do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$



Fonte: Adaptado de NGUYEN, J. D., *et al.*¹⁵

Os grupos carboxila presentes na estrutura dos ligantes biperidínicos no composto N3 São responsáveis por promover uma maior adsorção na estrutura porosa do semicondutor em comparação com seu análogo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.¹³

1.3 Transferência heterogênea de carga

Processos eletródicos são definidos como reações heterogêneas de transferência de carga que acontecem na interface metal-solução, que seguem uma cinética dependente de variáveis como por exemplo, a diferença de potencial, que caracteriza a condição energética da interface.¹⁶ A natureza da fase sólida de um eletrodo e a estrutura química da sua superfície, afetam a natureza e a velocidade das reações de transferência eletrônica nas interfaces. Denota-se que mudanças na superfície do eletrodo causam modificações na estrutura da dupla camada elétrica e esse é um dos efeitos mais importantes a serem considerados que influenciam na cinética dos processos de transferência de carga.¹⁷

Dessa forma, em células foto-eletródicas, como as DSSC, a presença de uma segunda fase contígua sobre o substrato (p.e. FTO/TiO₂) leva a mudanças no processo de transferência de carga de espécies redox no substrato, devido a mudanças na composição e, conseqüentemente, na região de dupla camada do substrato.

Tais mudanças podem ser observadas na magnitude da constante cinética de transferência de carga que, via de regra, tende a sofrer uma diminuição devido ao efeito resistivo do semicondutor sobre o substrato.¹⁸

Essa diminuição está relacionada diretamente à taxa de injeção de elétrons para o semicondutor, que deve ser maior do que a taxa de decaimento de elétrons do estado excitado do corante para seu estado fundamental.¹⁹ Esta característica é, portanto, requisito para o desenvolvimento de dispositivos eficientes,¹⁸ sendo o tema principal do estudo realizado neste trabalho, que abordará a dependência da reação de transferência de carga do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ no substrato de FTO/ TiO_2 , com o efeito da exposição do sistema à incidência de diferentes frequências luminosas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Tenciona-se neste trabalho, quantificar o efeito da incidência luminosa no processo heterogêneo de transferência de carga do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ sobre substrato FTO/TiO₂, determinando-se as constantes cinéticas de velocidade para o processo, via técnicas eletroquímicas convencionais (voltametria cíclica e impedância eletroquímica) e pela utilização da técnica de Microscopia de Varredura Eletroquímica (SECM – *Scanning Electrochemical Microscopy*).

2.2 Objetivos específicos

Pontualmente, tem-se como objetivos específicos:

- I. Preparar os filmes de TiO₂ sobre a superfície do vidro condutor de FTO por meio de deposição eletroforética;
- II. Estimar o valor da constante cinética do processo heterogêneo de transferência de carga do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ sobre o substrato de FTO/TiO₂, por meio das técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Voltametria Cíclica;
- III. Determinar as constantes cinéticas do processo heterogêneo de transferência de carga do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ sobre o substrato de FTO/TiO₂ irradiado em diferentes comprimentos de onda, por meio da técnica de SECM.

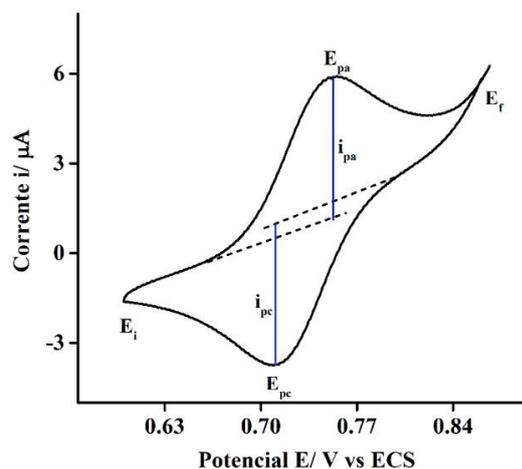
3 METODOLOGIA

3.1 Descrição Teórica das Técnicas

3.1.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroanalítica bastante empregada no estudo de reações redox. Através dela é possível detectar intermediários de reação e acompanhar processos que envolvem formação de produtos nos eletrodos.²⁰ A técnica consiste em aplicar um potencial variável em um eletrodo de trabalho imerso numa solução em repouso e medir a corrente resultante. Nesse tipo de experimento o sinal de excitação é o potencial que varia na forma de onda triangular, ou seja, no início se aplica um potencial inicial E_i que varia linearmente até um potencial final (ou potencial de troca) E_f e depois retorna a E_i . A resposta obtida nesse processo é uma curva que relaciona cada potencial aplicado durante a varredura com a corrente resultante medida. A Figura 4 ilustra uma curva voltamétrica obtida para uma espécie que sofre oxidação/redução monoeletrônica. Nesse voltamograma o potencial é ciclado de E_i até E_f , que são parâmetros previamente definidos. Durante essa varredura existem dois pontos no eixo das abcissas para os quais a corrente tem um máximo. Esses pontos são chamados potenciais de pico (potencial de pico anódico E_{pa} para a oxidação e potencial de pico catódico E_{pc} para a redução) e as respectivas correntes atingidas nesses valores de potenciais (levando-se em consideração a linha de base que é a extrapolação de uma reta que parte do ponto em que a corrente começa a aumentar consideravelmente) são chamadas de corrente de pico anódico e catódico (i_{pa} e i_{pc}), como mostra a figura a seguir.²¹

Figura 4: Representação de um voltamograma cíclico.



Fonte: Adaptado de KISSINGER e HEINEMAN, 1983.²¹

Em um experimento de voltametria cíclica alguns cuidados devem ser adotados para que o transporte de massa dentro da solução seja dado majoritariamente por difusão. Esses cuidados visam minimizar as outras formas de transporte de massa que podem ocorrer (migração e convecção). Então, usualmente adiciona-se um eletrólito suporte com concentração muito mais alta do que da espécie redox e mantém-se o sistema em repouso durante o experimento.²¹

O comportamento da corrente medida no eletrodo de trabalho pode ser influenciado por duas componentes: a transferência de carga heterogênea e o transporte de massa dado pela difusão. A extensão com que cada componente interfere na curva voltamétrica pode ser interpretada em termos da reversibilidade do sistema, que é descrita pelos critérios de reversibilidade. Para processos reversíveis, a velocidade de transferência de carga heterogênea é tão alta ($k^0 > 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$) que a etapa dominante (mais lenta) é a difusão da espécie redox. Para processos irreversíveis, a velocidade dessa transferência é baixa o suficiente ($k^0 < 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$) para esta ser a etapa dominante do processo. Existem ainda os casos “*quasi-reversíveis*” em que as duas contribuições têm magnitudes comparáveis e a constante cinética de transferência de carga k^0 assume um valor intermediário aos valores citados.²²

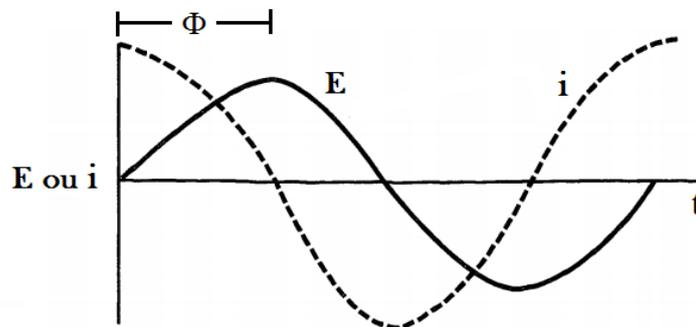
Nesse trabalho a voltametria cíclica foi usada a fim de se discutir sobre a transferência eletrônica entre o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e as superfícies de FTO e FTO modificado com filme de TiO_2 .

3.1.2 Impedância Eletroquímica

A técnica de Impedância Eletroquímica tem demonstrado ser uma ferramenta bastante útil no estudo da transferência de elétrons e do transporte de massa que ocorrem nas células solares sensibilizadas por corantes. Tem sido empregada em alguns trabalhos no estudo dos processos que ocorrem nos fotoanodos e no sistema contra eletrodo/eletrólito.²³

A técnica consiste na aplicação de um potencial alternado com baixa amplitude (5 a 20 mV) em um eletrodo inserido num eletrólito. Essa perturbação de potencial (ΔE) deve ter forma senoidal e ser aplicada no estado estacionário do sistema. A resposta obtida no eletrodo é uma corrente (Δi) também senoidal, no entanto com uma diferença de fase Φ em relação ao potencial aplicado, como mostra a Figura 5. Assim, a impedância, representada por Z , é uma medida da relação entre ΔE e Δi .²⁴

Figura 5: Relação entre potencial alternado e corrente alternada através de um capacitor.



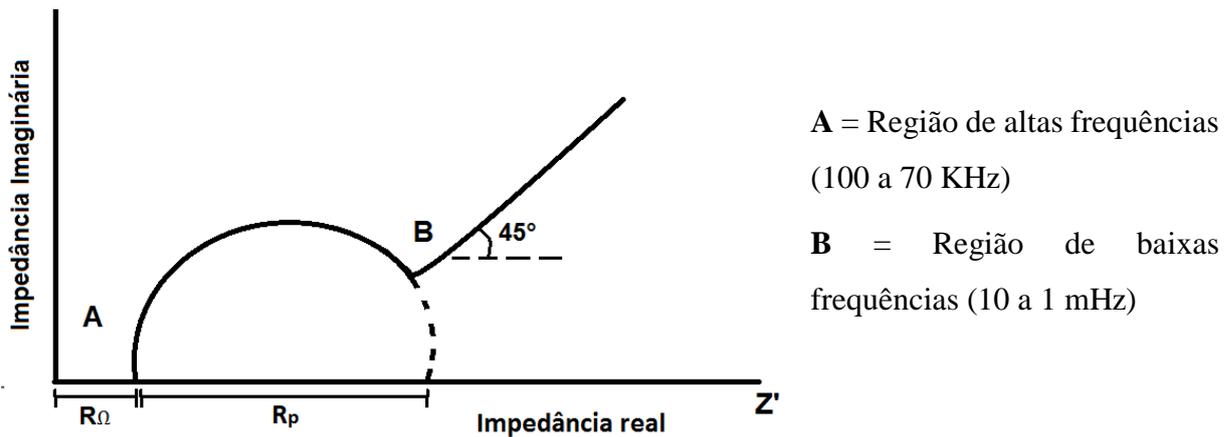
Fonte: adaptado de BARD e FAULKNER, 2001.²⁴

A impedância eletroquímica é uma técnica que trabalha no domínio da frequência. O conceito básico envolvido é que uma interface pode ser analisada como uma combinação de elementos de circuitos elétricos passivos, isto é, resistência, capacitância e indutância. Quando um sinal alternado é aplicado a esses elementos, a corrente resultante é obtida usando uma expressão geral da lei de Ohm.²⁴ Durante o experimento, o sinal de potencial pode variar sua frequência podendo ir de alguns MHz até poucos mHz. A corrente resultante é então uma função do tempo e da frequência (ω) com que oscila esse potencial. Desse modo, a impedância $Z(\omega, t)$ pode ser calculada pela lei de Ohm como:

$$Z(\omega, t) = \frac{E(\omega, t)}{i(\omega, t)}$$

Existem duas maneiras usuais de se representar os dados de impedância. A maneira mais usual e que é usada neste trabalho é a que relaciona Z' (parte real da impedância) com Z'' (parte imaginária). Essa representação em um plano cartesiano é chamada de gráfico de Nyquist.²³ A Figura 6 ilustra um exemplo desse tipo de representação, onde o diâmetro do semicírculo extrapolado até o eixo horizontal mede a resistência de polarização (R_p), que ao ser multiplicada pelo valor da área do eletrodo se torna a resistência a transferência de carga. Então, quanto maior o arco, maior a resistência a transferência de carga. R_Ω é uma medida da resistência da solução. A região linear corresponde apenas ao processo de migração, que é observado em frequências baixas.

