

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE - UNICENTRO
Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ
Associação UEL-UEPG-UNICENTRO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULA SOLAR
SENSIBILIZADA POR CORANTES COMPOSTA DE TiO_2 e Nb_2O_5**

Aline Viomar

Orientador: Doutor Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Guarapuava-PR

2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE - UNICENTRO
Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ
Associação UEL-UEPG-UNICENTRO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULA SOLAR
SENSIBILIZADA POR CORANTES COMPOSTA DE TiO_2 e Nb_2O_5

Aline Viomar

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Doutor em Química, no curso de Pós - Graduação em Química, Doutorado Associado UEL/ UEPG/ UNICENTRO.

Orientador: Doutor Paulo Rogério
Pinto Rodrigues

Guarapuava-PR
2018

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria Aparecida e Luiz Carlos (em memória) por terem me incentivado incansavelmente a buscar por conhecimento.

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Paulo Rogério Pinto Rodrigues pela orientação, por toda a dedicação a minha formação desde a iniciação científica, por ser um grande amigo e profissional. Muito obrigada, profe!

Ao Professor Doutor Augusto Celso Antunes (em memória) pela co-orientação, sempre calmo e disposto.

À Professora Doutora Sandra Regina Masetto Antunes por aceitar me co-orientar, pelas correções, dicas valiosas, por nos acolher sempre tão bem. Muito obrigada!

Ao Professor Doutor Everson do Prado Banczek pelas discussões enriquecedoras, pelas conversas e por sua amizade.

Ao Professor Doutor Maico Taras da Cunha por sempre resolver todos os problemas técnicos possíveis, contribuir com idéias e reagentes.

Ao Professor Doutor Fernando Reinoldo Scremin pelas importantes contribuições a este trabalho, por se mostrar sempre solícito e por sua valiosa amizade.

Ao Professor Doutor Henrique de Santana pelos ensaios de Raman.

Ao Professor Doutor Najeh Maissar Khalil, ao Daniel Brustolin Ludwig e a todos os integrantes do Laboratório de Pesquisa em Nanotecnologia Farmacêutica pela ajuda com os ensaios de tamanho de partícula (DLS).

Ao Professor Doutor Ricardo Yoshimitsu Miyahara, ao Lucas Marlon Ribeiro e aos demais integrantes do Laboratório de Preparo de Materiais (DEFIS) pela disponibilização do moinho de bolas.

Ao Doutor Filipe Mariani pelo auxílio com as análises de UV-Vis e Difração de Raios X.

Aos técnicos Carlos e Miguel por todas as vezes que nos socorreram com reagentes ou vidrarias.

Ao Gideã Taques Tractz pelo seu comprometimento com o trabalho mostrando-se um excelente profissional.

A toda a minha família pelo apoio e carinho. Devo um agradecimento especial a tia Alice, ao Claudio, ao Luiz Vitor, à dona Leila e à minha mãe Maria Aparecida, deles recebi todo o incentivo para driblar as adversidades e dar continuidade a este trabalho. Com todo amor, agradeço!

Ao Paulo Vitor por ser um grande companheiro de vida se fazendo presente nos momentos mais importantes, por sua paciência, carinho e apoio desde o início deste trabalho. Obrigada, amor!

Aos meus pais, Luiz Carlos (em memória) e Maria Aparecida, que foram os grandes incentivadores da minha formação, deixaram marcas permanentes de integridade, responsabilidade e respeito. Ao meu pai, especialmente, por ter me passado valores tão importantes, que mesmo com a sua ausência física, continua a guiar os meus passos. Serei eternamente grata a vocês.

A Bianca, a Jaque e ao Guilherme, indispensáveis para a concretização deste trabalho. Agradeço por toda a ajuda cedida em todos estes anos, mas principalmente por terem se tornado a extensão da minha família em Guarapuava. Muito obrigada de coração!

Aos amigos, Larissa, Martha, Marilei, Jaque, Dougão, Fernando, Filipão, Tiago, Hellen, André, Neide, Douglas K, Amanda, Fábio, Murilo, Val, Maurício, Mari e Jr. Vocês tornaram essa etapa mais leve e feliz.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Não deve haver limites
para o esforço humano.
Somos todos diferentes. Por
pior que a vida possa
parecer sempre há algo que
podemos fazer em que
podemos obter sucesso.
Enquanto houver vida,
haverá esperança.”*

Stephen Hawking

RESUMO

A. VIOMAR. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTES COMPOSTA POR TiO₂ E Nb₂O₅** [Tese de Doutorado em Química, Físicoquímica, Eletroquímica]. Guarapuava – PR, Brasil: Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO, 2018.

A energia solar como fonte de energia renovável apresentou crescimento exponencial no que diz respeito ao desenvolvimento de tecnologia e instalação de sistemas fotovoltaicos, muito devido a ampla disponibilidade desta fonte aliada a tecnologias inovadoras. As células sensibilizadas por corantes estão inseridas no leque de opções de dispositivos responsáveis pela conversão de energia solar em energia elétrica, com a vantagem de serem fabricadas com materiais biocompatíveis e apresentarem versatilidade incomparável. O principal objetivo deste trabalho foi estudar a inserção de pentóxido de nióbio em células de TiO₂ visando o melhoramento da eficiência de conversão de energia. As partículas de Nb₂O₅ foram obtidas pelo método Pechini e as condições de síntese estabelecidas por planejamento experimental utilizando o software Designe Expert. Os resultados indicaram que a obtenção de partículas esféricas com diâmetro hidrodinâmico de 105 nm é possível empregando a proporção molar de etileno glicol:ácido cítrico de 13:1 e de ácido cítrico:metal 1:0,1. A caracterização por DRX e FTIR comprovaram que a estrutura obtida foi a pseudo-hexagonal. Os filmes foram produzidos utilizando TiO₂ anatase comercial e várias proporções de Nb₂O₅ e depositados pelo método de doctor blading. A caracterização por DRX indicou que o Nb foi inserido na estrutura de TiO₂ o que levou a diminuição dos valores de band gap como comprovado por UV-Vis. As curvas de densidade de corrente versus potencial indicaram que células contendo proporções de 2 e 5% de Nb₂O₅ apresentaram os melhores resultados de eficiência de conversão. Os resultados de curvas de Espectroscopia de Fotocorrente com Intensidade Modulada e Espectroscopia de Fotovoltagem com Intensidade Modulada indicaram que a eficiência de coleta eletrônica foi maior para células de TiO₂ contendo 2% de Nb₂O₅.

Palavras-chave: dopagem, mistura de óxidos, energia renovável, nanotecnologia

ABSTRACT

A. VIOMAR. **DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF TiO₂ AND Nb₂O₅ DYE SENSITIZED SOLAR CELL** [Thesis in Chemistry, Physical Chemistry, Electrochemical]. Guarapuava – PR, Brazil: State University of Midwest, UNICENTRO, 2018.

Solar energy as a source of renewable energy has grown exponentially with regard to the development of technology and installation of photovoltaic systems, much due to the wide availability of this source coupled with innovative technologies. The dye-sensitized cells are embedded in the array of device options that convert solar energy into electrical energy, with the advantage of being made of biocompatible materials and presenting unparalleled versatility. The main objective of this thesis was to study the insertion of niobium pentoxide in TiO₂ cells in order to improve energy conversion efficiency. The Nb₂O₅ particles were obtained by the Pechini method and the synthesis conditions established by experimental design using the software Design Expert. The results indicated that obtaining spherical particles with a hydrodynamic diameter of 105 nm is possible by employing the molar ratio of ethylene glycol: citric acid of 13: 1 and citric acid: metal 1: 0.1. The characterization by XRD and FTIR proved that the structure obtained was pseudohexagonal. The films were produced using commercial anatase TiO₂ and various proportions of Nb₂O₅ and deposited by doctor blading. The characterization by XRD indicated that the Nb was inserted in the structure of TiO₂ which led to the decrease of band gap values as evidenced by UV-Vis.. The IXV curves indicated that cells containing 2 and 5% of Nb₂O₅ had the best results of conversion efficiency. The results of the Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy and Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy curves indicated that the collection efficiency was higher for TiO₂ cells containing 2% Nb₂O₅.

