

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Dissertação

**Síntese de Nb_2O_5 pelo Método Hidrotérmico Assistido por
Micro-ondas para Utilização em Células Solares Sensibilizadas por
Corante**

Cátia Liane Ücker

Pelotas, 2018

Cátia Liane Ücker

**Síntese de Nb₂O₅ pelo Método Hidrotérmico Assistido por
Micro-ondas para Utilização em Células Solares Sensibilizadas por
Corante**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sergio da Silva Cava

Coorientador: Prof. Dr. Mário Lúcio Moreira

Pelotas, 2018

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

U16s Ücker, Cátia Liane

Síntese de Nb₂O₅ pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas para utilização em células solares sensibilizadas por corante / Cátia Liane Ücker ; Sergio da Silva Cava, orientador ; Mário Lúcio Moreira, coorientador. — Pelotas, 2018.

103 f.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2018.

1. Pentóxido de nióbio. 2. Síntese hidrotérmica . 3. Tratamento térmico. 4. Células solares. 5. Micro-ondas. I. Cava, Sergio da Silva, orient. II. Moreira, Mário Lúcio, coorient. III. Título.

CDD : 620.11063

Cátia Liane Ücker

Síntese de Nb₂O₅ pelo Método Hidrotérmico Assistido por
Micro-ondas para Utilização em Células Solares Sensibilizadas por Corante

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

Data da Defesa: 16/02/2018

Banca examinadora:

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava (Orientador)

Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasil.

Prof. Dr. Mário Lúcio Moreira (Coorientador)

Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasil.

Prof. Dr. Rubens Camaratta

Doutor em Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Brasil.

Prof.^a Dr.^a Kátia Regina Lemos Castagno

Doutora em Ciências dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Brasil.

Prof.^a Dr.^a Cristiane Wienke Raubach Ratmann (SUPLENTE)

Doutora em Química pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Brasil.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus pela benção da vida, por todo amor, graça, cuidado e força em todos os momentos.

À minha querida mãe Lorena pelo amor incondicional, pela educação proporcionada, por acreditar e incentivar a lutar por todos os meus sonhos. Você sempre batalhou e prezou pela educação das filhas. Agradeço a minha irmã Edla por todo amor, carinho e incentivo que sempre foi proporcionado. Muito obrigada por tudo o que vocês fizeram e ainda irão fazer por mim, a caçula da família das três mulheres. Agradeço ao meu pai (*in memoriam*), que mesmo nos deixando tão cedo (1996), ensinou valores que jamais serão esquecidos, me fazendo entender o significado das palavras amor e cuidado com a família. Saudades eternas!

Ao meu amado esposo Vitor, meu maior incentivador, pela compreensão, apoio, companheirismo, dedicação, carinho e principalmente amor. Obrigada por me ajudar a concluir essa etapa.

Ao meu orientador Prof. Dr. Sergio da Silva Cava, por toda a disponibilidade, orientação e principalmente pela confiança em mim depositada, ajudando em todas as etapas da pesquisa com muito entusiasmo.

Ao co-orientador Prof. Dr. Mário Lúcio Moreira pela colaboração e confiança, não depositada somente em mim, mas em todos os alunos.

À Prof. Dr. Cristiane Raubach Ratmann que sempre esteve disposta a colaborar com seu conhecimento.

Ao grupo de pesquisa Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica – CCAF, por ser um grupo de tamanha capacidade, colaborando imensamente com o meu crescimento no meio científico, profissional e pessoal. Em especial agradeço aos colegas Luciano e Cristian, pela disponibilidade e por transmitir o conhecimento de Células Fotovoltaicas.

À UFPel e ao PPGCEM pela oportunidade de realização do mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais e pelo desenvolvimento do projeto.

Ao CEME-SUL da FURG, Laboratório de Espectroscopia da Unipampa, Laboratório de Espectroscopia Laser e Filmes Ópticos da UFRGS e demais unidades da UFPel pela disponibilidade de utilização dos equipamentos, corroborando com a pesquisa.

A CBMM pelas amostras gentilmente cedidas para execução do trabalho.

Aos professores do PPGCEM pelo conhecimento transmitido.

A CAPES pelo apoio financeiro.

E por fim, agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram com a realização deste trabalho.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar.

Resumo

ÜCKER, Cátia Liane. **Síntese de Nb₂O₅ pelo Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas para utilização em Células Solares Sensibilizadas por Corante**. 2018. 103f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

A energia solar é uma fonte promissora para enfrentar os desafios de energia com menor impacto ambiental. Células solares sensibilizadas por corante (DSSC) são consideradas uma tecnologia de conversão solar atraente, ambientalmente correta e de baixo custo. O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) revela-se como um material conveniente para este tipo de dispositivo, por apresentar boa atividade fotocatalítica e ter ampla disponibilidade. O presente trabalho teve por objetivo sintetizar pentóxido de nióbio através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, bem como a sua caracterização para aplicação em DSSC. Oxalato amoniaco de nióbio, água destilada e peróxido de hidrogênio foram utilizados para a execução da síntese. O pó obtido foi submetido a diferentes tratamentos térmicos (500-800°C), estudando a influência sobre a fase, forma e tamanho, modos vibracionais, absorção de energia e *band gap* das respectivas amostras, através das caracterizações por Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia Raman, Espectroscopia Infravermelha de transformada de Fourier (FTIR), Espectrometria de fotoluminescência (FL) e Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis). As fases pseudo-hexagonal e ortorrômbica foram encontradas, com tamanho de partícula variando de 7,3 a 32,6nm e *band gap* de 3,04 a 3,34 eV. Células DSSC foram montadas com o método de deposição por *Doctor Blade*, com as amostras de 90°C e 500°C submetidas à sensibilização com corante N3 e a de 700°C sem o uso do corante. Foram avaliados os parâmetros fotovoltaicos de tensão de circuito aberto (*V_{oc}*) e densidade de corrente de curto-circuito (*J_{sc}*). As curvas *JxV* da célula solar foram geradas por dados fornecidos por um Simulador Solar *Ivium Technologies IviSUN* com uso de matriz de LED de alta densidade. As DSSC apresentaram diferentes características quanto à densidade de corrente e a tensão, mostrando a possibilidade de diferentes aplicabilidades das células conforme a necessidade requerida, onde a célula de Nb₂O₅ a 90°C apresentou *J_{sc}* = 3,39 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e *V_{oc}* = 207,36 mV, a de 500°C obteve *J_{sc}* = 4,34 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e *V_{oc}* = 115,39 mV e a de 700°C sem corante *J_{sc}* = 2,89 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e *V_{oc}* = 246,73 mV. As células apresentaram resposta fotovoltaica, demonstrando que o Nb₂O₅ apresenta potencial semicondutivo, permitindo o seguimento nas pesquisas relacionadas, através da otimização da célula.

Palavras-chave: pentóxido de nióbio; síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas; tratamento térmico; células solares sensibilizadas por corante.

Abstract

ÜCKER, Cátia Liane. **Synthesis of Nb₂O₅ by Microwave-Assisted Hydrothermal Method for Use in Dye-Sensitized Solar Cells**. 2018. 103f. Dissertation (Master Degree in Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

Solar energy is a promising source for meet energy challenges with less environmental impact. Dye-sensitized solar cells (DSSC) are considered an attractive, environmentally-friendly and cost-effective solar conversion technology. Niobium pentoxide (Nb₂O₅) is a suitable material for this type of device because it has good photocatalytic activity and is widely available. The objective of the present work was to synthesize niobium pentoxide through the microwave assisted hydrothermal method, as well as its characterization for DSSC application. Ammonium oxalate from niobium, distilled water and hydrogen peroxide were used to perform the synthesis. The obtained powder was submitted to different thermal treatments (500-800°C), studying the influence on the phase, shape and size, vibrational modes, energy absorption, besides band gap of the respective samples, through the characterization by Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Electron Transmission Electron Microscopy (TEM), Raman Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Photoluminescence Spectrometry (PL) and Absorption Spectroscopy Ultraviolet-Visible (UV-Vis). The pseudo-hexagonal and orthorhombic phases were found, with particle size ranging from 7.3 to 32.6nm and band gap from 3.04 to 3.34 eV. DSSC cells were assembled with the method of deposition by Doctor Blade, with the samples of 90°C and 500°C submitted to sensitization with colorant N3 and the one of 700°C without the use of the dye. The photovoltaic parameters of open-circuit voltage (V_{oc}) and short-circuit current density (J_{sc}) were evaluated. The JxV curves of the solar cell were generated by data provided by a Solar Ivium Technologies IviSUN Simulator with use of high density LED array. The DSSC presented different characteristics regarding current density and voltage, showing the possibility of different applications of the cells according to the required requirement, where the Nb₂O₅ cell at 90°C had $J_{sc} = 3,39 \mu A/cm^2$ e $V_{oc} = 207,36 mV$, at 500°C yielded $J_{sc} = 4,34 \mu A/cm^2$ e $V_{oc} = 115,39 mV$ and that of 700°C without dye $J_{sc} = 2,89 \mu A/cm^2$ e $V_{oc} = 246,73 mV$. The cells presented a photovoltaic response, demonstrating that Nb₂O₅ has a semiconductive potential, allowing the follow-up in the related searches, through cell optimization.

Key-words: niobium pentoxide; hydrothermal microwave assisted synthesis; heat treatment; dye-sensitized solar cells.

Lista de Figuras

Figura 1 - Demanda de energia passada, atual e futura.	20
Figura 2 - Participação estimada das energias renováveis na produção global de eletricidade em 2016.	21
Figura 3 - Capacidade Global de Energia Solar e as respectivas Adições Anuais entre os anos de 2006 a 2016.	23
Figura 4 - Distribuição da radiação solar incidente.	24
Figura 5 - Espectro radiante solar.	25
Figura 6 - Processo de produção de nióbio.	27
Figura 7 - Polimorfismo do Nb_2O_5 em função da temperatura, a partir do Nb_2O_5 amorfo.	30
Figura 8 - Posição das bandas de condução e de valência e valores de <i>band gap</i> para alguns semicondutores.	31
Figura 9 - Esquema dos componentes de uma célula solar sensibilizada por corante.	35
Figura 10 - Esquema do funcionamento de uma DSSC.	38
Figura 11 - Curva $J \times V$ da célula solar demonstrando o V_{oc} e o I_{sc}	40
Figura 12 - Esquema do método de micro-ondas sendo (a) Sistema hidrotérmico de micro-ondas, (b) Meio reacional aquecido por micro-ondas e (c) acoplamento da água com o micro-ondas.	46
Figura 13 - Equipamento micro-ondas utilizado na síntese de Nb_2O_5	54
Figura 14 - Fluxograma das etapas da síntese do Nb_2O_5	55
Figura 15 - Fabricação de uma DSSC.	59
Figura 16 - Esquema representativo da técnica <i>Doctor-Blade</i>	61
Figura 17 - Pasta de Nb_2O_5 sobre o FTO (a) durante o método de <i>Doctor Blade</i> e (b) após o método.	61
Figura 18 - Processo de sensibilização do corante, sendo (a) submerso e (b) após secagem.	62
Figura 19 - Contra eletrodo com deposição do grafite.	63
Figura 20 - Processo de junção e colagem da DSSC.	64
Figura 21 - Imagem da DSSC após a montagem.	64
Figura 22 - DSSC completa para testes e caracterizações.	65

Figura 23 - Equipamento utilizado para a realização das medidas dos parâmetros fotovoltaicos.	66
Figura 24 - Compartimento de medidas da DSSC, sendo (a) a fonte de luz, (b) DSSC e (c) eletrodos.	66
Figura 25 - Difratoograma das amostras de Nb ₂ O ₅ sem tratamento térmico, submetidas a diferentes tratamentos térmicos (500-800°C) e amostra de Nb ₂ O ₅ comercial.	67
Figura 26 - Difratoograma das amostras de Nb ₂ O ₅ sem tratamento térmico, submetidas a diferentes tratamentos térmicos (500-800°C) e amostra de Nb ₂ O ₅ comercial com aumento da região 2θ entre 25 e 33 graus.	68
Figura 27 - Espectroscopia Raman do Nb ₂ O ₅ sem tratamento térmico (sem TT) e em função do tratamento térmico.	70
Figura 28 - Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de Nb ₂ O ₅ sintetizadas, sendo (a) Sem tratamento térmico x5000; (b) Sem tratamento térmico x10000; (c) 500°C x5000; (d) 500°C x10000; (e) 550°C x5000; (f) 550°C x10000; (g) 600°C x5000 (h) 600°C x10000; (i) 700°C x5000; (j) 700°C x10000.	72
Figura 29 - Espectro EDS amostra de Nb ₂ O ₅ a 90°C.	73
Figura 30 - Imagem da microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Nb ₂ O ₅ sem tratamento térmico, com magnificação de x120k.	73
Figura 31 - Imagens da microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Nb ₂ O ₅ a 500°C sendo (a) com aumento de x30k e (b) um aumento de x150k.	74
Figura 32 - Espectros FTIR das amostras de Nb ₂ O ₅	75
Figura 33 - (a) Energia de <i>band gap</i> das amostras de Nb ₂ O ₅ sem tratamento térmico (sem T.T.) e submetidas ao tratamento térmico e (b) uma aproximação de (a).	76
Figura 34 - Energia de <i>band gap</i> versus temperatura com as respectivas fases presentes. Fonte: Própria.	78
Figura 35 - Curvas fotoluminescentes das amostras de Nb ₂ O ₅ , conforme variação de temperatura do tratamento térmico (500°C, 550°C, 600°C e 700°C).	79
Figura 36 - Curva $I \times V$ de célula fotovoltaica no escuro das amostras de Nb ₂ O ₅ a 90°C e 500°C.	80
Figura 37 - Curvas $J \times V$ das amostras de Nb ₂ O ₅ , sendo cc – com corante e sc – sem corante.	81

Figura 38 - Curvas de potência das DSSC, sendo (a) $\text{Nb}_2\text{O}_5_{90^\circ\text{C}}$ cc, (b) $\text{Nb}_2\text{O}_5_{500^\circ\text{C}}$ cc, (c) $\text{Nb}_2\text{O}_5_{700^\circ\text{C}}$ sc e (d) comparativo entre as potências geradas das três células.83

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Parâmetros das formas do Nb ₂ O ₅	29
Tabela 2 - Comparação entre sínteses, sendo (1) sol-gel, (2) Precursores poliméricos (3) Co-precipitação (4.1) Hidrotérmico, (4.2) Solvotérmico, (5) MHAM. .	47
Tabela 3 - Materiais utilizados no trabalho.	51
Tabela 4 - Reagentes empregados no trabalho.	52
Tabela 5 - Equipamentos utilizados.	53
Tabela 6 - Tamanho do cristalito obtido pelo tratamento térmico.....	69
Tabela 7 - Valores obtidos de <i>band gap</i> para as amostras de Nb ₂ O ₅ através do método Tauc, com seus respectivos valores de coeficientes de determinação (R ²).	77
Tabela 8 - Parâmetros fotovoltaicos das DSSC sob iluminação.	84
Tabela 9 - Comparação com outros trabalhos relacionando as características do pó obtido em diferentes sínteses.....	85
Tabela 10 - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos de diferentes trabalhos.....	86

Lista de Abreviaturas e Siglas

ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
c	Velocidade da luz
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de raios-x
DSSC	Célula solar sensibilizada por corante
E _g	Energia de <i>band gap</i>
FF	Fator de Forma
FL	Espectrofotometria de Fotoluminescência
FTIR	Espectroscopia Infravermelha de transformada de Fourier
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
h	Constante de Planck
H	Monoclínica
HOMO	Orbital molecular ocupado mais alto
I x V	Curva de corrente I versus tensão V
I _{sc}	Corrente de curto circuito
ITO	Óxido de índio-estanho
J x V	Curva densidade de corrente J versus tensão V
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
J _{sc}	Densidade de corrente de curto circuito
LUMO	Orbital molecular ocupado mais baixo
MET	Microscopia Eletrônico de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônico de Varredura
MHAM	Método hidrotérmico assistido por micro-ondas
MME	Ministério de Minas e Energia
OIE	Oferta interna de energia
OPM	Método de oxidação por peróxido
RAMAN	Espectroscopia Raman
R ²	Coeficiente de determinação

R_p	Resistência paralelo
R_s	Resistência série
SMU	<i>Source Measure Unit</i>
T	Ortorrômbica
TT	Pseudohexagonal
UV	Ultravioleta
V_{oc}	Tensão de circuito aberto
η	Eficiência de conversão
λ	Comprimento de onda

Sumário

1. Introdução.....	16
2. Objetivos.....	19
2.1. Objetivo geral.....	19
2.2. Objetivos específicos.....	19
3. Revisão Bibliográfica.....	20
3.1. Energias Renováveis.....	20
3.2. Energia Solar.....	22
3.2.1. Radiação Solar.....	23
3.3. Nióbio (Nb).....	26
3.3.1. Obtenção e Beneficiamento.....	27
3.4. Pentóxido de nióbio – Nb ₂ O ₅	28
3.5. Propriedades Elétricas e Ópticas.....	30
3.6. Processo Fotocatalítico.....	32
3.7. Células Fotovoltaicas.....	33
3.8. Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSCs).....	34
3.8.1. Substrato Condutor Transparente.....	36
3.8.2. Semicondutor.....	36
3.8.3. Corante Sensibilizador.....	36
3.8.4. Eletrólito.....	37
3.8.5. Contra Eletrodo.....	37
3.8.6. Princípio de Operação de uma DSSC.....	38
3.8.7. Parâmetros de Caracterização da Célula Fotovoltaica.....	39
3.9. Métodos de Síntese.....	41
3.9.1. Método Sol-Gel.....	41
3.9.2. Método de Precursores Poliméricos.....	42
3.9.3. Método de Co-precipitação.....	42
3.9.4. Método Hidrotérmico e Solvotérmico.....	43
3.9.5. Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (MHAM).....	45
3.9.6. Comparação dos Métodos de Síntese.....	46
4. Materiais e Métodos.....	50
4.1. Materiais, reagentes e equipamentos.....	50
4.2. Síntese de Nb ₂ O ₅	54
4.3. Métodos de Caracterização do Nb ₂ O ₅	56
4.3.1. Difração de Raios X (DRX).....	56

4.3.2.	Espectroscopia Raman	56
4.3.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
4.3.4.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	57
4.3.5.	Infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR)	57
4.3.6.	Espectroscopia na Região Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	58
4.3.7.	Espectrometria por Fotoluminescência (PL).....	58
4.4.	Montagem da DSSC	59
4.5.	Medidas dos parâmetros fotovoltaicos.....	65
5.	Resultados e Discussão	67
5.1.	Caracterizações do Nb ₂ O ₅	67
5.1.1.	Difração de Raio-X.....	67
5.1.2.	Espectroscopia Raman	69
5.1.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	71
5.1.4.	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	73
5.1.5.	Infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR)	74
5.1.6.	Espectroscopia de Absorção na Região UV-Visível	75
5.1.7.	Espectrometria por Fotoluminescência (PL).....	78
5.2.	Testes e Caracterização da DSSC	80
5.3.	Comparação entre trabalhos	84
6.	Conclusão.....	87
7.	Trabalhos Futuros	89
	Referências.....	90
	Apêndice A: Escolha dos parâmetros da síntese.....	100

1. Introdução

Atualmente, a energia é indispensável para a realização da maioria das atividades cotidianas, acarretando assim um elevado consumo energético. A produção de energia a partir de fontes não renováveis não consegue acompanhar esta alta demanda, necessitando da exploração de novas fontes renováveis que, além de suprir essa insuficiência, são menos agressivas ao meio ambiente (HERRON et al., 2015).

O uso em excesso de combustíveis fósseis, que é a dependência da matriz energética mundial nos dias atuais, promove graves problemas sociais e ambientais. Além de serem dependentes de processos naturais que levam milhões de anos para serem formados e são consumidos rapidamente, a sua queima inconveniente emite gases poluentes, como o dióxido de carbono e o monóxido de carbono, que contribuem consideravelmente com o efeito estufa, conforme Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL.

A busca por fontes de energias limpas e renováveis está em constante desenvolvimento, devido à crescente preocupação com as questões ambientais e ao consenso mundial. De acordo com o Ministério de Minas e Energia, em 2014, a matriz energética brasileira utilizou cerca de 40% de fontes renováveis.

Existem diferentes formas de se obter energia através de fontes renováveis. Segundo a ANEEL, a energia solar é uma fonte promissora para enfrentar os desafios de energia com menor impacto ambiental, porém esse tipo de energia ainda possui participação incipiente na matriz energética brasileira. As principais aplicações práticas utilizam a conversão direta da radiação solar em energia elétrica através do calor e da luz solar sobre determinados materiais, fazendo com que ocorra a excitação dos elétrons presentes, originando desta forma um efeito chamado fotovoltaico.

Com o passar dos anos, as pesquisas em materiais e estruturas fotovoltaicas e fotoeletroquímicas estão abrangendo uma maior ênfase, devido à necessidade de geração de energia mais limpa (GHOSH et al., 2011). O silício cristalino é o principal composto implantado em células solares atualmente, porém, devido ao seu alto custo, a busca de novos compostos químicos assim como diferentes métodos vêm sendo estudados a fim de obter células solares com baixo custo (WADIA et al., 2009).

No ano de 1991, Grätzel propôs células solares sensibilizadas por corante (do inglês *Dye Sensitized Solar Cells* - DSSC) utilizando dióxido de titânio, TiO_2 , nanocristalino sensibilizado por corante em um eletrodo, através de um processo fotoeletroquímico regenerativo (O'REGAN e GRÄTZEL, 1991).

Houve um crescente interesse pelo estudo de células solares sensibilizadas por corante, tornando-se uma alternativa promissora para células solares a base de silício, uma vez que é possível converter luz solar em eletricidade devido a células fotovoltaicas ambientalmente corretas, de baixo custo e com boas eficiências quando comparadas as células de silício (JIU et al., 2006; LE VIET et al., 2010).

Conforme Sayama et al. (1998), o *band gap*, potenciais de banda de condução e banda de valência, assim como a estrutura do cristal e sua respectiva superfície, são propriedades peculiares de um semicondutor. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) preenchidas e bandas de condução (BC) vazias, sendo que entre essas duas há uma banda proibida de energia (*band gap*), onde não existem níveis de energia a serem ocupados (HENDERSON, 2011). Com base nisso, pesquisas relacionam a acomodação de outros óxidos de metal como semicondutor em células solares sensibilizadas em corante, como o ZnO , SnO_2 e Nb_2O_5 , além do TiO_2 que já é amplamente utilizado. (HAGFELDT et al., 2010).

O pentóxido de nióbio, Nb_2O_5 , revela-se como um material conveniente para o desenvolvimento de células solares sensibilizadas por corante, já que este possui um limite de banda de condução superior ao TiO_2 , elevada estabilidade química e eficiência de injeção eletrônica, podendo assim alcançar tensões de circuito aberto superiores (LE VIET et al., 2010; RANI et al., 2014; GHOSH et al., 2011). Ademais, o Brasil é considerado o maior produtor e exportador de nióbio em todo o mundo, representando mais de 90%, sendo a principal e maior reserva localizada no município de Araxá/MG (LIMA, 2010).

Segundo Coskun e Demirel (2013), os filmes de Nb_2O_5 possuem propriedades superiores, tais como alto índice de refração, amplo *band gap*, excelente resistência química e estabilidade térmica, além de resistência à corrosão, e podem ser aplicados em diferentes tecnologias, nomeadamente revestimento óptico, catálise, sensores de gás, fotoeletrodos e filtros UV. Também, conforme o mesmo autor citado, os filmes de Nb_2O_5 podem ser preparados com diferentes propriedades estruturais e ópticas em função das condições de deposição.

Diferentes tipos de síntese podem ser realizadas para a obtenção do pentóxido de nióbio (LOPES et al., 2015). Nos últimos anos as pesquisas relacionando a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas vem sendo muito estudadas, por possuir vantagens quando comparada a outras, principalmente na aplicação de baixas temperaturas e no tempo de reação inferior (CHEN et al., 2013; STRAUSS E ROONEY, 2010).

Através das constatações abordadas, neste trabalho propõe-se a realização de uma síntese do Nb_2O_5 , pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas e sua posterior aplicação em célula solar sensibilizada por corante, sendo esta uma forma promitente de conversão de energia solar em energia elétrica.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Sintetizar pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas e averiguar sua possível utilização em células solares sensibilizadas por corante (DSSC).

2.2. Objetivos específicos

- Definir os parâmetros de síntese;
- Sintetizar o Nb_2O_5 através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas;
- Caracterizar o Nb_2O_5 obtido quanto a propriedades químicas e físicas, como tamanho e forma, estrutura cristalina, estrutura química, fotoluminescência e absorção UV-Vis;
- Aplicar tratamento térmico nas amostras obtidas e analisar as possíveis diferenças existentes;
- Realizar a caracterização das partes da DSSC, definindo o método de deposição do semicondutor, temperatura de sinterização, deposição do contra eletrodo e corante a ser utilizado;
- Montagem e caracterizar a célula;
- Avaliar os parâmetros fotovoltaicos da DSSC;
- Analisar e comparar os resultados da síntese e caracterização de Nb_2O_5 e do uso deste material em DSSC, com outros trabalhos relacionados.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Energias Renováveis

A energia é um elemento fundamental para a humanidade, sendo indispensável para a realização das necessidades. Com o aumento dos avanços tecnológicos, houve uma crescente demanda por energia. Para o ano de 2050, de acordo com pesquisas, o consumo de energia deve dobrar em relação aos dias atuais (REDDY et al., 2014). Na Figura 1 é possível visualizar a demanda crescente de energia desde 1990 até 2035, considerando previsão futura de consumo.

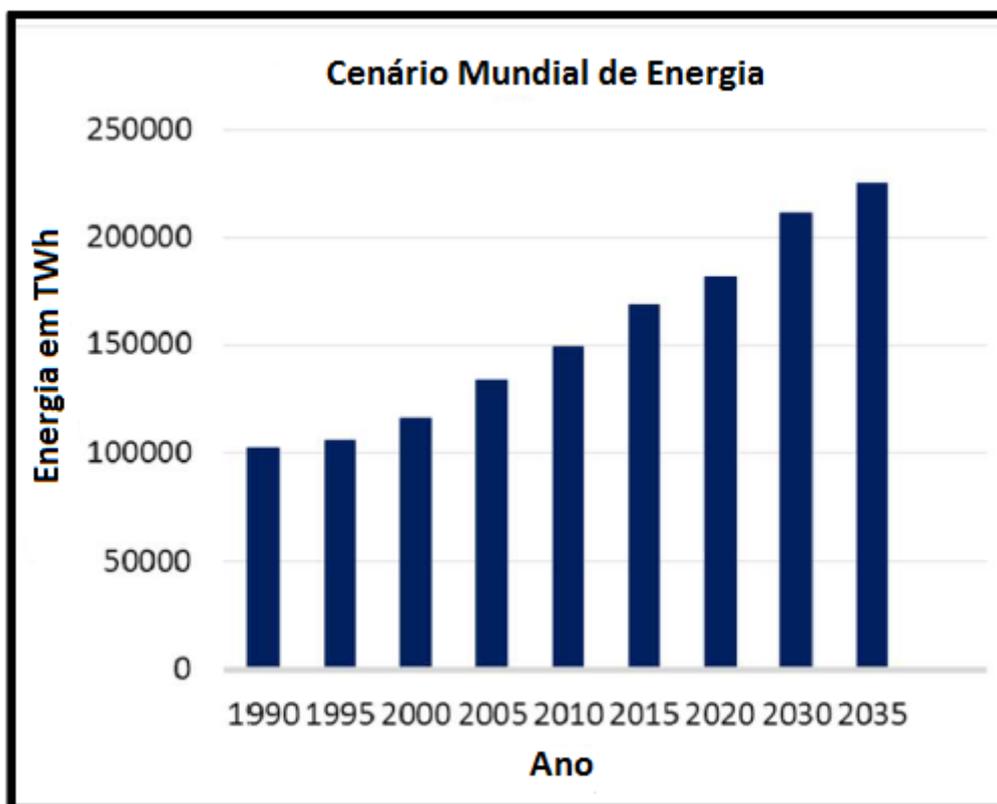


Figura 1 - Demanda de energia passada, atual e futura.

Fonte: Adaptado de REDDY et al. (2014).

As fontes de energia que não podem ser reabastecidas em um curto período de tempo são consideradas como não renováveis. Tais fontes de energia são oriundas de processos naturais que são muito limitados e propensos à extinção em um determinado tempo, além de causarem diversos problemas ambientais,

acarretando a aceleração do aquecimento global, através da emissão de gases poluentes (REDDY et al., 2014). Os combustíveis fósseis são a dependência da matriz energética mundial. Porém, não há o acompanhamento da produção de energia através deste tipo de fonte, havendo uma urgente necessidade de reduzir essa dependência e aumentar o fornecimento de energias renováveis e mais limpas, assim como exposto no Atlas de Energia Elétrica do Brasil da ANEEL em 2005.