Figura 6: Exemplo de gráfico de Nyquist



Fonte: SILVERMAN apud FREIRE, 2005. ²⁴

Nesse trabalho, a impedância eletroquímica foi usada para calcular as constantes de transferência de elétrons a partir da resistência a transferência de carga entre substratos e o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})]^{2+}$.

3.1.3 Microscopia de Varredura Eletroquímica (SECM)

A microscopia de varredura eletroquímica, pode ser descrita como uma técnica de sonda eletroquímica na qual a corrente elétrica que flui através de um microeletrodo móvel é usada para caracterizar processos e características estruturais de superfícies e fases em uma célula eletrolítica.²⁵ O microeletrodo, denominado comumente de TIP, funciona como uma sonda que pode ser movida perpendicularmente à superfície (eixo z) com uma resolução de movimento que permite percorrer a camada de difusão do substrato, que tanto pode ser um eletrodo convencional, um microeletrodo ou uma superfície não condutora. Além do movimento perpendicular em relação ao substrato, o microeletrodo, pode efetuar uma varredura equatorial no plano (eixos x e y), permitindo a obtenção de imagens de processos eletroquímicos que, devido à resolução, são comparáveis as obtidas por técnicas de microscopia eletrônica.²⁵

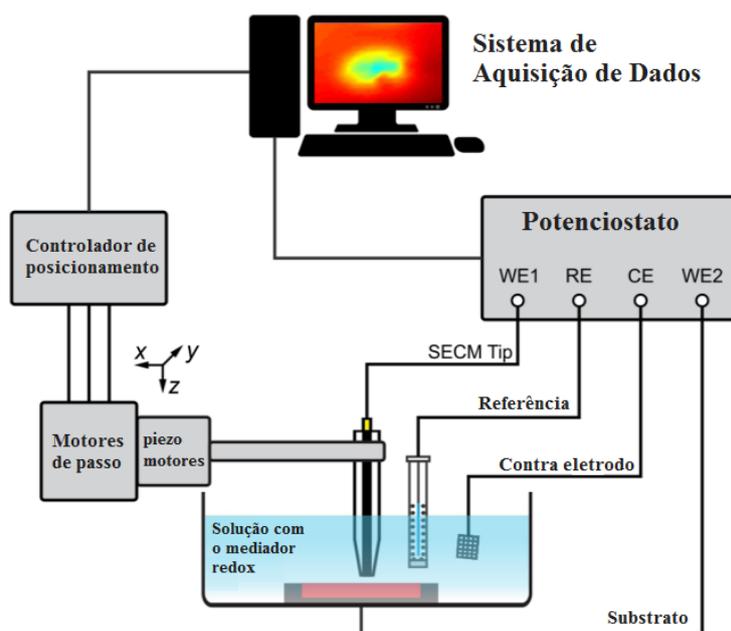
A técnica de SECM foi inicialmente introduzida em 1989, sendo a sua criação e desenvolvimento creditados, principalmente, ao cientista eletroquímico Allan Bard (Universidade do Texas, Austin, EUA). Depois de mais de vinte e cinco anos, a técnica tornou-se uma ferramenta poderosa em estudos eletroquímicos convencionais bem como em estudos aplicados, principalmente devido à sua resolução espacial, bem como a sua versatilidade e baixo

custo, sendo observado um aumento crescente de trabalhos utilizando-a em diferentes áreas do conhecimento, que vão desde a caracterização de materiais ao estudo de processos biológicos em células.²⁶

O microscópio eletroquímico de varredura, consiste de quatro componentes essenciais:

- (i) Um bipotenciostato de alta resolução (corrente \leq pA) usado para medir ou controlar a corrente e o potencial tanto na sonda como no substrato (quando este estiver conectado).
- (ii) Um sistema posicionador piezoelétrico tridimensional (eixos x, y e z) de alta resolução espacial (<20 nm), que permite o movimento preciso do microeletrodo sobre substratos.
- (iii) Um microeletrodo, cujas dimensões podem variar de $50\mu\text{m}$ até poucos nanômetros de raio (~ 5 nm), sendo o limitante na resolução espacial de varredura e no tempo de resposta da técnica.
- (iv) E, por fim, um sistema de aquisição de dados para sincronizar as coordenadas dos componentes e obtenção das medidas eletroquímicas obtidas.

Figura 7: Esquema da instrumentação de um SECM



Fonte: Adaptado de POLCARI *et al.*, 2016.²⁶

O SECM pode operar em diferentes modos, sendo o mais comumente utilizado (inclusive neste trabalho) o modo de retroalimentação de corrente (*feedback mode*). Nesse modo, o microeletrodo é aproximado a uma velocidade baixa e constante do substrato ao qual

encontra-se sob investigação. Todo o sistema é imerso numa solução eletrolítica que contém uma espécie eletroativa com processo redox reversível (mediador redox). Durante a realização do experimento, o mediador é convertido a sua forma oxidada (ou reduzida) de forma rápida no microeletrodo, como na reação

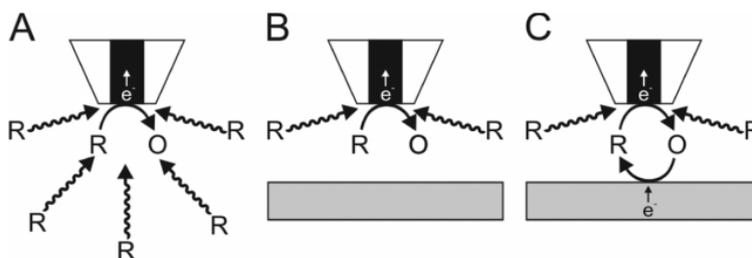


O elétron da espécie R é transferido para o microeletrodo, que durante a aproximação ao substrato é mantido polarizado em um potencial suficiente para promover a oxidação rápida da espécie R.

A corrente faradáica resultante do processo de oxidação varia com a aproximação do microeletrodo ao substrato, sendo dependente desta forma à topografia e o tipo de substrato (se isolante ou condutor).

A Figura 8 ilustra o modo retroalimentação, bem como os fenômenos difusionais e eletroquímicos que ocorrem durante o processo de aproximação do microeletrodo ao substrato.

Figura 8: Aproximação do microeletrodo ao substrato na presença de um mediador redox reversível na forma reduzida. O microeletrodo está (A) no seio da solução; (B) nas proximidades de um substrato isolante e (C) nas proximidades de um substrato condutor.



Fonte: POLCARI *et al.*, 2016.²⁵

A descrição dos processos eletroquímicos e difusionais podem ser sumarizadas nas etapas ilustradas na Figura 7 como²⁶:

(A) o ultramicroeletrodo está longe o suficiente do substrato, de modo que a difusão radial das espécies não é afetada, nesta situação tem-se a corrente no infinito;

(B) o microeletrodo está muito próximo de um substrato não condutor, havendo, nesse caso, uma diminuição abrupta de corrente (resposta negativa de corrente - *feedback negativo*) com relação à corrente no infinito, devido ao bloqueio físico de espécies que chegam a superfície do microeletrodo;

(C) e por fim, o microeletrodo é aproximado de um substrato que possui propriedade condutora, podendo ser capaz de regenerar a espécie reduzida a partir da oxidada gerada no microeletrodo,

por meio de um processo de transferência de elétrons. Nesse último caso, pode ser observado um aumento de corrente (*feedback positivo*) com relação a situação (A), já que na proximidade da superfície do substrato as espécies R, recém regeneradas, podem experimentar re-oxidação no microeletrodo, aumentando assim a corrente observada.

3.2 Procedimento

3.2.1 Deposição eletroforética dos filmes de TiO_2

O método empregado nesse trabalho é idêntico ao usado por CARMO, F. F. (2016).²⁷

- **Limpeza dos Substratos de FTO**

Os vidros (FLEXITEC) recobertos com película de óxido de estanho (SnO) dopado com flúor (FTO) foram usados nesse trabalho. Os mesmos foram cortados com as dimensões 25 mm x 7 mm. A limpeza da superfície foi feita primeiramente com acetona, mantendo-se as placas imersas nesse solvente em banho ultrassônico por aproximadamente 2 min. Após isso, o material foi imerso em uma mistura de água deionizada e peróxido de hidrogênio (1:1) sob aquecimento até a fervura. As placas foram armazenadas em um frasco de vidro com água deionizada até o momento da deposição.

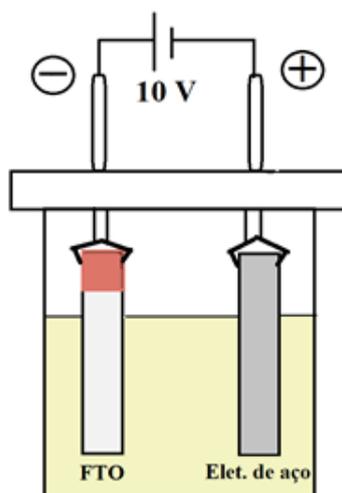
- **Deposição eletroforética de TiO_2**

Uma suspensão etanólica de TiO_2 foi preparada pela mistura de 200 mg de TiO_2 P25 (Degussa) foram misturados inicialmente com 80 mL de etanol num erlenmeyer sob agitação magnética. Em seguida, adicionou-se 0,1 mL de acetilacetona ao sistema, que permaneceu em agitação por volta de 24 hs.

No dia seguinte no momento da eletrodeposição, a solução de carga foi preparada com 20 mg de I_2 dissolvidos em 20 mL de etanol com a adição de 1,7 mL de água deionizada e 1,7 mL de acetona. Depois de adicionada a solução de carga, que dará às nanopartículas a capacidade de migrarem mediante o campo elétrico, o sistema passou por um banho ultrassônico de 20 min. Após isso a suspensão estava pronta para ser usada.

A célula eletroforética consistiu de uma cuba de acrílico com tampa, onde o eletrodo fixo era uma chapa de aço retangular. O volume interno preenchido era de aproximadamente 13 mL. Cobriu-se uma das extremidades das placas de FTO com fita adesiva de cobre para que o contato com a garra da célula não arranhasse a superfície do vidro. O sistema está ilustrado na Figura 9.