Word-keys: doping, oxide mixtures, renewable energy, nanotechnology

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução da produção de energia solar fotovoltaica de 1990 a 2016 dos seis maiores produtores mundiais. ²²	25
Figura 2. Mapeamento de estados brasileiros com maior capacidade de geração de energia solar instalada. ²⁵	26
Figura 3. Evolução do número de publicações sobre células solares sensibilizadas e percentual de publicações por componente no ano de 2012. ²⁷	28
Figura 4. Representação das mudanças no ângulo de incidência solar. ³⁰	29
Figura 5. Representação das bandas de valência e de condução em materiais. ³²	31
Figura 6. Representação da camada de depleção formada na região de interface de um semicondutor do tipo p e um semicondutor do tipo n. ³⁴	32
Figura 7. Níveis de energia e esquema dos processos que ocorrem em uma DSSC. ³	34
Figura 8. Estruturas de corantes de rutênio utilizados em DSSCs. a) N3, b) N719 e c) N749.16	37
Figura 9. Diagrama de energia de estado para os óxidos Nb ₂ O ₅ e TiO ₂ compondo células solares sensibilizadas por corantes e seu esquema de funcionamento; BV: Banda de valência; BC: Banda de condução; SC: Substrato condutor; CE: Contra eletrodo ⁷⁷	43
Figura 10. Fluxograma de obtenção de partículas de Nb ₂ O ₅ por síntese hidrotermal.	54
Figura 11. Fluxograma do processo de obtenção de partículas de pentóxido de nióbio pelo método Pechini empregado no estudo de tamanho de partícula e nos estudos preliminares.....	55
Figura 12. Representação do processo de obtenção da emulsão de óxidos. ...	59
Figura 13. Representação da montagem da DSSC utilizada nos ensaios de corrente versus potencial, espectroscopia de impedância eletroquímica e cronoamperometria.	61
Figura 14. Representação da célula eletroquímica utilizada para técnicas de curva de densidade de corrente versus potencial, EIE e cronoamperometria.	62

Figura 15. Representação da célula eletroquímica utilizada para técnicas com intensidade modulada de luz e decaimento de potencial.	62
Figura 16. Curva I-V característica de uma DSSC e curva de potência.	62
Figura 17. Variação de energia eletrônica em DSSCs (a) no equilíbrio no escuro, (b) em circuito aberto e (c) em curto circuito sob iluminação. ¹⁰⁴	62
Figura 18. Plotagem do diagrama A) tipo Nyquist e B) tipo Bode típicos de uma célula sensibilizada por corantes ³⁴	63
Figura 19. Representação da modulação do feixe luminoso incidente.	63
Figura 20. Condicionamento da célula em relação a curva de corrente versus potencial para obtenção de dados de IMPS e IMVS.	63
Figura 21. A) Imagem gerada por MEV do corte transversal do substrato vítreo recoberto com filme de TiO ₂ ; Mapeamento superficial dos elementos B) Silício e C) titânio.	64
Figura 22. Curva de potencial versus densidade de corrente obtida para células solares de TiO ₂ com diferentes espessuras de filme sensibilizadas por corante de rutênio N719 sobre iluminação de 100 mW/cm ²	65
Figura 23. Diagrama tipo Nyquist para DSSCs de TiO ₂ em diferentes espessuras sob incidência luminosa de 100 Wm ⁻²	67
Figura 24. Diagrama de Bode para DSSCs de TiO ₂ em diferentes porcentagens sob incidência luminosa de 100 Wm ⁻²	68
Figura 25. Difractogramas de raios X obtidos para as amostras em pó produzidas pelo método Pechini e síntese hidrotermal.	69
Figura 26. Espectros Raman obtidos para as amostras em pó de pentóxido de nióbio obtida pelo método Pechini e síntese hidrotermal	70
Figura 27. Imagens geradas por MEV de partículas de pentóxido de nióbio obtidas pelo método Pechini com aumento de A)1000 e B) 5000 vezes.	71
Figura 28. Imagens geradas por MEV de partículas de pentóxido de nióbio obtidas por síntese hidrotermal de A)1000 e B) 5000 vezes.	71
Figura 29. Imagens geradas por MEV com aumento de 1000 vezes: (A) Filme de TiO ₂ ; (B) Mapeamento do elemento Ti na superfície do filme de TiO ₂ ; (C) Filme de TiO ₂ + 5% (m/m) de Nb ₂ O ₅ obtido pelo método Pechini; (D) Mapeamento do elemento Ti na superfície do filme de TiO ₂ + 5% (m/m) de Nb ₂ O ₅ obtido pelo método Pechini; (E) Mapeamento do elemento Nb na superfície do filme de TiO ₂ + 5% (m/m) de Nb ₂ O ₅ obtido pelo método Pechini;	

(F) Filme de TiO ₂ + 5% (m/m) de Nb ₂ O ₅ obtido por síntese hidrotermal; (G) Mapeamento do elemento Ti na superfície do filme de TiO ₂ + 5% (m/m) de Nb ₂ O ₅ obtido por síntese hidrotermal; (H) Mapeamento do elemento Nb na superfície do filme de TiO ₂ + 5% (m/m) de Nb ₂ O ₅ obtido por síntese hidrotermal	74
Figura 30. Curva de potencial versus densidade de corrente obtida para células solares de TiO ₂ e Nb ₂ O ₅ obtido por síntese hidrotermal sensibilizadas por corante de rutênio N719 sobre iluminação de 100 mW/cm ²	75
Figura 31. Diagramas obtidos por espectroscopia de fotocorrente de intensidade modulada para células solares de A) TiO ₂ e B) TiO ₂ +Nb ₂ O ₅	78
Figura 32. A) Análise termogravimétrica (TG e DTG) e B) análise calorimétrica exploratória (TG e DSC) da decomposição da resina produzida pelo método Pechini.	82
Figura 33. Difratogramas obtidos para amostras de Nb ₂ O ₅ em pó calcinadas nas temperaturas de 550, 700 e 850 °C.....	83
Figura 34. Polímero pirolisado “puff” obtido pela calcinação a 350 °C da resina polimérica para obtenção de partículas de pentóxido de nióbio. Proporções molares de etileno glicol:ácido cítrico 2,6:1 e de ácido cítrico:precursor metálico 1:0,3.....	85
Figura 35. Modelo gráfico tridimensional para a interação entre os fatores Proporção de etileno glicol e Proporção de nióbio com 1.A) 0 min, 1.B) 5 min e 1.C) 10 min de maceração.	91
Figura 36. Gráfico de interação entre os fatores A) Proporção de nióbio e proporção de etileno glicol e B) Tempo de maceração e proporção de nióbio. 92	
Figura 37. Imagens geradas por MEV de partículas de pentóxido de nióbio obtidas pelo método Pechini com aumento de A)1000 e B) 5000 vezes. E aumentos de C) 1000, D) 5000 e E) 50000 vezes após agitação ultrassônica.94	
Figura 38. Distribuição normal do tamanho de partícula de amostras de Nb ₂ O ₅ obtido pelo método Pechini A) sem agitação e B) com agitação ultrassônica. 96	
Figura 39. Difratograma de Raios X para a amostra de Nb ₂ O ₅ referente ao ensaio 11 do planejamento experimental.....	97
Figura 40. Espectro de infravermelho da amostra de Nb ₂ O ₅ em pó obtida pelo método Pechini.....	98

Figura 41. Análise termogravimétrica das microemulsões compostas por A) TiO_2 e B) $\text{TiO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5$	101
Figura 42. Difrátogramas de filmes de TiO_2 anatase e TiO_2 anatase com diferentes porcentagens de Nb_2O_5 . A) indexação dos picos, B) sobreposição dos difratogramas no pico base do TiO_2 anatase e C) em 36 graus.	103
Figura 43. Curvas obtidas pelo tratamento de dados (método de Tauc) obtidos por UV-Vis para filmes de TiO_2 puro e dopado com diferentes concentrações de Nb_2O_5	106
Figura 44. Variação do band gap óptico com o aumento da concentração de Nb_2O_5 em filmes de TiO_2	106
Figura 45. Imagens geradas por MEV da superfície de substratos vítreos recobertos por filmes de dióxido de titânio e pentóxido de nióbio e mapeamento superficial dos elementos Titânio e Nióbio. (a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2+ 1\% \text{Nb}_2\text{O}_5$, (c) $\text{TiO}_2+ 2\% \text{Nb}_2\text{O}_5$, (d) $\text{TiO}_2+ 5\% \text{Nb}_2\text{O}_5$	108
Figura 46. Imagem da sessão transversal de filme de TiO_2 depositado em substrato vítreo pelo método doctor blading e valores de espessura.....	109
Figura 47. Curva de potencial versus densidade de corrente obtida para células solares de TiO_2 e Nb_2O_5 obtido pelo método Pechini sensibilizadas por corante de rutênio N719 sobre iluminação de 100 mW/cm^2	111
Figura 48. Curvas obtidas por cronoamperometria para DSSCs de TiO_2 e $\text{TiO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5$ com períodos de incidência luminosa de 50 segundos, 100 Wm^2	114
Figura 49. Evolução da densidade de corrente em função de $t^{-0,5}$ obtido por cronoamperometria com iluminação de 100 Wm^{-2} para a célula de TiO_2	116
Figura 50. Diagrama tipo Nyquist para DSSCs de TiO_2 (anatase) e TiO_2 (anatase) + Nb_2O_5 em diferentes porcentagens sob incidência luminosa de 100 Wm^{-2} . ..	117
Figura 51. Diagrama de Bode para DSSCs de TiO_2 e $\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes porcentagens sob incidência luminosa de 100 Wm^{-2}	118
Figura 52. Curva típica de decaimento de potencial seguida da extração de carga em função do tempo para uma célula de TiO_2	120
Figura 53. (A) Decaimento do potencial em função do tempo; (B) Variação da carga em função do tempo; E Variação da carga em função do potencial (C) para as células de TiO_2 com e sem adição de Nb_2O_5	120