Em vista disso, no século atual, a busca por energia renovável está cada vez mais assídua. A energia renovável é aquela obtida a partir de fluxos de energia naturalmente repetitivos e persistentes que ocorrem no ambiente local. O sistema de energia renovável inclui a radiação solar, biomassa, vento, rios, ondas do oceano, marés, calor geotermal, entre outros (TWIDELL e WEIR, 2015).

Segundo dados relatados por GSR (2017), considerando a produção global de eletricidade, em 2016 apenas 24,5% da energia é oriunda de fontes renováveis, sendo o restante, 75,5%, proveniente de fontes não renováveis, como a energia nuclear, carvão e gás natural. A Figura 2 abaixo demonstra como ocorre a participação das energias renováveis na produção global de eletricidade.

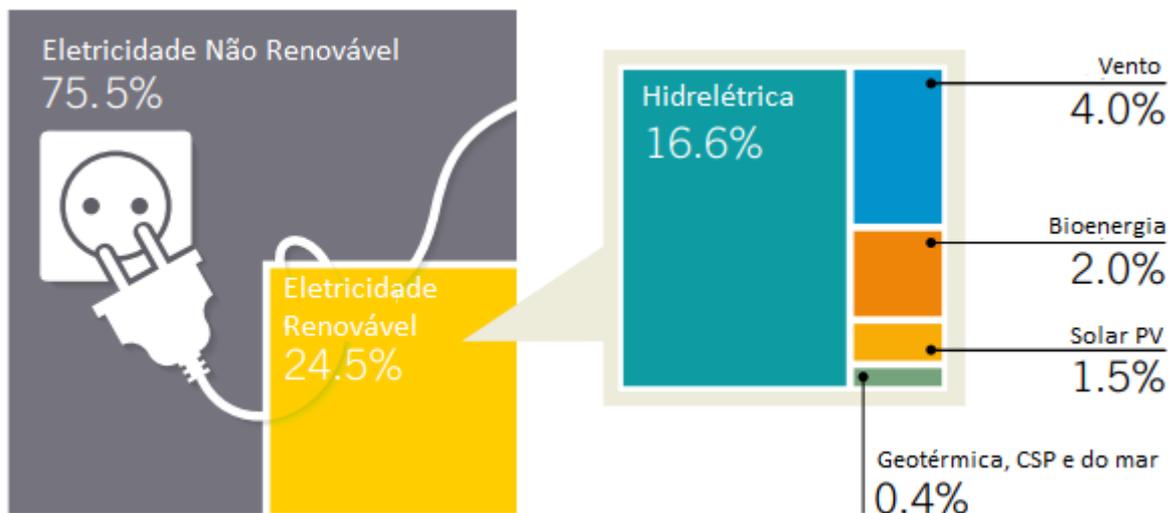


Figura 2 - Participação estimada das energias renováveis na produção global de eletricidade em 2016.

Fonte: Adaptado de GSR (2017).

Cada vez mais, o uso de fontes renováveis terá uma maior participação na matriz energética mundial, uma vez que existe um crescimento do consenso da população com as questões ambientais, estimulando pesquisas e desenvolvimento

tecnológico. No ano de 2016, a capacidade de geração de energia por fontes renovável teve um aumento de 9% em relação a 2015 (GSR, 2017). Em conformidade com o Ministério de Minas e Energia (MME), o Brasil destaca-se quanto à participação das fontes renováveis na sua matriz energética, onde aproximadamente 44% da Oferta Interna de Energia (OIE) é oriundo de fontes renováveis, enquanto a média mundial é de 14%.

A Revolução Energética 2016, estabelecida pela GREENPEACE, propõe rotas de geração e consumo de energia para as próximas décadas de forma limpa e justa, estipulando que no ano de 2050 o Brasil pode chegar com uma matriz energética 100% renovável. Com isso, poderá ser perceptível uma melhor qualidade no ar e na vida da população, além de ajudar a limitar o aumento da temperatura global, significando uma transformação na economia, acarretando no fim de combustíveis fósseis e o desmatamento.

3.2. Energia Solar

Uma das maiores preocupações do século 21 é a obtenção de recursos sustentáveis, com energia limpa e segura. Segundo a ANEEL, a energia solar é considerada uma fonte renovável capaz de suprir os desafios de energia com baixo impacto ambiental. Para a utilização da energia em questão, deve-se ter a captura solar, a conversão e o armazenamento da mesma, sendo ambos de forma rentável (LEWIS e NOCERA, 2006).

Em termos globais, de acordo com o GSR (2017), nos últimos 10 anos é possível visualizar um aumento significativo da capacidade de energia solar. Na Figura 3 verifica-se que o ano de 2016 teve um aumento de 75GW em relação ao ano anterior, 2015, significando um acréscimo de aproximadamente 33%, atingindo o patamar de 303GW de capacidade de energia solar.

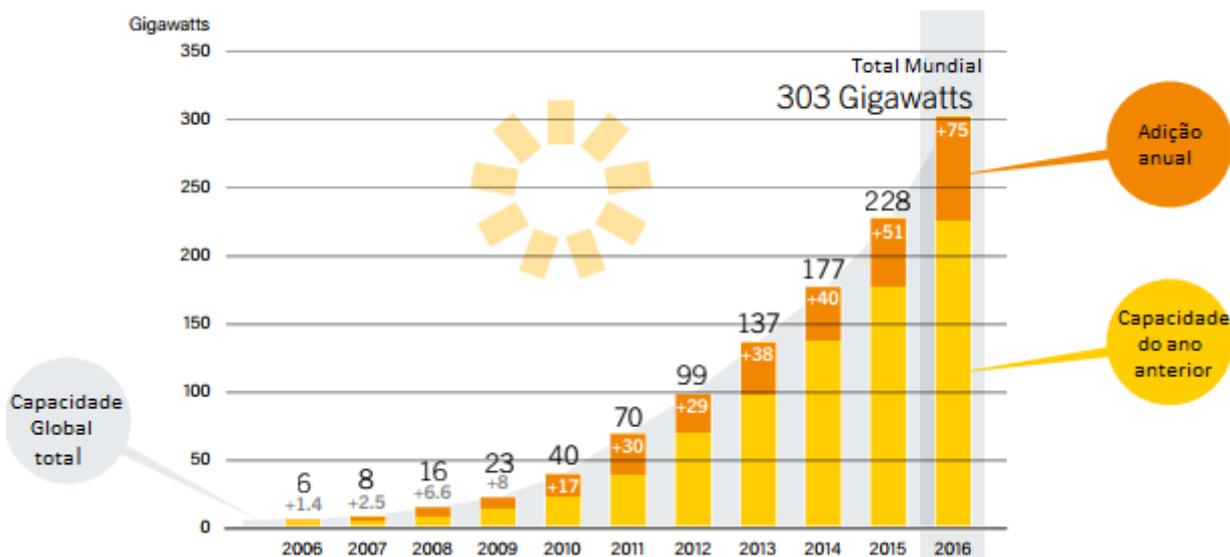


Figura 3 - Capacidade Global de Energia Solar e as respectivas Adições Anuais entre os anos de 2006 a 2016.

Fonte: Adaptado de GSR (2017).

3.2.1. Radiação Solar

A disponibilidade de radiação solar vai depender das condições climáticas, da latitude local e também da posição no tempo, como hora do dia e dia do ano (ANEEL).

Anualmente, o sol fornece uma energia para a atmosfera terrestre de $1,5 \times 10^{18}$ kWh, correspondendo a 10^4 vezes mais do consumo mundial atualmente (CRESESB). Segundo Grätzel (2005), se houver a cobertura de apenas 0,1% da superfície terrestre, considerando células solares com 10% de eficiência, seria possível satisfazer todas as necessidades atuais. Em uma hora a energia solar que atinge a Terra é maior que toda a energia que é consumida um ano inteiro por seres humanos (LEWIS, 2007).

Na Figura 4, é possível visualizar como acontece o percurso da luz solar através da atmosfera. Uma fração direta e uma fração difusa compõem a luz solar que atinge a superfície terrestre. A radiação direta atravessa em linha reta até a superfície da terra, produzindo sombras bem definidas em qualquer objeto, e a radiação difusa carece de direção específica, ou seja, é espalhada pelas moléculas

de ar, nuvens e partículas em suspensão e chega à superfície da terra (GREENPRO, 2004).

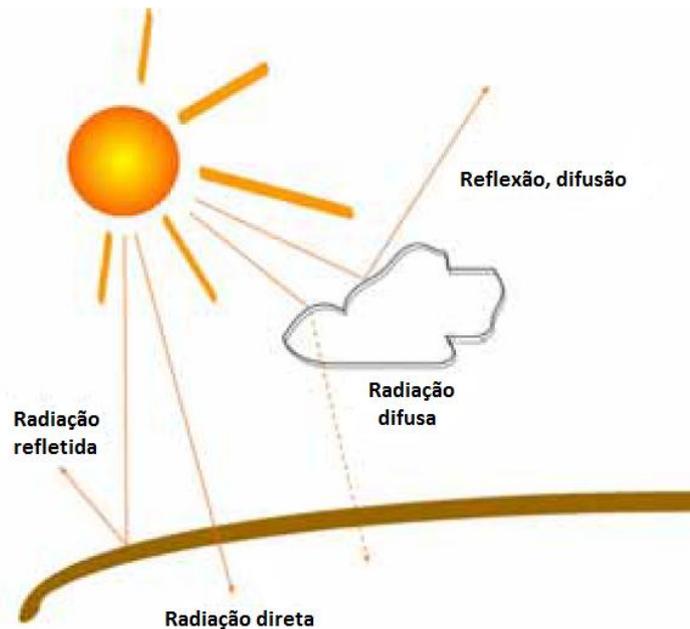


Figura 4 - Distribuição da radiação solar incidente.

Fonte: GREENPRO (2004).

O sol emite luz com uma gama de comprimentos de onda desde Ultravioleta até o Infravermelho (HAGFELDT et al., 2010). Conforme apresentado na Figura 5, da radiação solar que atinge a terra, cerca de 5% encontra-se no intervalo ultravioleta (<400nm), 43% no intervalo de luz visível (400-700nm) e 52% no infravermelho (>700nm) (HERRON et al., 2015). Os picos no visível são influenciados pela absorção atmosférica e a posição do sol, análogo com o corpo negro na temperatura de 5777K. Já a luz ultravioleta é filtrada pelo ozônio, enquanto a água e o dióxido de carbono (CO₂) absorvem no infravermelho nos comprimentos de ondas expostos na Figura 5 (HAGFELDT et al., 2010). Com isso, para que se tenha um bom aproveitamento da radiação solar é preciso absorver na região visível do espectro.

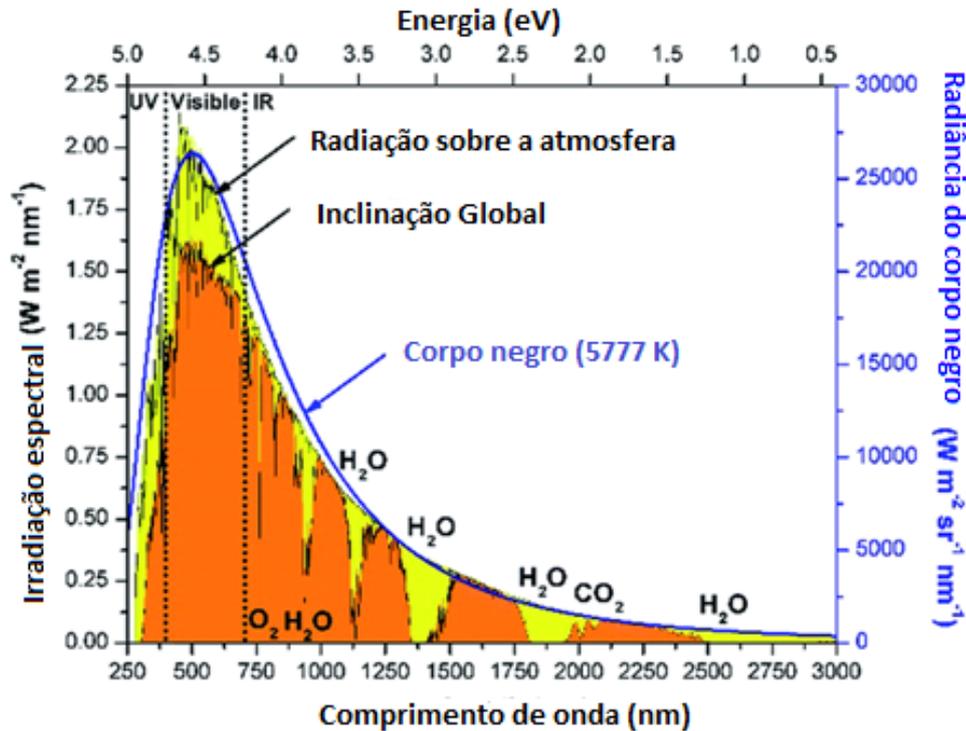


Figura 5 - Espectro radiante solar.

Fonte: Adaptado de HERRON et al. (2015).

A irradiância é a quantidade de energia radiante recebida do sol por unidade de área, sendo medida em W/m^2 , apresentando um valor médio de $1000W/m^2$. A quantidade de irradiância é dependente da posição solar, orientação da terra e também das condições do céu, como o comprimento do caminho da massa de ar (*Air Mass* – AM, do inglês). Nas medidas de eficiência de células solares utiliza-se o AM 1,5 Global como padrão solar. Tal valor é encontrado a partir do ângulo de elevação do sol, sendo utilizado o valor de $48,2^\circ$ como padrão mundial, que ao substituir na expressão $AM = 1/\cos \theta$, resulta em $AM = 1,5$ (HAGFELDT et al., 2010).

3.3. Nióbio (Nb)

Segundo o Sumário Mineral de 2015, fornecido pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), no cenário mundial, o Brasil possui as maiores reservas de nióbio, cerca de 98%, além de apresentar-se como o maior produtor deste mineral, com participação de mais de 90% do total mundial. Nos estados de Minas Gerais (MG), Amazonas (AM), Goiás (GO) e Rondônia (RO) são encontradas as reservas lavráveis de nióbio no Brasil, sendo a maior e principal reserva pertencente ao município de Araxá em Minas Gerais, com 411,5Mt de minério, seguida por Catalão (GO), Pitinga (AM) e o estado de Rondônia. A capacidade de produção dos dois principais estados (MG e GO) com empresas produtoras do nióbio são, respectivamente, 6 Mt/ano e 3,9Mt/ano, com teores de minério que variam de 0,41% a 2,71%.

O nióbio foi descoberto em 1801 por Charles Hatchett na Inglaterra e foi primeiramente nomeado como Columbium. Na tabela periódica, o nióbio é encontrado na família 5A, apresentando uma massa atômica de 92,9064 u, número atômico 41, e estados de oxidação de +5 para -1, sendo o +5 o estado mais estável. Apresenta estrutura cúbica de corpo centrado, é um metal prateado brilhante e quando puro é macio e maleável (NOWAK e ZIOLEK, 1999). De acordo Eckert (2002), o nióbio tem uma densidade de 8,57g/cm³, ponto de fusão de 2468°C e ponto de ebulição de 4927°C. O nióbio juntamente com o oxigênio apresenta-se sob a forma de óxidos, como NbO, Nb₂O₃, NbO₂ e Nb₂O₅ (ZHAO et al., 2012).

Como exposto pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), o nióbio possui diversas aplicações que estão em crescente desenvolvimento, a fim de melhorar as propriedades, o desempenho e a qualidade dos produtos. A crescente aceitação do nióbio deve-se principalmente a versatilidade, vantagens econômicas e disponibilidade de suprimento no longo prazo, conforme evidenciado pelo Ministério de Minas e Energia (MME). Atualmente, o nióbio é aplicado principalmente na indústria siderúrgica. A 7ª edição de Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira retrata que o nióbio apresenta baixa adesão mundial, porém devido à preocupação com a sustentabilidade, há uma perspectiva de um aumento do consumo mundial de nióbio.

3.3.1. Obtenção e Beneficiamento

O processo de produção de nióbio da CBMM é exposto na Figura 6, onde a produção se inicia através das reservas de pirocloro ($[(Na,Ca)_2Nb_2O_6(OH,F)]$), sendo este o mineral que contém o nióbio (LIMA, 2010).

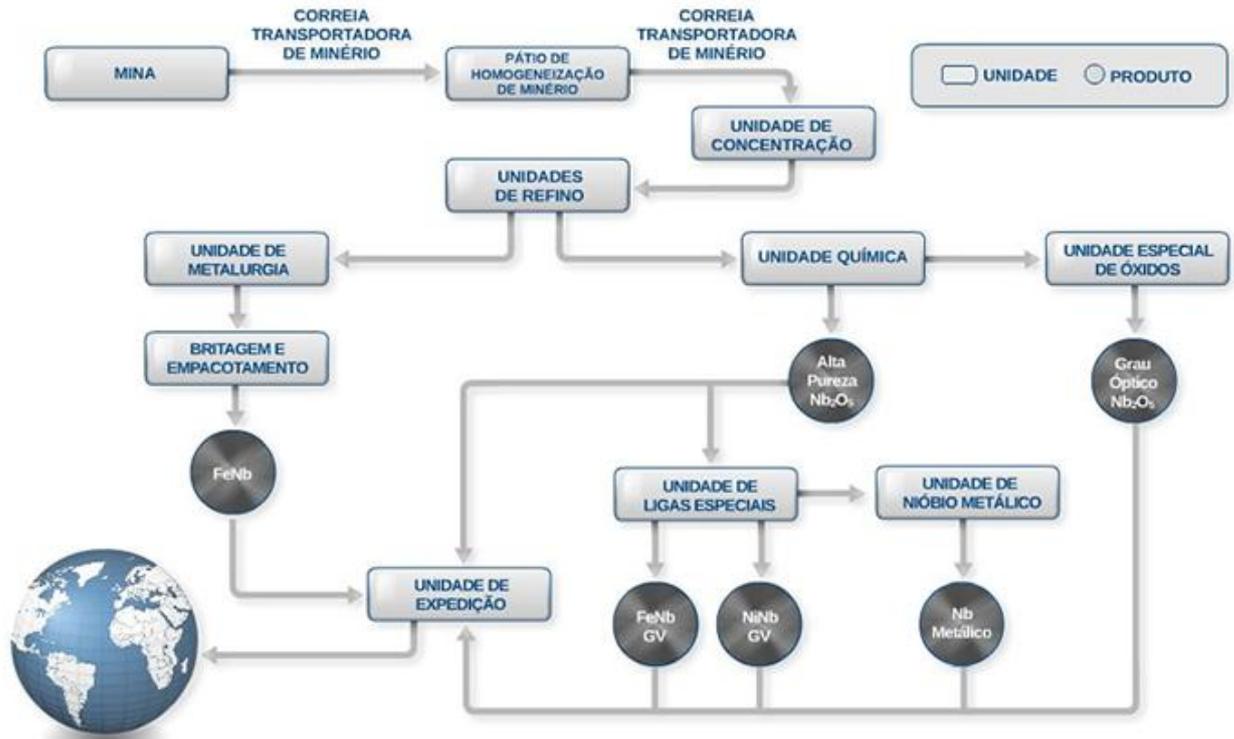


Figura 6 - Processo de produção de nióbio.

Fonte: CBMM.

De acordo com a CBMM, a unidade de concentração recebe o minério extraído e aprimora o grau de pirocloro, realizando os processos de moagem úmida do minério para a liberação dos cristais de pirocloro, a separação magnética para a eliminação da magnetita mineral que possui alto teor de fósforo, o deslame que remove pequenas frações, e por fim a flotação onde o pirocloro é concentrado em células de flutuação que apresenta um concentrado flutuado de aproximadamente 60% de Nb₂O₅.

O concentrado de pirocloro é encaminhado para a unidade de refino, passando por um processo pirometalúrgico que objetiva a retirada de impurezas, como enxofre, fósforo e chumbo (Lima, 2010).

Através da unidade de refino, duas rotas podem ser seguidas. A primeira refere-se a obtenção de ferronióbio (FeNb) por intermédio da redução

aluminotérmica em fornos à arco elétrico, a fim de ter um consumo menor de alumínio, reduzindo desta forma a emissão de poluentes na atmosfera (Lima, 2010). A segunda rota objetiva a obtenção de altos níveis de pureza sob a forma de óxido de nióbio através de purificação química (CBMM). A partir disso, conforme apresentado na Figura 6, o óxido de nióbio pode ser utilizado para a fabricação de ligas especiais de grau vácuo, nióbio metálico de alta pureza, bem como carburetos de nióbio e niobatos de lítio e potássio (CBMM).

3.4. Pentóxido de nióbio – Nb_2O_5

As pesquisas com o pentóxido de nióbio estão em crescente desenvolvimento, já que este é considerado um importante semicondutor de óxido transparente. De todas as estequiometrias de óxido de nióbio, o Nb_2O_5 é o termodinamicamente mais estável, considerado um óxido metálico de inércia química além de possuir alta resistência à corrosão (HE et al., 2014; VELTEN et al., 2004).

É possível visualizar sua aplicação para diferentes meios, uma vez que este possui propriedades interessantes como à fotoelétrica, atividade fotocatalítica e eletrocromática (LAZAROVA et al., 2014; BRAYNER e VERDURAZ, 2003). Por possuir interessantes propriedades ópticas e elétricas, o Nb_2O_5 está sendo aplicado cada vez mais em fotocatalisadores e materiais de capacitores (APPEL et al., 2012).

Rani et.al. (2014) relata que o pentóxido de nióbio é transparente devido ao seu grande *band gap*, e também é um material sólido insolúvel em água, apresentando uma estrutura complexa com extenso polimorfismo. O Nb_2O_5 é um semicondutor tipo “n” com band gap variando de 3,1 a 4,0eV (LOPES et al., 2015).

Em 1941, Brauer identificou três diferentes formas polimórficas para o Nb_2O_5 , onde verificou a mudança que ocorria conforme o aumento da temperatura, atribuindo as letras T para temperatura baixa (500°C), M para média (900°C) e H (acima de 1100°C) para alta. Posterior a Brauer (1941), em 1955, Frevel e Rinn encontraram outra estrutura em temperaturas baixas, designada de fase TT. Ambas as amostras em baixas temperaturas (T e TT) apresentam estruturas semelhantes, sendo que a fase TT apenas possui uma forma menos cristalina que a fase T,

estabilizadas por impurezas (KO e WEISSMAN, 1990). Dentre as diferentes formas de Nb₂O₅, as fases cristalinas TT-Nb₂O₅ (pseudo-hexagonal), T-Nb₂O₅ (ortorrômbica) e H-Nb₂O₅ (monoclínica) são as mais frequentemente encontradas (SCHÄFER et al., 1966; ZHAO et al., 2012). Muitas nomenclaturas diferentes das fases cristalinas do Nb₂O₅ podem ser encontradas na literatura, porém, para este trabalho, atribuiu-se a nomenclatura proposta por Brauer (1941).

Na Tabela 1 abaixo, é apresentada as fases cristalinas do Nb₂O₅ com a respectiva nomenclatura, bem como os parâmetros de rede de cada uma.

Tabela 1 - Parâmetros das formas do Nb₂O₅.

Formas do Nb ₂ O ₅	Sistema cristalino	Parâmetro de rede
TT	Pseudo-hexagonal	$a = 3,607; c = 3,925$
T	Ortorrômbica	$a = 6,19; b = 3,65; c = 3,94$
B	Monoclínica	$a = 7,348; b = 5,962; c = 13,646$
M	Monoclínica	$a = 20,28; b = 3,83; c = 20,28$
H	Monoclínica	$a = 21,34; b = 3,816; c = 19,47$

Fonte: SCHÄFER et al.(1966).

Na Figura 7 é possível visualizar a evolução das fases do Nb₂O₅ em função da temperatura. Conforme a temperatura aumenta, verificam-se as fases TT e T na temperatura de aproximadamente 500°C, seguido pelas fases M e B (ambas monoclínicas) em temperatura média de 800°C, para finalmente, em temperaturas maiores que 1000°C atingir a fase H (KO e WEISSMAN, 1990).

A definição da fase depende do método escolhido para a preparação do composto, a natureza do material de partida, a presença de impurezas assim como a cinética e a termodinâmica (AEGERTER, 2000; RANI et al., 2014).

De acordo com Nowak e Ziolk (1999), estruturas NbO₆ coordenadas octaedralmente são encontradas nos compostos de óxido de nióbio, podendo tais estruturas serem distorcidas em diferentes ângulos. Ainda, conforme o mesmo autor, podem ser encontradas nas fases de óxido de nióbio as estruturas NbO₇ e NbO₈.

Sobre o plano-ab do sistema cristalino T-Nb₂O₅, cada átomo de nióbio está no centro de quatro, cinco ou seis átomos de oxigênio, e ao longo do eixo-c existe uma estrutura de cadeia de Nb-O-Nb-O. Em cada célula ocorre à distorção dos poliedros

devido ao defeito constitucional de um átomo de oxigênio (RANI et al., 2014; NOWAK e ZIOLEK, 1999). Na fase T-Nb₂O₅, que é constituída com a célula unitária ortorrômbica, cada átomo de Nb é cercado por seis ou sete átomos de oxigênio, originando assim octaedros distorcidos ou bipiramides pentagonais (RANI et al., 2014). Já na estrutura monoclínica H-Nb₂O₅, assim como exposto em Nowak e Ziolk (1999), encontra-se uma forma altamente ordenada e uma sequência de blocos de NbO₆ octaedro ((5x3) e (4x4)), compartilhando os cantos dentro de cada bloco.

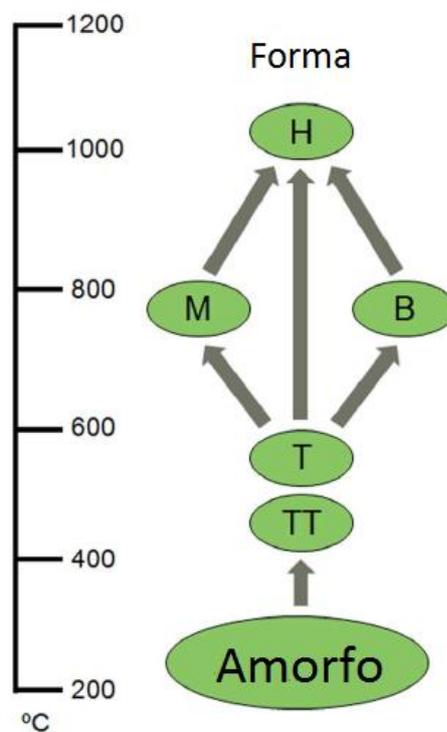


Figura 7 - Polimorfismo do Nb₂O₅ em função da temperatura, a partir do Nb₂O₅ amorfo.

Fonte: Rani et al. (2014).

3.5. Propriedades Elétricas e Ópticas

Os semicondutores são materiais que apresentam condutividades intermediárias entre os materiais condutores e os isolantes. Na superfície dos semicondutores, conforme exposto por Prado et al. (2008), são criados os pares

elétron-buraco através da irradiação, sendo que estes pares necessitam de energia suficiente para superar o *band gap*, entre as BC e BV.

Na Figura 8, é possível visualizar a posição das bandas de condução e de valência e valores de *band gap* para alguns semicondutores. O Nb_2O_5 é um importante semiconductor óxido e apresenta o valor do *band gap* bem similar ao valor do TiO_2 , tornando-se desta forma possível a substituição do TiO_2 pelo Nb_2O_5 (PRADO et.al., 2008). Com isso, segundo Lopes et al. (2015), quando existe essa proximidade entre as bandas de valência e de condução, significa dizer que esse óxido tem a capacidade de promover as reações de oxi-redução do processo fotocatalítico.

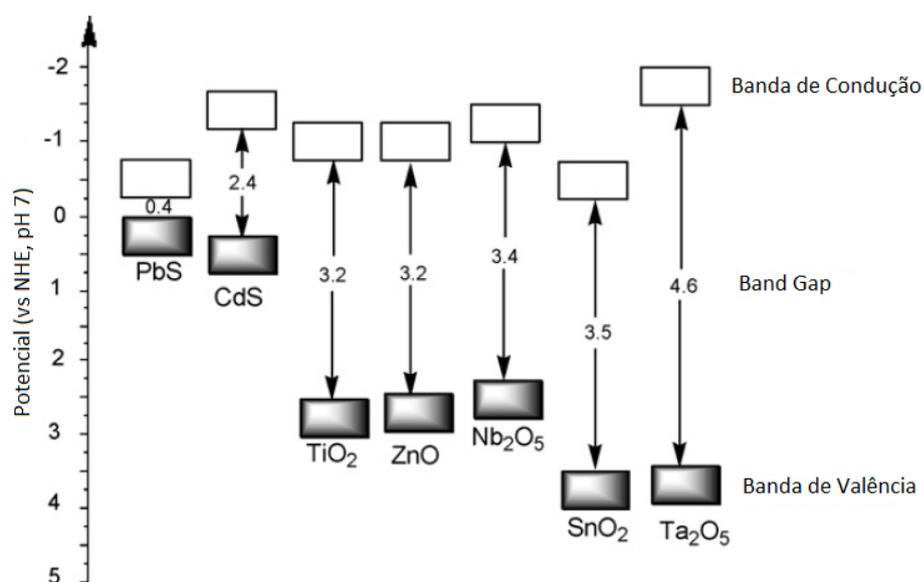


Figura 8 - Posição das bandas de condução e de valência e valores de *band gap* para alguns semicondutores.