Figura 9: Esquema da célula eletroforética usada neste trabalho



Fonte: Elaborada pelo autor

Aplicou-se uma diferença de potencial de 10 V durante 1 min usando uma fonte de alimentação Minipa - MPC 303DI. Esse procedimento foi repetido para todas as placas de FTO usadas.

- **Sinterização dos substratos**

Após a deposição os substratos secaram a temperatura ambiente e depois parte deles foram levados a um forno mufla para sinterização (procedimento que converte irreversivelmente a fase em rutilo). A temperatura usada foi de 450 °C durante 30 min.

3.2.2 Espectroscopia eletrônica nas regiões do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

A caracterização espectroscópica nas regiões do UV-Vis do composto $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ foram realizadas no equipamento HP 8453 (Varian). As medidas foram realizadas em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm, as soluções foram preparadas em uma solução salina de KF 0,1 mol L⁻¹. O limite de absorvância máxima de uma unidade foi obedecido (Lambert-Beer), mantendo-se assim a idealidade das soluções. Essa

condição de idealidade foi alcançada para soluções do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ da ordem de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, sendo esta ordem de concentração mantida para os ensaios foto-eletróquímicos.

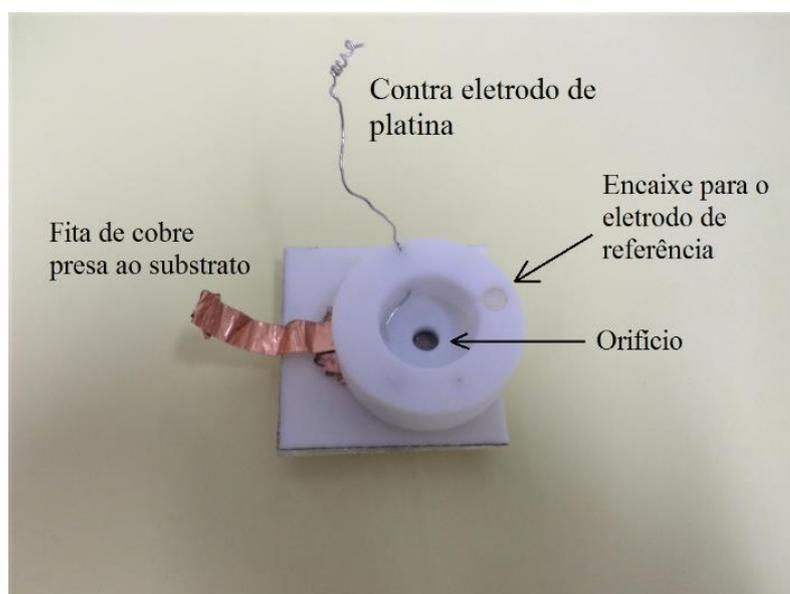
3.2.3 Espectroscopia de fluorescência

Os espectros de fluorescência foram obtidos no equipamento PTI Felix X32. As medidas foram realizadas em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm, as soluções do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ foram preparadas em KF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O comprimento de onda de excitação usado foi de 450 nm e a janela de leitura de emissão de 510 até 700 nm.

3.2.4 Caracterização do sistema $\text{TiO}_2/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ por Voltametria Cíclica

Os substratos produzidos (sinterizados e não sinterizados), bem como a placa de FTO foram usados como eletrodo de trabalho em uma célula especial que só permitia o contato entre solução e substrato através de um orifício com área de $0,272 \text{ cm}^2$ mostrado na Figura 10. Uma série de voltametrias cíclicas a diferentes velocidades de varredura com o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ na concentração $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em KF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram obtidas. As velocidades usadas foram 5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500 e 1000 mV s^{-1} . Tudo foi feito ainda para o eletrodo de trabalho de carbono vítreo para fins de comparação.

Figura 10: Célula usada nos experimentos de eletroquímica



Fonte: Elaborado pelo autor

3.2.5 Caracterização do sistema $\text{TiO}_2/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ por Impedância Eletroquímica

O equipamento usado foi um potenciostato/galvanostato AUTOLAB. Esse experimento foi feito para o FTO e os dois tipos de filmes (sinterizados e não sinterizados) usando-se, primeiramente, somente o eletrólito suporte ($\text{KF } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e, posteriormente, a solução com o complexo na mesma concentração usada nas voltametrias.

O potencial aplicado para o sistema com KF foi configurado para ser o mesmo potencial de OCP (do inglês: *open circuit potential*). Já quando o complexo estava presente, usou-se o potencial de meia onda do sistema $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ que é de aproximadamente 1,1 V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$. A perturbação aplicada $\Delta E = 5 \text{ mV}$.

3.2.6 Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM)

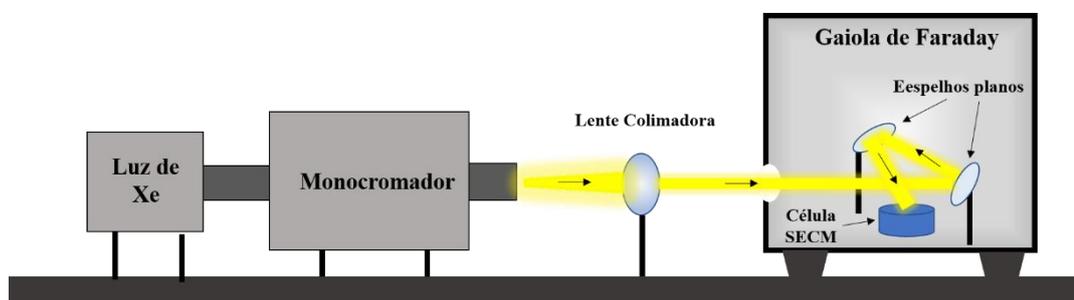
Os experimentos de SECM foram realizados no modo de corrente de retroalimentação utilizando o equipamento SECM CHI900 (*CH Instruments*, EUA) composto por: (1) bipotenciostato que controla a tensão aplicada simultaneamente em dois sistemas de trabalho (microeletrodo e substrato) em relação à um único sistema de referência (eletrodo de referência), resultando em uma corrente (produto do processo eletrodico) mantido por um único sistema auxiliar (contra-eletrodo). As curvas de aproximação do microeletrodo de Pt ($R_g = 10$ e $r_o = 12 \text{ }\mu\text{m}$) sobre o substrato de $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-Anatase}$ foram obtidas em três situações diferentes quanto a exposição à luz e à polarização do substrato:

- i. Curvas de aproximação na ausência de radiação excitante, em que o substrato de FTO/TiO_2 e a solução eletrolítica contendo o íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, foram mantidos ao abrigo da luz. Nesta condição, foi aplicado ao substrato diferentes valores de sobrepotenciais negativos;
- ii. Curvas de aproximação com exposição à radiação excitante na região do ultravioleta, em que o substrato de FTO/TiO_2 e a solução eletrolítica contendo o íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, foram expostos à radiação em 320 nm. Durante a aproximação do microeletrodo, o substrato foi mantido na condição de OCP;
- iii. Curvas de aproximação com exposição à radiação excitante na região do visível, em que o substrato de FTO/TiO_2 e a solução eletrolítica foram expostos à radiação em 450

nm. Durante a aproximação do microeletrodo, o substrato foi mantido em condição de OCP.

A irradiação da célula eletroquímica, durante a aquisição das curvas de aproximação, foi realizada por meio de um arranjo montado no interior da gaiola de Faraday. Foi utilizado para tal arranjo um monocromador Oriel Cornestone (*Newport Corporation*, EUA) e uma fonte de luz (xenônio de 100 mW cm^2). O feixe difratado no comprimento de onda específico requerido (320 ou 450nm) foi colimado por uma lente e passado por uma fenda de 1,0 cm de diâmetro, para o interior da gaiola de Faraday. No interior da gaiola, foi montado um arranjo de espelhos para que o feixe de luz fosse centrado no substrato de FTO/TiO₂, passando pela solução do eletrólito contendo o íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. A Figura 11 ilustra o arranjo utilizado para irradiação da célula de SECM.

Figura 11 – Arranjo experimental utilizado para irradiação da célula de SECM.



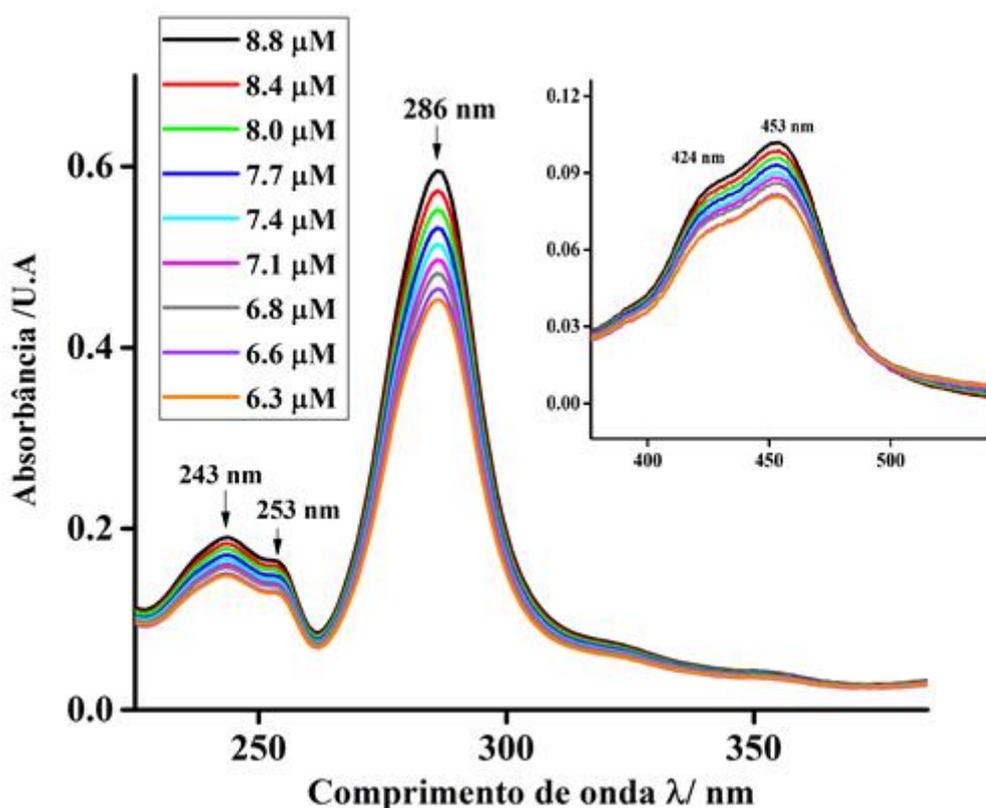
Fonte: Elaborado pelo autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis

A partir da leitura dos espectros nas diferentes concentrações, obteve-se o gráfico da Figura 12 mostrado a seguir, onde aparecem três bandas no UV com maiores valores de absorbância e duas bandas na região do visível mostrada na inserção, com absorbâncias menores.