Figura 54. Concentração eletrônica obtida de medidas de extração de carga versus potencial para células de TiO ₂ e Nb ₂ O ₅	121
Figura 55. Diagrama esquemático da distribuição de estados de armadilhamento de elétrons no eletrodo de óxido mesoporoso. ⁴	122
Figura 56. Variação do tempo de vida eletrônico (t _n) em função do potencial calculado a partir do método de extração de carga.....	123
Figura 57. Diagrama tipo Nyquist obtidos por medidas de espectroscopia de fotocorrente com intensidade modulada (IMPS) para DSSCs de TiO ₂ sem dopagem e dopadas com Nb ₂ O ₅ em diversas concentrações molares, sob incidência luminosa de 100 Wm ⁻² de intensidade.	125
Figura 58. Diagrama tipo Nyquist obtidos por medidas de espectroscopia de fotovoltagem com intensidade modulada (IMVS) para DSSCs de TiO ₂ sem dopagem e dopadas com Nb ₂ O ₅ em diversas concentrações molares, sob incidência luminosa de 100 Wm ⁻² de intensidade.	126
Figura 59. Comparação nos valores de eficiência de coleta das células estudadas.....	128
Figura 60. A) Tempo de transição eletrônico e B) Tempo de vida eletrônico em relação a intensidade luminosa incidente obtido por ensaios de IMPS e IMVS para DSSCs de TiO ₂ sem dopagem e com diferentes porcentagens de Nb ₂ O ₅	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação de metodologias e precursores metálicos dos principais trabalhos que empregam nióbio como dopante de dióxido de titânio.....	45
Tabela 2. Níveis reais aplicados no delineamento experimental Box Behnken 23 para a obtenção de partículas nanométricas de pentóxido de nióbio pelo método Pechini.....	57
Tabela 3. Valores de espessura estimados por microscopia eletrônica de varredura para filmes de TiO ₂	64
Tabela 4. Parâmetros fotovoltaicos de células solares de TiO ₂ com diferentes espessuras de filme sensibilizados por corante N719 e testados sob luz incidente de 100 mWcm ⁻²	66
Tabela 5. Tamanho médio de partícula dos óxidos empregados nas DSSCs estimados por espalhamento de luz.	72
Tabela 6. Parâmetros fotovoltaicos de células solares de TiO ₂ e diferentes porcentagens Nb ₂ O ₅ obtido por síntese hidrotermal sensibilizadas por corante N719.....	75
Tabela 7. Delineamento experimental Box Behnken 2 ³ com ponto central para a obtenção de partículas nanométricas de pentóxido de nióbio pelo método Pechini.	86
Tabela 8. Análise de variância (ANOVA) usando o programa Design Expert® referente ao planejamento fatorial 2 ³ para analisar a resposta “diâmetro hidrodinâmico”, ao nível de 95% de confiança.	87
Tabela 9. Análise de variância (ANOVA) usando o programa Design Expert® referente ao planejamento fatorial 23 para analisar a resposta “diâmetro hidrodinâmico”, ao nível de 95% de confiança.	88
Tabela 10. Tamanho médio de partículas determinado por DLS de amostras de Nb ₂ O ₅ sintetizado pelo método Pechini.....	94
Tabela 12. Parâmetros fotovoltaicos de células solares de TiO ₂ e diferentes porcentagens Nb ₂ O ₅ obtido pelo método Pechini sensibilizadas por corante N719.....	112
Tabela 13. Eficiência de coleta eletrônica para DSSCs calculada a partir do tempo de vida eletrônico e do tempo de transição eletrônico.	127

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- AM – Air Mass
- BC – Banda de condução
- BV – Banda de valência
- CE – Contra eletrodo
- D – Coeficiente de difusão
- D_n – Coeficiente de difusão eletrônico
- DLS – Espalhamento Dinâmico de Luz (Dynamic Light Scattering)
- DRX – Difração de Raios X
- DSC – Calorimetria Exploratória Diferen
- DSSC – Célula solar sensibilizada por corante (*Dye Sensitized Solar Cell*)
- E_F – Energia de Fermi
- E° – Potencial eletroquímico
- EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy)
- EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
- FTO – Óxido de estanho dopado com fluor, (*Fluor-doped Tin Oxide*)
- GWh – Giga Watts hora
- HOMO – Orbital ocupado de maior energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*)
- $h\nu$ - Energia do fóton
- IEA – Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency*)
- IMPS – Espectroscopia de Fotocorrente com Intensidade Modulada (Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy)
- IMVS - Espectroscopia de Fotovoltagem com Intensidade Modulada (Intensity Modulated Voltage Spectroscopy)
- IXV – Técnica de densidade de corrente versus potencial
- L_n – Comprimento de difusão
- LUMO – orbital não ocupado de menor energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- η - Eficiência de conversão de energia
- η_{cc} – Eficiência de Coleta Eletrônica
- OECD – Organização para Desenvolvimento e Cooperação Economica (*Organization for Economic Cooperation and Development*)
- SC – Substrato Condutor

TCO - Óxido conductor transparente (*Transparent Conductive Oxide*)

TG – Termogravimetria

τ_d – Tempo de transição eletrônico

τ_e – Tempo de vida eletrônico

SUMÁRIO

1.	Introdução	20
2.	Objetivos	23
2.1	Objetivo Geral	23
2.2	Objetivos Específicos	23
3.	Revisão Bibliográfica	24
3.1	Energia solar fotovoltaica – Avanços e perspectivas	24
3.2	Energia solar e efeito fotovoltaico em células solares convencionais 28	
3.3	Células solares sensibilizadas por corantes.....	33
3.3.1	Princípios Operacionais das Células Solares Sensibilizadas por corantes	34
3.3.2	Óxido semiconductor	37
3.4	Métodos de Obtenção de Partículas	40
3.5	Nióbio e sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos	42
3.6	Técnicas eletroquímicas de caracterização	46
3.6.1	Corrente versus potencial	46
3.6.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	48
3.6.3	Espectroscopia de intensidade modulada.....	50
3.7	Considerações Finais.....	52
4	Materiais e Métodos	53
4.1	Obtenção das partículas de pentóxido de nióbio	53
4.1.1	Métodos de síntese.....	53
4.1.2	Planejamento experimental para controle do tamanho das partículas 56	
4.1.3	Caracterização físico-química das partículas de Nb ₂ O ₅	57
4.2	Obtenção dos filmes de TiO ₂ , Nb ₂ O ₅ e TiO ₂ /Nb ₂ O ₅	58
4.2.1	Preparo da suspensão de óxidos.....	58
4.2.2	Limpeza do substrato e deposição dos filmes	59
4.2.3	Caracterização morfológica e estrutural dos filmes	60
4.2.4	Sensibilização dos filmes	60
4.3	Dispositivo Fotovoltaico.....	60
4.3.1	Obtenção do contra-eletródo	60
4.3.2	Preparo do eletrólito.....	61
4.3.3	Montagem do dispositivo	61
4.3.4	Caracterização eletroquímica	61
5	Resultados e Discussões – Estudos Preliminares.....	64
5.1	Estudo de espessura do filme de TiO ₂ (Anatase/Rutilo)	64
5.2	Método de obtenção de partículas de Nb ₂ O ₅	69
5.2.1	Caracterização morfológica dos filmes e eficiência de DSSCs de TiO ₂ +Nb ₂ O ₅	73
5.3	Conclusões parciais	79
6	Resultados e Discussões – Obtenção de partículas de Nb ₂ O ₅ pelo método Pechini.....	81
6.1	Partículas de Nb ₂ O ₅ pelo método Pechini.....	81

6.2	Delineamento experimental aplicado a produção de partículas de Nb ₂ O ₅	85
6.2.1	Caracterização físico-química das Partículas de Nb ₂ O ₅	93
6.3	Conclusões parciais	99
7	Resultados e Discussões – Caracterização de filmes de TiO ₂ (anatase)/Nb ₂ O ₅	100
7.1	Análise termogravimétrica da microemulsão.....	100
7.2	Caracterização estrutural dos filmes de TiO ₂ /Nb ₂ O ₅	102
7.3	Determinação do bandgap óptico dos filmes	105
7.4	Caracterização morfológica dos filmes de TiO ₂ /Nb ₂ O ₅	107
7.5	Conclusões parciais	110
8	Resultados e Discussão - Caracterização Eletroquímica das DSSCs compostas por TiO ₂ e TiO ₂ /Nb ₂ O ₅	111
8.1	Eficiência, estabilidade e parâmetros fotovoltaicos	111
8.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	116
8.3	Decaimento de potencial - Extração de carga.....	119
8.4	Ensaio de espectroscopia de intensidade modulada (IMPS/IMVS) – parâmetros cinéticos	125
8.5	Conclusões parciais	130
9	Conclusões.....	132
10	Trabalhos Futuros	134
11	Referências Bibliográficas	135
12	Curriculum Vitae	147

1. Introdução

A necessidade de frear os efeitos causados pelo aquecimento global motivou muitos países a adotar políticas de incentivo ao desenvolvimento e disseminação de fontes de energia limpa em substituição as fontes de origem fóssil, responsáveis pela liberação de gases estufa. Como consequência a utilização de fontes renováveis vem crescendo a cada ano. Mundialmente a geração de energia elétrica alcançou 21% de energia oriunda de fontes alternativas sendo que as mais representativas são hidráulica e eólica.[1]

A energia solar, considerada como fonte de energia limpa e abundante, possui um grande potencial para solucionar os problemas de abastecimento energético, estima-se que toda a radiação solar que chega a superfície terrestre por dia e não é aproveitada corresponde a 7500 vezes a demanda energética mundial.[2] As principais formas de aproveitamento da energia solar são por coletores que objetivam o aquecimento direto de água ou ambientes e o aproveitamento fotovoltaico que consiste na conversão direta da luz solar em energia elétrica. Este último é especialmente interessante, pois embora seja ainda pouco representativa na matriz energética global, a indústria de fotogeradores está em expansão, em 2016 foi registrado um aumento de 76 GW na capacidade instalada de fotogeração global totalizando 303 GW, este crescimento equivale a instalação de 31000 placas solares por hora.[3][4]

O Brasil é um dos países que apresenta grande potencial para aproveitamento dessa fonte de energia, localizado entre os Trópicos de Câncer e de Capricórnio, os valores de irradiação solar global incidente são da ordem de 1500 a 2500 Wh/m², superior a países europeus onde o aproveitamento da energia solar é consolidado, como a Alemanha (850 a 1200 Wh/m²) e Espanha (1200-1850 Wh/m²). Em contraste ao expressivo potencial fotovoltaico, a atualização da matriz elétrica nacional com base em dados da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) no ano de 2017 indicou que a energia solar representa 0,02% de toda a energia elétrica gerada no país. [5]

Elevar os índices de desenvolvimento de energia solar fotovoltaica contempla o melhoramento dos dispositivos responsáveis pela fotoconversão, as células solares. Do ponto de vista econômico e ambiental as células solares

sensibilizadas por corantes (DSSC, do inglês, *Dye Sensitized Solar Cells*) ou Células de Gratzel, destacam-se por apresentar baixa toxicidade, são dispositivos de fácil construção e são bastante versáteis. Talvez seja esta a sua característica mais importante, pois dentro de um limite de aplicação permite incorporar na sua estrutura materiais disponíveis em cada região, como óxidos semicondutores e sensibilizadores naturais.