Fonte: Prado et al. (2008).

De acordo com Reddy et al. (2014), grande parte dos semicondutores possui *band gap* maior que 3,2 eV, sendo este valor correspondente a energia mínima necessária para que ocorra a excitação dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Porém este valor de *band gap* corresponde à região UV do espectro eletromagnético, que possui apenas 5% de todo o espectro solar, indicando desta forma que a excitação de elétrons ocorre em uma fração muito pequena de todo o espectro solar. Com a finalidade de abranger uma maior área do

espectro solar, tem-se o uso das moléculas de corante para sensibilizar o material semiconductor na região visível que possui maior participação no espectro solar.

A absorção de um fóton de luz em um semiconductor resulta na excitação do elétron, conforme já mencionado. A energia do fóton pode ser calculada conforme Equação 1.

$$E = hv = h\left(\frac{c}{\lambda}\right) \quad (1)$$

Sendo h a constante de Planck ($4,13 \times 10^{-15}$ eV.s), c a velocidade da luz (3×10^8 m/s) e λ o comprimento de onda em metros.

A luz visível corresponde à faixa de comprimentos de onda de 400nm a 700nm. Com esses valores é possível descobrir os valores máximos e mínimos para o cálculo da energia do espaçamento entre as bandas, através da Equação 1. A energia máxima do espaçamento entre as bandas para a qual é possível absorção da luz visível é 3,1 eV, enquanto que a energia mínima apresentou um valor de 1,8 eV.

Conforme citado anteriormente, o Nb_2O_5 possui um *band gap* de 3,1 a 4,0 eV, podendo desta forma absorver a luz nas regiões UV e UV próximas do espectro (RANI et al., 2014). A fotoatividade do semiconductor melhora a medida que o seu *band gap* é reduzido, influenciados também pela área superficial, a morfologia, capacidade de adsorção e a microestrutura cristalina do material (CASTRO et al., 2016).

3.6. Processo Fotocatalítico

O processo fotocatalítico é fundamentado na ativação de um material semiconductor através da luz solar ou da luz artificial. Conforme exposto por Ziolli e Jardim (1997) a energia do fóton deve ser maior ou igual à energia do *band gap* do semiconductor para que ocorra a excitação. Fótons (hv) são utilizados para excitar a superfície do material semiconductor, fazendo com que os elétrons presentes na BV sejam promovidos para a banda energética imediatamente superior, ou seja, a BC,

resultando desta forma um par elétron-buraco, sendo um elétron na BC (e^-_{BC}) e um buraco na BV (h^+_{BV}) (RAUF e ASHRAF, 2009).



Na superfície do material, pode haver outras espécies, fazendo com que ocorra uma reação redox, onde o buraco pode reagir com H_2O ligada na superfície, para produzir radicais OH (HO^\cdot), enquanto os elétrons podem reagir com o O_2 para produzir o radical superóxido de oxigênio ($O_2^{\cdot-}$), conforme reações a seguir (RAUF e ASHRAF, 2009).



A eficiência depende do processo no qual o elétron é removido da superfície do semicondutor e do processo de recombinação do par de elétrons/buracos, o que resulta em liberação de calor (SILVA et al., 2002). A recombinação do par elétron/buraco formado impossibilita a migração das cargas para a superfície do semicondutor para que após ocorra à formação dos radicais, mostrando desta forma ser um grande limitante para os processos fotocatalíticos (TEOH et al, 2012).

3.7. Células Fotovoltaicas

Os sistemas solares fotovoltaicos são considerados promissores, sendo uma das tecnologias que mais cresce por ser de fácil aquisição, facilitando desta forma a sua utilização em residências, cooperativas e pequenas empresas que pretendem produzir sua própria eletricidade (IRENA, 2012).

Muitos benefícios podem ser oferecidos através da tecnologia de sistemas solares fotovoltaicos. Os sistemas solares são relativamente pequenos, podendo desta forma serem utilizados em qualquer lugar, diferentemente do que acontece com muitos outros tipos de geração de eletricidade. Ademais, com esse tipo de sistema, além de ser um recurso renovável que é disponível em todo o mundo, não

há a necessidade de gastos com combustível, o que torna um conjunto com custos baixos, tanto de manutenção como de operação (IRENA, 2012).

Percebe-se que nos últimos anos houve um crescimento considerado na produção de células solares (HAGFELDT et.al., 2010). Existem três tipos de células fotovoltaicas no mercado, os de primeira geração, que estão totalmente englobadas no mercado, os sistemas fotovoltaicos de segunda geração, que estão começando a ser implantados no mercado e os sistemas de terceira geração que ainda não foram amplamente comercializados (IRENA, 2012).

As convencionais, consideradas a primeira geração de células solares, são embasadas em silício, representando 90% das células fotovoltaicas no mercado. Para esse tipo de células, o custo de produção é alto. A segunda geração de células solares é constituída de tecnologias de filme fino. O uso de filme fino em células solares apresenta como vantagens a facilidade de fabricação além da redução do custo de produção, sendo que a tecnologia mais utilizada é a do silício amorfo. Tanto as células solares de primeira como as de segunda geração são baseadas em dispositivos de junção simples. O último tipo de células solares são os de terceira geração, que possuem como meta fornecer eletricidade a um preço competitivo, em grande escala e com materiais em abundância (HAGFELDT et al., 2010).

3.8. Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSCs)

Após inúmeras pesquisas, a DSSC foi promovida como uma tecnologia fotovoltaica promissora, uma vez que esta apresenta menores custos quando comparada com os dispositivos fotovoltaicos convencionais baseados em silício (OK et al., 2013). Mathew et al. (2014) explicam que as células solares sensibilizadas por corante são consideradas uma tecnologia de conversão de energia solar atraente, devido a suas vantagens, tais como a facilidade de fabricação das células, baixo custo, além de características estéticas modificáveis, como a cor e a transparência. Também, quando comparadas com outras tecnologias de células solares sob condições de luz difusa e de temperaturas mais elevadas, as DSSCs são consideradas melhores (HAGFELDT et al., 2010).

As DSSCs, também chamadas de células de Grätzel, foram propostas por Michael Grätzel em 1991, onde o mesmo relatou a utilização de um semicondutor

TiO₂ nanocristalino sensibilizado por corante (O'REGAN e GRÄTZEL, 1991). Segundo Hagfeldt et al. (2010), a configuração básica de uma célula consiste em uma camada de óxido mesoporoso composta de uma rede de nanopartículas de um semicondutor, sendo essas partículas sintetizadas em conjunto para se estabelecer a condução eletrônica. Algumas vantagens do TiO₂ fizeram com que ele fosse o semicondutor mais comumente utilizado, já que este possui estabilidade térmica ótima, tem disponibilidade considerável, além de possuir uma boa relação de custo-eficácia (REDDY et al., 2014).

As DSSCs possuem cinco componentes principais, como apresentado na Figura 9, sendo o substrato condutor transparente, um semicondutor nanoestruturado de tipo *n*, um sensibilizador de corante para absorver a luz visível, um eletrólito, que facilita a transferência de elétrons entre o semicondutor e o contra eletrodo através da interface criada, e por fim um contra eletrodo que conta com um eletrocatalisador que facilita a transferência de elétrons a partir da carga externa para o contra eletrodo (REDDY et al., 2014). A célula é montada em forma de sanduiche, onde todas as partes, na ordem que se segue, são colocadas em contato, selando-se posteriormente (JIAO et al., 2011).

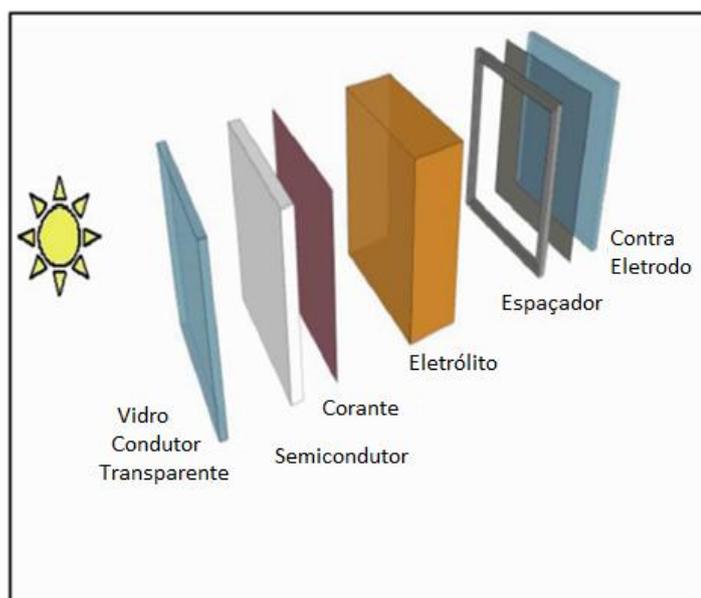


Figura 9 - Esquema dos componentes de uma célula solar sensibilizada por corante.
Fonte: Jiao et al., 2011.

3.8.1. Substrato Condutor Transparente

Normalmente feitos de vidro transparente condutor, devem possuir grande transparência nas regiões do espectro solar, resistência a altas temperaturas (torno de 500°C) e deve ser quimicamente inerte para não haver reação com produtos químicos (REDDY et al., 2014). O material pode ser revestido com óxido de estanho dopado com índio (ITO) ou óxido de estanho dopado com flúor (FTO), sendo o último o preferido devido a sua maior disponibilidade. Ainda, o autor frisa que a camada de revestimento é de suma importância, já que é através dela que se pode controlar a quantidade de luz solar que penetra na célula quando há a condução dos elétrons para o circuito externo.

3.8.2. Semicondutor

Inúmeros óxidos metálicos podem ser utilizados como semicondutor em células solares, desde que sejam semicondutores de banda larga. O TiO_2 fornece as maiores eficiências, porém muitos outros óxidos metálicos são testados, a fim de otimizar a morfologia do eletrodo nanoestruturado e assim aumentar a eficiência das células (REDDY et al., 2014).

3.8.3. Corante Sensibilizador

A fim de ter absorção na região do visível e do infravermelho, deve-se utilizar o corante para que ocorra a sensibilização do semicondutor (REDDY et al., 2014). Esse corante não pode ser tóxico, deve ser estável termicamente e fotossensível, possuir um espectro de absorção largo que cubra toda a região do visível e parte do infravermelho próximo, e deve possuir grupos de ancoragem para ligar fortemente o corante sobre a superfície do semicondutor (REDDY et al. 2014; HAGFELDT et al., 2010). A energia do fóton é absorvida pelo corante, desde que ela seja próxima do intervalo de energia da molécula, promovendo desta maneira um elétron do HOMO, que é o orbital molecular ocupado mais alto, para o LUMO, orbital molecular mais baixo. Ambos orbitais HOMO e LUMO do corante correspondem com as bandas de valência e condução do semicondutor, respectivamente (JIAO et al., 2011).

Devido a propriedades fotovoltaicas favoráveis, os complexos metálicos são muito utilizados em DSSC. O Complexo metal orgânico de rutênio foi o primeiro corante utilizado em DSSC, sendo este um composto coordenado com metal de

transição que envolve a transferência de carga (REDDY et al., 2014). Os complexos de rutênio ganham destaque, já que apresentam melhores propriedades fotovoltaicas, como tempo de vida longo, boa estabilidade química, amplo espectro de absorção e níveis de energia do estado de excitação relativamente longos (HAGFELDT et al., 2010). Apresenta como desvantagem, de acordo com Reddy et al. (2014), o alto custo, dificultando dessa forma a sua aplicabilidade.

Uma alternativa de substituição dos corantes de complexos metálicos são os corantes orgânicos. Segundo Reddy et al. (2014), os corantes naturais derivados de plantas ou extrato de frutas são facilmente obtidos, além de ser não tóxico e ter um custo menor. A estrutura doador-receptora desses corantes auxilia a absorção na região vermelha e infravermelha. Hagfeldt et al. (2010) cita que os corantes orgânicos apresentam vantagens entre os demais, como ter forma diversa, fácil obtenção e síntese, ambientalmente corretos, custo baixo, entre outros.

3.8.4. Eletrólito

Segundo Reddy et al. (2014), o eletrólito tem a função de facilitar o mecanismo de transferência de elétrons e cinética, desempenhando importante função, pois pode afetar a eficiência global da célula. O eletrólito mais comum até então utilizado é o par redox iodeto/triodeto (I^-/I_3^-) em solventes orgânicos, porém devido à volatilização do solvente, acaba acontecendo a degradação do eletrólito (JIAO et al., 2011). O eletrólito tem a função de transferir elétrons para o corante a fim de trazer as moléculas de corante para o estado fundamental, e após é regenerado através dos elétrons que são recolhidos no contra eletrodo, a partir da passagem pelo circuito externo (REDDY et al., 2014).

3.8.5. Contra Eletrodo

O contra eletrodo coleta os elétrons da carga externa e faz com que haja uma redução eficiente do eletrólito redox. É revestido com uma película condutora, normalmente Platina, que atua como um eletrocatalisador a fim de aumentar o transporte dos elétrons na célula. Devido ao alto custo da platina, materiais alternativos são utilizados, como grafite, grafeno, carvão ativado entre outros (REDDY et al., 2014).

3.8.6. Princípio de Operação de uma DSSC

O princípio operacional das DSSCs é apresentado na Figura 10. Um filme de óxido semiconductor sensibilizado por corante é colocado em contato com um eletrólito redox. Após a fotoexcitação do sensibilizador, ocorre a injeção de elétron excitado na banda de condução de uma película (filme) de óxido semiconductor, através das ligações interfaciais entre o corante e o semiconductor. O corante, que possui um buraco gerado pela excitação, é regenerado pela doação de elétron através do eletrólito, sendo esse normalmente um solvente orgânico contendo um sistema redox, que conduz corrente entre o cátodo e a molécula de corante. A regeneração do sensibilizador irá interceptar a recaptura do elétron da banda de condução pelo corante oxidado. O eletrólito se regenera no contra eletrodo, através da migração de elétrons transportados por circuito externo, recuperando o iodeto. A diferença entre o nível da banda de condução e o potencial redox do eletrólito é determinada através da tensão gerada, ou seja, a tensão de circuito aberto (V_{oc}) (GRÄTZEL, 2005; KATOH et al., 2004).

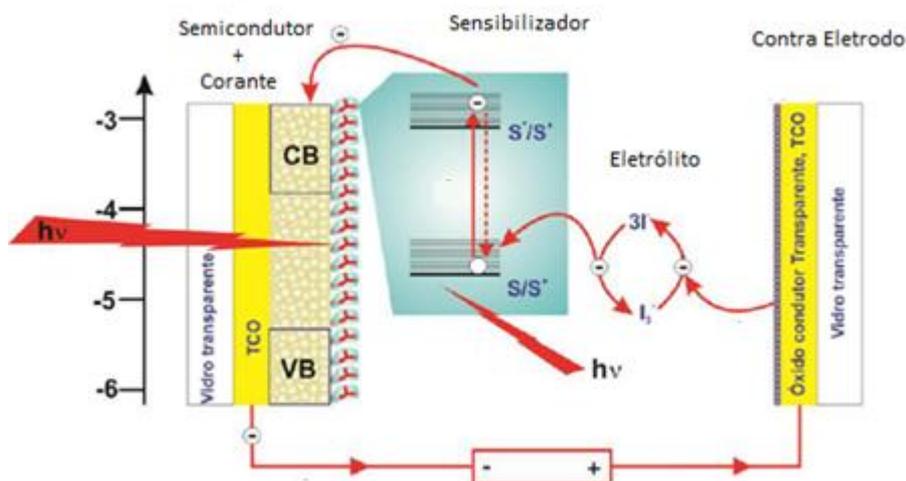
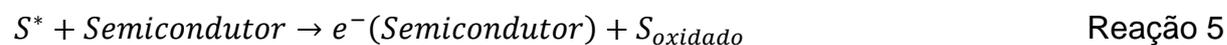
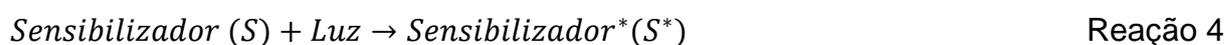


Figura 10 - Esquema do funcionamento de uma DSSC.

Fonte: MACHADO E MIRANDA (2015).

As reações químicas que ocorrem em uma DSSC, com base na Figura 10 são expostas a seguir, conforme disponível por Smestad e Grätzel (1998).





Katoh et al. (2004) ainda ressalta que é bom ter conhecimento que tanto a natureza do corante sensibilizador como a do filme condutor influencia na taxa de eficiência dos processos.

Outro processo com possibilidade de ocorrer em células solares é a recombinação, onde os portadores de cargas gerados pela luz podem se encontrar e recombinar-se, prejudicando desta forma a saída de energia elétrica na DSSC. A recombinação pode ser de duas formas, sendo uma a recombinação direta com o corante oxidado e a outra através da recombinação com o triodeto do eletrólito, sendo esta a mais presente (JIAO et al., 2011). De acordo com Liu et al, 2006, a conexão entre o FTO e o eletrólito é uma forma propícia a recombinação. A fim de evitar o processo de recombinação, é importante que o corante seja regenerado em um curto espaço de tempo.

3.8.7. Parâmetros de Caracterização da Célula Fotovoltaica

Conforme exposto por Ito et al. (2006), os parâmetros fotovoltaicos básicos são a corrente de curto circuito (I_{sc}), a tensão de circuito aberto (V_{oc}), o fator de forma (FF) e a eficiência de conversão da célula (η). A I_{sc} ocorre quando a tensão em toda célula solar é igual à zero, ou seja, os terminais do ânodo e do cátodo estão em curto circuito. A densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), é calculada pela divisão de I_{sc} pela área do semicondutor. Já a V_{oc} é a máxima tensão disponível quando a corrente é igual à zero (HAGFELDT et al., 2010). O valor máximo de potência ($P_{m\acute{a}x}$) é extraído quando o produto $I \times V$ atinge um máximo, ou seja, tensão máxima ($V_{Pm\acute{a}x}$) e corrente máxima ($I_{Pm\acute{a}x}$). Na Figura 11 é possível visualizar as medidas de tensão e corrente de uma célula, ou seja, Curva $I \times V$.

O FF de uma célula é definido como a razão entre a potência máxima da célula solar com o V_{oc} e o I_{sc} , podendo assumir valores entre 0 e 1 (HAGFELDT et al., 2010).

$$FF = \frac{P_{m\acute{a}x}}{I_{sc} \times V_{oc}} = \frac{I_{m\acute{a}x} \times V_{m\acute{a}x}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (2)$$

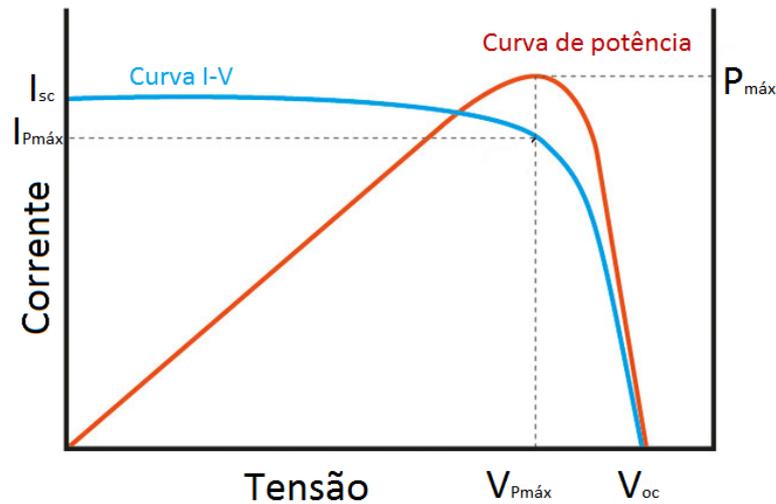


Figura 11 - Curva $J \times V$ da célula solar demonstrando o V_{oc} e o I_{sc} .

Fonte: Adaptado de Pinho e Galdino (2014).

A eficiência da célula está relacionada com a capacidade da célula solar de converter energia solar em energia elétrica. Ela depende do espectro e intensidade da luz solar incidente e a temperatura da célula solar (HONSBURG e BOWDEN, 2013). A mesma pode ser definida pela equação abaixo, relacionando a $P_{máx}$ (em W), a área irradiada da célula (em m^2) e a irradiância solar que possui valor igual a $1000 W/m^2$ (HAGFELDT et al., 2010).

$$\eta = \frac{P_{máx}}{A \times 1000} \quad (3)$$

As resistências série (R_s) e paralelo (R_p) de uma célula fotovoltaica influenciam na curva $I \times V$, cooperando para que ocorra a alteração de valores do FF e da η da célula. A R_s , relacionada com a espessura da junção, impurezas do material e resistência de contato, ocasiona a redução da I_{sc} e do FF , porém não influencia no valor de V_{oc} , indicando uma perda na característica do formato da curva $I \times V$ com valores altos de R_s . Em contrapartida, a R_p , relacionada com possíveis defeitos na estrutura, influencia na redução de V_{oc} e FF , mantendo o I_{sc} , indicando que com valores baixos de R_p , a curva $I \times V$ perde a característica quanto ao formato (Pinho e Galdino, 2014).

3.9. Métodos de Síntese

Para a escolha ideal da metodologia empregada, deve-se levar em conta as características de cada síntese assim como do material que será utilizado. É importante frisar que há um imenso interesse de trabalhar com materiais nanoestruturados devido à possibilidade de variar as propriedades desse material, como o tamanho e morfologia das nanopartículas (LOPES et al., 2015). De acordo com Lopes, Paris e Ribeiro (2014), apesar do Nb₂O₅ ter grande aplicabilidade em diferentes campos e de ser um material que apresenta vasto interesse tecnológico, não se encontram muitos métodos de obtenção de nanopartículas de Nb₂O₅ na literatura, uma vez que os íons Nb⁵⁺ são muito instáveis em solução aquosa.

As metodologias possíveis de serem utilizadas para a síntese de nanopartículas de semicondutores serão explicadas a seguir. Um método comparativo entre as sínteses, apresentando as diferenças nos parâmetros dos métodos e os resultados encontrados são disponibilizados na seção 3.9.6.

3.9.1. Método Sol-Gel

O método sol-gel envolve uma solução ou um sol, onde esta se gelifica e forma uma fase sólida denominada gel através de ligações químicas entre as partículas ou entre as espécies moleculares (HIRATSUKA et al., 1994). Após, com auxílio de aquecimento/calцинаção, é possível remover os resíduos de síntese, estabilizar o gel, densificar ou cristalizá-lo. (LOPES et al., 2015).

Como vantagens, essa técnica oferece um preciso controle da composição química e do revestimento da microestrutura, além da capacidade do preparo de filmes homogêneos, uma baixa temperatura de densificação e a capacidade de produzir alternativamente camadas amorfas ou cristalinas. A síntese pelo método sol-gel ainda requer o uso de menos equipamentos que outros métodos, além de ser relativamente barato (VELTEN et al., 2004).

Conforme Rani et al. (2014), o método sol-gel exibe algumas limitações, como apresentar ligação fraca que resulta na não homogeneidade dos filmes, além de apresentar dificuldades no controle da taxa de reação e porosidade. Muitas vezes também, pode haver a precipitação preferencial de um óxido particular durante a formação do sol, assim como pode haver a fratura devido à geração de grandes

tensões capilares quando ocorre o encolhimento de um gel molhado por secagem, sendo estas as desvantagens do método sol-gel (CARTEN e NORTON, 2007).

De acordo com Lopes et al. (2015), a primeira síntese do Nb_2O_5 pelo método sol-gel foi realizada em 1986 por Alquier e colaboradores, onde verificaram a possibilidade de quatro rotas diferentes para a obtenção do material. A partir de então, muitos autores começaram a realizar síntese pelo método sol-gel, sendo a mais encontrada na literatura. Basicamente, os autores buscam por meio de diferentes precursores, uma rota para obter o Nb_2O_5 , e posteriormente submetem o mesmo ao tratamento térmico a fim de estudar as fases cristalinas do material.

3.9.2. Método de Precursores Poliméricos

É um método variante do processo sol-gel, onde há a geração de um polímero após a reação de formação entre ácido cítrico e etilenoglicol, obtendo-se assim o óxido de interesse (MOURÃO e MENDONÇA, 2009). Considerado um método versátil na obtenção de óxidos nanométricos, é viável em sínteses que necessitam de um rigoroso controle da estequiometria, morfologia do pó e pureza da fase (LOPES et al., 2015).

Porém, de acordo com Mourão e Mendonça (2009), este método pode ocasionar o crescimento das partículas quando submetido ao aquecimento de toda a matéria orgânica, mostrando assim uma grande desvantagem em relação aos outros métodos de síntese. Poucos trabalhos relacionando a síntese de Nb_2O_5 estão disponíveis na literatura.

3.9.3. Método de Co-precipitação

Segundo Lopes et al. (2015), materiais com fase e morfologia controladas pelas características do sistema, como o agente precipitante e a temperatura de calcinação, podem ser obtidos quando este método é aplicado na síntese de óxidos de nióbio, além de obter produtos com elevada área superficial. É realizada a precipitação do material requerido, através da incorporação de outro cátion na estrutura cristalina do óxido.

Este método pode ser dividido em duas categorias sendo uma a precipitação direta do óxido e a outra a precipitação do precursor, que necessita de etapa posterior de tratamento térmico (LOPES et al., 2015). De acordo com Gaikwad

(2005), a co-precipitação é um método que tem a capacidade de sintetizar pós-cerâmicos ultrafinos e com tamanho de partícula pequeno. A desvantagem do processo de co-precipitação é limitado às soluções do cátion com os produtos de solubilidade similares.

3.9.4. Método Hidrotérmico e Solvotérmico

Os métodos de síntese que são suaves, ou seja, *soft chemistry*, destacam-se pelo fato de se obter materiais em condições brandas. Dentro deste tipo de método englobam-se o método hidrotermal e solvotermal, uma vez que não necessita-se a aplicabilidade de altas temperaturas para a obtenção de uma estrutura cristalina regular (LOPES, PARIS, RIBEIRO, 2014). De acordo com Komarneni (2003), a temperatura da síntese não ultrapassa a temperatura supercrítica da água (374°C), já que este é o solvente utilizado no processo hidrotérmico.

O método de síntese hidrotérmica é utilizado para preparar semicondutores nanoestruturados, e ele depende de controle preciso e correto das condições da síntese. Em um reator fechado, com adição de uma solução aquosa que é aquecida acima da temperatura de ebulição, ocorrem reações químicas oriundas da formação e crescimento de cristais (LOPES et al., 2015). Através de uma reação moderada originada pelo método hidrotérmico, é possível produzir pós cristalinos finos, homogêneos e com alta pureza, que levarão a um tamanho de partícula e morfologia moderadas (SU et al., 2006).

De acordo com Santos et.al. (2002), o uso de síntese hidrotérmica tem um potencial interessante devido a crescente demanda por materiais corretos ambientalmente. O método hidrotérmico é considerado versátil e bem estabelecido, além de ser uma técnica simples, de baixo custo e com o uso de temperaturas baixas para o crescimento de nanopartículas (HE et al., 2014).

Ainda, conforme Komarneni (2003), as principais vantagens do método hidrotérmico são o aumento da cinética da reação conforme pequeno aumento da temperatura, possibilidade de formação de novos produtos metaestáveis, diminuição de poluição por ser produzido em reator fechado e o reaproveitamento dos reagentes. O método solvotérmico é basicamente igual ao método hidrotérmico, variando apenas na utilização do solvente em questão, que ao invés de se usar água como no hidrotérmico, usa-se um solvente orgânico (LOPES et al., 2015).

Na síntese do Nb_2O_5 , os íons Nb^{5+} são obtidos através da interação do nióbio metálico em um ácido ou uma base, ou até a dissolução de um sal de nióbio, tal como cloreto de nióbio, etóxido de nióbio ou oxalato de nióbio amoniacal (RANI et al., 2014). Ainda, segundo o mesmo autor, é possível sintetizar diferentes tipos de nanoestruturas do Nb_2O_5 utilizando a síntese hidrotérmica, como nanoesferas, nanofitas, nanobastões entre outras.

Para o Nb_2O_5 , encontram-se alguns estudos de síntese utilizando o método hidrotérmico. He et al. (2014) sintetizou Nb_2O_5 pelo método hidrotérmico utilizando NH_4F e H_2O_2 como agente mineralizante e oxidante a fim de melhorar a cristalinidade. A taxa de crescimento de Nb_2O_5 aumentou conforme o aumento da concentração de NH_4F e o aumento da temperatura no método hidrotérmico.