Figura 12: Espectro de absorção no UV-Vis do íon $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em meio aquoso



Fonte: Elaborada pelo autor

A partir da relação entre absorbância e concentração dada pela lei de Lambert-Beer, é possível encontrar o coeficiente de extinção molar (ou absorbância molar) ϵ graficamente. Tem-se que $\text{Abs} = \epsilon b C$, onde, uma vez que b e C são o comprimento da célula (1 cm para a cubeta de quartzo usada) e a concentração do cromóforo respectivamente, ϵ será dado pelo coeficiente angular da curva Abs versus C .²⁸ Essa curva foi plotada para cada banda e os resultados se encontram na Tabela 1.

Os dados apresentados são consistentes com o que já está na literatura sobre esse complexo.^{29, 30} Sabe-se que quando o ligante é por si só um cromóforo, bandas de ILCT (do inglês: *Intraligand Charge Transfer*) são observadas. Assim, conhecer o espectro de absorção do ligante isolado ajuda a identificar bandas intra ligantes, embora no complexo suas energias sejam um pouco alteradas.³¹ As bandas na região do ultravioleta (243, 253 e 286 nm) para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ são devidas às transições do tipo ILCT, enquanto as bandas no visível (424 e 453 nm) são resultantes da superposição de bandas de Transferência de Carga do Metal para o Ligante permitidas por spin (MLCT, do inglês: *Metal-to-Ligand Charge Transfer*) e suas componentes vibrônicas.³²

Tabela 1: Resultados para obtenção do coeficiente de extinção molar ϵ .

Banda (nm)	Equação do gráfico C vs Abs	ϵ ($\text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)	Atribuição
243	Abs = 17010C + 0,0259 $R^2 = 0,9959$	17 010	ILCT
253	Abs = 15200+ 0,0226 $R^2 = 0,9986$	15 200	ILCT
286	Abs = 58100C + 0,0768 $R^2 = 0,9997$	58 100	ILCT
424	Abs = 6988C + 0,0379 $R^2 = 0,9962$	6 988	MLCT
453	Abs = 8720C + 0,0322 $R^2 = 0,9986$	8 720	MLCT

Fonte: Elaborada pelo autor

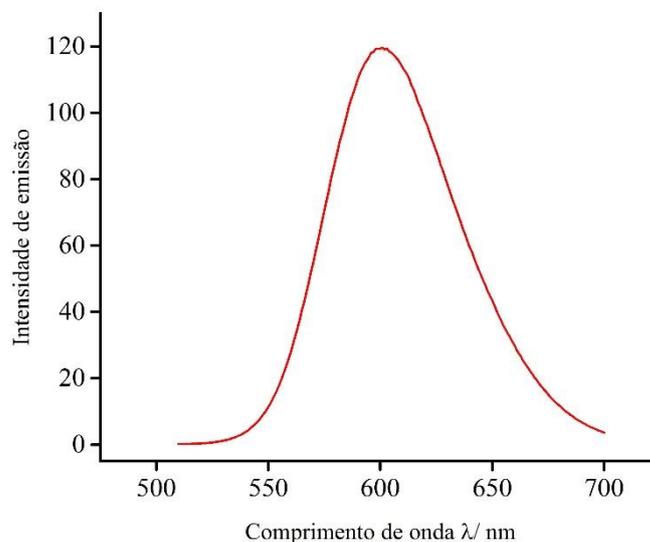
Esses resultados mostram que o composto em estudo atende a um dos requisitos para uso em DSSC's, ou seja, apresenta absorbâncias na região do visível com intensidades relativamente altas.

4.2 Espectroscopia de fluorescência

O comprimento de onda de excitação para a fluorescência foi tirado do espectro de absorção molecular nas regiões UV-Vis, uma vez que este corresponde a absorção de luz que

gera o estado excitado do complexo.³³ O retorno ao estado eletrônico inicial, por sua vez, emite luz com um máximo em 600 nm, como mostra o gráfico da Figura 13.

Figura 13: Espectro de fluorescência para o íon $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em meio aquoso. Comprimento de onda de excitação 450 nm.



Fonte: Elaborada pelo autor

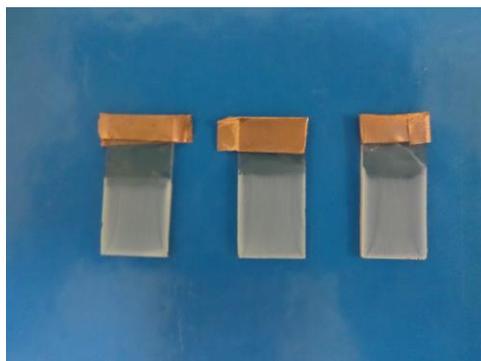
De fato, a excitação do complexo em qualquer de suas bandas de absorção resulta na emissão ilustrada na Figura 12. Isso indica que uma fração dos estados excitados gerados no início decaem para um mesmo conjunto de estados responsáveis pela emissão.³⁴

Os dados espectroscópicos são necessários na discussão da influência da luz no processo de transferência de elétrons do complexo para o semicondutor TiO_2 . A excitação deste substrato ocorre na região do UV, como já mencionado e o composto pode ser excitado em uma de suas bandas que ocorrem nas regiões UV-Vis. Assim, espera-se que a irradiação de luz UV provoque a excitação de ambos os componentes (substrato e composto), mas que a luz visível só excite o mediador redox $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

4.3 Preparação dos substratos de TiO_2 em FTO

As deposições resultaram em filmes aparentemente homogêneos e com certo grau de transparência. Não há diferença visual entre os filmes antes e a pós a sinterização no forno mufla, conforme ilustrado na Figura 14 para alguns substratos produzidos neste trabalho.

Figura 14: Substratos após deposição eletroforética de TiO₂



Fonte: Elaborada pelo autor

4.4 Caracterização do sistema TiO₂/ [Ru(bpy)₃]²⁺ por Voltametria Cíclica

Curvas voltamétricas em diferentes velocidades de varredura foram obtidas e os parâmetros de reversibilidade foram extraídos. A Tabela 2 relaciona o valor da diferença entre os potenciais de pico (ΔE_p) para cada velocidade de varredura usando diferentes superfícies eletródicas.

A separação entre os potenciais de pico é um dos critérios de reversibilidade, sendo $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,059V}{n}$ para o caso reversível, onde n é o número de elétrons do processo.¹⁶ Neste estudos, observou-se que essa condição é respeitada quando o eletrodo de trabalho usado foi o de Carbono Vítreo. Isso pode estar relacionado a sua baixa resistividade elétrica, já que a transferência eletrônica heterogênea se dá mais rapidamente em superfícies com maior condutividade.³⁵ Desse modo, o que se observa para os três outros substratos é que todos se distanciam mais ou menos da condição reversível.

O semicondutor óxido de estanho dopado com flúor, FTO, apresenta propriedades semelhantes aos materiais condutores, diferentemente dos filmes de TiO₂ que são puramente semicondutores de *bandgap* largo. Assim, espera-se um processo mais reversível para o substrato FTO do que para os filmes de TiO₂.

Tabela 2: Valores de ΔE_p para cada velocidade de varredura nos diferentes substratos

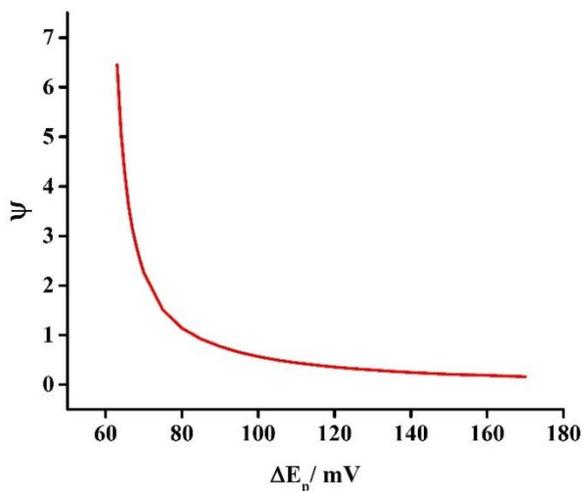
$v/ \text{mV s}^{-1}$	(Carbono Vítreo) $\Delta E_p / \text{V}$	(FTO) $\Delta E_p / \text{V}$	(TiO ₂ Anatase) $\Delta E_p / \text{V}$	(TiO ₂ Rutilo) $\Delta E_p / \text{V}$
5	0,0618	0,0727	0,0838	0,0878
10	0,0625	0,0755	0,0916	0,0976
25	0,0634	0,0810	0,0969	0,1142
50	0,0649	0,0863	0,1048	0,1328
100	0,0665	0,1043	0,1214	0,1530
200	0,0659	0,1293	0,1518	0,1963
300	0,0666	0,1342	0,1576	0,2086
500	0,0731	0,1537	0,1755	0,2488
1000	0,0806	0,1887	0,2023	0,3034

Fonte: Elaborada pelo autor

Sabe-se que ΔE_p cresce à medida que a constante cinética de transferência de elétrons heterogênea (k^0) decresce. Essa relação é descrita analiticamente usando-se o parâmetro de Nicholson (ψ), onde $\Delta E_p = f(\psi)$.¹⁸

$$\psi \approx \frac{k^0}{\left(D_0 \pi \frac{nF}{RT} v\right)^{1/2}} \quad (\text{Equação 1})$$

A partir dos dados relatados por Jürgen Heinze¹⁷ construiu-se a curva da Figura 15, que relaciona o parâmetro ψ com ΔE_p .

Figura: 15 Curva de ψ contra ΔE_p a $T = 298$ K.

Fonte: Elaborada pelo autor

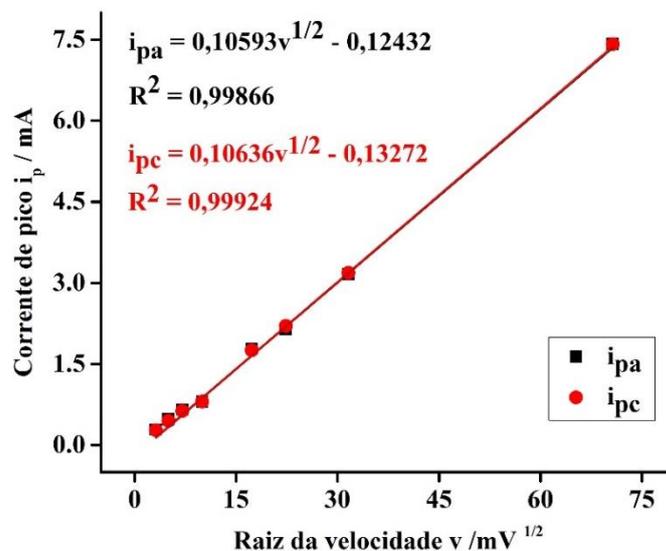
Para a aplicação da Equação 1, resta ainda o coeficiente de difusão do íon $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ que pode ser determinado pela equação de Randles-Sevcik,¹⁸ usando-se os valores das voltametrias para o eletrodo de carbono vítreo já que com esse eletrodo o comportamento é altamente reversível e o processo é governado por difusão.