As células de Gratzel são compostas por um óxido semicondutor sensibilizado por uma molécula capaz de absorver energia na região do visível, um eletrólito e um contra-eletrodo. As pesquisas acerca das células solares objetivam elevar a capacidade de fotoconversão das DSSCs, a eficiência dos dispositivos é calculada pelo desempenho do anodo sob iluminação. Existem várias maneiras de melhorar a eficiência de conversão de energia como: o aumento da capacidade de captação de luz, que pode ser alcançado com o aumento da superfície de contato e absorção de uma ampla gama de luz solar, elevando a velocidade de injeção eletrônica, aumentando o tempo de vida eletrônico pelo retardo da probabilidade de recombinação e melhorando a transferência eletrônica no óxido semicondutor.[6]

A modificação do óxido semicondutor visando o melhoramento da condução eletrônica é uma das grandes vertentes de estudo das DSSCs. Neste sentido, a dopagem e o controle do tamanho de partículas são os métodos mais difundidos para modificação das propriedades optoeletrônicas do dióxido de titânio.

A gama de óxidos metálicos empregados na dopagem e misturas é extensa, tal como ZnO, Al₂O₃, Sb₂O₃, Nb₂O₅, CuO, ZrO, In₂O₃. [7] O pentóxido de nióbio se destaca, entre outras características, por não apresentar toxicidade, assim como o óxido de titânio. Outro ponto relevante é que o Brasil possui uma das maiores reservas de Nióbio no mundo possibilitando a redução de custos de produção. Os relatos sobre a inserção de Nb₂O₅ em DSSCs indicam que pode ser utilizado como óxido puro no ânodo [8], como dopante de outros óxidos [9–12] ou até mesmo como camada barreira [13], devido ao seu band gap largo. Estudos mostram que o nióbio eleva o potencial de circuito aberto das células sugerindo a redução na velocidade das reações de recombinação. A dopagem com nióbio causa defeitos estruturais que facilitam

o transporte eletrônico pela mudança na distribuição de estados de superfície no TiO_2 . [14]

Os efeitos positivos da inserção de dopantes na estrutura do TiO_2 também estão relacionados a metodologia de obtenção dos óxidos que compõe uma das maiores vertentes de estudo da das DSSCs. A obtenção de partículas de pentóxido de nióbio em escala nanométrica foi descrita na literatura por alguns autores, [15–20] os métodos relatados são o método sol-gel, anodização, método dos precursores poliméricos, síntese hidrotermal e solvotermal. A síntese hidrotermal e o método dos precursores poliméricos destacam-se por ser de fácil execução com reagentes de baixo custo e não tóxicos.

Este trabalho tem como principal finalidade a caracterização de células solares compostas pela mistura dos óxidos TiO_2 e Nb_2O_5 com foco de estudo sobre as variáveis de obtenção de partículas de pentóxido de nióbio priorizando métodos de síntese não onerosos e de fácil reprodução.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Estudar o efeito da adição de Nb_2O_5 em células solares de TiO_2 sensibilizadas por corante.

2.2 Objetivos Específicos

- 1) Sintetizar e caracterizar partículas de Nb_2O_5 pelo método Pechini;
- 2) Produzir células solares sensibilizada por corante com a mistura de óxidos TiO_2 e Nb_2O_5 ;
- 3) Caracterizar eletroquimicamente os dispositivos fotovoltaicos.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Energia solar fotovoltaica – Avanços e perspectivas

A incidência de radiação solar pode chegar até a 170 Wm^{-2} de potência dependendo da posição geográfica o que corresponde a mais de 5 mil vezes a demanda energética mundial, portanto o aproveitamento de toda a energia solar incidente solucionaria de forma satisfatória os problemas de abastecimento energético.[21] Entretanto, a importância da energia solar é muito mais ampla, trata-se da forma de energia que mantém a vida no planeta Terra.

Por ser uma fonte de energia inesgotável, enquadra-se no conceito de energias renováveis e é considerada como geradora de outras formas de energia. De maneira que, no que diz respeito a produção de energia elétrica, os biocombustíveis, a energia eólica e a hidroelétrica podem ser descritas como a utilização indireta da energia solar.

No mundo a instalação de coletores solares vem crescendo consideravelmente nos últimos anos, só em 2016 foram produzidos 218,3 TWh, sendo considerada a fonte de energia renovável que mais avança no mundo.[22] Os países membros da Organização para Desenvolvimento e Cooperação Econômica (OECD - *Organization for Economic Cooperation and Development*) que investem em tecnologia para produção de energia fotovoltaica são Reino Unido, Japão, Alemanha, França, Itália e Estados Unidos. O avanço na produção de energia solar de 1990 até 2016 destes países é apresentado na Figura 1.

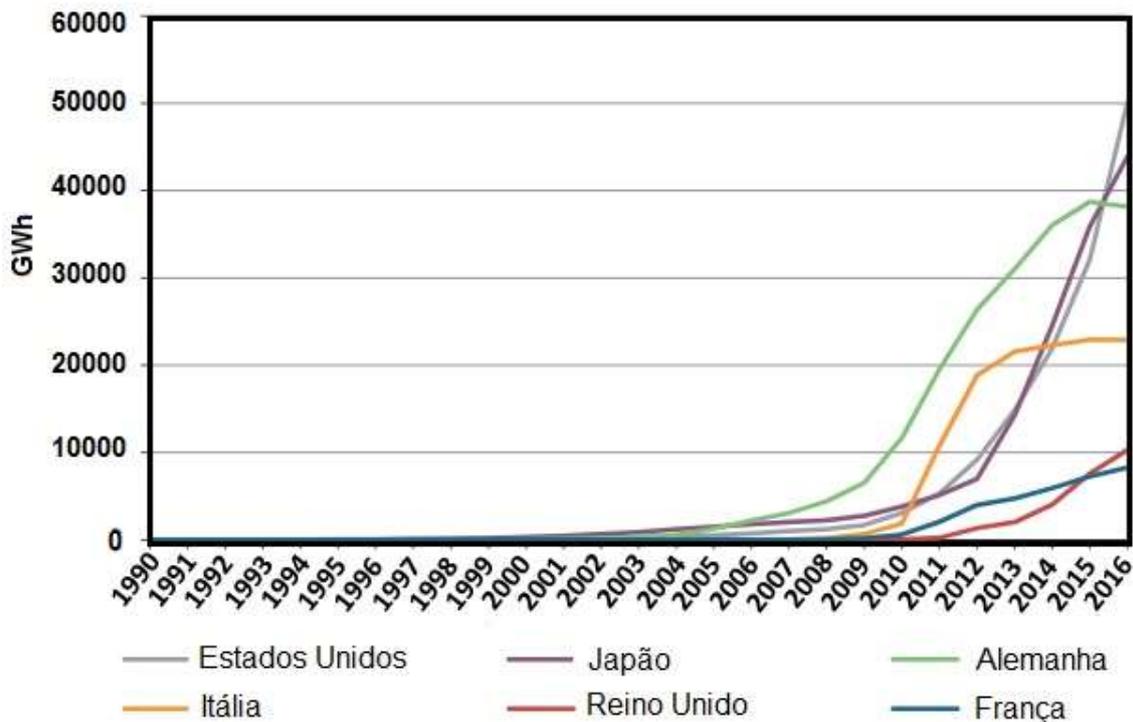


Figura 1. Evolução da produção de energia solar fotovoltaica de 1990 a 2016 dos seis maiores produtores mundiais.[22]

Os Estados Unidos são grandes produtores mundiais de energia solar fotovoltaica, a sua taxa de crescimento de 2000 a 2015 foi de 43% quando alcançou a produção de 50103 GWh, segundo a Agencia Internacional de Energia (IEA),[22] perdendo apenas para a China, que atualmente lidera o ranking de capacidade instalada para geração de energia solar fotovoltaica no mundo. Em 2016 com a instalação de painéis fotovoltaicos a China alcançou 105 GW, estima-se que em 2020 seja de 213 GW e 86% de toda a energia elétrica produzida no país será extraída de fontes renováveis. Os recordes históricos da China no desenvolvimento de fontes renováveis de energia se contrapõe aqueles que a colocavam como maior emissor de CO₂ do mundo.