Leite et al. (2006) expuseram sobre a síntese de nanopartículas de pentóxido de nióbio, onde utilizaram um método de oxidação por peróxido (do inglês *Oxidant-Peroxo Method* - OPM) para a precipitação/cristalização de um complexo sob condições hidrotérmicas. O OPM permite um bom controle da morfologia nanocristalina e o grupo hidroxila não é eliminado pelo processo de cristalização, obtendo desta forma um material com elevada área superficial e com locais ácidos. Com o uso de oxalato de nióbio amoniacal ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$), água deionizada e peróxido de hidrogênio, realizaram a síntese variando a temperatura do método de 120 até 140°C, uma vez que o uso do método OPM limita a temperatura em uma faixa baixa. As variações na temperatura ocasionaram variações morfológicas devido a diferentes condições impostas. Lopes, Paris e Ribeiro, em 2014, utilizaram como base o mesmo método utilizado por Leite e colaboradores, variando apenas a temperatura do método de 100 até 175°C e o tempo do método hidrotérmico. Esta variação de tempo e temperatura originou diferentes morfologias e tamanho médio variando de 30 a 40 nm.

Nanobastões de Nb_2O_5 foram obtidos por Luo, Wei e Wei (2009) a partir de metal comercial Nb e água a 200°C por um período de 3 a 30 dias, obtendo um diâmetro de partícula de aproximadamente 50 nm e comprimento acima de vários micrometros.

Em baixas temperaturas de síntese o Nb_2O_5 é amorfo ou possui baixa cristalinidade. Para obter a fase do material, é necessário submeter o mesmo a um tratamento térmico, onde acima de 400°C é possível visualizar a presença da fase

TT, após 600°C a fase T e a temperaturas mais elevadas, acima de 1000°C, a presença da fase H, conforme exposto por Rani et al. (2014) e como explicado anteriormente, na seção 3.5.

3.9.5. Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (MHAM)

O uso do método hidrotérmico possibilita a produção de pós cristalinos em um único processo, com aparelhagem e matérias-primas relativamente de baixo custo. Porém, o método hidrotérmico convencional possui como desvantagem a cinética lenta em qualquer temperatura. Por possuir tal desvantagem e a fim de melhorar e aumentar a cinética de cristalização recomenda-se a introdução do uso de micro-ondas (KOMARNENI, 2003). Com a incorporação do micro-ondas neste método, diversos outros privilégios podem ser obtidos (PAULA et al., 2008).

De acordo com Strauss e Rooney (2010), o método hidrotérmico assistido por micro-ondas é recomendável por possuir vantagens no aquecimento quando relacionados com o convencional, além das reações procederem de forma limpa, com maiores rendimentos e em menos tempo. Também, este método torna-se vantajoso na velocidade de cristalização que é eficiente, além do processo do aquecimento que é uniforme, rápido e volumétrico (CHEN et al., 2013).

A funcionalidade do método em questão depende dos parâmetros estruturais, sendo necessário ter-se um controle da uniformidade de tamanho, direção de crescimento e a distribuição dos dopantes na nanoestrutura (PIRES et al., 2007).

Na Figura 12, é possível visualizar o esquema de um sistema de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. No aquecimento com o uso de micro-ondas, é através de interações moleculares com o campo eletromagnético que a energia é fornecida aos materiais, onde moléculas orientam-se na mesma direção do campo elétrico das ondas, resultando na rotação das partículas e um rápido aquecimento do meio (TAVARES, 2013). Quando comparada com o aquecimento tradicional, a irradiação por micro-ondas possui vantagens, já que fornece um aquecimento acelerado até o ponto de cristalização da amostra, uma nucleação homogênea dos pós em suspensão e uma supersaturação rápida (SHOJAEI, EBADZADEH e AGUAEI, 2012).

Até então, poucos trabalhos que relacionam a síntese de Nb₂O₅ utilizando o MHAM são encontrados na literatura. De acordo com a plataforma de base de dados

Web of Science, apenas em três artigos é possível encontrar a técnica em questão. Falk et al. (2017) utilizou o cloreto de nióbio como precursor do material no MHAM, com uma temperatura de 180°C durante 20 minutos, obtendo partículas de aproximadamente 40nm de tamanho e fase TT e T, após a realização de um tratamento térmico. Já no trabalho de Ventura et al. (2017), o oxalato de nióbio amoniacal foi utilizado como precursor de nióbio para a síntese, realizada a 160°C em três diferentes tempos (15, 30 e 60 minutos). Como resultado obtiveram a fase TT e um tamanho de partícula de aproximadamente 85 nm. A síntese utilizada pelo autor foi baseada na técnica proposta por Leite et al. (2006), conforme mencionado no item anterior. Similarmente, Marins et al. (2017) utilizou a mesma técnica usada por Ventura et al. (2017), porém utilizando apenas o tempo de 60 minutos, encontrando desta forma a presença da fase TT.

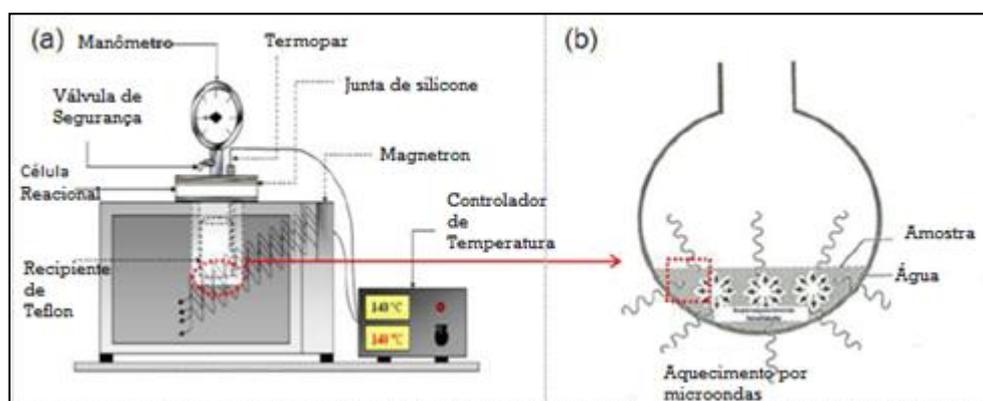


Figura 12 - Esquema do método de micro-ondas sendo (a) Sistema hidrotérmico de micro-ondas, (b) Meio reacional aquecido por micro-ondas e (c) acoplamento da água com o micro-ondas.

Fonte: Adaptado de Tavares (2013).

3.9.6. Comparação dos Métodos de Síntese

Após a exposição de todas as sínteses, uma comparação entre algumas metodologias encontradas foi realizada e disponibilizada na Tabela 2, para ter um conhecimento sobre as diferenças entre elas de uma forma mais simples, nivelando as soluções usadas, a temperatura de operação, o tempo de operação, a fase cristalina e a dimensão encontrada.

Tabela 2 - Comparação entre sínteses, sendo (1) sol-gel, (2) Precursores poliméricos (3) Co-precipitação (4.1) Hidrotérmico, (4.2) Solvotérmico, (5) MHAM.

Síntese	Solução	T (°C)	Tempo (h)	Fase	Cristalito (nm)	Referência
1	Nb(OCH ₂ CH ₃) ₅ ; C ₂ H ₆ O; NH ₄ OH; H ₂ O	500- 750	8	T	25-65	Raba, Ruiz, Joya (2016)
1	Nb(OCH ₂ CH ₃) ₅ ; C ₂ H ₆ O; NH ₃ ; H ₂ O	300- 600	8	TT e T	7,5-25	Ristic, Popovic e Music (2004)
1	NbCl ₅ ; HAc; H ₂ O; HNO ₃ ;	500	120	T	20	Falk et al. (2016)
1	Nb(OCH ₂ CH ₃) ₅ ; C ₂ H ₆ O; HAc	150 450	96-248	TT	83 - 178	Özer, Chen e Lampert (1996)
1	NbCl ₅ , C ₂ H ₆ O C ₅ H ₈ O ₂ , LAHC	80 500	24-168	TT	18,5	Streethawong, Ngamsinlapasathian e Yoshikawa (2012)
2	C ₆ H ₈ O ₇ ; NbCl ₅ ; C ₂ H ₄ (OH) ₂ H ₂ O; HNO ₃ ; HCl; NH ₄ OH	300	4	TT e T	18-45	Raba, Bautista e Murillo (2016)
2	NbCl ₅ , H ₂ O, C ₆ H ₈ O ₇ ; C ₂ H ₄ (OH) ₂	90 400- 600	-	TT	50-90	Raba-Páez et al. (2015)
2	C ₆ H ₈ O ₇ ; C ₂ H ₄ (OH) ₂ [NH ₄ NbO(C ₂ - O ₄)(H ₂ O)];	110 400- 650	4	TT e T	-	Rosário e Pereira (2005)
3	[NH ₄ NbO(C ₂ - O ₄)(H ₂ O)]; NaOH Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	500	15	TT	-	Rezende et al. (2012)
4.1	Nb puro; NH ₄ F	150	24 -144	T	50-100	Wen et al. (2011)
4.1	NbO ₂ ; H ₂ O; C ₂ H ₆ O; Ureia	130	72- 720	T	3-5	Luo, Wei e Wei (2010)

Síntese	Solução	T (°C)	Tempo (h)	Fase cristal	Dimensão (nm)	Referência
4.1	[NH ₄ NbO(C ₂ -O ₄)(H ₂ O)]; H ₂ O; H ₂ O ₂	120-140	24	TT	-	Leite et al. (2006)
4.1	[NH ₄ NbO(C ₂ -O ₄)(H ₂ O)]; H ₂ O; H ₂ O ₂	100-175	2 - 24	T	30-40	Lopes, Paris e Ribeiro (2014)
4.1	Metal Nb;H ₂ O	200	72- 720	T	50	Luo, Wei e Wei (2009)
4.1	NbCl ₅ ; C ₂ H ₆ O; C ₆ H ₁₂ O	200-240	8 - 90	T	50-80	Hu et al. (2007)
4.1	Folha de Nb; HF; LiOH	150-200	20 - 40	TT	200-500	Liu e Xue (2010)
4.2	NbCl ₅ ; C ₂ H ₆ O; C ₆ H ₁₂ O	200-240	8-90	T	50-80	Hu et al. (2009)
4.2	C ₂₀ H ₄₅ NbO ₅ ; C ₆ H ₅ CH ₃	300	2	TT	-	Kominami et al. (2001)
5	NbCl ₅ ; HAC; H ₂ O; HNO ₃	180	0,33 (20min)	TT e T	45	Falk et al. (2017)
5	[NH ₄ NbO(C ₂ -O ₄)(H ₂ O)]; H ₂ O; H ₂ O ₂	160	0,25; 0,5 e 1	TT	8-12	Ventura et al. (2017)
5	[NH ₄ NbO(C ₂ -O ₄)(H ₂ O)]; H ₂ O; H ₂ O ₂	160	1	TT	12	Marins et al. (2017)

Legenda: **Nb(OCH₂CH₃)₅**: Etóxido de nióbio; **C₂H₆O**: Etanol; **NH₄OH**: Hidróxido de amônio; **NbCl₅**: Pentacloreto de nióbio; **HAc**: Ácido acético; **H₂O dest.**: Água destilada; **H₂O**: Água; **HNO₃**: Ácido nítrico; **C₆H₈O₇**: Ácido cítrico; **C₂H₄(OH)₂**: Etilenoglicol; **HCl**: Ácido clorídrico; **[NH₄NbO(C₂-O₄)(H₂O)]**: Oxalato de nióbio amoniacal; **NaOH**: Hidróxido de sódio; **NH₄F**: Fluoreto de amônio; **H₂O₂**: peróxido de hidrogênio; **Fe(NO₃)₃·6H₂O**: Nitrato de ferro III hexahidratado; **NbO₂**: Dioxido de nióbio; **C₆H₁₂O**: Ciclohexanol; **HF**: Ácido fluorídrico; **LiOH**: Hidróxido de lítio; **C₂₀H₄₅NbO₅**: pentabutoóxido de nióbio; **C₆H₅CH₃**: Tolueno; **C₅H₈O₂**: Acetilacetona; **LAHC**: Hidrocloreto de Laurilamina.

Como já citado anteriormente, a síntese hidrotérmica apresenta as menores faixas de temperaturas quando comparada com as demais, além de ser considerada mais limpa, já que utiliza uma menor quantidade de reagentes e a água em sua base. A dimensão dos nanocristais depende muito do método de síntese utilizado, bem como as condições de reação. As fases cristalinas encontradas são em sua grande maioria TT e T, conforme apresentado na Tabela 2.

Vale ressaltar que a grande parte dos trabalhos realizados foram através do método da síntese hidrotérmica convencional. Trabalhos utilizando a metodologia de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, apenas começaram a surgir no ano de 2017, conforme apresentado.

4. Materiais e Métodos

Para a obtenção de resultados, acompanhando uma ordem experimental através dos objetivos expostos, todos os materiais utilizados na execução do trabalho são listados e a metodologia usada é exposta a seguir, dividindo-se em síntese de Nb_2O_5 , seguida pela caracterização do Nb_2O_5 , montagem da célula solar sensibilizada por corante e, por fim, a caracterização da mesma.

A síntese de Nb_2O_5 foi realizada no laboratório do grupo de pesquisa Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica - CCAF da Universidade Federal de Pelotas (UFPEL). As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) foram realizadas no laboratório do CEME-SUL da Universidade Federal de Rio Grande (FURG). Já as análises de espectroscopia Raman e fotoluminescência foram executadas no laboratório de espectroscopia da Universidade Federal do Pampa (Unipampa) campus Bagé-RS. A espectroscopia infravermelho de transformada de Fourier (FTIR) foi realizada no Centro de Desenvolvimento e Controle de Biomateriais – CDC-Bio da UFPEL. A espectroscopia UV-Vis de refletância difusa foi feita no laboratório de Espectroscopia Laser e Filmes Ópticos do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Difração de raios-x, montagem e a obtenção dos parâmetros fotovoltaicos foram realizadas nos laboratórios do CCAF e do PPGCEM.

4.1. Materiais, reagentes e equipamentos

A listagem de materiais está disposta em categorias, mostrando desta forma todos os materiais de laboratório utilizados, os reagentes necessários, bem como os equipamentos empregues na execução do trabalho. Nas tabelas com os respectivos, é possível visualizar os diferentes tipos de materiais, reagentes e equipamentos utilizados em cada etapa da pesquisa, sendo esta dividida na síntese de Nb_2O_5 , na caracterização do material sintetizado, na montagem da DSSC e por fim na caracterização dos parâmetros da DSSC.

Tabela 3 - Materiais utilizados no trabalho.

Materiais	Aplicação
Barra Magnética	(S)
Bastão de cola quente	(M)
Bastão de vidro	(M)
Béquer	(S) (M) (C)
Célula Reacional	(S)
Cola epóxi Scotch Mix (partes A e B de 10 g cada) – 3M	(M)
Cotonete	(M)
Espátula	(S) (M)
Estilete	(M)
Fita indicadora de pH	(S)
Fita mágica Scotch – 3M	(M)
Lápis 8B	(M)
Micropipeta (10 - 100 μ L)	(M) (C)
Pinça	(M)
Pipeta de Pauster graduada (3mL) descartável	(S) (M)
Pisseta	(S) (M)
Placa de Petri	(S) (M)
Placa de Petri descartável	(M)
Ponteira de micropipeta amarela	(M) (C)
Prendedor de papel	(M)
Proveta	(S) (M) (C)
Régua	(M)
Seringa	(M)
Tubos Eppendorf (1,5 mL)	(S) (C)
Tubos Falcon (15 e 50 mL)	(S) (M)
Vidro transparente condutor com óxido de estanho dopado com flúor (FTO, 7 Ω /sq)	(M)

Fonte: Própria.

Legenda: (S) – Síntese Nb₂O₅; (C) – Caracterização Nb₂O₅; (M) – Montagem DSSC.

Os reagentes utilizados no trabalho estão dispostos na Tabela abaixo.

Tabela 4 - Reagentes empregados no trabalho.

Reagente	Fórmula	Marca	Aplicação
Água Destilada	H ₂ O	-	(S) (M)
Álcool Etílico	C ₂ H ₆ O	Dinâmica	(M)
Álcool Isopropílico	C ₃ H ₇ OH	Synth	(C)
Corante N-3 [Cis-Bis (isothiocyanato)bis(2,2'- bipyridyl-4,4'- dicarboxylato)ruthenium(II)]	C ₂₆ H ₁₆ N ₆ O ₈ RuS ₂	Sigma- Aldrich	(M)
Detergente Neutro	-	Dinâmica	(M)
Eletrólito Iodeto/triodeto	-	-	(M)
Etilenoglicol P.A.	C ₂ H ₄ (OH) ₂	Synth	(M)
Oxalato amoniacal de nióbio	(NH ₄ [NbO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)]·nH ₂ O)	CBMM	(S)
Pentóxido de nióbio	Nb ₂ O ₅	CBMM	(C) (M)
Peróxido de hidrogênio P.A	H ₂ O ₂	Synth	(S)
Triton X-100	C ₁₄ H ₂₂ O(C ₂ H ₄ O) _n	Sigma- Aldrich	(M)

Fonte: Própria.

Notas: (S) – Síntese Nb₂O₅; (C) – Caracterização Nb₂O₅; (M) – Montagem DSSC.

Os equipamentos utilizados para a execução das tarefas se encontram na Tabela 5.

Tabela 5 - Equipamentos utilizados.

Equipamento	Marca/Modelo	Aplicação
Agitador Magnético com aquecimento	Fisatom / Mod. 752A	(S)
Agitador de tubos tipo Vortex	Warmnest /Mod. VX-28	(S) (M)
Balança Analítica	Shimadzu / Mod. AUJ 220	(S) (M)
Banho ultrassom	Quimis	(C) (M)
Centrífuga	Excelsa II / Mod. 206 BL	(S) (M)
Estufa	Nova Ética	(S) (M)
Forno Mufla	FL-1300 INTI	(S) (C)
Forno Mufla Microprocessado	Quimis/ Mod. Q318M21	(M)
Micro-ondas adaptado	Panasonic	(S)
SMU	Keysight Mod. U2702	(P)
Simulador Solar	Ivium Technologies IviSUN	(P)

Fonte: Própria.

Notas: (S) – Síntese Nb_2O_5 ; (C) – Caracterização Nb_2O_5 ; (M) – Montagem DSSC; (P) – Parâmetros DSSC.

4.2. Síntese de Nb₂O₅

A síntese escolhida para o desenvolvimento deste trabalho foi a do método hidrotérmico assistido por micro-ondas pelas vantagens já citadas. Com isso, escolheu-se seguir a metodologia de síntese de Nb₂O₅ citada por Leite et al. (2006) juntamente com as adaptações de Lopes, Paris e Ribeiro (2014), porém aplicando-se o método hidrotérmico assistido por micro-ondas, que requer alguns ajustamentos quanto à temperatura e tempo de reação.

O precursor de nióbio foi o oxalato amoniacal de nióbio (NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)]_nH₂O) fornecido pela CBMM. Para tal síntese, 2 g de oxalato de nióbio amoniacal (NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)]_nH₂O) foram solubilizados em 25 mL de água destilada, obtendo assim uma solução incolor. Adicionou-se H₂O₂ (30% de volume) numa proporção de 10 mol por cada mol de Nb, resultando numa solução líquida amarela transparente, indicando assim a formação do complexo peróxido de nióbio (NPC). A solução foi submetida à agitação magnética vagarosa na temperatura de 50°C durante 10 minutos. Após, a mesma foi adicionada em um recipiente de Teflon, colocada na célula reacional e levada ao micro-ondas convencional de frequência de 2,45 Hz, em uma rampa de aquecimento de 20 minutos, com início em 30°C e término em 130°C, permanecendo nessa temperatura durante 15 minutos. A temperatura e a pressão do sistema foram monitoradas durante a síntese, com auxílio de um termopar e um manômetro que estão acoplados na célula reacional. A Figura 13 mostra a imagem do equipamento micro-ondas utilizado para a realização da síntese.



Figura 13 - Equipamento micro-ondas utilizado na síntese de Nb₂O₅.

Fonte: Própria.

No apêndice A se encontram os motivos pela temperatura de síntese utilizada. Ao final da radiação, o precipitado resultante foi submetido à lavagem com água destilada e posterior centrifugação a 3600 rpm, repetindo-se este processo três vezes seguidas para a eliminação de impurezas. O precipitado foi destinado à secagem em estufa, a 90°C durante um período de 180 minutos, e, por fim, as amostras obtidas foram trituradas com auxílio de almofariz e pistilo para a obtenção de pó Nb₂O₅.

Em seguida, os pós foram sujeitos a um tratamento térmico nas temperaturas de 500°C, 550°C, 600°C, 700°C e 800°C, utilizando o forno Mufla modelo FL-1300, a fim de obter a fase cristalina do material sintetizado. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto até se atingir a temperatura desejada, permanecendo em tal temperatura por 120 minutos.

Um fluxograma da síntese é demonstrado a seguir.

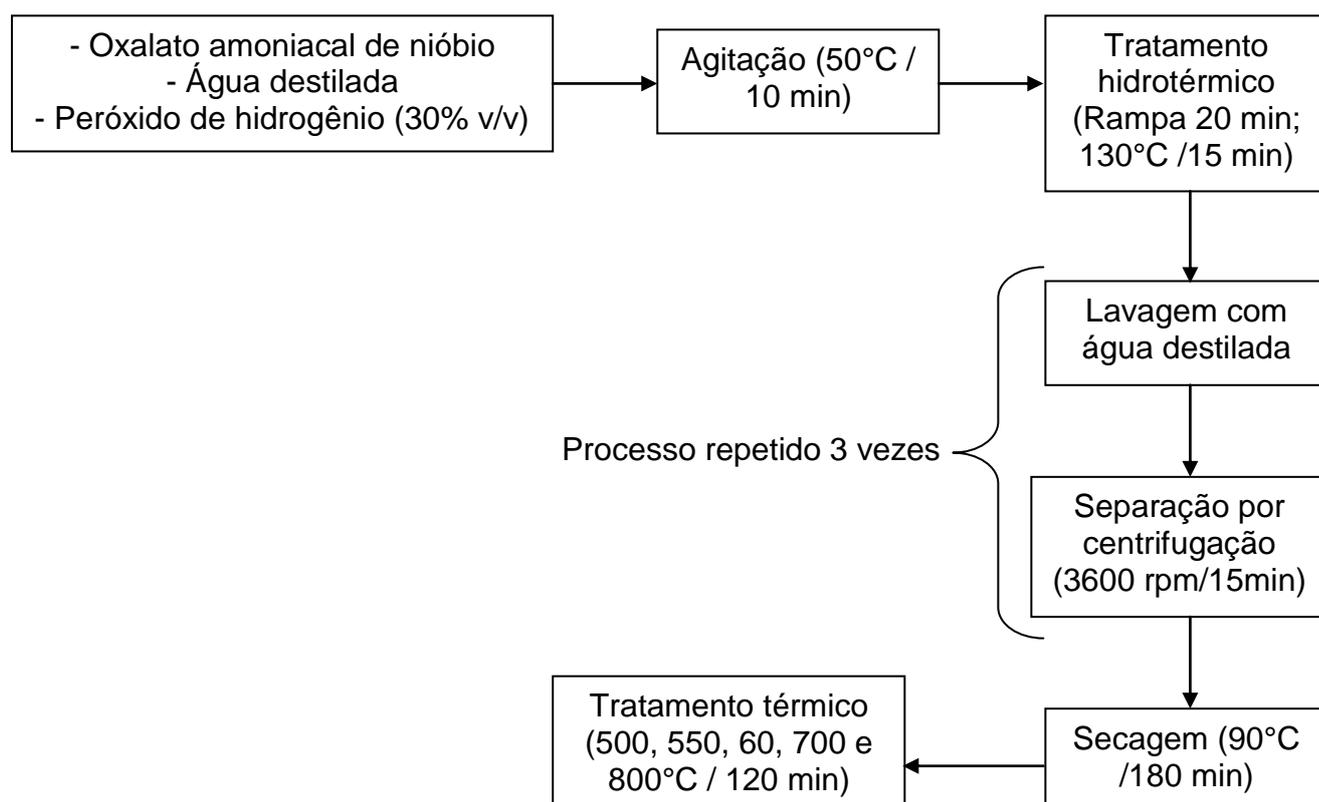


Figura 14 - Fluxograma das etapas da síntese do Nb₂O₅.

Fonte: Própria.

4.3. Métodos de Caracterização do Nb₂O₅

As amostras em pó de Nb₂O₅ provenientes das diferentes temperaturas do tratamento térmico foram submetidas a diferentes caracterizações. As técnicas bem como os equipamentos utilizados na elaboração do trabalho estão descritas a seguir.

4.3.1. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é amplamente utilizada para a identificação das fases presentes na amostra. As amostras de Nb₂O₅ em forma de pó sem tratamento térmico e com tratamento térmico (500-800°C) foram caracterizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFPEL, utilizando um XRD marca Shimadzu modelo 6000 usando radiação CuK α (1,5418 Å), sob tensão de 30 kV, corrente de 30 mA e com uma varredura na faixa de $2\theta = 10^\circ$ a 80° . Os difratogramas foram obtidos com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

Aplicando-se os dados do DRX na Equação de Scherrer, foi possível também analisar o tamanho do cristalito presente na amostra.

$$D_{hkl} = \frac{\lambda \times K}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

Sendo D_{hkl} o tamanho médio da partícula, λ o comprimento da radiação eletromagnética (1,5418 Å), K a constante de forma do cristalito, sendo normalmente atribuído o valor de 0,9, β é a largura a meia altura do pico com maior intensidade e θ o ângulo de difração no plano cristalino (CULLITY, 1978).

A largura de meia altura do pico de maior intensidade foi calculada utilizando a função *Lorentz* no *Software Origin 9.0*.

4.3.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman possibilita a identificação das transições vibracionais que ocorrem em uma amostra revelando como os átomos estão ligados e interagindo entre si. As caracterizações Raman das amostras de Nb₂O₅ em pó sem tratamento térmico e com tratamento térmico (500-700°C) foram realizadas no

laboratório de Espectroscopia da Unipampa, utilizando um espectrômetro Raman Confocal, marca Voyage, Modelo BWS. 435-785H-Y, utilizando comprimento de onda de excitação de 785nm operando em temperatura ambiente.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização microestrutural capaz de produzir imagens da superfície de uma amostra. As caracterizações das amostras de Nb₂O₅ em pó sem tratamento térmico e com tratamento térmico (500-700°C) foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL) da FURG, utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura marca JEOL e modelo JSM - 6610LV, operando em 15 kV contendo microsonda de EDS. As amostras foram preparadas através da dispersão do pó de Nb₂O₅ numa fita de carbono fixada sobre o porta amostra metálico do microscópio.

Juntamente com o MEV, foi possível também realizar a espectroscopia de energia dispersiva de raios x (EDX), onde foi possível avaliar a composição química das amostras.

4.3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O microscópio eletrônico de transmissão é utilizado para obter imagens que apresentam os detalhes das características internas de uma amostra. O preparo da amostra é um fator importante na análise por MET. Para tal, com auxílio de um béquer diluiu-se uma pequena quantidade de amostra (sem tratamento térmico e 500°C) em álcool isopropílico, submeteu-se ao banho de ultrassom para dispersar as partículas, e com uma micropipeta, colocou-se uma pequena quantidade em uma grade de cobre (marca Pacific Grid-Tech, Cu-300CN, 300 *mesh*, 3.05mm O.D, *Hole size*: ~63um, *Carbon*: <10nm). As caracterizações foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL) da FURG, utilizando um Microscópio Eletrônico de Transmissão de 120 keV, marca JEOL, modelo JEM-1400 acoplado com microsonda de EDS.

4.3.5. Infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de Infravermelho de Transformada de Fourier (do inglês *Fourier Transform Infrared* - FTIR) possibilita encontrar grupos funcionais presentes

devido à interação das moléculas com a radiação eletromagnética. Os espectros de FTIR foram obtidos no Centro de Desenvolvimento e Controle de Biomateriais – CDC-Bio na Faculdade de Odontologia da UFPEL, utilizando um Espectrofotômetro Infravermelho com Transformada de Fourier, marca Shimadzu, modelo IR Prestige - 21.

4.3.6. Espectroscopia na Região Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A técnica de espectroscopia na Região UV-visível possibilita encontrar o valor do *band gap* óptico. As amostras de Nb₂O₅ em forma de pó sem tratamento térmico e com tratamento térmico (500-800°C) foram caracterizadas no Laboratório de Espectroscopia Laser e Filmes Ópticos do Instituto de Física da UFRGS, sendo estas registradas em um espectrômetro Varian Cary 5000 UV-Vis, utilizando uma esfera integradora para o modo de refletância difusa. Os dados foram coletados em uma faixa de comprimento de onda entre 200-800nm. O *band gap* óptico das amostras foi estimado pelo método de Tauc, através da extrapolação da reta tangente, com o auxílio do *Software Origin 9.0*.

4.3.7. Espectrometria por Fotoluminescência (PL)

O estudo dos defeitos e o comportamento da recombinação dos pares elétrons-buraco pode ser analisado pela espectrometria de Fotoluminescência (FL). As amostras com tratamento térmico (500-700°C) de Nb₂O₅ em forma de pó foram caracterizadas no Laboratório de Espectroscopia da Unipampa, campus Bagé - Unipampa, utilizando um espectrômetro miniPL/Raman, marca Photon Systems, com laser de excitação de 248,6 nm (5,0eV), monocromador de 1/8 m Czerny-Turner, grade de difração de 600 g/mm e um fotomultiplicador com detecção na faixa de 190 a 800nm.