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} C v^{1/2} \quad (\text{Equação 2})$$

A partir da equação acima, espera-se que a corrente de pico tenha dependência linear com a raiz da velocidade de varredura, o que foi observado experimentalmente como mostra o gráfico da Figura 16, onde as correntes estão representadas em módulo. Note que há a superposição das duas correntes, indicando que o parâmetro $\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$ é próximo de 1. O coeficiente angular dessa reta é dado pelo termo que multiplica $v^{1/2}$ na Equação 2.

Tomando-se a corrente catódica tem-se que $1,052 \times 10^{-4} = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} C$, onde, $n = 1$, $A = 0,272 \text{ cm}^2$; $C = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$. A partir do cálculo, $D_0 = 2,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. O valor reportado na literatura para D_0 é $5,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$,³⁶ que está na mesma faixa do valor calculado. A diferença numérica pode ser entendida considerando-se que as medidas foram feitas em condições diferentes, já que Ritzert *et al.* usaram tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$.

Figura 16: Gráfico do módulo da corrente de pico versus raiz da velocidade de varredura para voltametrias do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em KF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com eletrodo de carbono vítreo.



Fonte: Elaborada pelo autor

Com o auxílio do gráfico ilustrado na Figura 15, o parâmetro ψ foi obtido para $v = 25 \text{ mV}$ e as constantes cinéticas de transferência de elétrons foram calculadas para o substrato FTO e as duas formas do semicondutor TiO_2 , como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Constantes cinéticas de transferência de elétrons k^0 calculadas pelo parâmetro de Nicholson ψ .

	Carbono Vítreo	FTO	TiO_2 Anatase	TiO_2 Rutilo
ψ	6,11	1,089	0,618	0,383
$k^0 / \text{cm s}^{-1}$	$1,54 \times 10^{-2}$	$2,74 \times 10^{-3}$	$1,56 \times 10^{-3}$	$9,60 \times 10^{-4}$

Fonte: Elaborada pelo autor

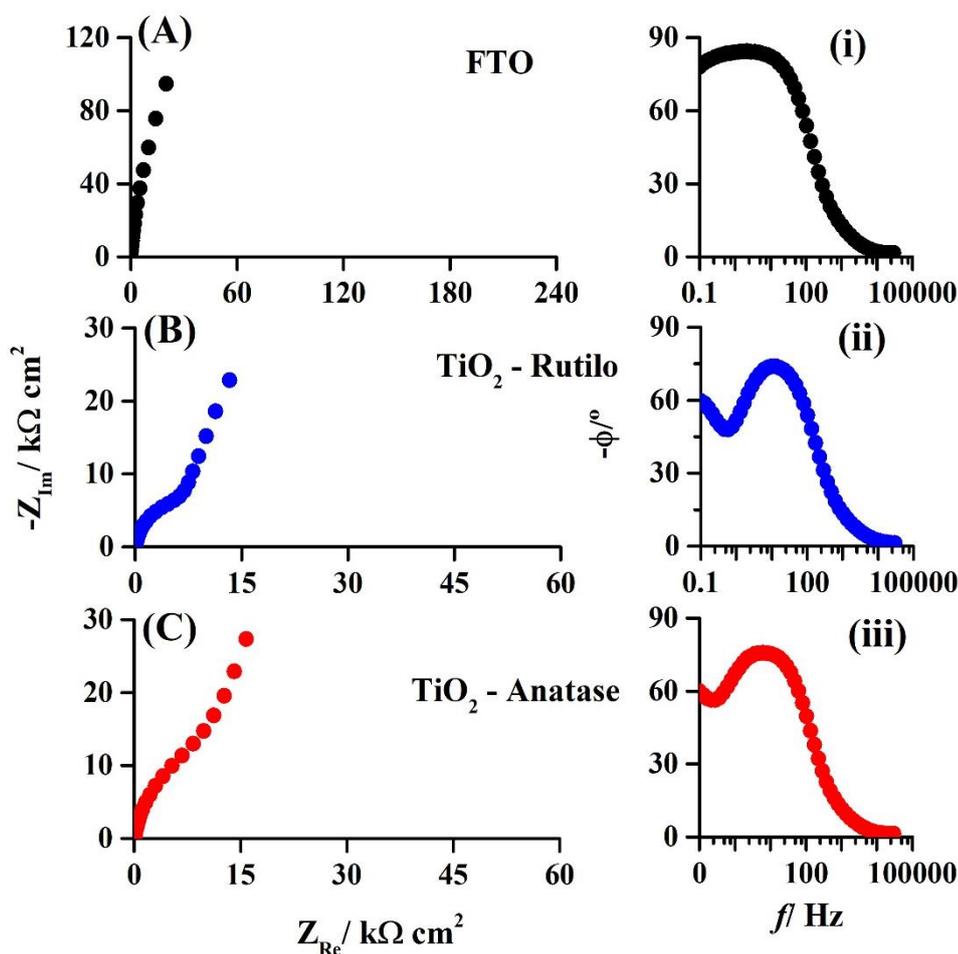
Os valores de k^0 calculados encontram-se na faixa correspondente a um processo *quasi-reversível* ($10^{-5} < k^0 < 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$)¹⁷ e estão condizentes com a análise qualitativa de ΔE_p como critério de reversibilidade. O valor determinado neste trabalho para o eletrodo de carbono vítreo ($1,54 \times 10^{-2}$) difere levemente daquele reportado na literatura ($6,9 \times 10^{-2}$).³⁷ Ressalte-se, porém, que no trabalho citado, a determinação de k^0 foi realizada em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e com íons ClO_4^- como contra-íon.³⁷ Essas diferenças de eletrólito suporte e contra íons justificam a diferença entre os valores.

4.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

4.5.1. Meio eletrolítico puro

As respostas impedimétricas para os diferentes substratos, obtidas apenas em solução eletrolítica de KF 0,10 mol L⁻¹ (ausência de espécie redox ativas), são apresentadas na Figura 17.

Figura 17 - Impedância eletroquímica de uma solução eletrolítica de KF 0,10 mol L⁻¹ realizada em diferentes substratos: (A) FTO, (B) FTO/TiO₂ rutilo e (C) FTO/TiO₂.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As respostas impedimétricas para o eletrodo de FTO limpo apresentadas nos diagramas de Nyquist e Bode na Figura 16 (A) e (i) apresentam um comportamento capacitivo. Tal comportamento pode ser interpretado em termos do processo de formação e reorganização da dupla camada elétrica devido a imposição de um potencial (OCP) que reorienta as espécies iônicas e do solvente na interface do filme de FTO.³⁸

O valor do ângulo de fase de $\sim 90^\circ$ na região de baixas frequências ($< 100 Hz$) apresentado no diagrama de Bode, Figura 16 (i), indica um comportamento ideal do capacitor

constatando, assim, que o eletrodo está livre de defeitos (ranhuras macroscópicas) ou de impurezas incrustadas no filme de FTO.³⁹

A deposição de TiO₂ causa um efeito de resistência ao processo de migração e difusão de espécies carregadas e dipolares da solução eletrolítica até a superfície do eletrodo. Esse comportamento pode ser evidenciado nos perfis impedimétricos apresentados nas Figuras 16 (B) e (C) onde observa-se a formação de um arco de impedância real no diagrama de Nyquist, indicativo de um processo resistivo à transferência de carga.⁴⁰ Além deste comportamento resistivo, observa-se, também, de acordo com os digramas de Bode, um comportamento que é atribuído à perda de idealidade do capacitor, sendo este classificado como um capacitor com “vazamentos” descrito, comumente, por um elemento de constante de fase (CPE).⁴⁰ Estas respostas evidenciam o grau de porosidade (rugosidade) do substrato de FTO recoberto por TiO₂, sendo que tal característica é intensificada com o tratamento térmico utilizado para aumentar a composição de fase anatase no substrato de FTO previamente recoberto com o filme de TiO₂ fase rutilo.

A técnica de EIS pôde diferenciar entre os tipos de substrato, bem como o efeito do tratamento térmico realizado, evidenciando que a fase anatase, além de suas propriedades fotofísicas mais adequadas para utilização em dispositivos fotoquímicos,⁴⁰ apresentou comportamento poroso que ratifica sua utilização em DSSCs.

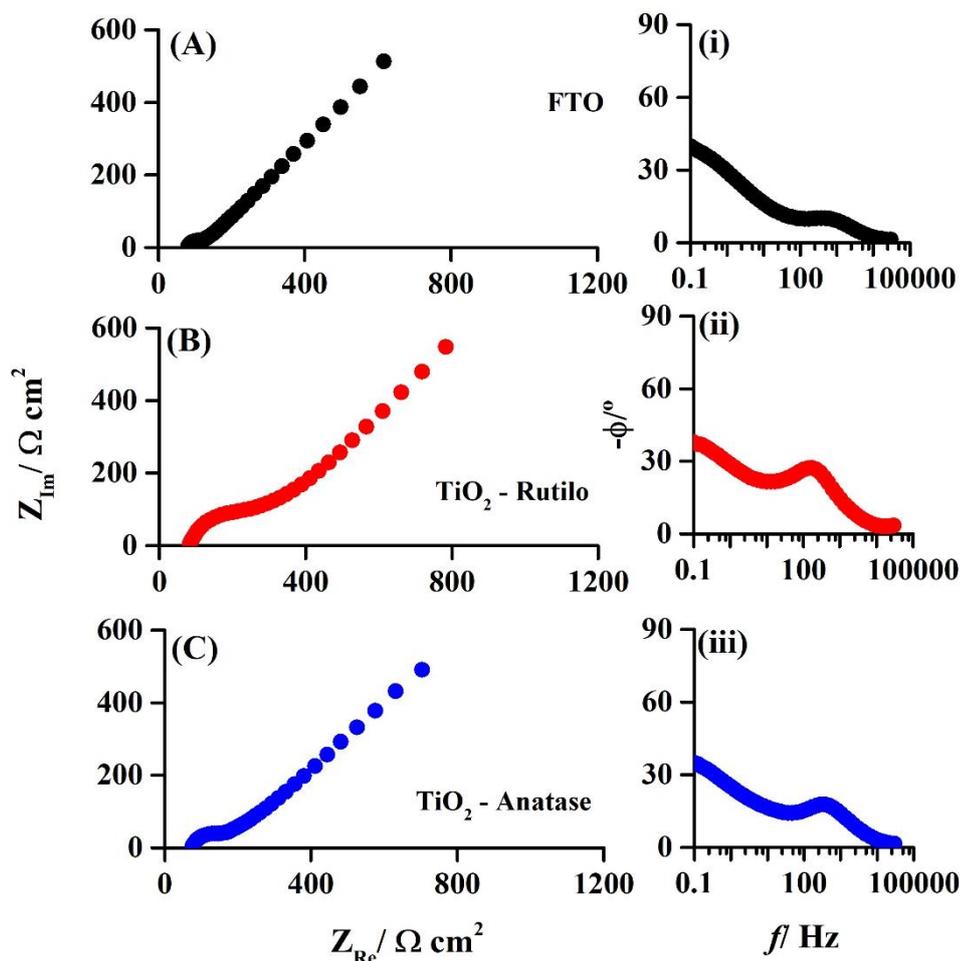
4.5.2. Meio eletrolítico contendo espécies redox-ativas

As respostas impedimétricas para os diferentes substratos, obtidas em solução eletrolítica de KF 0,10 mol L⁻¹ contendo o íon complexo [Ru(bpy)₃]²⁺ 1,0 mmol L⁻¹, são apresentadas na Figura 17.