No Brasil esta forma de energia apresenta números bem menos expressivos. No início de 2018 o país chegou ao marco de 1 GWh de projetos de energia fotovoltaica conectados à rede elétrica, embora sejam valores muito baixos se considerado o indiscutível potencial de produção nacional, tal feito o colocou no hall dos 30 países maiores produtores de energia fotovoltaica no mundo.[23,24]

Assim como em outros países o Brasil encontra-se em um período de intensa expansão do seu potencial de produção de energia fotovoltaica, que em grande parte se deve aos incentivos governamentais que foram intensificados nos últimos anos. Tem destaque a resolução normativa 482 de 17 de abril de 2012 que regulamenta um sistema de compensação de energia, assim os consumidores de até 5 MW podem compensar a energia produzida por fontes renováveis com a energia consumida na residência, tornando viável a longo prazo a instalação de painéis solares, tendo em vista que ainda apresentam um alto custo. Além disso, o financiamento para instalação de painéis fotovoltaicos já pode ser feito em condições especiais devido ao subsídio concedido para algumas regiões do país.[25] A Figura 2 mostra os estados brasileiros com maior capacidade instalada para geração de energia solar. O estado de Minas Gerais apresenta larga vantagem em relação aos demais estados devido a isenção de impostos cobrados sobre a geração de energia solar bem como por abrigar a maior usina de geração de energia solar da América Latina, localizada em Pirapora. [26]

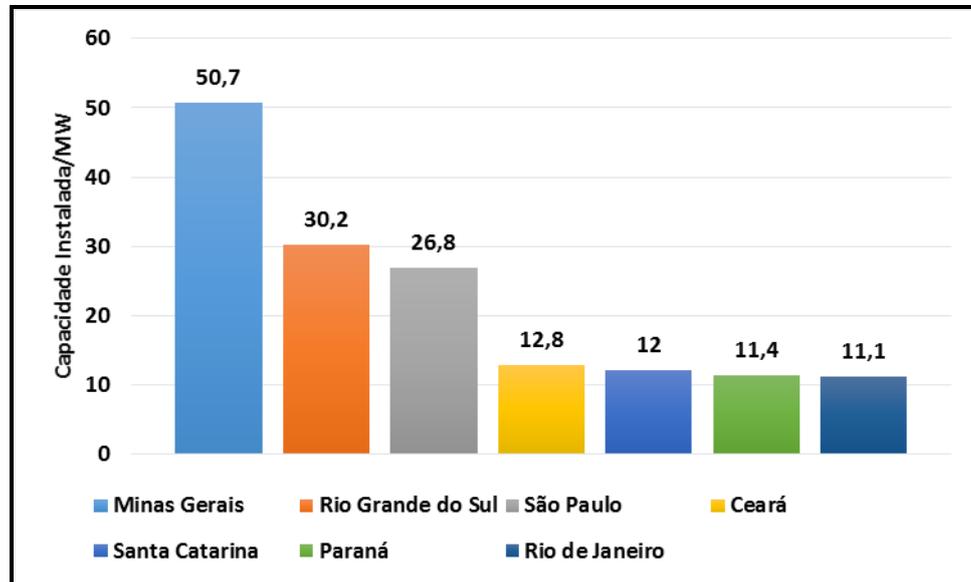


Figura 2. Ranking de estados brasileiros com maior capacidade de geração de energia solar instalada.[27]

Outro avanço recente no setor foi a criação da Associação Brasileira de Energia Solar Fotovoltaica (ABSOLAR), fundada em 2013 a associação agrega as empresas produtoras deste tipo de energia no país e tem como objetivo

coordenar, representar e defender os interesses de seus associados no que diz respeito ao desenvolvimento do setor.[24]

O impacto do desenvolvimento de tecnologia para o aproveitamento da energia solar também é registrado no meio acadêmico. A expansão do mercado requer a redução do custo dos painéis solares e materiais que proporcionem maior eficiência na conversão, assim as pesquisas sobre as células solares foram intensificadas.

Os índices de publicações de artigos vêm apresentando evolução crescente com o decorrer dos anos, especialmente, a partir de meados de 2000. O levantamento de publicações sobre células solares feito por Sinha (2010) abrangeu a década de 80 e o intervalo de 2001 a 2008, os resultados indicaram um expressivo crescimento de publicações nos últimos anos, em especial das células que não são a base de silício. Embora apresentem elevada eficiência de fotoconversão, as placas de silício monocristalino apresentam um processo de produção bastante oneroso. [28]

Outro ponto relevante que norteia as pesquisas de células solares é a toxicidade dos materiais utilizados. Neste sentido as células solares sensibilizadas por corantes destacam-se no campo de desenvolvimento tecnológico por apresentar elevada versatilidade e utilizar materiais compatíveis com o meio ambiente. Trabalhos mostram os avanços na pesquisa de células solares sensibilizadas por corantes e também o percentual de publicações separados por componente da célula.[29] O avanço nas publicações referentes a este tipo de célula é evidenciado na Figura 3.

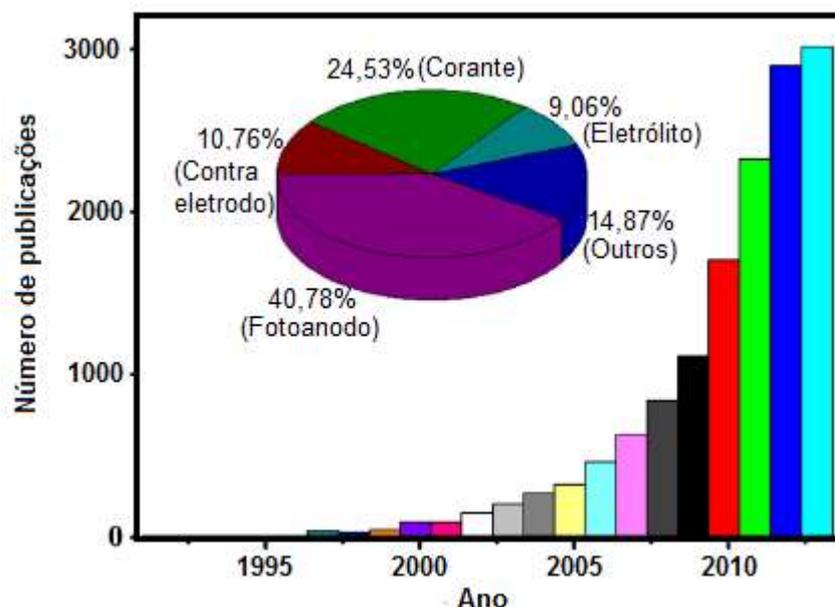


Figura 3. Evolução do número de publicações sobre células solares sensibilizadas e percentual de publicações por componente no ano de 2012.[29]

3.2 Energia solar e efeito fotovoltaico em células solares convencionais

A fusão de hidrogênio em hélio é responsável pela liberação de energia na forma de ondas eletromagnéticas que permeiam o espaço e atingem a superfície terrestre. Quando atinge a atmosfera uma parte da energia é absorvida na forma de calor, outra parte é refletida e outra é parcialmente absorvida. A refletância, absorvância e transmitância são fundamentais para processos de degradação de materiais, sistemas de aquecimento solar, processos biológicos e no desenvolvimento de módulos fotovoltaicos. A proporção de ocorrência desses três processos depende das condições atmosféricas. Por esta razão, para que seja possível comparar dois sistemas em estudo foi determinado um padrão de incidência de energia solar, denominado *Air Mass 1,5* ou *AM 1,5*. [30-32]

O sol quando está a zênite, perpendicular à superfície terrestre, apresenta o menor caminho óptico de incidência, na condição de referência *AM 1,5* considera-se o sol com o ângulo de $48,2^\circ$, como indicado na Figura 4, e é definida como a razão entre o caminho óptico dos raios solares até alcançar a

superfície terrestre e o caminho óptico a zênite. As condições normais da AM 1,5 são temperatura de 25 °C e irradiação de 1000 Wm⁻². [31]

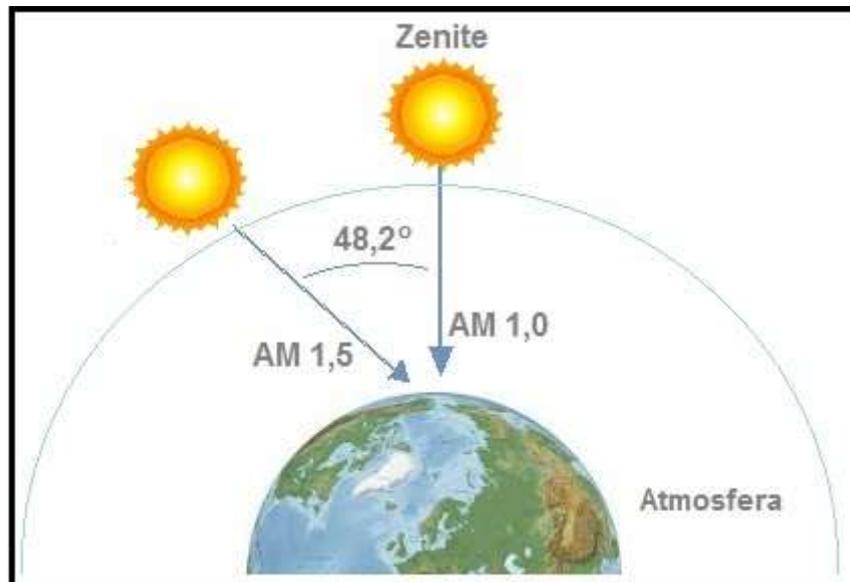


Figura 4. Representação das mudanças no ângulo de incidência solar.[32]