4.4. Montagem da DSSC

Após a obtenção do Nb_2O_5 pela síntese e as respectivas caracterizações realizadas, executou-se a montagem das células solares. Basicamente, conforme disposto por Grätzel (2003), a preparação da célula solar se dá em quatro etapas, onde se deve preparar o eletrodo negativo, o eletrodo positivo, a colocação do corante sensibilizador e por fim a montagem da célula solar.

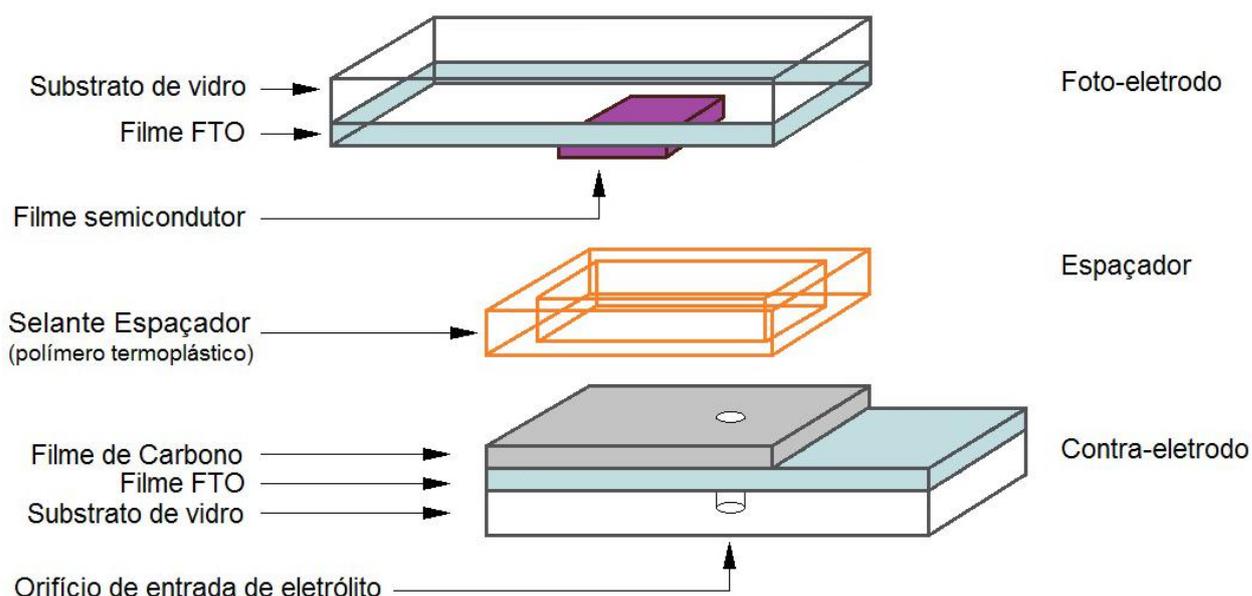


Figura 15 - Fabricação de uma DSSC.

Fonte: Gularte (2016).

4.4.1. Foto-Eletrodo de Nb_2O_5

A montagem do eletrodo de Nb_2O_5 é realizada em sucessivos estágios, onde o objetivo é depositar o semicondutor sintetizado na forma de um filme fino e uniforme, com área delimitada, em um substrato de vidro coberto com um material transparente condutor, o FTO (Óxido de Estanho dopado com Flúor) (MOHAMMED, AHMAD e AZEEZ, 2015). A sequência da metodologia adotada é apresentada a seguir.

A primeira etapa da montagem é a lavagem do FTO. Para isso, utilizou-se um FTO com dimensões de 30x15 mm e lavou-se cuidadosamente o mesmo com detergente e água corrente, seguido por água destilada. Colocou-se o FTO em um

béquer com uma quantidade de detergente neutro de modo que o FTO ficasse coberto, levando-se em seguida ao banho de ultrassom por um período de 10 minutos. Substituiu-se o detergente pela água destilada, submetendo em seguida ao banho de ultrassom por um período de 10 minutos. Posteriormente, retirou-se a água destilada, colocou-se álcool etílico e submeteu-se ao banho de ultrassom no mesmo período que os demais. Por fim, retirou-se o FTO e deixou-se secar na temperatura ambiente. Esse processo de lavagem dos substratos de vidro é de suma importância, uma vez que a deposição deve ser realizada em uma superfície bem limpa e livre de qualquer contaminante que possa vir a interferir na deposição do semicondutor. Vale ressaltar que esse processo também é realizado na etapa de preparo do contra eletrodo.

Após a etapa de lavagem do FTO, preparou-se uma solução pastosa do material sintetizado. Para a pasta, pesou-se 300 mg das amostras de Nb_2O_5 sem tratamento térmico e com tratamento térmico (500°C e 700°C), adicionou-se 18 μL de etilenoglicol, 15 μL de Triton X-100 e por fim 100 μL de álcool etílico, sendo todos misturados, agitados em agitador de tubos tipo Vortex e ultrassonificados por um período de 30 minutos, obtendo uma pasta homogênea e viscosa de Nb_2O_5 (LIU et al., 2016).

Antes da colocação da pasta preparada, verificou-se, com auxílio de um multímetro, o lado condutivo do FTO, lado este que será realizada a deposição. Para a deposição da pasta, utilizou-se o método de *Doctor-Blade*, conforme Figura 16. Nesse método, primeiramente delimitou-se uma área ativa de 1 cm^2 com o uso de fita *Scotch Tape*, que auxilia na fixação do material semicondutor, assim como na vedação de contorno, evitando desta maneira a movimentação do substrato e permitindo a obtenção de uma espessura uniforme. Após, colocou-se uma pequena quantidade de material sobre a área delimitada e movimentou-se o bastão de vidro linearmente sobre o substrato de vidro, espalhando o material semicondutor e produzindo assim uma película molhada que seca devido à evaporação do solvente. Após a secagem na temperatura ambiente, retirou-se a fita e realizou-se a secagem na estufa, durante 10 minutos na temperatura de 125°C. Posteriormente, o filme foi sinterizado sobre a superfície de FTO na temperatura de 500°C por 60 minutos, formando assim o eletrodo com Nb_2O_5 , conforme sugerido por Le Viet et al.(2010). Esse processo chamado sinterização é realizado para que o semicondutor seja

aderido à placa, permitindo assim a ocorrência de fluxo de elétrons (MOHAMED, AHMAD e AZEEZ; 2015). Vale ressaltar que o FTO deteriora a temperaturas muito elevadas, limitando desta forma a aplicabilidade de temperaturas muito altas no momento em que ocorre a sinterização do material (SURESH et al., 2017). Estudos realizados pelo autor citado indicam que o FTO pode ser submetido à máxima temperatura de 600°C, não influenciando desta forma na capacidade óptica e elétrica do material.

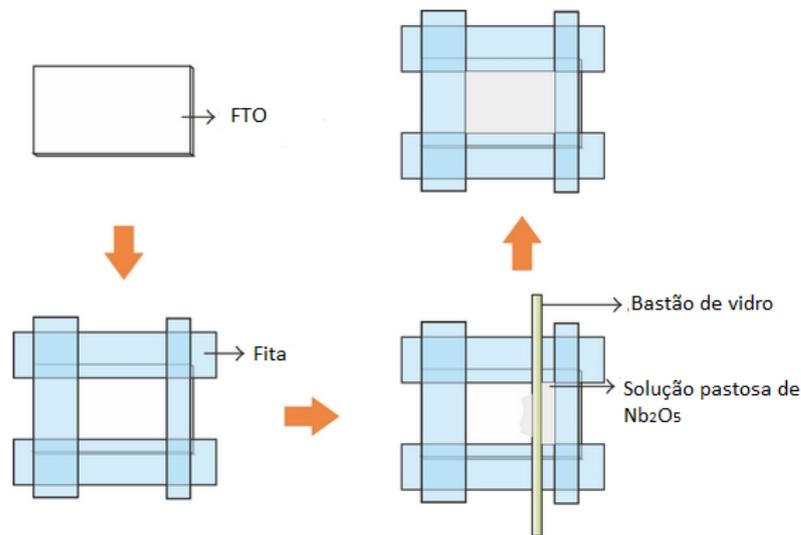


Figura 16 - Esquema representativo da técnica *Doctor-Blade*.

Fonte: Adaptado de Chen e Ting (2013).

A Figura 17 apresenta a imagem do FTO com a camada da pasta de Nb_2O_5 através do método *Doctor Blade* e a imagem do FTO após a remoção da fita.

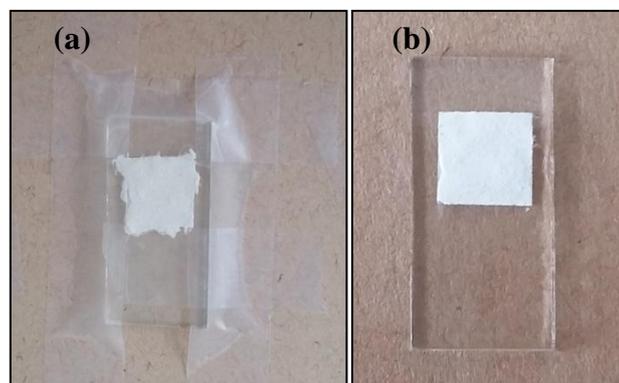


Figura 17 - Pasta de Nb_2O_5 sobre o FTO (a) durante o método de *Doctor Blade* e (b) após o método.

Fonte: Própria.

4.4.2. Corante sensibilizador

O corante sensibilizador utilizado na DSSC foi o complexo de Rutênio (N-3). Para a adsorção do corante sensibilizador, o eletrodo sinterizado com a pasta de Nb_2O_5 das amostras sem tratamento térmico e 500°C foi inserido em um recipiente contendo uma quantidade suficiente de corante, com a parte do material sinterizado voltada para cima. Para a completa sensibilização do Nb_2O_5 e adsorção do corante, manteve-se o material no escuro por 24 horas na temperatura ambiente. Posteriormente, lavou-se o mesmo com água destilada a fim de remover o excesso de corante. Deixou-se secar na temperatura ambiente. A Figura 18 demonstra o processo de coragem do material em questão.

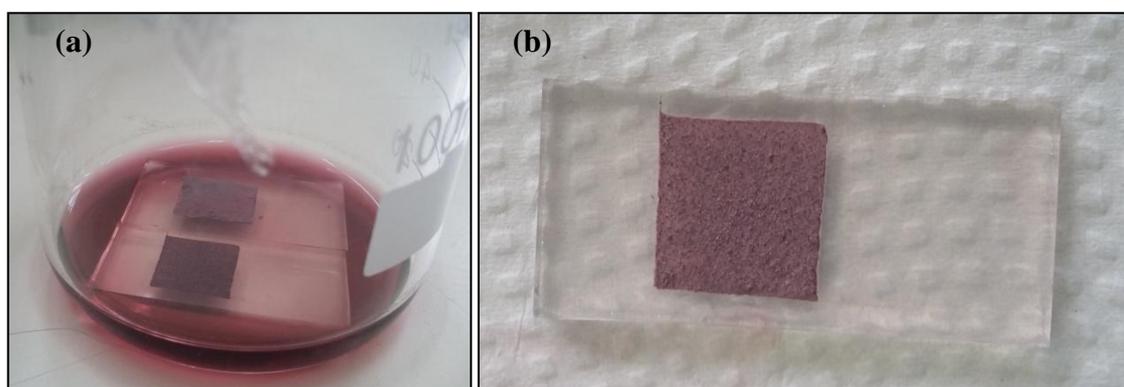


Figura 18 - Processo de sensibilização do corante, sendo (a) submerso e (b) após secagem.

Fonte: Própria.

4.4.3. Eletrólito

O eletrólito utilizado no trabalho foi o par redox iodeto/triodeto de potássio solubilizado em solvente orgânico etilenoglicol. O eletrólito foi feito por integrantes do grupo de pesquisa CCAF com base em reagentes e concentrações estipuladas em outros trabalhos, conforme especificado em Gularte (2016).

Após a montagem da célula, o eletrólito é inserido na mesma através do orifício na parte do contra eletrodo, conforme especificado no próximo item. Utilizou-se uma seringa adaptada com silicone na ponta, uma vez que este permite a realização de vácuo, através da vedação com o FTO, permitindo desta maneira o preenchimento rápido e por completo do espaço destinado ao eletrólito no interior da DSSC.

4.4.4. Contra eletrodo

Neste trabalho, utilizou-se o substrato de FTO com dimensões de 30x15 mm e como catalisador fez-se uso do grafite (lápiz 8B). Na primeira etapa do processo, um orifício foi perfurado no centro do substrato de FTO, sendo este necessário para a inserção do eletrólito. Esse procedimento foi realizado pela equipe de fotovoltaicos do grupo CCAF, onde se perfurou (rotação de 5000 rpm) o substrato de vidro submerso em água com uma broca diamantada de 1mm (GULARTE, 2016).

Em seguida, realizou-se a lavagem do FTO, sendo este procedimento idêntico ao processo de lavagem realizado no preparo do eletrodo de Nb_2O_5 , iniciando-se com uma lavagem geral, seguida de limpeza com detergente neutro, água destilada e álcool etílico, ambas realizadas separadamente durante um período de 10 minutos cada em banho de ultrassom, seguidas por fim pela secagem na temperatura ambiente. No lado condutor do FTO, medido com um multímetro, depositou-se o grafite, através da pintura com auxílio de um lápis 8B, conforme Figura 19.

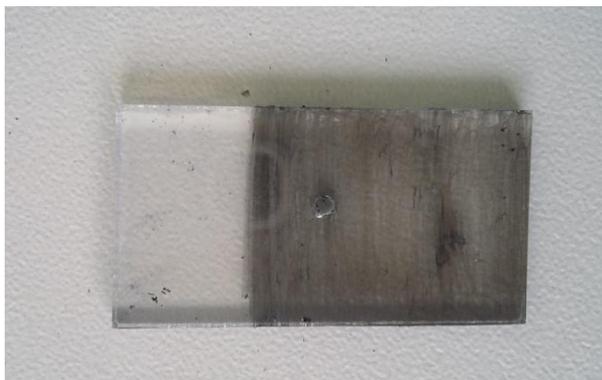


Figura 19 - Contra eletrodo com deposição do grafite.

Fonte: Própria.

4.4.5. Montagem da DSSC

Após o preparo de todas as partes necessárias da célula solar, realizou-se a montagem da mesma através da união dos dois eletrodos, conforme Ito et al. (2008). Para isso, primeiramente, um espaçador de $50\mu\text{m}$ foi colocado entre os eletrodos, com o intuito de permitir a inserção do eletrólito, já que o espaçador possui um espaço aberto, facilitando o processo com o eletrólito. Esse espaçador foi confeccionado através de uma lâmina de retro-projetor.

Após a junção de todas as partes da célula, fixou-se a mesma com auxílio de prendedores de papel, para então executar o processo de fixação das laterais da célula, com cola epóxi, conforme exposto na Figura 20.



Figura 20 - Processo de junção e colagem da DSSC.

Fonte: Própria.

Esperou-se 24 horas para completa secagem da cola epóxi, inseriu-se o eletrólito, submetendo a célula em seguida para os testes de caracterização. A Figura 21 apresenta uma imagem da célula DSSC após todo o processo de montagem, sendo possível visualizar o semicondutor com o corante absorvido e o eletrólito presente no espaçamento destinado a ele.



Figura 21 - Imagem da DSSC após a montagem.

Fonte: Própria.

4.5. Medidas dos parâmetros fotovoltaicos

Os testes e a caracterização da célula solar foram realizados após a montagem da DSSC. A célula solar sensibilizada por corante é medida sob iluminação pelo padrão da luz solar, conforme proposto por Smestad e Grätzel (1998). Os dois lados da célula são conectados por um circuito externo, para que assim seja possível determinar a magnitude dos parâmetros fotovoltaicos corrente de curto circuito (I_{SC}) e tensão de circuito aberto (V_{OC}), conforme exposto na figura a seguir.

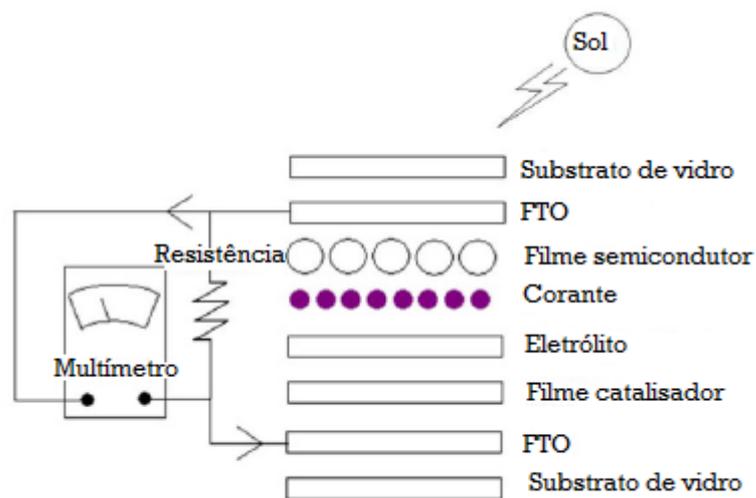


Figura 22 - DSSC completa para testes e caracterizações.

Fonte: Adaptado de Ali e Nayan (2010).

A caracterização das células fotovoltaicas foi realizada através do levantamento da curva densidade de corrente versus tensão ($J \times V$). No laboratório de Medidas elétricas do grupo CCAF no campus Capão do Leão, foram realizados os testes no escuro das células, através da varredura de potencial de um polo negativo (-0,5V) para um polo positivo (+0,5V), sendo os dados fornecidos por uma Unidade Modular de alimentação (do inglês *Source Measure Unit* - SMU) (modelo Keysight U2702), plotados posteriormente com auxílio do *Software Origin 9.0*.

No laboratório de Medidas Elétricas da Engenharia de Materiais, localizada no Campus Anglo da UFPEL, foram executados os testes da célula sob iluminação, utilizando um Simulador Solar *Ivium Technologies IviSUN*, que pode ser modulado em altas frequências. Uma matriz de LED de alta densidade é utilizada pelo *IviSUN* (*Ivium ModuLight*). O *Software IviumSoft* é capaz de fornecer os parâmetros

relevantes para a célula solar, como FF , V_{oc} , J_{sc} e η . Os parâmetros estabelecidos no equipamento para as medidas da célula foram tensão inicial e tensão final (0 a 0,6V), com taxa de varredura de 50 mV/s e com valor de 10 mA de corrente de alcance. A Figura 23 demonstra o equipamento utilizado para a realização dessas medidas.

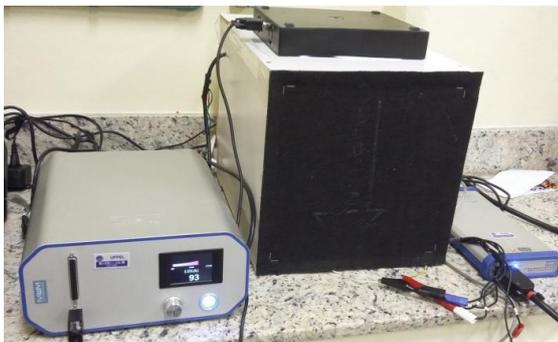


Figura 23 - Equipamento utilizado para a realização das medidas dos parâmetros fotovoltaicos.

Fonte: Própria.

Na Figura abaixo é possível visualizar a caixa em que a DSSC é colocada para realizar a medida, sendo que na parte de cima a fonte de luz está localizada. Verifica-se que as duas extremidades da célula estão conectadas para realizar as medidas requeridas.

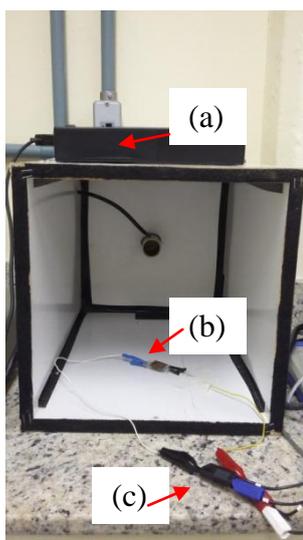


Figura 24 - Compartimento de medidas da DSSC, sendo (a) a fonte de luz, (b) DSSC e (c) eletrodos.

Fonte: Própria.

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterizações do Nb₂O₅

5.1.1. Difração de Raio-X

A Figura 26 ilustra a evolução das fases cristalinas das amostras de Nb₂O₅ obtidas por meio da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas sem tratamento térmico e com posterior tratamento térmico a temperaturas na faixa de 500-800°C.

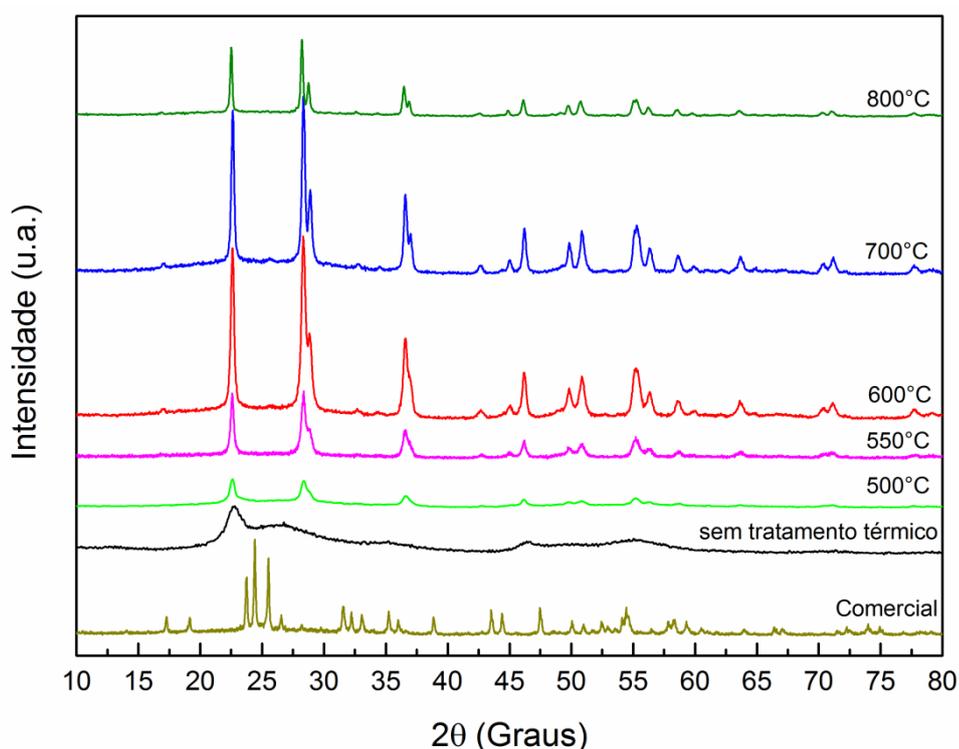


Figura 25 - Difratograma das amostras de Nb₂O₅ sem tratamento térmico, submetidas a diferentes tratamentos térmicos (500-800°C) e amostra de Nb₂O₅ comercial.

Fonte: Própria.

O difratograma da amostra sem tratamento térmico apresentou baixa cristalinidade, conforme o formato largo dos picos. Schäfer et al. (1966) cita que a fase pseudo-hexagonal surge a partir da temperatura de 440°C, sendo antes a amostra considerada amorfa. A amostra obtida nesse trabalho demonstra que mesmo em temperatura baixa, sem aplicação de tratamento térmico, foi possível

obter a fase pseudo-hexagonal com baixa cristalinidade, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) nº 28-317.

De acordo com Ko e Weissman (1990), o tratamento térmico pode alterar a cristalinidade do material, dependendo de alguns fatores como material precursor da síntese, método de síntese e pureza. Na temperatura de 500°C observa-se uma maior cristalinidade da fase pseudo-hexagonal, também de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS nº 28-317. Na Figura 26 é apresentado uma ampliação da região 2θ entre 25 e 33 graus. É possível verificar que a partir da amostra de 550°C, tem-se a presença da fase pseudo-hexagonal e a formação da fase ortorrômbica, característica pela formação do plano cristalino (200).

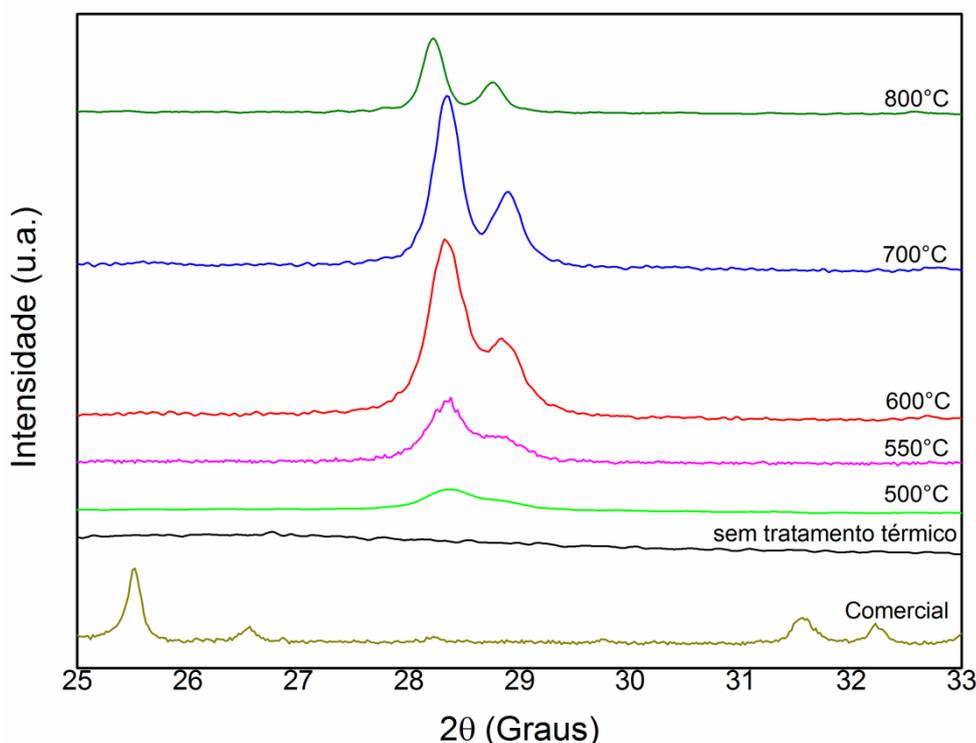


Figura 26 - Difratograma das amostras de Nb₂O₅ sem tratamento térmico, submetidas a diferentes tratamentos térmicos (500-800°C) e amostra de Nb₂O₅ comercial com aumento da região 2θ entre 25 e 33 graus.

Fonte: Própria.

Nas temperaturas de 600°C, 700°C e 800°C, a fase ortorrômbica T-Nb₂O₅ predomina na amostra, conforme Waring et al. (1973) e definido pela ficha cristalográfica JCPDS nº 27-1003. Na amostra de 800°C as intensidades dos picos diminuíram e também houve um pequeno deslocamento no centro dos picos,

podendo estes serem explicados pela possível mudança de fase que ocorrerá a medida que se submete essa amostra a temperaturas superiores a 800°C.

Conjuntamente, foi realizada a análise da amostra de Nb₂O₅ comercial da CBMM, onde esta apresentou a fase monoclinica, conforme a JCPDS n° 37-1468, com picos mais estreitos e mais intensos, indicando cristalinidade superior.

O tamanho do cristalito, calculado pela equação de Scherrer, resultou em nanopartículas de diferentes tamanhos, conforme Tabela abaixo, indicando que à medida que a temperatura aumenta há também crescimento no tamanho da partícula. Isso acontece pelo fato do material ser mais ordenado com o aumento da temperatura, aumentando assim o tamanho do grão, podendo ser visualizado pelo aumento da intensidade do difratograma em cada temperatura. O pico utilizado para esta medida foi o de maior intensidade, ou seja, $2\theta = 28^\circ$.

Tabela 6 - Tamanho do cristalito obtido pelo tratamento térmico.

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)
Sem tratamento térm.	7,3
500°C	11,2
550°C	13,7
600°C	15,9
700°C	21,5
800°C	32,6
Nb ₂ O ₅ Comercial	40,6

Fonte: Própria.

5.1.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para verificar as vibrações da amostra, analisando como os átomos estão ligados e como ocorre a sua interação. Na Figura 27 observa-se o resultado da espectroscopia Raman da amostra de Nb₂O₅ sem tratamento térmico e submetido a diferentes temperaturas sendo essas 500°C, 550°C, 600°C e 700°C.

Na amostra sem tratamento térmico é possível verificar no espectro um modo vibracional de baixa intensidade em 650 cm⁻¹, que conforme Jehng e Wachs (1991)

é característico em Nb_2O_5 na fase amorfa ou com baixa cristalinidade, sendo este atribuído as vibrações de distorção mais baixas do poliedro NbO (NbO_6 , NbO_7 e NbO_8), confirmando assim a predominância desta fase a baixas temperaturas.