As respostas de transporte de massa (migração e difusão) são análogas às apresentadas no subtópico anterior (4.5.2). As respostas impedimétricas para um sistema contendo uma espécie eletroativa, entretanto apresentam um processo de transferência de carga resultante da passagem de corrente faradáica para o circuito formado (contra-eletrodo). Essa resposta pode ser mensurada e a resistência à transferência de carga heterogênea (R_{CT}) pode ser quantificada⁴⁰ e utilizada para determinar o valor da constante aparente de transferência de carga (k_{app} (cm s⁻¹), Equação 3).

$$k_{app} = \frac{RT}{F^2 R_{CT} C^*} \quad (3)$$

Figura 18: Impedância eletroquímica em solução eletrolítica de KF 0,10 mol L⁻¹ contendo 1,0 mmol L⁻¹ do íon complexo [Ru(bpy)₃]²⁺ em diferentes substratos: (A) FTO, (B) FTO/TiO₂ rutilo e (C) FTO/TiO₂. T = 25°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar, a partir dos diagramas de Nyquist nas Figuras 18 (A-C), um aumento da resistência à transferência de carga para o íon complexo [Ru(bpy)₃]²⁺ nos substratos de FTO/TiO₂ (B) rutilo e (C) anatase, em comparação ao substrato simples de (A) FTO. Esse comportamento resistivo é atribuído à deposição do semicondutor TiO₂ sobre os filmes de FTO que impede o processo direto de transferência de carga do íon complexo no substrato condutor. Os diagramas de Bode, ilustrados nas Figuras 16 (i-iii), indicam na região limite de baixa frequência (0.1 Hz) um ângulo de fase de ~45° para o processo em todos os substratos. Esse comportamento está relacionado à difusão de espécies na camada difusa, comumente representada pelo elemento difusional de Warburg.

Os valores das resistências à transferência de carga, bem como as constantes calculadas a partir destes valores, estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores de resistência à transferência de carga (R_{CT}) e constante cinética aparente de transferência de carga heterogênea (k_{app}) para o íon complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em diferentes substratos obtidos por impedância eletroquímica.

Substrato	$R_{CT}/ \Omega \text{ cm}^2$	$k_{app}/ 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$
FTO	51,77	5,14
FTO/TiO ₂ Rutilo	284,54	0,94
FTO/TiO ₂ Anatase	109,33	2,44

Os valores de k_{app} refletem o valor da resistência à transferência de carga (R_{CT}), sendo observada uma tendência de diminuição da constante heterogênea para os substratos contendo o filme de TiO₂. O processo de sinterização (FTO/TiO₂-Anatase), entretanto, causa um aumento de k_{app} , ratificando a escolha deste tipo de substrato para aplicação em DSSC.

Até agora foram avaliados apenas o efeito de condução iônica e transferência de carga heterogênea nos substratos, não sendo avaliado o efeito da radiação eletromagnética na cinética de transferência de carga de espécies redox na interface dos substratos modificados com o semicondutor TiO₂. O efeito da radiação deve ser considerado em semicondutores, já que estes materiais apresentam variações em seus estados eletrônicos dependendo da energia óptica incidente que, por sua vez, pode tornar um processo em sua interface mais ou menos favorável do ponto de vista cinético.

Nesse sentido, experimentos de microscopia de varredura eletroquímica (SECM) foram realizados para verificar o efeito da luz no processo de transferência de carga heterogênea do íon complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ com o substrato de FTO/TiO₂-Anatase, visto que este apresentou os melhores resultados cinéticos e é a fase mais comumente encontrada em células solares fotoquímicas.

4.6 SECM

A exposição da célula eletroquímica, contendo o substrato semicondutor de TiO₂ e o íon complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, pode causar dois fenômenos diferentes de absorção de luz que estão interrelacionados: (1) absorção da radiação apenas pelo íon complexo, tendo seus elétrons excitados para um nível de maior energia; (2) a radiação incidente é energética o suficiente para ser absorvida pelo semicondutor, causando uma variação em que elétrons são excitados da

banda de valência para a banda de condução. Em ambos os casos, os estados eletrônicos do sistema eletroquímico são afetados, havendo uma conseqüente variação no potencial eletroquímico da célula, especificamente na interface semicondutor/solução eletrolítica, alterando a cinética do processo eletródico¹⁶.

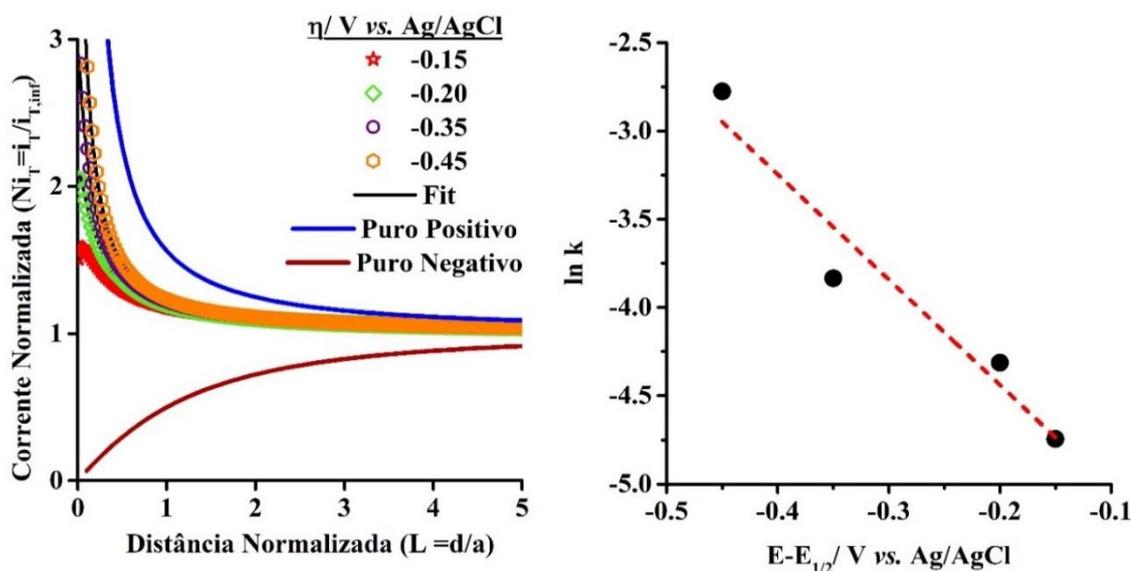
As mudanças cinéticas do processo eletródico, causados pela incidência de luz ao sistema foram investigadas por meio da obtenção de curvas de aproximação do microeletrodo de platina ao substrato, utilizando a espécie de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ como sonda. Nesta investigação, duas condições foram avaliadas: (1) o sistema no escuro, em que o substrato foi mantido sob a condição de OCP e, também, sob a influência de um sobrepotencial η ($E-E^\circ$); e (2) irradiado com luz na região do ultravioleta e irradiado com luz na região do visível, tendo o substrato na condição de OCP em ambos os casos. As curvas de aproximação apresentadas a seguir demonstram os efeitos observados para cada um dos três casos explicitados.

4.6.1. Curvas de Aproximação

4.6.1.1. Sistema eletroquímico na ausência de radiação incidente (escuro)

As curvas de aproximação apresentadas na Figura 19 foram obtidas nas condições de OCP do substrato e sobre a ação de sobrepotenciais aplicados ao substrato, em ambos os casos a célula foi mantida no ao abrigo da luz.

Figura: 19 (A) Curvas de aproximação do microeletrodo de platina ao substrato de FTO/TiO₂ ao abrigo da luz obtidas sob condições de OCP e sob a ação de sobrepotenciais no substrato. (B) Gráfico de Tafel.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A resposta das curvas de aproximação se aproximam ao comportamento positivo de retroalimentação em que há a regeneração da espécie consumida no microeletrodo, demonstrando a capacidade do substrato em transferir carga para a sonda redox. Ao se aumentar o sobrepotencial continuamente no substrato há um aumento da corrente de retroalimentação para valores mais positivos, próximos ao comportamento totalmente positivo (linha azul sólida na Figura 18 (A)). Essa resposta está diretamente relacionada ao sobrepotencial aplicado no substrato que aumenta a velocidade do processo, estando de acordo com o modelo cinético de Butler-Volmer.¹⁶ Os valores das constantes cinéticas aparentes foram obtidos a partir dos ajustes das curvas de aproximação com o modelo descrito por Lefrou.⁴¹ Os parâmetros utilizados no ajuste das curvas encontram-se listados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros eletroquímicos utilizados no ajuste de curvas para resposta da corrente durante as curvas de aproximação do microeletrodo de platina sobre o substrato de FTO/TiO₂.

Parâmetros	Valores
D/ cm ² s ⁻¹	5,0 x10 ⁻⁶
a/ μm	12,5
d _z / μm	1
RG	10

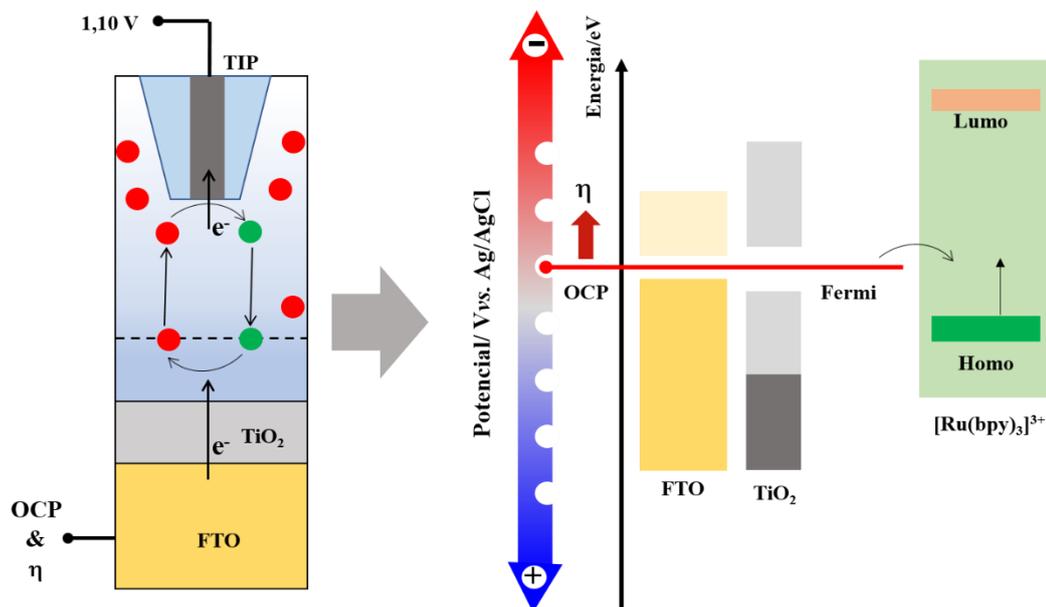
As constantes cinéticas aparentes do processo de transferência de carga do mediador no substrato, encontram-se listadas na Tabela 6. O gráfico de Tafel apresentado na Figura 18 (B), explicita a dependência da constante de velocidade aparente do processo de transferência heterogênea de carga com os valores dos sobrepotenciais aplicados no substrato.