A radiação solar pode ser comparada a radiação do corpo negro com temperatura superficial de 6000K que corresponde a camada solar mais externa. Na atmosfera da Terra a radiação solar é representada pelo espectro AM0 com o menor caminho óptico para os raios solares atingirem a superfície terrestre pois o ângulo de incidência é de 90°. Em AM1,5 o ângulo de incidência é de 48°, há maior distância para os raios solares atravessarem a atmosfera e uma parte maior energia é absorvida pelas substâncias gasosas como CO₂, O₂ e H₂O, neste caso, a potência de incidência luminosa na superfície decresce. No espaço, sem a absorção atmosférica o valor de irradiância é de 1367 W/m², denominado constante solar, enquanto que a irradiância solar típica na superfície terrestre considerando um dia ensolarado, sem nuvens e ao meio dia é de 1000 W/m². [23,30]

Os materiais capazes de converter energia solar em energia elétrica são materiais semicondutores, definidos como um caso particular de materiais isolantes, que apresentam a distância energética existente entre a banda de valência e a banda de condução na faixa de 0,5 e 4 eV.[33]

O modelo teórico que melhor explica o comportamento elétrico de isolantes e semicondutores é a Teoria das Bandas. Considerando um sólido

composto por vários átomos, ocorre a aproximação de um número grande de orbitais atômicos que produz um número grande de orbitais moleculares com energias muito próximas, esses orbitais moleculares com energia próxima são denominados as bandas de energia. Uma banda consiste em um número definido de níveis de energia, mas quase como um contínuo. Essas bandas são separadas por falhas que podem ser entendidas como regiões de energia nula, onde não há orbitais moleculares.[34]

Uma banda composta por orbitais atômicos de valência que está totalmente ou parcialmente preenchida por elétrons é denominada banda de valência. A banda vazia, logo acima da banda de valência, para onde os elétrons são excitados e ficam livres podendo ser conduzidos quando aplicado um campo elétrico, é denominada banda de condução.

No caso dos materiais condutores as bandas de valência e de condução estão muito próximas e, por isso, os elétrons que compõe a banda de valência passam para a banda de condução. Quanto mais elétrons estiverem na banda de condução mais eficiente é o condutor. Nos materiais isolantes a distância energética (gap) entre a banda de condução e de valência é elevada, acima de 4 eV. Essa barreira energética impede que o elétron salte da banda de valência para a banda de condução e caracteriza o material como não condutor. Já nos materiais semicondutores o gap é menor e com o aumento de temperatura alguns elétrons que estejam na banda de valência podem passar para a banda de condução.[34,35] O gap em materiais condutores, semicondutores e isolantes é representado na Figura 5.

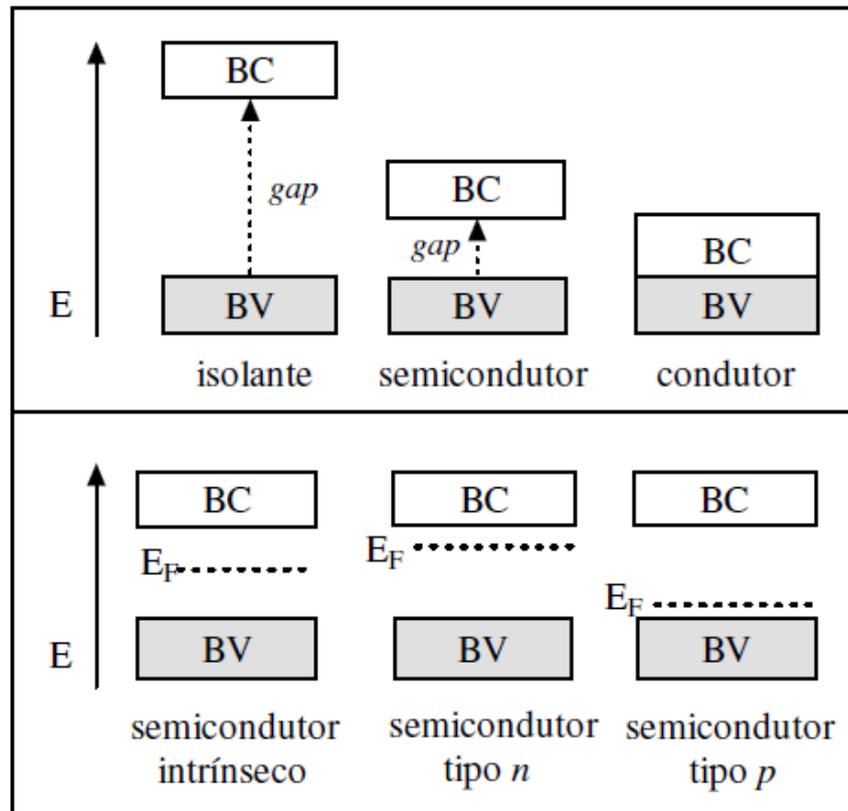


Figura 5. Representação das bandas de valência e de condução em materiais.

[36]

Quando o elétron passa da banda de valência para a banda de condução de um material condutor ou semicondutor ele produz uma lacuna ou vacância, que pode ser considerada como carga positiva.[33]

Os semicondutores podem ainda ser divididos em dois grandes grupos: Os intrínsecos e os extrínsecos. O primeiro grupo refere-se àqueles materiais semicondutores compostos apenas de um elemento, puros. Neste caso o número de elétrons transferidos para a banda de condução é igual ao número de vacâncias formadas.[33]

Os semicondutores extrínsecos são aqueles que têm a sua capacidade de condução aumentada pela inserção de outros elementos na rede cristalina, pode ser de forma intencional ou não. Neste caso, a relação entre o número de elétrons na banda de condução e o número de vacâncias formadas vai depender do elemento inserido na rede cristalina do sólido. A este processo dá-se o nome de dopagem.[34,35]

O funcionamento de uma célula solar é baseado no efeito fotovoltaico que ocorre principalmente em semicondutores dopados. A distribuição eletrônica em semicondutores é dada pela estatística de Fermi-Dirac. Por definição o nível de Fermi é a energia, em uma dada temperatura, em que a probabilidade de ser ocupado por um elétron é igual a $\frac{1}{2}$. A energia correspondente ao mais alto estado de energia a 0 K é denominada energia de Fermi (E_F). Em semicondutores intrínsecos o nível de Fermi localiza-se no meio entre a banda de condução e a banda de valência. Para semicondutores dopados negativamente, o nível de Fermi aproxima-se da banda de condução enquanto que para semicondutores dopados positivamente aproxima-se da banda de valência, como apresentado na Figura 5.[37]

Nas células solares são colocados em contato um semicondutor do tipo n e um semicondutor do tipo p. A união entre um semicondutor tipo p e um semicondutor tipo n faz com que as cargas negativas do semicondutor tipo n ocupem as lacunas existentes no semicondutor tipo p e, como consequência, lacunas são formadas no semicondutor tipo n, isso ocorre nas regiões próximas a junção e dão origem a um campo elétrico, a isso é denominado zona de depleção ou região de carga espacial (RCE), como apresentado na Figura 6.

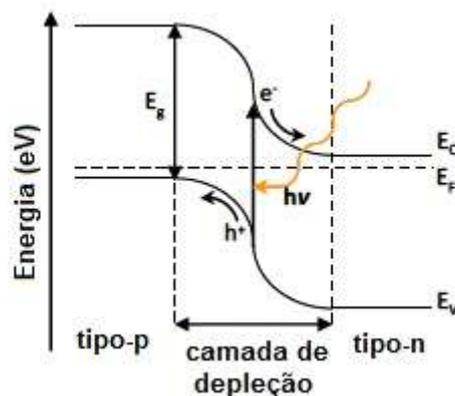


Figura 6. Representação da camada de depleção formada na região de interface de um semicondutor do tipo p e um semicondutor do tipo n.[38]

A transferência de cargas que ocorre na junção iguala os níveis de Fermi. A zona de depleção é caracterizada pelo entortamento de bandas. Quando o sistema é iluminado com energia superior ao band gap há a aceleração da

separação de cargas e formação de fotocorrente que ocasiona uma diferença de potencial. Essa diferença de potencial que surge pela exposição à luz caracteriza o efeito fotovoltaico.

3.3 Células solares sensibilizadas por corantes

As células solares sensibilizadas por corantes (DSSC, do inglês, *Dye Sensitized Solar Cell*) destacam-se para aproveitamento de energia solar, entre outras vantagens, por apresentar baixa toxicidade aliado ao baixo custo de produção. [39]

Historicamente, esses dispositivos fotovoltaicos evoluíram com a fotografia que associa principalmente haletos de prata e corantes. Em 1873 Vogel mostrou que a sensibilização de haletos de prata com corantes gera fotoresposta em diferentes regiões espectrais. Anos mais tarde, os corantes foram empregados em materiais semicondutores, os primeiros registros são de Moeser (1887) e Rigollot (1893), que utilizaram metodologias similares a de Vogel. Apesar da existência de registros relacionando corantes e dispositivos fotovoltaicos, somente em 1964 o efeito da utilização de corantes em células fotoeletroquímicas foi reconhecido, durante a Conferência Internacional de Sensibilização de Sólidos.[40]

Nos anos seguintes, trabalhos com óxido de zinco e compostos de coordenação foram desenvolvidos, estes trabalhos foram muito importantes, pois evidenciaram a necessidade de óxidos dispersos com grande área superficial e a adsorção de complexos de rutênio, garantindo uma ampla faixa espectral para conversão de energia. Todavia, a eficiência era ainda muito baixa, cerca de 2,5% quando se utiliza óxido de zinco e o custo elevado.[41] Em 1991, Michael Gratzel e O. Regan elevaram a eficiência da DSSC para 7,1%.[39] O grande feito de Gratzel e Regan se deve a utilização de TiO_2 nanoparticulado, o aumento da superfície de contato proporcionou a adsorção de mais moléculas de corante e elevou a eficiência da célula. O estudo de Gratzel conferiu as DSSCs condições para comercialização, e devido a importância do estudo ficaram conhecidas como células de Gratzel.