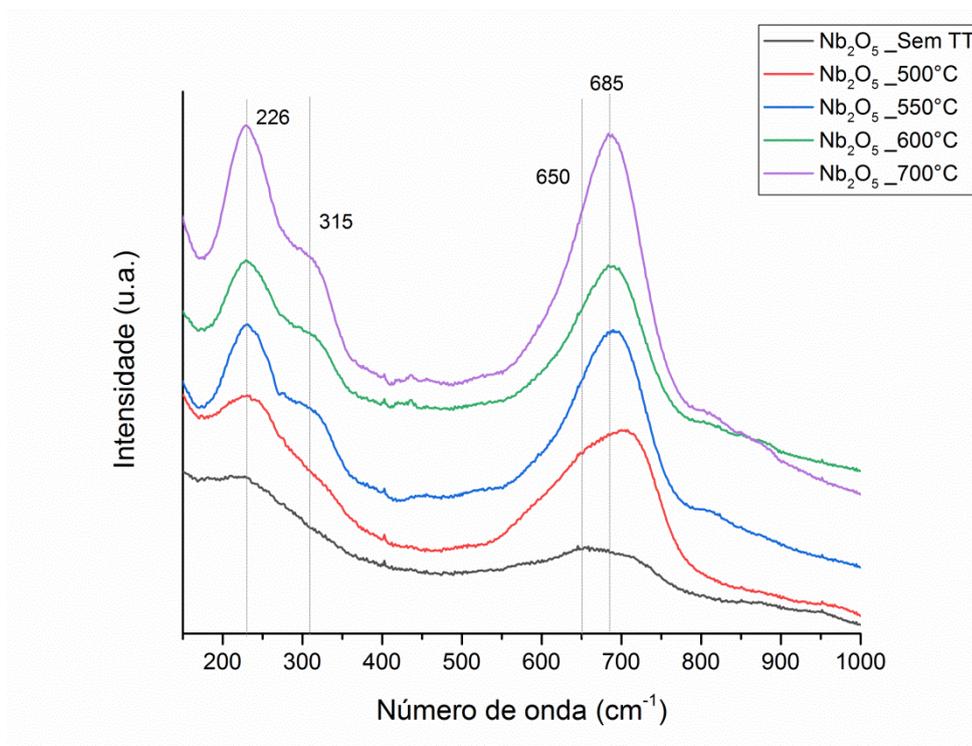


Figura 27 - Espectroscopia Raman do Nb_2O_5 sem tratamento térmico (sem TT) e em função do tratamento térmico.

Fonte: Própria.

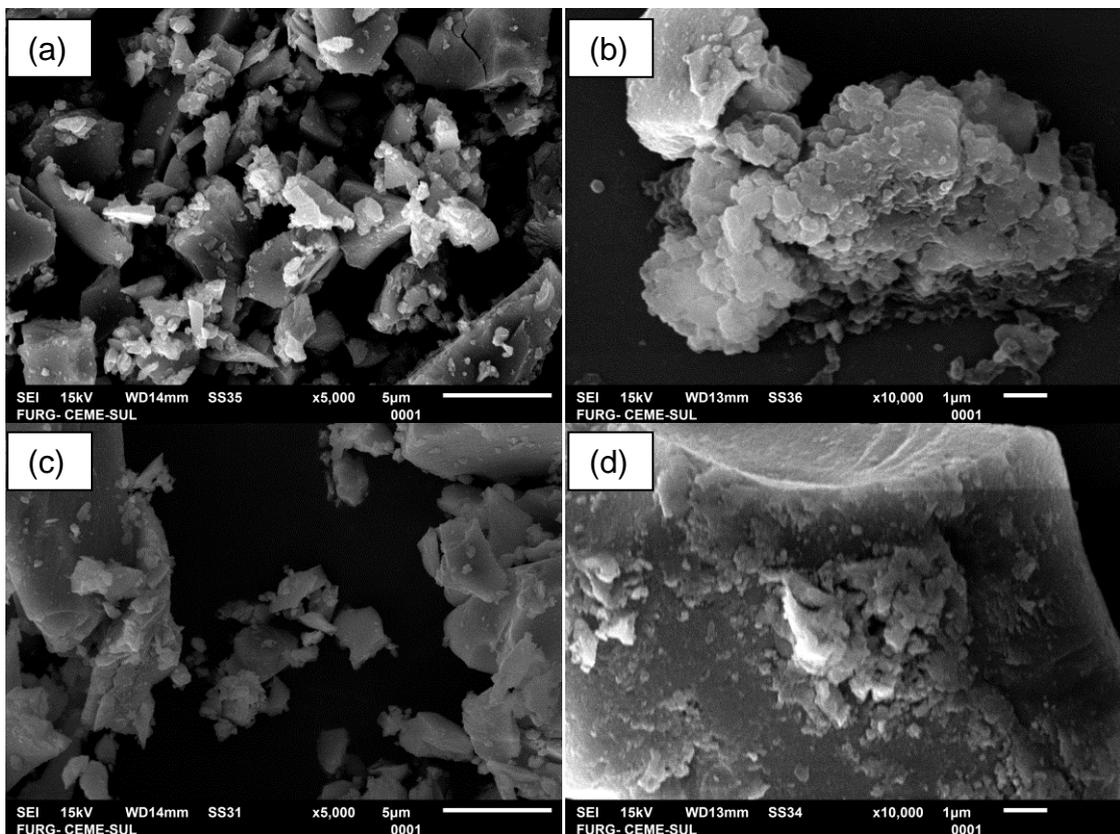
Com o início do tratamento térmico, na temperatura de 500°C , verifica-se que o centro do modo vibracional teve um deslocamento para 685 cm^{-1} , devido ao aumento da ordem de ligação dos poliedros, indicando cristalização na fase TT- Nb_2O_5 (JEHNG e WACHS, 1991). Percebe-se que o modo vibracional possui uma banda larga, que se deve ao fato da amostra apresentar características amorfas, conforme apresentado nos resultados do DRX, na Figura 26 (RABA et al., 2016).

Em 550°C é possível visualizar que o modo vibracional de 685 cm^{-1} está mais intenso, indicando uma maior cristalização da TT- Nb_2O_5 . Também são encontrados módulos vibracionais adicionais na região de 226 e 315 cm^{-1} , sendo estes característicos por vibrações de flexão de ligações Nb-O-Nb, correspondentes a fase ortorrômbica da amostra (T- Nb_2O_5) (JEHNG e WACHS, 1991). As amostras com temperatura de tratamento térmico de 600°C e 700°C são muito semelhantes à

amostra de 550°C, sendo que a única diferença é que conforme ocorre o aumento da temperatura é possível observar uma maior intensidade nos módulos vibracionais, indicando que o aumento da temperatura favorece a fase ortorrômbica.

5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 28 apresenta as micrografias referentes às amostras de Nb_2O_5 sem tratamento térmico e submetidas a diferentes temperaturas como 500°C, 550°C, 600°C e 700°C, respectivamente. Para cada temperatura estudada, duas imagens são expostas na Figura citada, sendo a coluna a direita representada por uma imagem com ampliação em relação à outra. Em todas as amostras exibidas do lado esquerdo ((a), (c), (e), (g) e (i)), verificou-se a formação de aglomerados, na forma de placas de tamanhos irregulares. Quando se realizou a ampliação da amostra, conforme exposto nas imagens do lado direito da Figura 28, pode-se verificar a presença de aglomerados de partículas à medida que a temperatura aumentou, sendo estes formados por partículas finas.



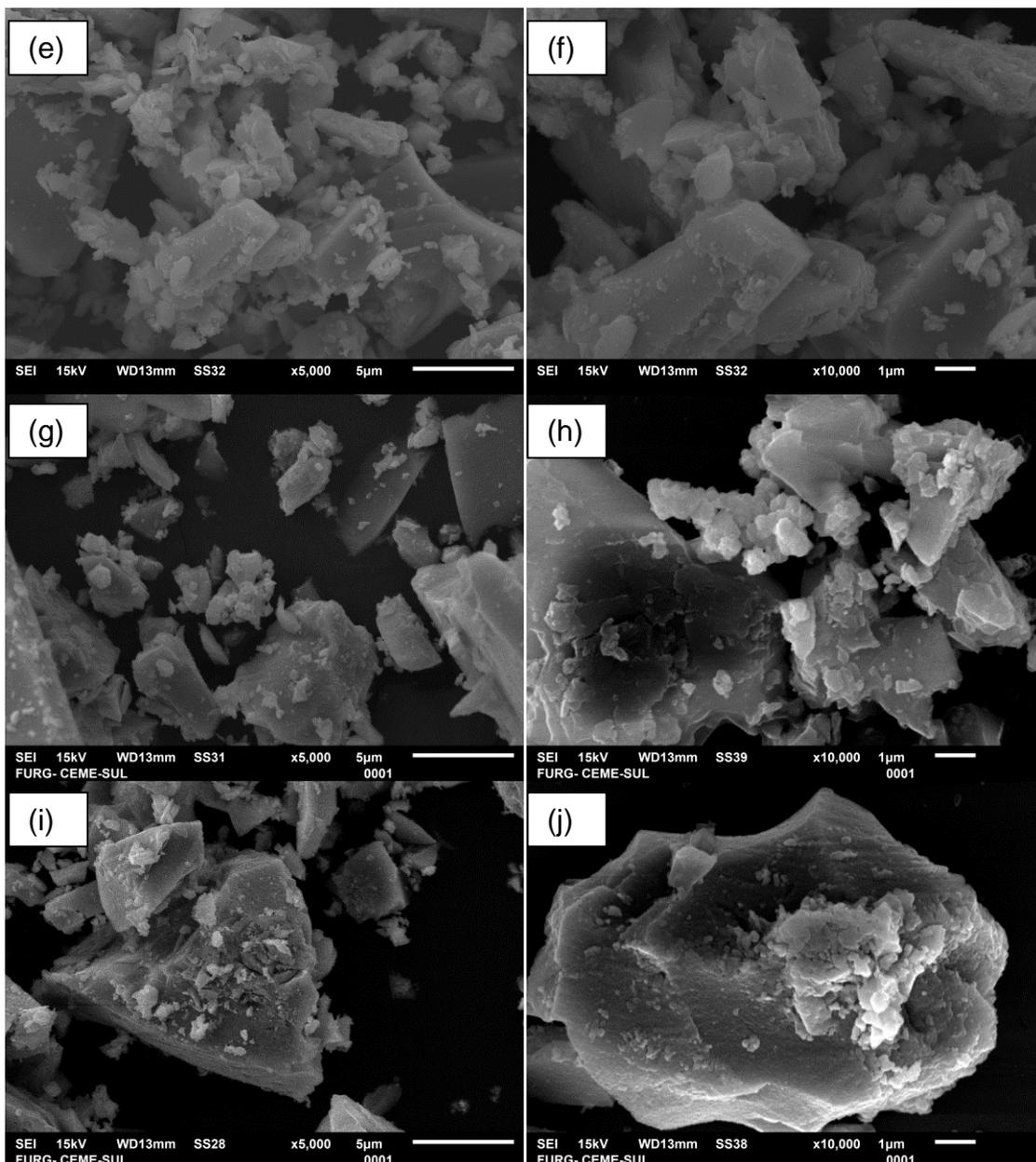


Figura 28 - Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de Nb_2O_5 sintetizadas, sendo (a) Sem tratamento térmico x5000; (b) Sem tratamento térmico x10000; (c) 500°C x5000; (d) 500°C x10000; (e) 550°C x5000; (f) 550°C x10000; (g) 600°C x5000 (h) 600°C x10000; (i) 700°C x5000; (j) 700°C x10000.

Foi verificado também, através da espectroscopia de raios X dispersiva de energia (EDS), o teor dos elementos presentes na amostra, quantitativamente. Foi realizada a análise apenas na amostra de Nb_2O_5 sem tratamento térmico, já que as outras são obtidas a partir desta mudando somente a temperatura de tratamento térmico. O espectro de EDS para a amostra é apresentado na Figura 29, onde é

possível visualizar tanto a presença de nióbio como de oxigênio, componentes estes constituintes do material em questão, o Nb_2O_5 , indicando a não presença de contaminantes em níveis detectáveis pelo EDS.

Contagem de escala completa: 4669

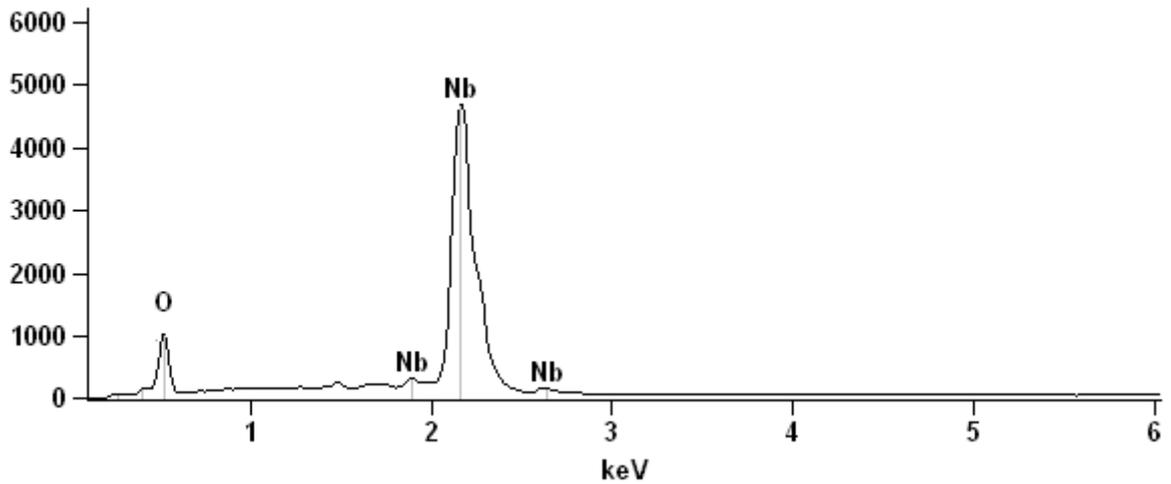


Figura 29 - Espectro EDS amostra de Nb_2O_5 a 90°C .

5.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A análise MET foi realizada em duas amostras de Nb_2O_5 , sendo uma a sem tratamento térmico e a outra a de 500°C , de acordo com os resultados expostos na Figura 30 e Figura 31 a seguir.

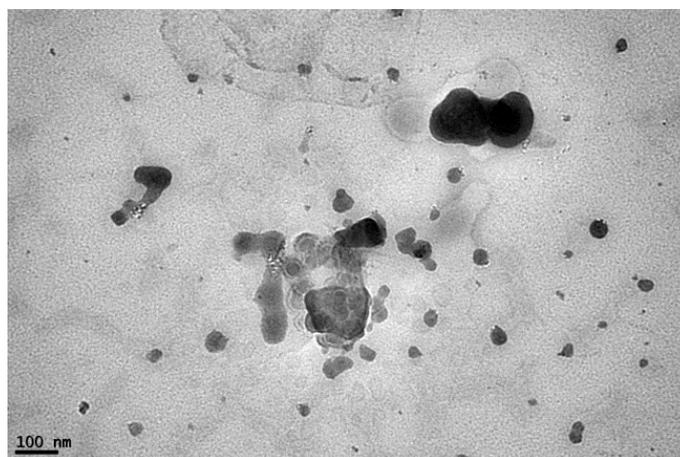


Figura 30 - Imagem da microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Nb_2O_5 sem tratamento térmico, com magnificação de x120k.

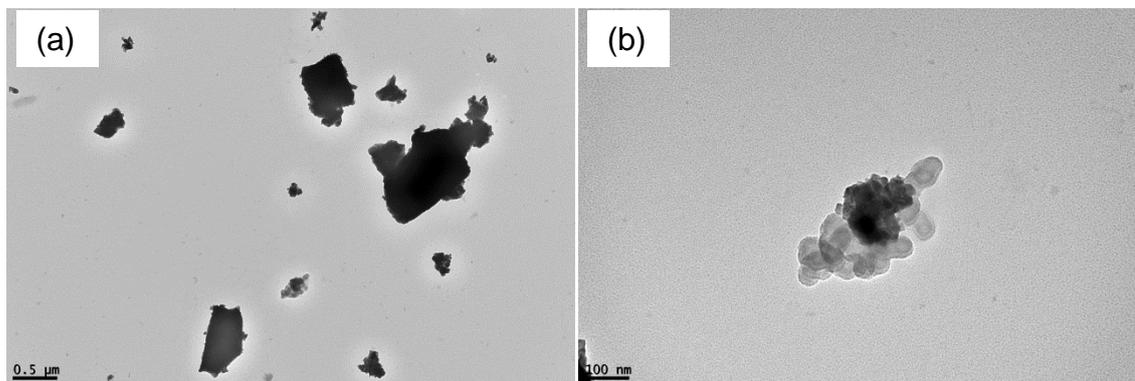


Figura 31 - Imagens da microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Nb_2O_5 a 500°C sendo (a) com aumento de x30k e (b) um aumento de x150k.

Com a análise MET, verifica-se que ambas as amostras estão coerentes com as respectivas imagens do MEV, apresentando partículas com formas e tamanhos bem irregulares, além da presença e aglomeração de partículas.

5.1.5. Infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 32, estão expostos os espectros FTIR das amostras analisadas, sendo o Nb_2O_5 sem tratamento térmico (90°C), com tratamento térmico (500 , 550 , 600 , 700 e 800°C) e uma amostra de Nb_2O_5 comercial.

Todas as amostras tiveram resultados bem semelhantes. Entre a faixa de 3600 e 3000 cm^{-1} é possível analisar a água adsorvida no material. Em 3040 cm^{-1} observa-se uma banda atribuída às ligações Nb-OH, indicando que no Nb_2O_5 está ocorrendo vibrações de alongamento de grupos OH estruturais (LOPES, PARIS e RIBEIRO, 2014; RISTIC, POPOVIC e MUSIC, 2004).

Em todas as amostras, verifica-se a presença de banda IR em 1720 cm^{-1} devido a vibrações angulares de moléculas de água adsorvidas nas mesmas. A banda em 1363 cm^{-1} pode ser atribuída a resíduos orgânicos presentes nas amostras precursoras de nióbio. A banda de 1220 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento C-O-C ou até mesmo a vibração Nb-O-C, conforme exposto por Ristic, Popovic e Music (2004).

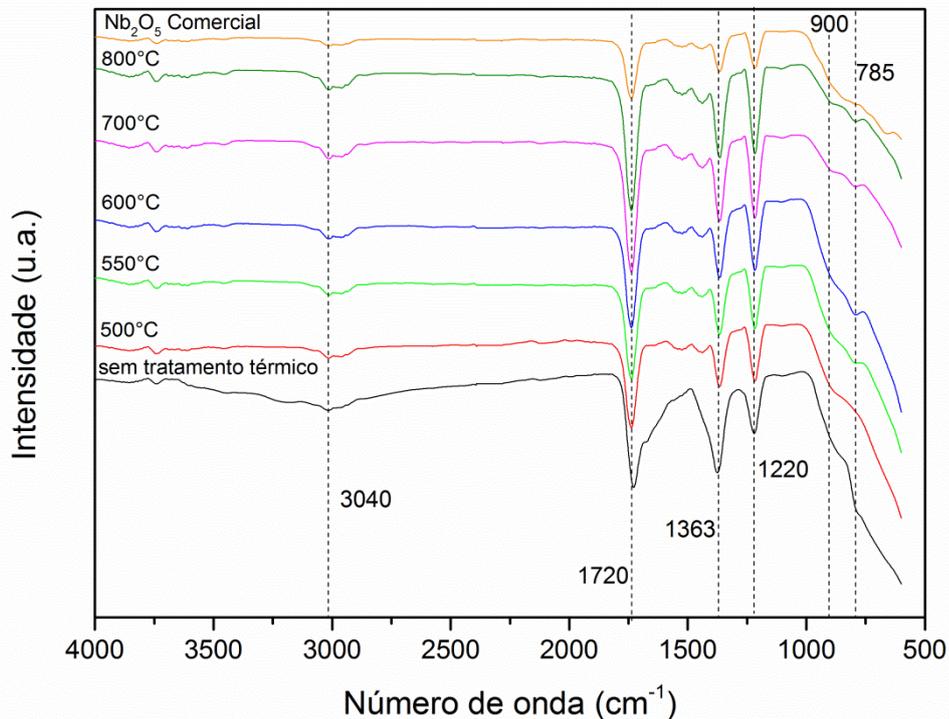


Figura 32 - Espectros FTIR das amostras de Nb₂O₅.

Fonte: Própria.

Na faixa entre 900 e 600 cm⁻¹ ocorrem às vibrações das ligações Nb-O típicas dessa região. Um ombro pode ser observado em 900 cm⁻¹ indicando um estiramento da ligação Nb=O. Logo após, em 785 cm⁻¹ outro ombro é verificado, representando vibração de deformação angular das ligações Nb-O-Nb (RISTIC, POPOVIC e MUSIC, 2004; BRANDÃO et al., 2009).

5.1.6. Espectroscopia de Absorção na Região UV-Visível

Com a finalidade de se obter o *band gap* óptico das amostras de Nb₂O₅, foram feitas medições de refletância difusa. Na Figura 33 encontram-se os resultados dos valores de *band gap* da amostra sem tratamento térmico, as amostras com tratamento térmico (500, 550, 600, 700 e 800°C) e também para o Nb₂O₅ comercial.

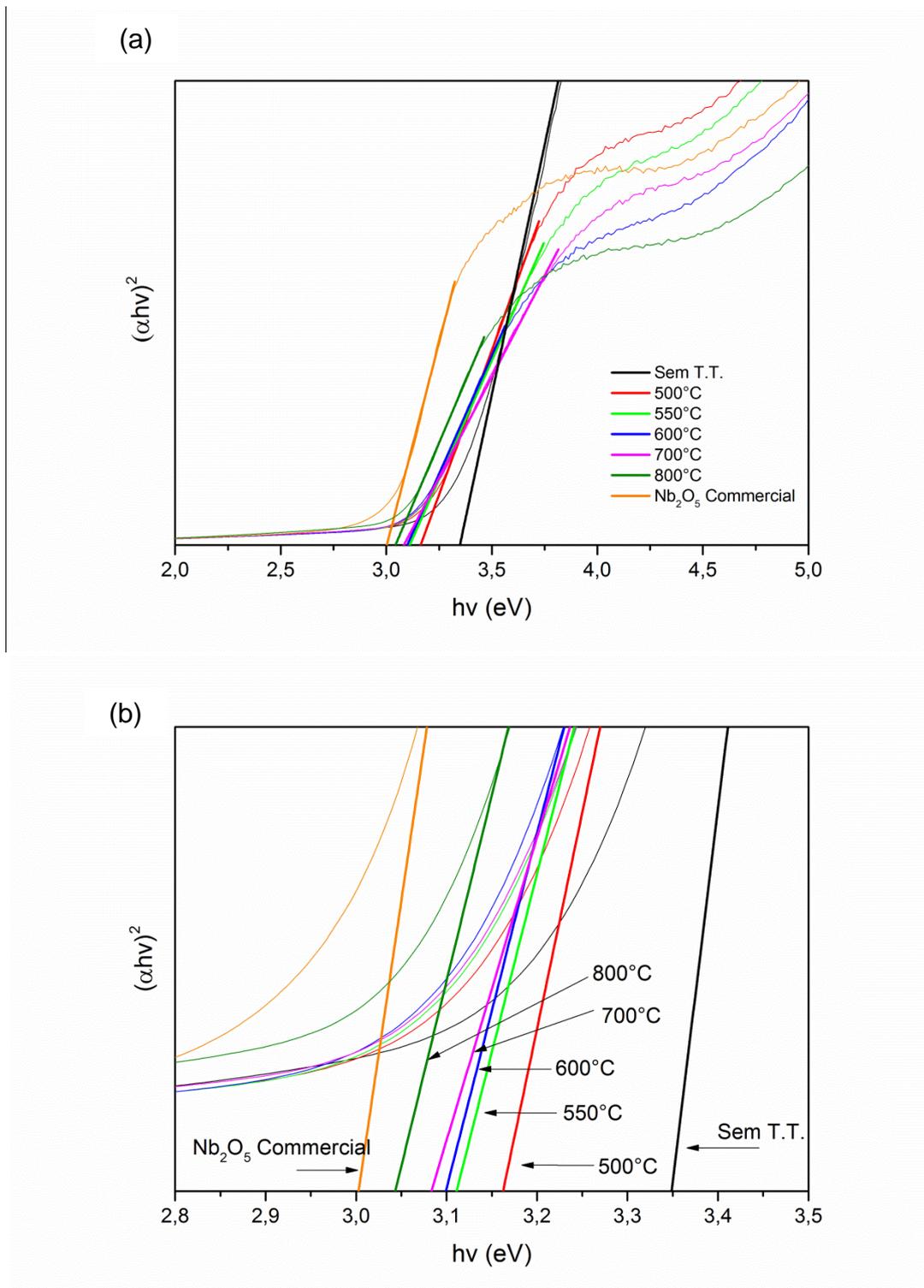


Figura 33 - (a) Energia de *band gap* das amostras de Nb₂O₅ sem tratamento térmico (sem T.T.) e submetidas ao tratamento térmico e (b) uma aproximação de (a).

Fonte: Própria.

A amostra sintetizada e sem tratamento térmico (90°C) apresentou *band gap* no valor de 3,34 eV. Com a aplicação do tratamento térmico nas amostras, à medida

que se elevou a temperatura, houve uma diminuição do valor de *band gap*, obtendo os resultados dispostos na Tabela 7. Falk et al. (2017) também encontrou esse comportamento, conforme a aplicação de temperatura no tratamento térmico. Essa queda do valor de *band gap* é característica, pois à medida que a temperatura aumenta, a fase cristalina passa a ser ortorrômbica, indicando desta forma um ordenamento na estrutura (SURESH et al., 2017).

A média dos valores encontrados está em torno de 3,1 eV, atendendo o valor da literatura, que expõe valores para Nb₂O₅ de 3,1 até 4 eV, conforme Lopes et al. (2015) pesquisaram. O ajuste da curva é mostrado pelo coeficiente de determinação (R²) sendo que ambas as amostras apresentaram valores superiores a 0,99 mostrando desta forma uma correlação positiva forte. As amostras 90°C, 500°C, 550°C e 600°C apresentam energia de *band gap* na região de absorção de luz UV no espectro, com valores iguais e superiores a 3,1 eV. As amostras do material a 700°C e 800°C apresentaram *band gap* de 3,08 eV e 3,04 eV, valores estes referentes aos comprimentos de onda de 402,3 nm e 407,6 nm, indicando que ambas absorvem luz no espectro visível, assim como a amostra de Nb₂O₅ comercial, que apresentou 3,0 eV de energia de *band gap*. Os resultados estão dispostos na Tabela 6 7, demonstrando dessa forma a alteração do *band gap* da amostra conforme o aumento da temperatura.

Tabela 7 - Valores obtidos de *band gap* para as amostras de Nb₂O₅ através do método Tauc, com seus respectivos valores de coeficientes de determinação (R²).

Amostra	Band gap (eV)	R²
Nb ₂ O ₅ sem T.T.	3,34	0,997
Nb ₂ O ₅ 500°C	3,16	0,999
Nb ₂ O ₅ 550°C	3,11	0,998
Nb ₂ O ₅ 600°C	3,10	0,998
Nb ₂ O ₅ 700°C	3,08	0,999
Nb ₂ O ₅ 800°C	3,04	0,999
Nb ₂ O ₅ Comercial	3,00	0,997

Fonte: Própria.

A Figura 34 detalha visualmente os dados apenas do material sintetizado, indicando as fases cristalinas presentes.

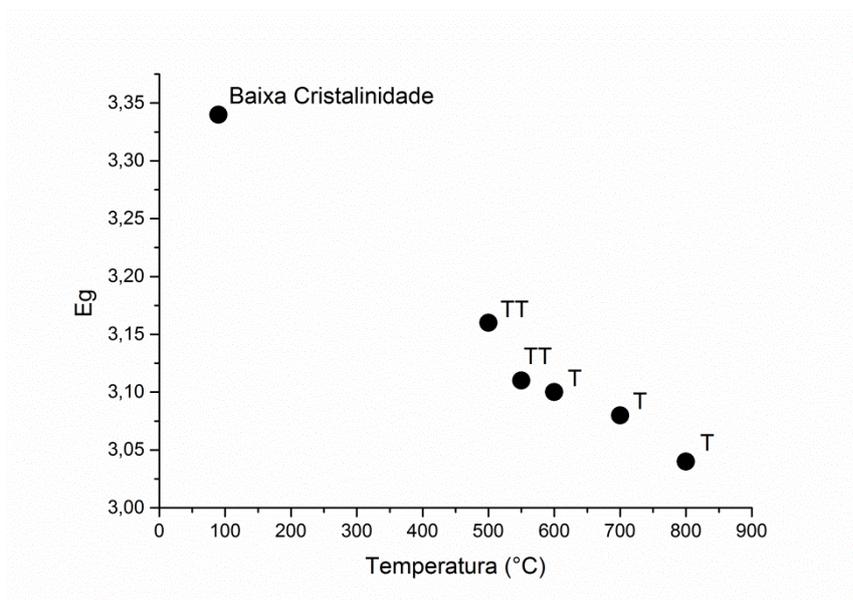


Figura 34 - Energia de *band gap* versus temperatura com as respectivas fases presentes. Fonte: Própria.