Tabela 6. Valores de sobrepotenciais (η) aplicados ao substrato FTO/TiO₂ e respectivos valores de k_{app} para a regeneração do íon complexo [Ru(bpy)₃]²⁺ no substrato.

η (=E-E _{1/2})/ V vs. Ag/AgCl	$k_{app}/ 10^{-3}\text{cm s}^{-1}$
-0,150	8,7
-0,200	13,4
-0,350	21,6
-0,450	62,3

A resposta de transferência de carga heterogênea da sonda redox [Ru(bpy)₃]³⁺ no substrato semiconductor é exemplificada na ilustração apresentada na Figura 20.

Figura 20: Representação esquemática do processo de transferência heterogênea de carga no substrato FTO/TiO₂ anatase da espécie redox [Ru(bpy)₃]³⁺ gerada no microeletrodo na ausência de radiação incidente



Fonte: Elaborado pelo autor.

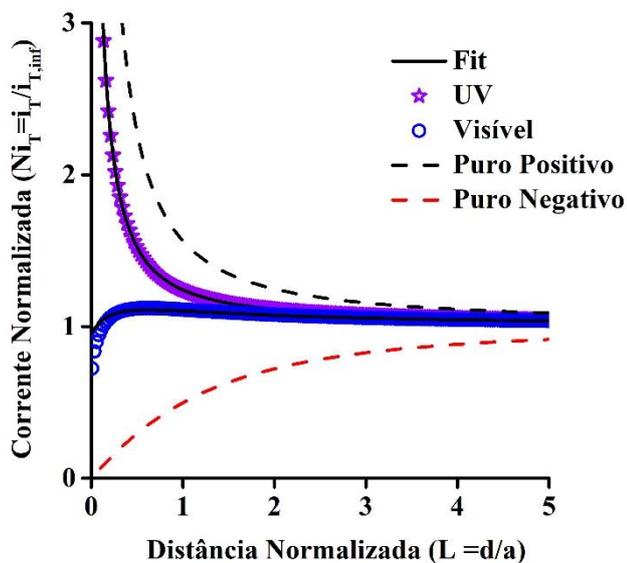
No início, sob a condição de OCP, considera-se que o nível de Fermi do substrato encontra-se acima do valor de potencial da espécie redox [Ru(bpy)₃]³⁺ (forma oxidada) gerada no microeletrodo, havendo, dessa forma, a transferência de carga (elétron) para o nível semipreenchido do mediador, reestabelecendo a espécie no estado reduzido. Desta forma, um aumento na corrente do microeletrodo é observado, resultando em uma retroalimentação positiva, como evidenciado. Da mesma forma, o aumento do sobrepotencial, causa uma elevação da energia do Fermi,¹⁶ tornando o substrato mais redutor, aumentando, assim, a velocidade do processo de regeneração da forma reduzida da sonda, com o aumento do comportamento de retroalimentação positivo no microeletrodo.

4.6.1.2. Sistema eletroquímico sob irradiação nas regiões do ultravioleta e visível

As curvas de aproximação obtidas sob a influência da irradiação de luz nas regiões do ultravioleta e visível encontram-se ilustradas na Figura 21.

De forma comparativa, foram observadas respostas contrárias das correntes de retroalimentação observadas no microeletrodo com a aproximação para cada tipo de radiação utilizada.

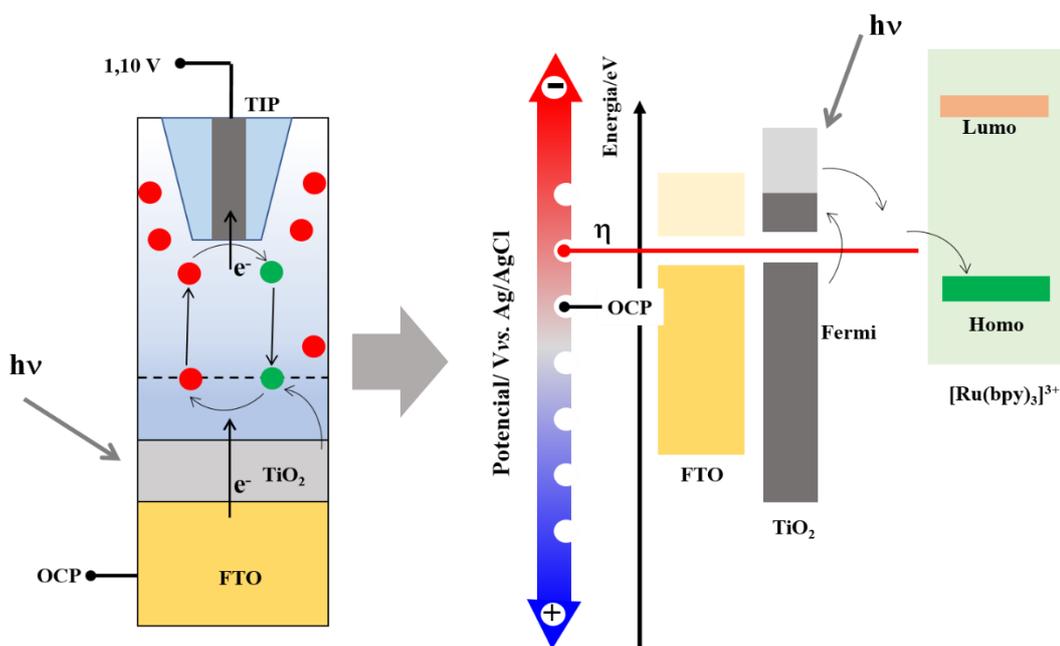
Figura 21 :Curvas de aproximação do microeletrodo de platina ao substrato de FTO/TiO₂ anatase sob a irradiação de luz nas regiões do ultravioleta e visível obtidas sob condições de OCP do substrato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A incidência de radiação na região do ultravioleta (260 nm) causou uma resposta positiva na corrente de retroalimentação. Tal comportamento é atribuído a variações dos estados eletrônicos do semicondutor,¹⁸ como ilustrado na Figura 21.

Figura 21 - Representação esquemática do processo de transferência heterogênea de carga no substrato FTO/TiO₂ anatase da espécie redox $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ gerada no microeletrodo com incidência de radiação UV (260 nm).



Fonte: Elaborado pelo autor.

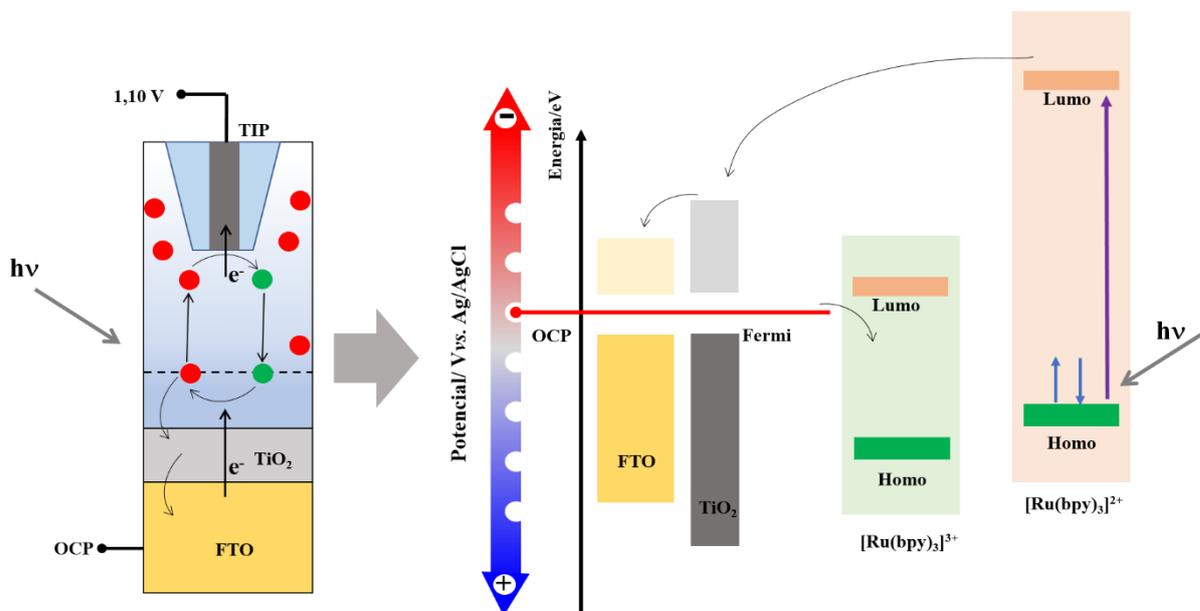
Como exemplificado na Figura 21, a irradiação na região do UV causa uma perturbação nos níveis da banda de valência do semicondutor TiO₂ anatase, tornando os níveis de valência povoados.¹⁸ Assim, observa-se uma elevação do nível de Fermi do substrato, variando o OCP para valores mais negativos, ou seja, tornando o substrato mais redutor.

A resposta positiva de retroalimentação dá evidências de que o comportamento da corrente de retroalimentação sob a influência de luz UV se aproxima mais da resposta puramente positiva, indicando assim um aumento da constante aparente de transferência de carga, que apresentou valor de 1,43 cm s⁻¹, calculada a partir do ajuste da curva.

A transferência de elétrons nesse caso (semicondutor para o corante oxidado) equivale ao processo de recombinação citado na introdução, cuja ocorrência diminui a eficiência da conversão de energia solar em elétrica. Entende-se, portanto, que a incidência de radiação UV em DSSC's com o sistema TiO₂/[Ru(bpy)₃]²⁺ desfavorece a geração de fotocorrente devido às alterações eletrônicas fotoinduzidas no semicondutor que levam ao efeito de recombinação.