3.3.1 Princípios Operacionais das Células Solares Sensibilizadas por corantes

As DSSC's são compostas por dois eletrodos, sendo um o ânodo que contém uma camada de filme semicondutor e corante adsorvido; e outro o cátodo que contém um filme condutor em sua superfície; permeando os dois eletrodos há o eletrólito composto por um par redox.

Em células de junção pn a absorção de energia solar e a geração de cargas ocorrem no óxido semicondutor, em DSSCs são processos separados. O corante adsorvido no óxido nanoparticulado absorve a energia solar e induz a reação de transferência eletrônica. Outra característica das DSSCs é que são dispositivos fotoregeneráveis, como pode ser visto no esquema apresentado na Figura 7.

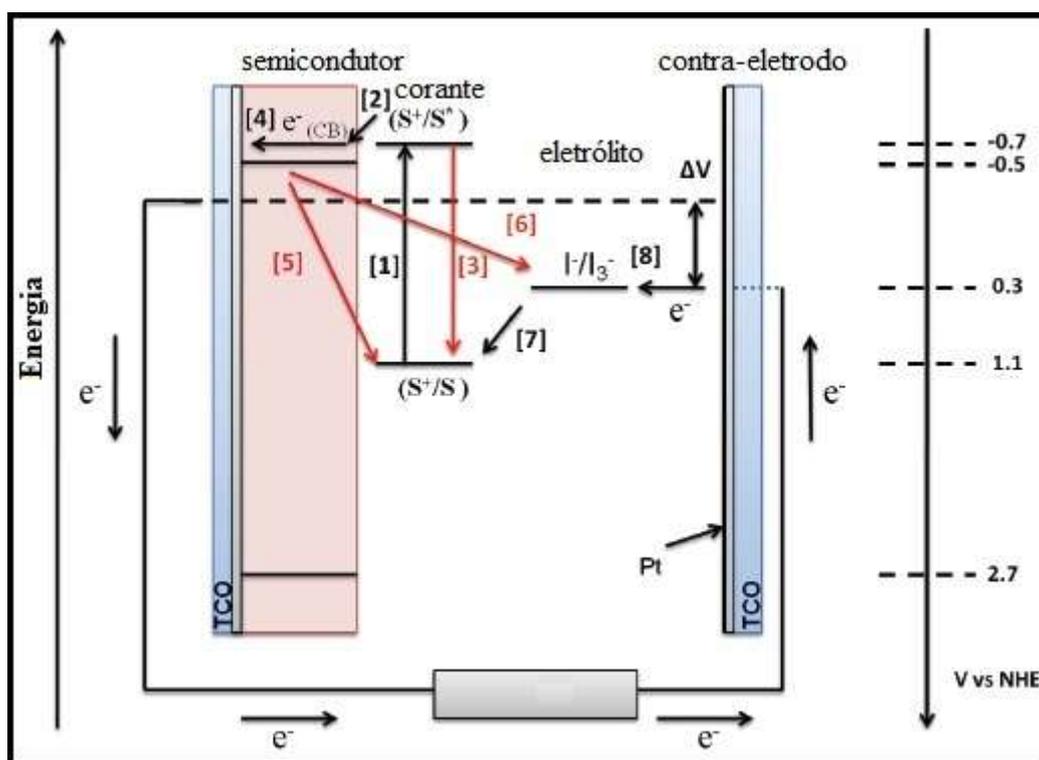
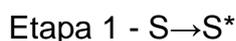


Figura 7. Níveis de energia e esquema dos processos que ocorrem em uma DSSC. [3]

A incidência de luz na célula promove a fotoexcitação do corante assim o elétron passa de um menor estado energético para o maior estado de

energia, indicado pelo processo 1 na Figura 7. Após a excitação dois processos podem ocorrer: a injeção eletrônica (etapa 2) , que é quando o elétron excitado é injetado na banda de condução do óxido, posteriormente percorre o circuito externo e o corante (S^+) é regenerado pelo eletrólito, ou a relaxação (etapa 3) quando o elétron excitado libera energia e retorna ao seu estado fundamental.[42–44]



Considerando que haja injeção eletrônica mais três processos devem ser considerados: o elétron injetado pode percorrer o circuito externo e se recombinar com a espécie oxidada do eletrólito na superfície do contra eletrodo (etapa 4), regenerar o corante (etapa 5) ou recombinar-se com a espécie oxidada do eletrólito sem percorrer o circuito externo (etapa 6). [3,42]



O eletrólito utilizado em DSSCs é composto por um par redox, sendo que o mais utilizado é o iodeto/triodeto. Fundamental para o funcionamento da célula, o eletrólito regenera o corante após a injeção eletrônica e, assim, passa ao seu estado oxidado. No contra eletrodo é reduzido pelo elétron que percorreu o circuito externo, fechando assim o ciclo de geração de energia.[43,45]

Para que haja máxima eficiência de conversão energética os processos 2 e 4 são fundamentais, todavia os processos de relaxação (etapa 3), regeneração do corante pelo elétron injetado (etapa 5) e recombinação com o eletrólito (etapa 6) reduzem o poder de geração de energia da DSSC. Destes processos a recombinação é o que mais contribui para perda de eficiência.[43,46,47]

Os corantes ficam adsorvidos na superfície de nanopartículas do óxido semiconductor que compõe a célula. Como mencionado anteriormente, a sua principal função é captar a energia solar e induzir a reação de transferência de

carga. O espectro solar de um dia limpo de verão ao meio dia é composto por 50% de radiação na região do infravermelho (700-2500 nm), 45% de luz visível (450-700 nm) e 5% de radiação ultravioleta (0-400 nm). Considerando uma célula construída de TiO_2 não sensibilizado por corantes, para que um elétron seja injetado na banda de condução do óxido teria que transpor a barreira energética de 3 eV que corresponde a 415 nm.[36] Este comprimento de onda está muito próximo da região do ultravioleta que possui baixa representatividade no espectro de radiação, como consequência a eficiência da célula seria muito baixa. Os sensibilizadores empregados em células solares absorvem energia em toda a faixa do visível e no infravermelho próximo.

Além de absorver energia em uma longa faixa espectral, bons sensibilizadores devem apresentar alta solubilidade em solventes orgânicos, que garante uma boa adsorção no óxido semiconductor; alta estabilidade química, devem suportar 10^8 ciclos redox que equivalem a aproximadamente 20 anos de funcionamento; apresentar grupos ligantes que sejam bons adsorventes na superfície do óxido semiconductor como ácidos carboxílicos ou fosfônicos. Outra questão relevante é que um bom sensibilizador deve apresentar a banda LUMO localizada acima da banda de condução do óxido para favorecer a injeção eletrônica e a banda HOMO deve apresentar energia inferior ao potencial do eletrólito para garantir a rápida regeneração, como pode ser verificado no diagrama apresentado na Figura 5.[37,38,42]

Quando a luz incide na célula os elétrons que estão no mais alto estado ocupado do corante HOMO são excitados para o nível de energia mais próximo LUMO, rapidamente o iodeto presente no eletrólito oxida-se e transfere um elétron para o corante impedindo que ocorra relaxação ou recombinação de um elétron que está no óxido com o corante. Assim, o que garante a eficiência da célula é a velocidade com que cada etapa se processa.

Vários compostos foram aplicados em DSSCs para sensibilização de semicondutores, tais como antocianinas, porfirinas, ftalocianinas, complexos metálicos.[44] Os corantes a base de rutênio destacam-se por apresentar uma ampla faixa de absorção de energia, além de serem estáveis e possuírem grupos adsorventes que se ligam fortemente o óxido. O metal fica no centro rodeado por ligantes auxiliares e pelo menos um grupo adsorvente. Os

corantes rutênados mais conhecidos são N3, N719 e N749, as suas estruturas são apresentadas na Figura 8.

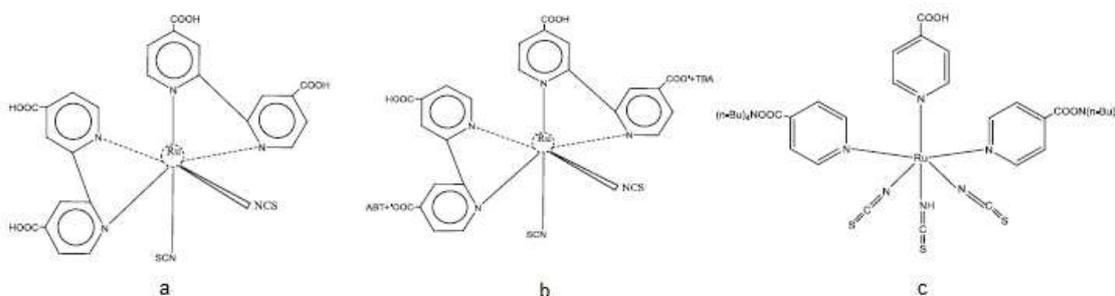


Figura 8. Estruturas de corantes de rutênio utilizados em DSSCs. a) N3, b) N719 e c) N749.16

A absorção de energia na região do visível ocorre devido a transferência de carga metal-ligante, que promove um elétron do orbital d do metal para o orbital π^* do ligante. A injeção de carga ocorre do orbital π^* do grupo ancorado para o orbital d do Ti. [48]

3.3.2 Óxido semicondutor

O coração do dispositivo é uma camada mesoporosa formada por uma rede de nanopartículas de óxido semicondutor sinterizada sobre uma placa de substrato vítreo condutor, frequentemente utilizado o FTO (do inglês, *Fluor-doped Tin oxide*).[49] O óxido semicondutor mais difundido para aplicação em DSSCs é o dióxido de titânio (TiO_2), principalmente pelo fato de que células sensibilizadas por corantes construídas com dióxido de titânio registraram os melhores valores de eficiência.[37] Outra característica essencial é que não apresenta toxicidade elevada evitando danos ao meio ambiente e prejuízos a saúde das pessoas.