Falk et al. (2017) comenta que esse deslocamento de absorção óptica que acontece conforme a temperatura aumenta, pode estar relacionado com a geração de defeitos, como as vacâncias de oxigênio. Esse comportamento, de acordo com Suresh et al. (2017), deve permanecer até a mudança de fase da amostra, ou seja, passando de ortorrômbica para monoclínica, característica nas temperaturas acima de 1000°C. Após essa elevação da temperatura, o *band gap* tende a diminuir devido à expansão térmica que ocorre nas amostras com alta temperatura.

5.1.7. Espectrometria por Fotoluminescência (PL)

Conforme mencionado anteriormente, existe a possibilidade de recombinação dos pares elétrons-buracos. A fotoluminescência permite estudar os defeitos e o comportamento da recombinação dos pares elétrons-buraco (KULKARNI et al., 2013).

Os espectros PL de emissão para o material sintetizado Nb₂O₅ estão demonstrados na Figura 35.

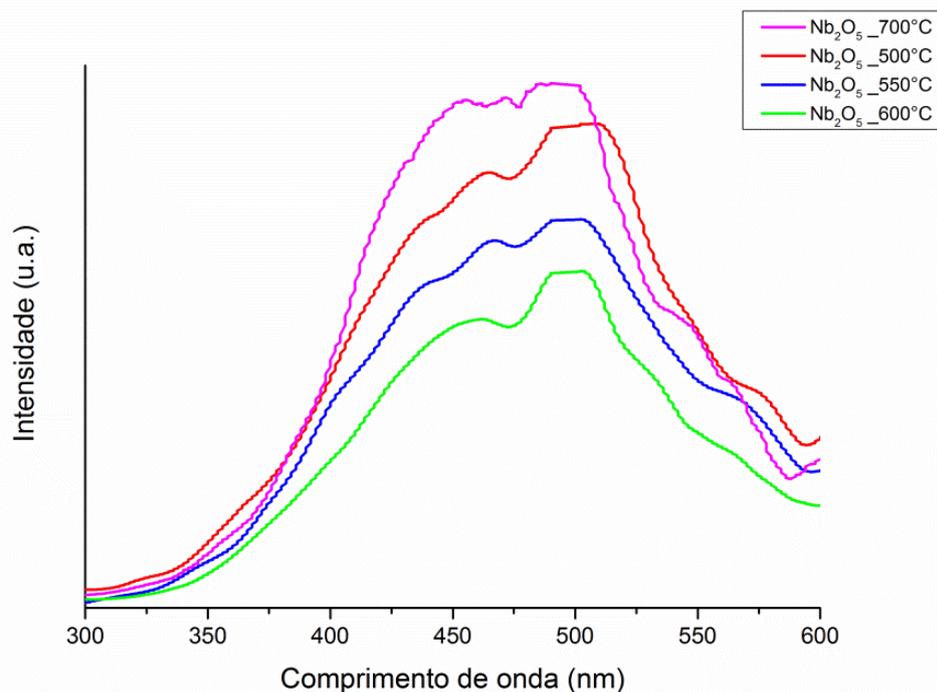


Figura 35 - Curvas fotoluminescentes das amostras de Nb_2O_5 , conforme variação de temperatura do tratamento térmico (500°C, 550°C, 600°C e 700°C).

Fonte: Própria.

Em todas as amostras analisadas verifica-se a existência de bandas de PL presentes no intervalo de 300 nm a 600 nm, ou seja, da faixa UV até a visível. Neste intervalo, existem dois picos de emissão com valores máximos, em 460 nm e 500 nm, sendo estes responsáveis pela luminescência, indicando assim que houve a recombinação dos pares elétron-buraco entre a banda de valência e a banda de condução do material na região visível do espectro solar. Os centros das bandas de PL para os óxidos de nióbio referem-se a defeitos relacionados a vacâncias de oxigênio, contribuindo desta maneira para que ocorra a foto atividade e aumente a intensidade de PL (STOJADINOVIC et al., 2015).

A amostra de 600°C apresentou a menor PL, seguido da amostra de 550°C, 500°C e por fim a de 700°C, como apresentado. Conforme Zhou et al. (2008), os espectros de PL para as amostras de Nb_2O_5 com fase amorfa vão aumentando até que ocorra a mudança de fase, passando assim para fase TT, fazendo com que a intensidade de PL diminua. Isso pode ser facilmente visualizado na Figura 35, onde a partir da amostra de 500°C há um decaimento da intensidade até a amostra de 600°C que possui fase T. A amostra de 700°C possivelmente se encaixaria nessa

mesma teoria, pois apresenta fase T. Porém, como verificado, ela apresentou um valor de PL maior que as demais amostras, indicando desta maneira que ela promove maior recombinação dos pares elétrons-buraco que as demais amostras. Mesmo apresentando essa diferença, todas as curvas tiveram o mesmo comportamento ao longo da medida, indicando similaridade entre as amostras.

5.2. Testes e Caracterização da DSSC

As células DSSC foram submetidas a testes para verificação dos parâmetros fotovoltaicos. Os primeiros testes realizados foram sem iluminação, utilizando o Nb_2O_5 sem tratamento térmico e com tratamento térmico de 500°C , sendo os resultados dispostos a seguir. Foram escolhidas essas amostras, a fim de verificar a possível mudança nos parâmetros da DSSC em função da amostra sintetizada sem tratamento térmico e com a aplicação da primeira temperatura do tratamento térmico, ou seja, 500°C .

O teste no escuro (sem iluminação) foi realizado para ambas as amostras, obtendo desta forma os valores para gerar a curva $I \times V$, conforme Figura 36.

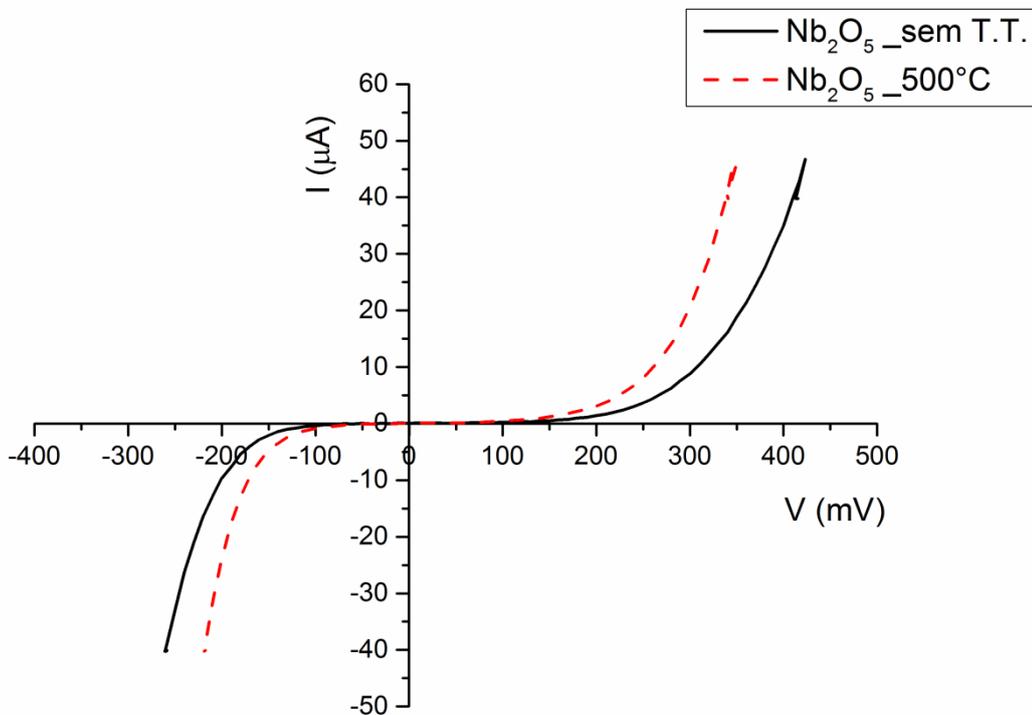


Figura 36 - Curva $I \times V$ de célula fotovoltaica no escuro das amostras de Nb_2O_5 a 90°C e 500°C .

Fonte: Própria.

As curvas $I \times V$ no escuro apresentaram comportamento de um diodo, mostrando desempenho não linear em relação à tensão aplicada. Analisando o ponto zero, à medida que a curva aumenta gradualmente no quadrante superior, os valores iniciais de corrente e de tensão são bem baixos. Dessa forma, percebe-se um aumento súbito da corrente para um pequeno acréscimo no aumento da tensão, indicando assim uma resistência muito baixa.

Analisando a resposta da curva $I \times V$ no escuro, constata-se que para a amostra de 500°C a corrente apresenta um aumento súbito quando comparada a tensão aplicada, indicando desta forma que à medida que a célula é submetida à iluminação, valores maiores de corrente serão encontrados devido a menor quantidade de recombinações de cargas presentes, sendo este comportamento característico de maiores valores de resistência paralelo. Em contrapartida, com a elevação da corrente, a resistência série é menor, pois a tensão permaneceu a mesma, não havendo um aumento súbito como ocorreu com a corrente.

Os resultados obtidos nos testes sob iluminação estão apresentados a seguir.

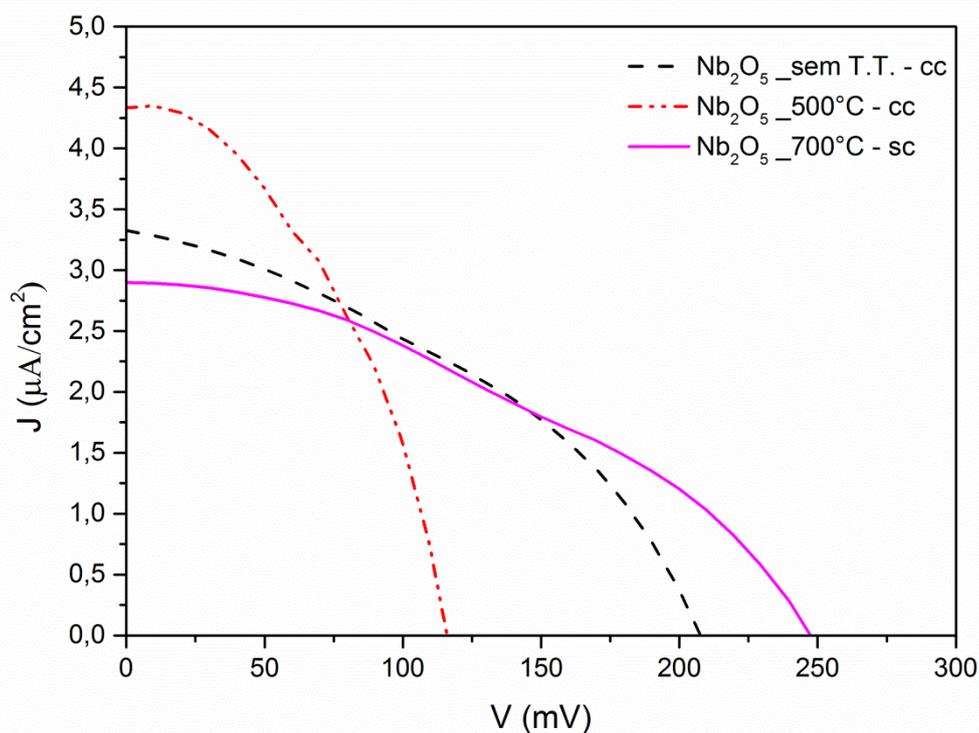


Figura 37 - Curvas $J \times V$ das amostras de Nb_2O_5 , sendo cc – com corante e sc – sem corante.

Fonte: Própria.

Para a escolha das amostras que foram analisadas neste teste, levou-se em consideração o tratamento térmico realizado após a síntese, selecionando assim uma amostra com presença de fase com baixa cristalinidade, fase TT e fase T, sendo a sem tratamento térmico (sem T.T.), 500° e 700°C, respectivamente. Escolheu-se amostra de 700°C, que apresentou *band gap* de 3,08 eV, valor este presente na faixa do visível no espectro solar. Por apresentar *band gap* inferior a 3,1 eV, indicando absorção na faixa do visível no espectro solar, fez-se um teste sem a utilização de corante para analisar o seu comportamento.

Comparando os resultados, primeiramente é notável perceber uma mudança na densidade de corrente das células DSSC dispostas. Valores mais altos de densidade de corrente (J_{sc}) podem ser visualizados para as amostras de Nb₂O₅ submetidas ao processo de sensibilização por corante, sem tratamento térmico e 500°C, mostrando dessa forma a potencialidade do seu uso. Por outro lado, percebe-se que na amostra submetida à temperatura de 700°C e sem sensibilização, a J_{sc} é mais baixa, porém valores de tensão superiores foram encontrados.

É evidente que a célula DSSC contendo a amostra Nb₂O₅ a 500°C apresentou melhor resultado de J_{sc} do que as demais, porém o seu resultado de V_{oc} apresentou valores inferiores. Já na amostra sem tratamento térmico nota-se uma diminuição de J_{sc} e um V_{oc} maior. Esses dados podem ser confirmados pela análise realizada no escuro, Figura 36, pois conforme explicado anteriormente, a amostra de 500°C obteve um grande acréscimo de corrente e um baixo valor de tensão, devido a menor resistência apresentada, diferente do que aconteceu com a amostra sem tratamento térmico, que gerou um V_{oc} superior e um decaimento nos valores de J_{sc} .

A Figura 38 apresenta a curva de potência gerada em cada célula estudada e uma comparação entre as mesmas. Pela curva de potência é possível encontrar o fator de forma da curva, onde quanto mais retangular for seu comportamento, melhor será o FF. Verifica-se que as curvas de potência não apresentaram comportamento regular, indicando desta forma um FF relativamente baixo em todas as amostras. Sobrepondo as curvas em apenas um gráfico, conforme Figura 38 (d), nota-se as amostras sem tratamento térmico e de 700°C apresentaram maior valor de potência, já que ambas apresentaram similaridade na curva $J \times V$ exposta. A amostra de 500°C apresentou menor valor de potência, pois teve um V_{oc} inferior às demais

amostras, indicando esta queda. Porém, mesmo com essa diferença nos valores de potência, ambas as amostras tiveram comportamento bem similar de potência. As medidas não foram realizadas utilizando uma lâmpada padronizada, indicando assim que os valores de potência podem apresentar alguma incompatibilidade conforme foram calculados, ou conforme ocorra uma modificação nos parâmetros.

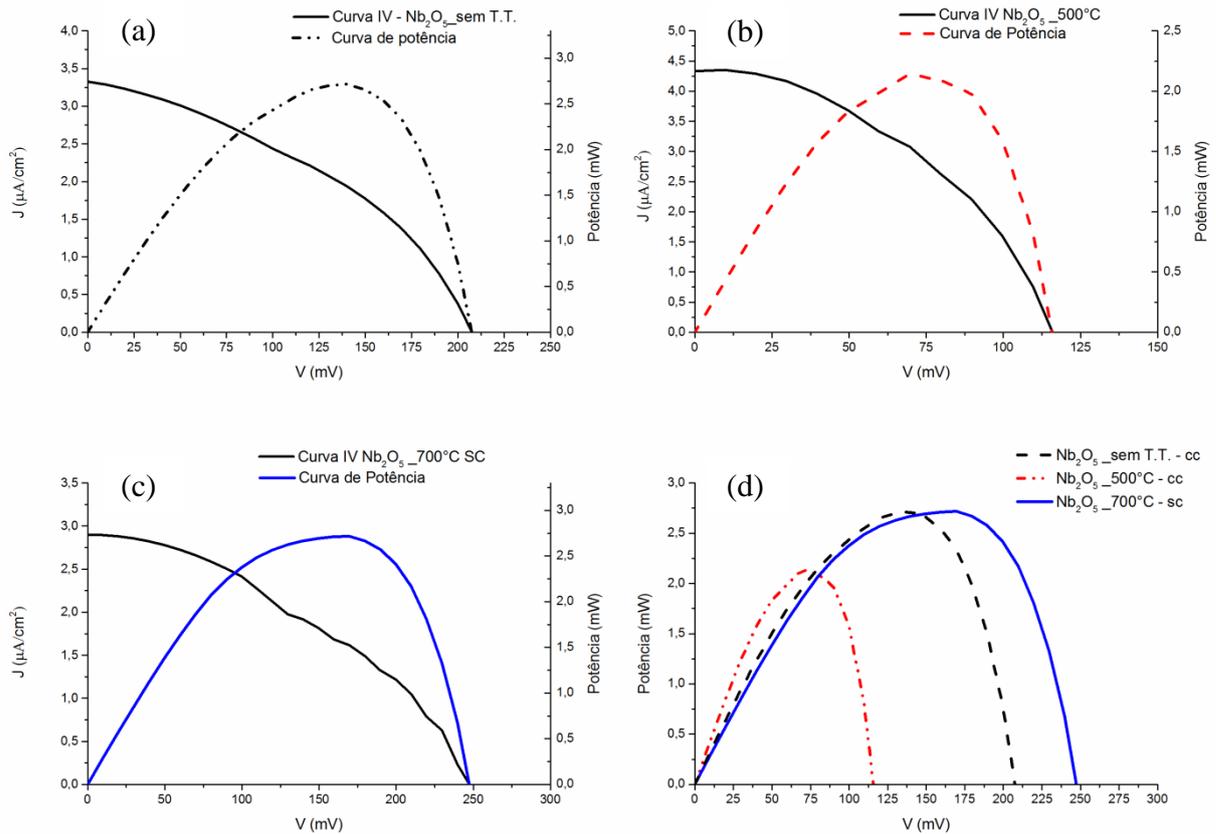


Figura 38 - Curvas de potência das DSSC, sendo (a) $\text{Nb}_2\text{O}_5_{90^\circ\text{C}}$ cc, (b) $\text{Nb}_2\text{O}_5_{500^\circ\text{C}}$ cc, (c) $\text{Nb}_2\text{O}_5_{700^\circ\text{C}}$ sc e (d) comparativo entre as potências geradas das três células.

Fonte: Própria.

Na Tabela 8 estão expostos os valores dos parâmetros das DSSC sob iluminação. O FF foi calculado baseando-se na curva de potência, conforme já mencionando.

Tabela 8 - Parâmetros fotovoltaicos das DSSC sob iluminação.

Amostra	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\mu A/cm^2$)	FF	$P_{m\acute{a}x}$ (mW)
Nb ₂ O ₅ _sem T.T.	207,36	3,39	0,29	2,71
Nb ₂ O ₅ _500°C	115,39	4,34	0,36	2,14
Nb ₂ O ₅ _700°C_SC	246,73	2,89	0,27	2,72

Fonte: Própria.

Devido aos baixos valores de densidade de corrente encontrados, a eficiência de conversão da célula não foi calculada, uma vez que esta depende dos valores de J_{sc} , V_{oc} e FF , o que resultaria em uma eficiência muito baixa.

5.3. Comparação entre trabalhos

Analisando os trabalhos similares que relacionam o uso do Nb₂O₅ em DSSC, foi feita uma comparação, verificando primeiramente a fase obtida e utilizada do material, diâmetro da partícula e valores do *band gap* das amostras e posteriormente os parâmetros fotovoltaicos como J_{sc} , V_{oc} , FF e η .

No primeiro método comparativo, em relação às amostras em pó do Nb₂O₅, é possível visualizar que as fases cristalinas encontradas estão coerentes com as temperaturas estabelecidas na literatura, exposto anteriormente na seção de Revisão Bibliográfica. Em grande parte dos trabalhos, o tratamento térmico é realizado a fim de obter a diferenciação das fases, conforme também realizado neste trabalho. Ventura et al. (2017) e Jamil et al. (2017) citaram a predominância de fase pseudo-hexagonal, TT, mesmo em temperaturas baixas, como 160°C e 120°C. Algumas amostras a baixas temperaturas exibem uma pequena tendência de cristalização da fase, mostrando pequenos picos alargados, indicando desta forma a mudança de fase da fase amorfa para a fase TT. Neste trabalho, a mudança de fase foi verificada na temperatura de 500°C, exibindo fase TT bem definida, mantendo-se assim a temperatura de 550°C. À medida que a amostra passou para 600°C, a amostra passou a apresentar fase T, permanecendo assim nas temperaturas de 700°C e 800°C.

O tamanho do cristalito, calculado com base nos dados do DRX, apresentaram valores variando de 7,3 – 55nm, verificando que esse dado aumenta o seu valor, conforme a temperatura aplicada é aumentada.

Outro dado interessante é os valores de *band gap*. Segundo Lopes et al. (2015), os valores de *band gap* para as amostras de Nb₂O₅ variam de 3,1 a 4eV. Realizando um comparativo de trabalhos, verifica-se que os valores variam de 2,9 a 4,21eV. Esse dado pode variar conforme o método de síntese utilizado, assim como a temperatura proposta. Neste trabalho, foram encontrados valores de *band gap* inferiores, mostrando que conforme a temperatura de tratamento térmico aumentou, o *band gap* diminuiu.

A Tabela 9 mostra a comparação de Nb₂O₅ obtido de diferentes formas, indicando a fase encontrada, a temperatura utilizada, o tamanho do cristalito e valores de *band gap*.

Tabela 9 - Comparação com outros trabalhos relacionando as características do pó obtido em diferentes sínteses.

Temperatura (°C)	Fase	Tamanho de Cristalito (nm)	Band gap (eV)	Referências
400 - 1000	TT e T	29 - 55	3,81 - 4,21	Suresh et al. (2017)
500, 800, 1100	TT e T	10 - 15	3,77 – 3,85	Le Viet et al. (2010)
700	T	15	3,2	Beedri et al. (2016)
120	TT	40	3,41	Jamil et al. (2017)
500	T	24 -41	3,1-3,3	Panetta et al. (2017)
160	TT	8 -12	-	Ventura et al. (2017)
500, 600, 800	TT e T	45	2,9-3,1	Falk et al. (2017)
Sem T.T.	Amorfa	7,3	3,34	Própria
500 - 550	TT	11,2-13,7	3,11-3,16	Própria
600, 700, 800	T	15,9-32,6	3,04-3,10	Própria

Fonte: Própria.

O segundo método comparativo foi em relação à montagem das células solares sensibilizadas por corante utilizando o Nb₂O₅ como semicondutor. Muitos pesquisadores utilizam o Nb₂O₅ como uma camada de bloqueio, retardando desta

forma a recombinação dos elétrons, melhorando assim a eficiência (Sulaeman e Abdullah, 2017). Os resultados dos trabalhos realizados para comparação foram baseados somente em células DSSC aplicando o Nb₂O₅. Verifica-se que em 2017 uma eficiência alta, 7,33, foi encontrada por Suresh e colaboradores. Os valores de corrente, na maioria dos trabalhos, são na faixa de mA, diferentemente do que foi encontrado neste trabalho, que foi em µA. Os resultados, conforme exposto anteriormente, condizem com as outras análises realizadas neste trabalho. Muitos fatores podem influenciar esses baixos valores nos resultados dos parâmetros fotovoltaicos investigados, indicando desta forma a necessidade de melhorar os processos de montagem da célula.

A Figura 10 apresenta a comparação dos parâmetros fotovoltaicos com diferentes trabalhos.

Tabela 10 - Comparação dos parâmetros fotovoltaicos de diferentes trabalhos.

Fase	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (mV)	FF	η	Referências
TT e T	14,76	776	0,65	7,33	Suresh et al. (2017)
TT	6,8	738	0,59	2,97	Jin et al. (2014)
T	17,6	639	0,40	4,48	Rani et al. (2014)
TT e T	6,68	770	0,59	3,05	Le Viet et al. (2010)
T	0,13	530	0,22	-	Beedri et al. (2016)
T	6,23	738	0,68	3,15	Liu et al. (2016)
TT	0,348	178	0,25	0,072	Jamil et al. (2017)
Amorfa	3,39 x10 ⁻³	207	0,29	-	Própria
TT	4,34 x10 ⁻³	115	0,36	-	Própria
T	2,89 x10 ⁻³	247	0,27	-	Própria

Fonte: Própria.

6. Conclusão

Neste trabalho foi possível sintetizar Nb₂O₅ através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, mostrando-se como um método simples, rápido e com o uso de baixas temperaturas para a obtenção dos pós. O Nb₂O₅ obtido na síntese demonstrou potencial para aplicação como semicondutor em DSSC.

As caracterizações das amostras foram importantes para avaliar a influencia nos resultados de caracterização. A realização de tratamento térmico, em diferentes temperaturas, foi um parâmetro importante para a caracterização do material após a síntese e a sua utilização como semicondutor na DSSC, já que a temperatura influencia a mudança de fase do material. O Nb₂O₅ apresentou as fases pseudo-hexagonal (500°C) e ortorrômbica (550-800°C), com tamanho de cristalito variando de 7,3 a 32,6 nm. Pelo MEV e MET verificou-se a presença de aglomerados com forma irregulares. A análise Raman mostrou a presença de vibrações na amostra conforme ocorre a mudança de fase. Os espectros FTIR apresentaram similaridade nos resultados das amostras, assim como os resultados apresentados de fotoluminescência. O *band gap* encontrado neste trabalho apresentou valores inferiores quando comparado com a literatura, com valor mínimo de 3,04 eV, indicando absorção na faixa visível do espectro solar. Isso demonstra que o material obtido pelo método de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas possui boa propriedade óptica.

A definição das características de cada parte da DSSC, como materiais utilizados e condições da montagem, foram determinantes para a execução da montagem final da DSSC. As células montadas neste trabalho apresentaram resposta fotovoltaica, porém com valores de parâmetros baixos, indicando a necessidade de otimização da célula. As células construídas se diferenciaram em relação aos parâmetros de J_{sc} e V_{oc} , devido à mudança de temperatura pelo tratamento térmico no Nb₂O₅, assim como a utilização de corante. A célula de 500°C apresentou maior valor de J_{sc} , 4,34 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, enquanto que a célula de 700°C sem o uso de corante apresentou o maior valor de V_{oc} , 247 mV. Isso atesta que existe a possibilidade de utilização da DSSC conforme a necessidade de aplicação, como maiores correntes ou tensões.

O estudo das células está em constante desenvolvimento e este trabalho permitiu corroborar com o estudo do uso de Nb₂O₅ como semicondutor,

considerando aspectos importantes de caracterização do pó, que alteram a característica e parâmetros da célula.

7. Trabalhos Futuros

Tendo o conhecimento da ampla área que engloba os estudos das DSSCs, sugere-se como trabalhos futuros:

- Aplicar maiores temperaturas nos pós de Nb_2O_5 obtidos na síntese, e verificar as possíveis mudanças nas caracterizações do mesmo;
- Avaliar o método proposto neste trabalho de deposição do semiconductor no FTO por *Doctor Blade*;
- Estudar diferentes métodos de deposição do filme de Nb_2O_5 , buscando a reprodutibilidade do material, através do controle de espessura;
- Verificar a degradação da DSSC, através de um estudo relacionando a degradação do eletrólito e do corante utilizado;
- Estudar outros corantes que podem ser utilizados na DSSC, visando corantes naturais, a fim de se obter uma célula com materiais considerados limpos;
- Estudar as influências do processo de degradação desses corantes;
- Estudar outros materiais catalisadores para o contra eletrodo.
- Avaliar a possibilidade de uso do Nb_2O_5 como um agente bloqueador em DSSC;
- Estudar formas de aprimoramento da célula construída, como alterações nos parâmetros de montagem, visando um aumento da eficiência de conversão;

Referências

AEGERTER, M.A.; Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. Germany, v.68, p.401-422, 2001.

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica; **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 2ª Ed, Brasília, 2005.

ALI, R.A.M.; NAYAN, N.; Fabrication and analysis of dye-sensitized solar cell using natural dye extracted from dragon fruit. **International Journal of Integrated Engineering**. Japan, p.55-62, 2010.

APPEL, L. et.al.; New iso-propoxides, tert-butoxides and neo-pentoxides of niobium(V): Synthesis, structure, characterization and stabilization by trifluoroheteroarylalkenolates and pyridine ligands. **Dalton Transactions**. Germany, v.41, p.1981-1990, 2012.

BEEDRI, N. I. et al.; Rose Bengal Sensitized Niobium Pentaoxide Photoanode for Dye Sensitized Solar Cell Application. **AIP Conference Proceedings**. India, p.40022-1-40022-3, 2017.

BRANDÃO, R.F. et al.; Synthesis, Characterization and use of Nb₂O₅ based Catalysts in Producing Biofuels by Transesterification, Esterification and Pyrolysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. Brazil, v.20, n.5, p.954-966, 2009.

BRAUER, V.G.; Die Oxyde des Niobs. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**. Germany, v.1, n.248, p.1-31, 1941.

BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F.; Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. **Physical Chemistry Chemical Physics**. France, v.5, p.1457-1466, 2003.