Comportamento contrário foi observado para a curva de aproximação obtida sob irradiação do sistema eletroquímico com radiação menos energética, 450 nm. A resposta negativa na curva de aproximação ($k_{app} = 0.0028 \text{ cm s}^{-1}$) da Figura 21, evidencia que o substrato semicondutor não regenera a espécie redox oxidada produzida no microeletrodo. A hipótese levantada para este caso, consiste em atribuir a resposta negativa de retroalimentação à um mecanismo paralelo de transferência de elétrons do mediador em sua forma reduzida, promovido pela luz incidente. Tal hipótese é ilustrada na Figura 23.

Figura 23: Representação esquemática do processo de transferência heterogênea de carga no substrato FTO/TiO₂ anatase da espécie redox [Ru(bpy)₃]³⁺gerada no microeletrodo com radiação visível (450nm).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para irradiação em 450 nm e substrato em condição de OCP, a banda de valência do semiconductor mantém a mesma distribuição de estados, logo mesmo valor de OCP. Entretanto, o mediador redox no estado reduzido absorve a radiação incidente (ressonante com o valor de absorção de transferência de carga) e emite um elétron, que é transferido para banda de condução do semiconductor. Essa situação corresponde ao funcionamento normal de uma DSSC, já que é essa injeção de elétrons que resulta em fotocorrente.

O mecanismo competitivo entre o substrato e o microeletrodo leva a uma diminuição da resposta da TIP com a aproximação, já que o substrato semiconductor possui uma área substancialmente maior que o microeletrodo, resultando em uma corrente de retroalimentação negativa, como evidenciada.

5 CONCLUSÃO

A deposição eletroforética resultou em filmes de TiO_2 macroscopicamente homogêneos e com relativo grau de transparência. Parte do material produzido foi sinterizado resultando em três tipos de superfícies condutoras transparentes: (i) FTO; (ii) FTO/ TiO_2 -anatase e (iii) FTO/ TiO_2 -rutilo. Na técnica de voltametria cíclica o eletrodo de carbono vítreo também foi empregado para fins comparativos e para fazer correlações com dados da literatura. O comportamento obtido para esse eletrodo pode ser considerado reversível, diferente das demais superfícies, que apresentaram processos “*quasi-reversíveis*” para o íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. As constantes cinéticas determinadas para os substratos foram: FTO ($k^0 = 2,74 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$), FTO/ TiO_2 -anatase ($k^0 = 1,56 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$) e FTO/ TiO_2 -rutilo ($k^0 = 9,6 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$); sendo a cinética mais lenta observada para o substrato FTO/ TiO_2 -rutilo. Através da técnica de impedância eletroquímica, os valores da constante de velocidade heterogênea de transferência de elétrons aparente, k_{app} , foram determinados como $5,14 \times 10^{-3}$, $2,44 \times 10^{-3}$ e $0,94 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ para os substratos FTO, FTO/ TiO_2 -rutilo e FTO/ TiO_2 -anatase, respectivamente. A incidência de radiação UV (260 nm) causou uma resposta positiva na corrente de retroalimentação do SECM indicando uma transferência eletrônica do substrato para o $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$, equivalente a recombinação de cargas nas DSSC's. Nessa condição, a constante aparente de transferência de carga apresentou valor de $1,43 \text{ cm s}^{-1}$. Comportamento contrário foi observado sob irradiação na região do visível (450 nm). A resposta negativa observada na curva de aproximação ($k_{app} = 0.0028 \text{ cm s}^{-1}$) indica que o substrato semiconductor não regenera apreciavelmente a espécie redox oxidada produzida no microeletrodo sugerindo um mecanismo paralelo de transferência de elétrons do mediador em sua forma reduzida. O mediador redox no estado reduzido, então, absorve a radiação incidente (ressonante com a transição de transferência de carga) e emite um elétron, que é transferido para a banda de condução do semiconductor. Essa transferência equivale ao funcionamento normal da célula solar fotoquímica

6 REFERÊNCIAS

- ¹ VASCONCELOS, Y. O desafio do sol. **Revista pesquisa FAPESP**, v. 207, 2013. Disponível em: <http://revistapesquisa.fapesp.br/2013/05/14/o-desafio-do-sol/> Acesso em Jun. 2017
- ² AGNALDO, J. S. *et al.* Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, p. 77-84, 2006. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S180611172006000100010&nrm=isso Acesso em Jun. 2017.
- ³ GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, n. 2, p. 145-153, 2003.
- ⁴ SORODIO, L. M. **Estado da Arte da Obtenção de Silício Grau Solar**. Rio de Janeiro: UFRJ: 39 p. 2009. Disponível em: <http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/> Acesso em Jun. 2017.
- ⁵ RAKHSHANI, A. E.; MAKDISI, Y.; RAMAZANIYAN, H. A. Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 2, p. 1049-1057, 1998.
- ⁶ SHAHID, M.; SHAHID UL, I.; MOHAMMAD, F. Recent advancements in natural dye applications: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 53, p. 310-331, 2013.
- ⁷ SAYAMA, K.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H. Photoelectrochemical Properties of a Porous Nb₂O₅ Electrode Sensitized by a Ruthenium Dye. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 12, p. 3825-3832, 1998.
- ⁸ TENNAKONE, K. *et al.* Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells Based on Porous SnO₂/ZnO Composite and TiO₂ Films with a Polymer Electrolyte. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 9, p. 2474-2477, 1999.
- ⁹ MAGGIO, E.; MARTSINOVICH, N.; TROISI, A. Evaluating charge recombination rate in Dye-Sensitized Solar Cells from Electronic Structure Calculations. **Journal of Physical Chemistry**, v. 116, p. 7638-7649, 2012.
- ¹⁰ BANFIELD, J. F. The identification of naturally occurring TiO₂, (B) by structure determination using high-resolution electron microscopy, image simulation, and distance Jeast-squares refinement. **American Mineralogist**, v. 76, p. 343-353, 1991.
- ¹¹ RAHIMI, N.; PAX, R. A.; GRAY, E. M. Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 86-105, 2016.

- 12 SANSIVIERO, M. T. C.; FARIA, D. L. A. D. Influência do tratamento térmico no nanocompósito fotocatalizador ZnO/TiO₂. **Química Nova**, v. 38, p. 55-59, 2015.
- 13 QIN, Y.; PENG, Q. Ruthenium Sensitizers and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 21, 2012.
- 14 KATOH, R. et al. Efficiencies of Electron Injection from Excited N3 Dye into Nanocrystalline Semiconductor (ZrO₂, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅, SnO₂, In₂O₃) Films. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 15, p. 4818-4822, 2004.
- 15 NGUYEN, J. D. et al. Engaging unactivated alkyl, alkenyl and aryl iodides in visible-light-mediated free radical reactions. **Nat Chem**, v. 4, n. 10, p. 854-859, 2012.
- 16 TIMMER, B.; SLUYTERS-REHBACH, M.; SLUYTERS, J. H. Electrode kinetics and double layer structure. **Surface Science**, v. 18, n. 1, p. 44-61, 1969.
- 17 PARSONS, R. The kinetics of electrode reactions and the electrode material. **Surface Science**, v. 2, p. 418-435, 1964.
- 18 ANDERSON, N. A.; LIAN, T. ULTRAFAST ELECTRON TRANSFER AT THE MOLECULE-SEMICONDUCTOR NANOPARTICLE INTERFACE. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 56, n. 1, p. 491-519, 2005.
- 19 MEHMOOD, U. et al. Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, p. 12, 2014.
- 20 BARD, Allen Joseph; FAULKNER, Larry Ray. **Electrochemical Methods**. 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc, 2001. 833 p
- 21 KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 9, p. 702, 1983.
- 22 HEINZE, J. Cyclic Voltammetry—"Electrochemical Spectroscopy". New Analytical Methods (25). **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 23, n. 11, p. 831-847, 1984.
- 23 SACCO, A. Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 814-829, 2017.
- 24 RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 8, p. 529-546, 2015.

- 25 BARD, A. J. et al. Scanning electrochemical microscopy. Introduction and principles. **Analytical Chemistry**, v. 61, n. 2, p. 132-138, 1989.
- 26 POLCARI, D.; DAUPHIN-DUCHARME, P.; MAUZEROLL, J. Scanning Electrochemical Microscopy: A Comprehensive Review of Experimental Parameters from 1989 to 2015. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 22, p. 13234-13278, 2016.
- 27 CARMO, F. F. D. **Deposição eletroforética de dióxido de titânio para aplicação em células solares sensibilizadas por corantes**. (Mestrado em Química) Fortaleza: Universidade Federal do Ceará 2016.
- 28 SKOOG, Douglas; WEST, Donald; HOLLER, James; CROUCH, Stanley. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. Pioneira Thomson Learning, 2006.
- 29 DAVID W. THOMPSON , A. I., AND THOMAS J. MEYER. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ and other remarkable metal-to-ligand charge transfer (MLCT) excited states. **Pure Appl. Chem.**, v. 85, p. 48, 2013.
- 30 RANGAN, K. *et al.* Solar energy conversion using photochemical molecular devices: photocatalytic hydrogen production from water using mixed-metal supramolecular complexes. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 4, p. 410-419, 2009.
- 31 MIESSLER, Garry L, TARR, Donald. **Inorganic Chemistry**. 4. ed. Pearson Prentice Hall, 2011.
- 32 DONGARE, P. *et al.* $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ revisited. Is it localized or delocalized? How does it decay? **Coordination Chemistry Reviews**, 2016
- 33 PORTER, G. B. Introduction to inorganic photochemistry: Principles and methods. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 10, p. 785, 1983.
- 34 WATTS, R. J. Ruthenium polypyridyls: A case study. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 10, p. 834, 1983.
- 35 SHIGEMITSU, T.; MATSUMOTO, G.; TSUKAHARA, S. Electrical properties of glassy-carbon electrodes. **Medical and Biological Engineering and Computing**, v. 17, n. 4, p. 465-470, 1979
- 36 RITZERT, N. L. *et al.* Kinetics of Interfacial Electron Transfer at Single-Layer Graphene Electrodes in Aqueous and Nonaqueous Solutions. **Langmuir**, v. 29, n. 5, p. 1683-1694, 2013.

- 37 CESIULIS, H. *et al.* The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy. In: TIGINYANU, I.;TOPALA, P., *et al* (Ed.). **Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications: Technology, Properties and Devices**. Cham: Springer International Publishing, 2016. p.3-42.
- 38 KRISHNAN, R. Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. In: (Ed.). **Encyclopedia of Electrochemistry**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- 39 HENS, Z.; GOMES, W. P. On the Diffusion Impedance at Semiconductor Electrodes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 30, p. 5814-5821, 1997.
- 40 CORNUT, R.; GRIVEAU, S.; LEFROU, C. Accuracy study on fitting procedure of kinetics SECM feedback experiments. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 650, n. 1, p. 55-61, 2010.
- 41 CHARLES R. MARTIN, A. J. B. The heterogeneous rate constant the $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ at a glassy carbon electrode in aqueous solution. **J. Electroanal. Chem**, v. 151, 1982.