CARTEN, C.B., NORTON, M.G.; Ceramic Materials – Science and Engineering. **Springer New York**. Part VI - Sols, Gels, and Organic Chemistry, p.400-411, 2007.

CASTRO, D.C.C. et al.; Synthesis and Characterization of Mesoporous Nb₂O₅ and Its Application for Photocatalytic Degradation of the Herbicide Methylviologen. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. Brasil, v.27, n.2. p.303-313, 2016.

CBMM; Nióbio, disponível em < <http://www.cbmm.com.br/pt/Paginas/niobium.aspx>> . Acesso em 10 out.2017.

CHEN, C.C.; TING, C.C.; Photoelectrode Fabrication of Dye-Sensitized Nanosolar Cells Using Multiple Spray Coating Technique. **International Journal of Photoenergy**. Taiwan, v.2013, 2013.

CHEN, P., et.al.; Microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ spheres with efficient photovoltaic performance for dye-sensitized solar cells. **Journal of Nanoparticle Research**. Taiwan, v.15, p.1465-1476, 2013.

CRESESB; Disponível em <http://cresesb.cepel.br/index.php?section=com_content&cid=301>. Acesso em: 20 nov.2016.

COSKUN, O. D., DEMIREL, S. The Optical and Structural Properties of Amorphous Nb₂O₅ Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. **Applied Surface Science**, Turquia, v. 277, p. 35-39, 2013.

CULLITY, B.D.; Elements of X-Ray Diffraction. **ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY INC.** USA, 2 ed, 555 p, 1978.

ECKERT, J.; BERLIN, H.C.S.; GOSLAR, W.; Niobium and Niobium Compounds. **Ullmann's - Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Wiley-VCH, p.1-15, 2002.

FALK, G. et.al.; Colloidal Sol–Gel Synthesis and Photocatalytic Activity of Nanoparticulate Nb₂O₅ Sols. **Journal American Ceramic Society**. Brazil, v.99, n.6, p.1969-1973, 2016.

FALK, G et al.; Microwave-assisted synthesis of Nb₂O₅ for photocatalytic application of nanopowders and thin films. **Journal of Materials Research**. Brazil, v.32, n.14, p.3271-3278, 2017.

FREVEL, L.K., RINN, H.W.; Powder Diffraction Standards for Niobium Pentoxide and Tantalum Pentoxide. **Analytical Chemistry**. V.27, n.8, p.1329-1330, 1955.

GAIKWAD, S.P. et al.; Co-Precipitation Method for the Preparation of Nanocrystalline Ferroelectric SrBi₂Nb₂O₉ Ceramics. **Journal of Electroceramics**. India, v. 14, p.83-87, 2005.

GHOSH, R. et al.; Nanoforest Nb₂O₅ Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells by Pulsed Laser Deposition. **Applied Materials and Interfaces**, Estados Unidos, v. 3, p. 3929-3935, 2011.

GRÄTZEL, M.; Dye-sensitized solar cells. Journal of Photochemistry and Photobiology C: **Photochemistry Reviews**. Switzerland, v. 4, p.145-153, 2003.

GRÄTZEL, M.; Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. **Inorganic Chemistry**, Switzerland, v. 44, n. 20, p. 6841-6851, 2005.

GREENPRO; Energia Fotovoltaica - Manual sobre Tecnologias, Projeto e Instalação. Disponível em < <http://www.greenpro.de/po/fotovoltaico.pdf>>. Acesso em: 23 jun. 2017.

GREENPEACE – Revolução Energética 2016. Disponível em < <http://www.greenpeace.org/brasil/Global/brasil/image/2015/Dezembro/2016/Revolu%C3%A7%C3%A3o%20Energ%C3%A9tica%202016.%20Greenpeace%20Brasil.pdf>>. Acesso em: 28.mai. 2017.

GSR – Renewable 2017 Global Status Report; Annual Reporting on Renewables: Ten years of excellence. Paris, **REN21 Secretariat**, 2017.

GULARTE, L.T.; **Síntese Solvotermal Assistido por Micro-ondas de TiO₂ para Célula Solar Sensibilizada por Corante de Beterraba**. 94f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), UFPEL, 2016.

HAGFELDT, A et.al.; Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemical Reviews**. Sweden, v. 110, n. 11, p. 6595–6663, 2010.

HE, J., et.al.; Hydrothermal growth and optical properties of Nb₂O₅ nanorod arrays. **Journal of Materials Chemistry C**. China, v.2, p.8185-8190, 2014.

HENDERSON, M.A.; A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. **Surface Science Reports**. USA, n.66, p.185-297, 2011.

HERRON, J.A., et.al.; A general framework for the assessment of solar fuels Technologies. **Energy & Environmental Science**. USA, v.8, p.126-157, 2015.

HIRATSUKA, R.S. et al.; O Processo Sol-Gel: Uma visão físico-química. **Química Nova**. Brasil, v.18, n.2, p.171-180, 1997.

HONSBURG, C.; BOWDEN, S.; Photovoltaic Education Network - Solar Cell Parameters. 2013. Disponível em < <http://www.pveducation.org/pvcdrom/iv-curve>>. Acesso em 10 fev.2017.

HU, W. et.al.; Morphological Evolution of Nb₂O₅ in a Solvothermal Reaction: From Nb₂O₅ Grains to Nb₂O₅ Nanorods and Hexagonal Nb₂O₅ Nanoplatelets. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater**. China, v.24, n.2, p.245-248, 2009.

HU, W. et.al.; NbS₂/Nb₂O₅ nanocables. **Journal Nanotechnology**. China, v.18, 2007.

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração. Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira. 7ed, Brasil, 2012.

IRENA: International Renewable Energy Agency. RENEWABLE ENERGY TECHNOLOGIES: COST ANALYSIS SERIES; **Solar Photovoltaics**, v.1, n.4/5, p.1-52, 2012.

ITO, S. et.al.; Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. **Thin Solid Films**. Switzerland, n.516, p.4613–4619, 2008.

ITO, S. et.al.; Photovoltaic Characterization of Dye-sensitized Solar Cells: Effect of Device Masking on **Conversion Efficiency**. **Progress in photovoltaics: research and applications**. Switzerland, v.14, p.589-601, 2006.

JAMIL, M. et al., Studies on solution processed Graphene-Nb₂O₅ nanocomposite based photoanode for dye-sensitized solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**. Pakistan, v.694, p.401-407, 2017.

JEHNG, J.M., WACHS, I.E.; Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides. **Chemistry of Materials**. USA, v.3, p.100-107, 1991.

JIAO, Y.; ZHANG, F; MENG, S.; Solar Cells – Dye Sensitized Devices. Dye Sensitized Solar Cells Principles and New Design. **[S.I.]: INTECH Open Access Publisher**, p.131-148, 2011.

JIN, X. et al.; Size-controlled synthesis of mesoporous Nb₂O₅ microspheres for dye sensitized solar cells. **RSC Advances**. China, v.4, p.35546-35553, 2014.

JIU, J. et al. Dye-Sensitized Solar Cells Based on a Single-Crystalline TiO₂ Nanorod Film. **The Journal of Physical Chemistry B**, Japão, v. 110, n 5, p. 2087-2092, 2006.

KATOH, R. et.al.; Efficiencies of Electron Injection from Excited N3 Dye into Nanocrystalline Semiconductor (ZrO₂, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅, SnO₂, In₂O₃) Films. **J. Phys. Chem. B**, Japão, v. 108, n. 15, p. 4818-4822, 2004.

KO, E.I.; WEISSMAN, J.G.; structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**. USA, V.8, P.27-36, 1990.

KOMARNENI, S. et.al.; Nanophase materials by hydrothermal, microwavehydrothermal and microwave-solvothermal methods. **CURRENT SCIENCE**. USA, v.85, n.12, p.1730-1734, 2003.

KOMINAMI, H. et.al.; Novel solvothermal synthesis of niobium(V) oxide powders and their photocatalytic activity in aqueous suspensions. **Journal of Materials Chemistry**. Japan, v.11, p.604-609, 2001.

KULKARNI, A.K. et al.; Nanostructured Ndoped orthorhombic Nb₂O₅ as an efficient stable photocatalyst for hydrogen generation under visible light. **Dalton Transactions**. India, v. 46, p.14859-14868, 2017.

LAZAROVA, K. et.al.; Optical characterization of sol-gel derived Nb₂O₅ thin films. **Optics & Laser Technology**. Bulgaria, v.58, p.114-118, 2014.

LE VIET, A. et al. Nb₂O₅ Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells: Choice of the Polymorph. **The Journal of Physical Chemistry C**, Singapura, v. 114, n 49, p. 21795-21800, 2010.

LEITE, E.R. et.al.; Synthesis of Niobia Nanocrystals with Controlled Morphology. **The Journal of Physical Chemistry B**. Brazil, v.110, n.37, p.18088-18090, 2006.
LEWIS, N.S.; Toward Cost-Effective Solar Energy Use. **SCIENCE**. USA, v.315, p.798-801, 2007.

LEWIS, N. S., NOCERA, D. G.; Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. **PNAS**. Estados Unidos, v.103, n.43, p. 15729–15735, 2006.

LIMA, José Maria Gonçalves de. Perfil de Mineração do Nióbio: Relatório Técnico 20 do Ministério de Minas e Energia, 2010. Disponível em <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P11_RT20_Perfil_da_Minera_xo_do_Nixbio.pdf/48860760-63f2-489e-b4b9-e16236fd1413> Acesso em 20 out.2016

LIU, F.; XUE, D.; Fabrication of Nb₂O₅ nanotrees with controlled branching degrees. **PHYSICA SCRIPTA**. China, n.T139, 2010.

LIU, X. et.al.; Niobium pentoxide nanotube powder for efficient dye-sensitized solar cells. **New Journal Chemistry**. China, v.40, p.6276-6280, 2016.

LOPES, O.F. et. al. Óxidos de Nióbio: Uma Visão sobre a Síntese do Nb₂O₅ e sua Aplicação em Fotocatálise Heterogênea. **Química Nova**, São Paulo, v.38, n. 1, p.106-117, 2015.

LOPES, O.F.; PARIS, E.C.; RIBEIRO, C.; Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxidemethod applied to organic pollutant photodegradation: A mechanisticstudy. **Applied Catalysis B: Environmental**. Brazil, v.144, p.800-808, 2014.

LUO, H.; WEI, M.; WEI, K.; Synthesis of Nb₂O₅ Nanorods by a Soft Chemical Process. **Journal of Nanomaterials**. China, 2009.

LUO, H.; WEI, M.; WEI, K.; Synthesis of Nb₂O₅ nanosheets and its electrochemical measurements. **Materials Chemistry and Physics**. China, v.120, p.6-9, 2010.

MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S.; Energia Solar Fotovoltaica: Uma Breve Revisão. **Revista Virtual de Química**, Brasil, v.7, n.01, p.126-143, 2015.

MARINS, N.H. et al.; Radiopaque dental adhesive with addition of niobium pentoxide nanoparticles. **Polymer Bulletin**. Brasil, p.1-14, 2017.

MATHEW, S. et.al.; Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. **Nature Chemistry**, Switzerland, 2014.

Ministério de Minas e Energia – MME, Resenha Energética Brasileira, Exercício de 2014, Edição de junho de 2015. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/1138787/1732840/Resenha+Energ%C3%A9tica+-+Brasil+2015.pdf/4e6b9a34-6b2e-48fa-9ef8-dc7008470bf2>> Acesso em 17 jun.2017

MOHAMMED, A.A.; AHMAD, A.S.S.; AZEEZ, W.A.; Fabrication of Dye Sensitized Solar Cell Based on Titanium Dioxide (TiO₂). **Advances in Materials Physics and Chemistry**. Iraq, v.5, p.361-367, 2015.

MOURÃO, H.A.J.L.; MENDONÇA, V.R.; Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**. Brasil, v.32, n.8, p.2181-2190, 2009.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M.; Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**. Poland, v.99, n.12, p.3603-3624, 1999.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M.; A low-cost, high-efficiency solar cell based in dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Letters to Nature**. Switzerland, v.353, p.737-740, 1991.

OK, M-R. et.al.; Surface Patterning of Mesoporous Niobium Oxide Films for Solar Energy Conversion. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, Estados Unidos, 2013.

ÖZER, N.; CHEN, D.G.; LAMPERT, C.M.; Preparation and properties of spin-coated Nb₂O₅ films by the sol-gel process for electrochromic applications. **Thin Solid Films**. Turkey, v.277, p.162-168, 1996.

PANETTA, R. et al.; Synthesis and characterization of Nb₂O₅ mesostructures with tunable morphology and their application in dye-sensitized solar cells. **Materials Chemistry and Physics**. Italy, v.202, p.289-301, 2017.

PAULA, A.J. et.al.; Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Structurally and Morphologically Controlled Sodium Niobates by Using Niobic Acid as a Precursor. **European Journal of Inorganic Chemistry**. Germany, p.1300-1308, 2008.

Perry, R.H.; Green, D.W.; **Perry's Chemical engineers Handbook**. McGraw-Hill; 7 edição, USA, 1997.

PINHO, J.T.; GALDINO, M.A.; Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos. **CEPEL-CRESESB**, Rio de Janeiro, 2014.

PIRES, F.I., et.al.; Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline SnO powders. **Materials Letters**. Brazil, v.62, p.239-242, 2008.

PRADO, A.G.S., et.al.; Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for índigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**. Brasil, v.82, p.218-224, 2008.

RABA, A.M.; BAUTISTA, J.; MURILLO, E.; Synthesis and characterization of the oxide nanoparticles obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Physics Conference Series**. Colombia, v.687, 2016.

RABA, A.M.; RUÍZ, J.B.; JOYA, M.R.; Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process. **Materials Research**. Colombia, v.19, n.6, p.1391-1387, 2016.

RABA-PÁEZ et al.; Pechini method used in the obtention of semiconductor nanoparticles based niobium. **DYNA**. Colombia, v.82, n.189, p.52-58, 2015.

RANI, R. A. et al. Highly Ordered Anodized Nb₂O₅ Nanochannels for Dye-Sensitized Solar Cells. **Electrochemistry Communications**. Austrália, v. 40, p. 20-23, 2014.

RAUF, M.A.; ASHRAF, S.S.; Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**. United Arab Emirates, V.151, P.10-18, 2009.

REDDY, K. G. et.al.; On Global Energy Scenario, Dye-sensitized Solar Cells and the Promise of Nanotechnology. **Physical Chemistry Chemical Physics**. Rússia, v.16, n.15, p.6838-6858, 2014.

REZENDE, C.C. et.al.; Synthesis and characterization of iron/niobium composites: Catalyst for dye wastewater treatments. **Catalysis Communications**. Brazil, v.26, p.209-213, 2012.

RISTIC, M.; POPOVIC, S.; MUSIC, S.; Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders. **Materials Letters**. Croatia, v.58, p.2658-2663, 2004.

ROSARIO, A.V.; PEREIRA, E.C.; Influence of the crystallinity on the Li⁺ intercalation process in Nb₂O₅ films. **J Solid State Electrochem**. Brazil, v.9, p.665-673, 2015.

SAYAMA, K.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H. Photoelectrochemical Properties of a Porous Nb₂O₅ Electrode Sensitized by a Ruthenium Dye. **Chemistry of Materials**, Japão, v. 10, n. 12, p. 3825-3832, 1998.

SANTOS, I.C.M.S., et.al.; Studies on the hydrothermal synthesis of niobium oxides. **Polyhedron**. Portugal, v.21, p.2009-2015, 2002.

SCHÄFER, H. et al., The Modifications of Niobium Pentoxide. **Angewandte Chemie International Edition**. Germany, v.5, n.1, p.40-52, 1966.

SHOJAEI, N., ABADZADEH, T., AGUAEI, A.; Microwave assisted hydrothermal synthesis of ZnO nanorods and their characterization. **International Journal of Modern Physics: Conference Series**. Iran, v.5, p.72-78, 2012.

SILVA, M.K., et.al.; Evaluation Of Nb₂O₅ And Ag/Nb₂O₅ In The Photocatalytic Degradation Of Dyes From Textile Industries. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. Brasil, v.19, n.04, p.359-363, 2002.

SMESTAD, G. P.; GRÄTZEL, M.; Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye Sensitized Nanocrystalline Energy Converter. **Journal of Chemical Education**, Suíça, v.75, n.6, p.752-756, 1998.

SREETHAWONG, T; NGAMSINLAPASATHIAN, S.; YOSHIKAWA, S.; Crystalline mesoporous Nb₂O₅ nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol-gel process. **Materials Letters**. Thailand, v.78, p.135-138, 2012.

STOJADINOVIC, S. et al.; Anodic luminescence, structural, photoluminescent, and photocatalytic properties of anodic oxide films grown on niobium in phosphoric acid. **Applied Surface Science**. Serbia, v.355, p.912-920, 2015.

STRAUSS, C.R., ROONEY, D.W.; Accounting for clean, fast and high yielding reactions under microwave conditions. **Green Chemistry**. UK, v.12, p.1320-1344, 2010.

SU, C., et.al.; Sol-hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide. **Thin Solid Films**. Taiwan, v.498, p.259-265, 2006.

SULAEMAN, U.; ABDULLAH, A.Z.; The way forward for the modification of dye-sensitized solar cell towards better power conversion efficiency. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Indonesia, v.74, p.438-452, 2017.

Sumário Mineral 2015, Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasil, v.35, disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>>, acesso em 20 mar.2017.

SURESH, S. et al.; Phase modification and morphological evolution in Nb₂O₅ thin films and its influence in dye- sensitized solar cells. **Applied Surface Science**. India, n.419, p.720-732, 2017.

TAVARES, M.T.S.; **Síntese Hidrotérmica Assistida por Micro-ondas de TiO₂, e Aplicação em Nanocompósito**. Dissertação de mestrado, UFRN, 2013.

TEOH, W.T. et al.; Progress in Heterogeneous Photocatalysis: From Classical Radical Chemistry to Engineering Nanomaterials and Solar Reactors. **The Journal of Physical Chemistry Letters**. China, v.3, p.629-639, 2012.

TWIDELL, J.; WEIR, T.; Renewable Energy Resources. 3^a edição, **Editora Routledge**, New York, 2015.

VELTEN, D., et.al.; Biocompatible Nb₂O₅ thin films prepared by means of the sol-gel process. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**. Germany, v.15, p.457-461, 2004.

VENTURA, W.M. et al.; Low temperature liquid phase catalytic oxidation of aniline promoted by niobium pentoxide micro and nanoparticles. **Catalysis Communications**. Brazil, v.99, p.135-140, 2017.

WADIA, C.; ALIVISATOS, A.P.; KAMMEN, D.M.; Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment. **Environmental Science & Technology**. USA, v.43, n.06, p.2072-2077, 2009.

WARING, J.L. et al.; Temperature-Pressure phase Relationships in Niobium Pentoxide. **Journal of research of the National Bureau of Standards**. USA, v.77A, n.6, p.705-711, 1973.

WEN, H. et.al.; Facile synthesis of Nb₂O₅ nanorod array films and their electrochemical properties. **Applied Surface Science**. China, v.257, p.10084-10088, 2011.

ZHAO, Y. et.al.; Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. **Nano Reviews**. China, v.3, 2012.

ZHOU, X. et al.; Photoluminescence of amorphous niobium oxide films synthesized by solid-state reaction. **Thin Solid Films**. China, v.516, p.3213-4216, 2008.

ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F.; Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**. Brasil, v.21, n.3, p.319-325, 1997.

Apêndice A: Escolha dos parâmetros da síntese

Os parâmetros da síntese foram escolhidos com base em algumas condições. A água é o solvente utilizado no preparo da síntese, logo necessita-se saber valores de temperatura e pressão, uma vez que a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas demanda de pressão para a execução. À medida que a temperatura da água aumenta a pressão da mesma também aumenta, a volume constante, conforme Figura abaixo, até atingir os valores máximos de pressão e temperatura, 220,64 bar e 374,2°C.

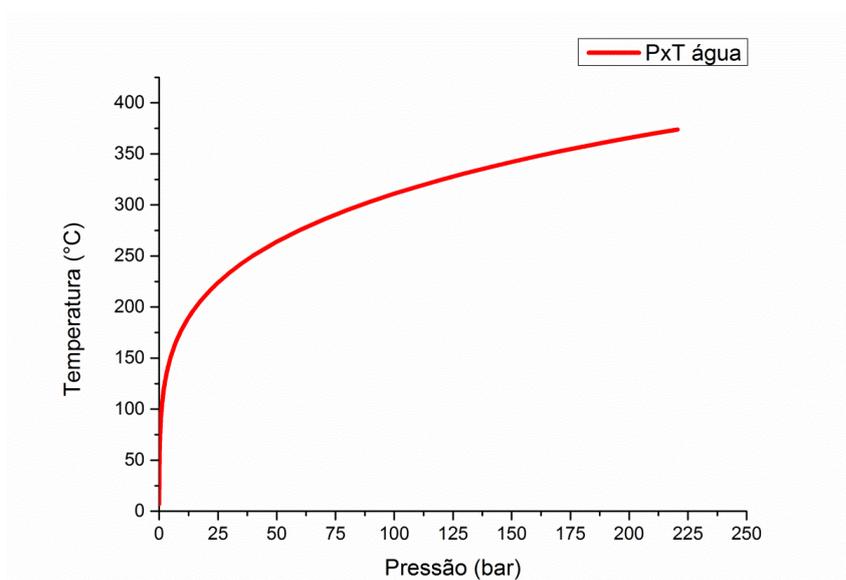


Figura A1 - Gráfico da pressão versus a temperatura da água saturada.

Fonte: Adaptado de Perry's Chemical engineers Handbook (1997).

Realizando-se um magnificação na zona de pressão do gráfico, é possível verificar que a partir da temperatura de 100°C da água, a pressão se eleva rapidamente. A válvula de pressão utilizada no reator, que é acoplado ao micro-ondas, possui aferição de pressão máxima de 12 bar, indicando desta maneira a possibilidade de se utilizar uma temperatura de no máximo 175°C, a fim de não extrapolar a pressão da válvula. Esses dados podem ser visualizados mais claramente na Figura A2.

Teoricamente, poderia se utilizar até 175°C para a execução da síntese. Porém, além da água utilizada, que é o solvente principal da solução, utilizou-se como precursor de nióbio o oxalato amoniacal de nióbio. Como o nome propriamente

cita, a amônia está presente nesse composto, necessitando-se desta forma ter um conhecimento da temperatura e pressão da mesma, uma vez que com o aumento da temperatura, a pressão da amônia também se eleva, conforme disponível na Figura A3 e Figura A4. A temperatura crítica da amônia é 132,4°C e a pressão 112,8 bar.

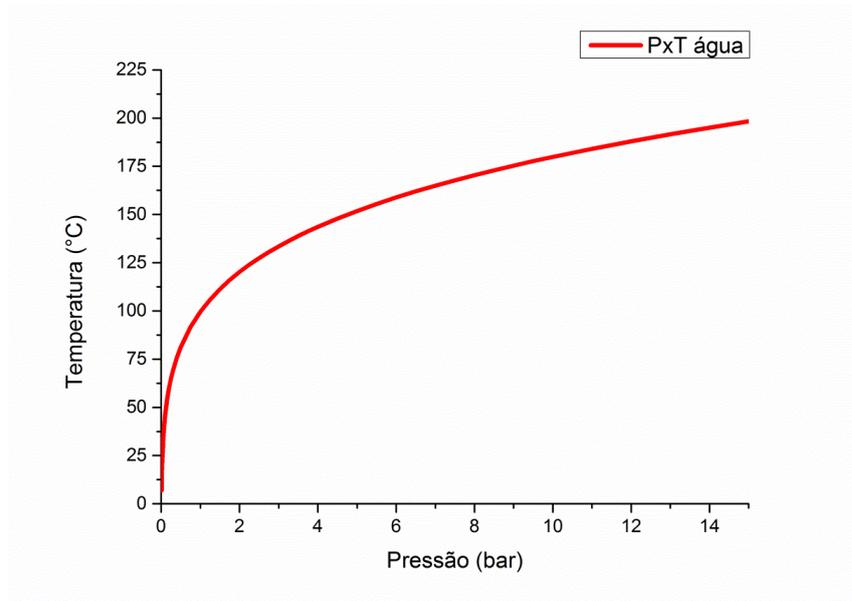


Figura A2 - Gráfico da pressão versus temperatura da água saturada com aproximação da zona de pressão máxima para a síntese.

Fonte: Adaptado de Perry's Chemical engineers Handbook (1997).

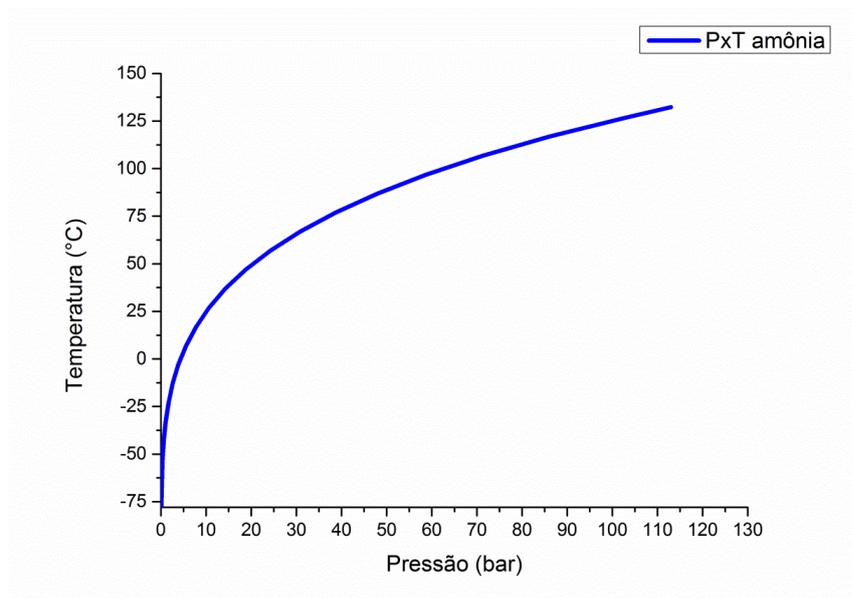


Figura A3 - Gráfico da pressão versus a temperatura da amônia.

Fonte: Adaptado de Perry's Chemical engineers Handbook (1997).

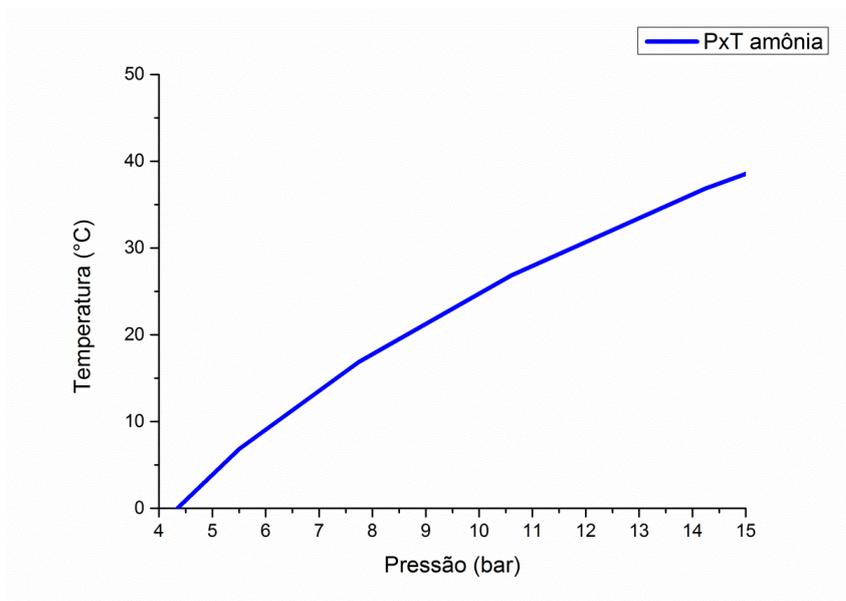


Figura A4 - Gráfico da pressão versus temperatura da água saturada com aproximação da zona de pressão máxima para a síntese.

Fonte: Adaptado de Perry's Chemical engineers Handbook (1997).

Com os dados apresentados da amônia, verifica-se que a medida que a temperatura aumenta, ocorre uma influência na pressão, fazendo com que em 30°C a pressão de 12 bar seja atingida.

Sabe-se então que pode ocorrer uma influência desses dois fatores para os parâmetros de definição da síntese. Segundo já citado, a síntese foi baseada no método estipulado por Lopes, Paris e Ribeiro (2014), onde utilizaram síntese hidrotérmica convencional, ou seja, sem o uso do micro-ondas, com temperaturas chegando até 175°C, porém sem definir a pressão final atingida. Com base nisso, resolveu-se fazer testes para definir a melhor temperatura a ser utilizada dentro do limite de pressão disponível, ou seja, 12 bar. Variando-se a temperatura com rampa de 5°C/min e iniciando-se em 100°C, verificou-se que na temperatura de 130°C a pressão de 10 bar foi atingida, sendo esta a temperatura final definida para a síntese utilizando este precursor contendo amônia na composição. Por fins de segurança, resolveu-se não utilizar uma temperatura mais elevada, evitando desta forma a extrapolação da válvula de pressão.