Na natureza, o TiO_2 apresenta três polimorfos denominados: anatase, rutilo e bruquita. A fase rutilo é a mais estável, sendo que anatase e bruquita são metaestáveis. [50] Quanto a aplicação em células solares sensibilizadas por corantes a fase anatase apresenta melhores resultados quando comparada

a fase rutilo. Devido a difícil obtenção, a fase bruquita é pouco citada em trabalhos acadêmicos. A estrutura cristalina das fases anatase e rutilo é baseada na simetria tetragonal, em que o Ti^{4+} é rodeado por 6 átomos de oxigênio. A diferença entre as estruturas está na distância entre os átomos de titânio, menor para a fase anatase o que a torna menos estável.[37] Segundo Tang et al (2009) a fase anatase possui as faces de orientação (101) predominantes, que possuem menor energia e facilitam a adsorção de corantes. [51]

A área de contato do óxido semiconductor é um fator determinante no desempenho dos dispositivos fotovoltaicos, filmes com menores partículas garantem uma área de superfície maior favorecendo a adsorção de um maior número de moléculas de corante e a eficiência da célula é elevada. Tipicamente, as partículas de TiO_2 apresentam um tamanho de 10-30 nm de diâmetro e a espessura do filme em torno de 10 μm , [42,52,53] entretanto depende da metodologia de produção pois determina a porosidade dos filmes e a espessura ideal para alcançar a máxima eficiência varia. Assim, a combinação do tamanho adequado das nanopartículas e a espessura do filme são cruciais para elevar os valores de eficiência.

A energia de Fermi pode ser definida termodinamicamente como o potencial eletroquímico (E^0), desta forma o potencial eletroquímico do par redox do eletrólito pode ser associado a energia de Fermi do eletrólito. Assim, quando o óxido semiconductor entra em contato com o eletrólito os níveis de Fermi se igualam atingindo um estado de equilíbrio termodinâmico. O TiO_2 é o óxido semiconductor do tipo n mais utilizado para compor DSSCs. Quando um semiconductor do tipo n entra em contato com um eletrólito três situações distintas de equilíbrio podem ocorrer: $E_F=E^0$: não há transferência de carga nem variação de potencial e as bandas não se entortam, caracterizando a banda plana; $E_F>E^0$: Há passagem de elétrons do semiconductor para o eletrólito até que seja estabelecido o equilíbrio. Em semicondutores do tipo n ocorrerá a formação de uma região de depleção; $E_F<E^0$: Há passagem de elétrons do eletrólito para o semiconductor. Neste caso, para um semiconductor do tipo n, há formação de uma região de acumulação. [36]

Embora o modelo do entortamento de bandas seja útil para compreender conceitos importantes relativos ao funcionamento de DSSCs ele

não explica satisfatoriamente a formação da camada de depleção em semicondutores nanoparticulados considerando que o tamanho das partículas é muito menor que a espessura da camada de depleção, assim a diferença de potencial formada seria desprezível. A diferença de potencial formada no óxido é justificada pela difusão por tunelamento.[36]

Os processos de recombinação nas células sensibilizadas por corantes são os maiores limitadores da eficiência de conversão de energia. Existem três caminhos de recombinação que podem ocorrer: 1) os elétrons que estão na banda de condução do TiO_2 podem reduzir a espécie oxidada do corante; 2) os elétrons que estão do TCO podem reduzir espécie oxidada do eletrólito; 3) o elétron que está na banda de condução do óxido semicondutor pode oxidar a espécie reduzida do eletrólito.

O primeiro processo é representado na etapa 5 da Figura 7, no entanto trata-se de um processo lento quando comparado a regeneração do corante pelo par redox presente no eletrólito. Assim é favorável que a molécula de corante no seu estado excitado (S^*) transfira um elétron para a banda de condução do óxido, e já em seguida o eletrólito se oxida e transfere um elétron para a molécula oxidada do corante (S^+), como mostram as equações abaixo. Assim, a recombinação do elétron que está na banda e condução do óxido com a espécie oxidada do corante é pouco representativa na perda de eficiência da célula.

O segundo processo de recombinação ocorre entre o elétron que já passou pela camada de óxido e está no TCO com a espécie oxidada do eletrólito. Como a camada de óxido é mesoporosa permite que o eletrólito permeie até chegar na superfície do substrato vítreo condutor e se recombinar com os elétrons que já foram injetados. Entretanto, a adição de uma camada compacta ou uma camada de barreira sobre o filme de óxido podem recobrir toda a área exposta do TCO e inibir este tipo de reação.

O terceiro processo é o que mais causa perdas por recombinação em DSSCs. Quando a luz incide nas células inicia a separação de cargas por injeção eletrônica da molécula de corante na banda de condução do óxido semicondutor. O eletrólito regenera então o corante, como demonstrado anteriormente, e começam a se formar espécies oxidadas no eletrólito que podem recombinar-se entre os elétrons injetados.

Uma forma de avaliar a velocidade das reações de combinação nas células é pela estimativa do tempo de vida eletrônico (τ_e). O τ_e é um parâmetro cinético que pode ser obtido por ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, por decaimento de potencial ou por espectroscopia de fotovoltagem com intensidade modulada. No dióxido de titânio existem estados de superfície localizados logo abaixo da banda de condução, esses estados aprisionam os elétrons e funcionam como mediadores da reação de recombinação.[54] A origem dos estados de superfície no TiO_2 pode ser intrínseca, como as vacâncias de oxigênio, ou extrínseca, como a adsorção de espécies iônicas na superfície das nanopartículas. Para garantir a eficiência máxima de um dispositivo é necessário minimizar as reações de recombinação, uma das maneiras de se fazer isso é a adição de espécies que modifiquem a estrutura do óxido.

3.4 Métodos de Obtenção de Partículas

A síntese de óxidos nanoparticulados é fundamental para elevar o desempenho de dispositivos fotovoltaicos. O aumento da superfície de contato propicia a adsorção de mais moléculas de corante capazes de captar a energia na região do visível.[39] Na literatura são descritas várias metodologias de obtenção de partículas de óxidos semicondutores tais como coprecipitação,[55] método sol-gel,[17] síntese hidrotermal,[56,57] síntese assistida por micro-ondas, hidrólise,[58,59] e método Pechini.[61] A síntese hidrotermal e o método Pechini destacam-se pela simplicidade de processamento, pelo baixo consumo de energia e por atender de forma satisfatória os critérios ambientais. Outro ponto favorável que ambas as técnicas apresentam é a elevada homogeneidade dos materiais sintetizados.

A síntese hidrotermal, como o nome sugere, consiste em uma reação em meio aquoso com temperatura diferente da temperatura ambiente e em pressões superiores a 1 atm. As reações podem ser processadas em autoclaves ou em reatores com pressão autógena. Tais condições podem levar a dissolução e recristalização de materiais que não ocorreriam em temperatura ambiente e baixa pressão. Na grande maioria dos sistemas a

síntese hidrotermal ocorre em reatores com pressão autógena, que irá variar pelo aumento da temperatura, pela adição de algum solvente com diferente pressão de vapor ou pelo preenchimento do reator. [60]

A cristalinidade dos materiais sintetizados depende basicamente da composição do meio reacional, pH, temperatura e tempo de reação.[62] A obtenção de nanopartículas de óxidos semicondutores e de óxidos dopados por síntese hidrotermal é bastante promissora. Óxidos semicondutores de ferro, titânio, nióbio e zinco foram produzidos em escala manométrica por síntese hidrotermal. Estudos mostram que a obtenção de Nb_2O_5 por este método de síntese levou a obtenção de partículas de aproximadamente 50 nm.[63,64]

O método Pechini[65] é consolidado por conferir homogeneidade em escala molecular aos materiais, baixa toxicidade, baixo custo, além de ser uma das técnicas mais versáteis neste campo de estudo, pois possibilita a síntese de óxidos mistos, dopados, em pó ou filme.[17,66,67] As reações que fundamentam a técnica são: a quelatação metálica e a polimerização. Convencionalmente, emprega-se o ácido cítrico, como agente quelante, e etileno glicol, como agente polimerizante.[65]. Como resultado tem-se uma solução de elevada viscosidade que é submetida a um tratamento térmico para eliminação da carga orgânica e obtenção do produto final.

Mais recentemente, o método Pechini tem sido empregado na produção de partículas de óxidos em escala nanométrica, os resultados obtidos mostraram-se relevantes para diversos óxidos, tais como TiO_2 [68], ZrO [69], Al_2O_3 [70], ZnO [60] e SiO_2 [71] A literatura mostra que de acordo com a proporção de precursores empregada o diâmetro das nanopartículas de TiO_2 obtidas pelo método dos precursores poliméricos variou entre 15 e 40 nm.[68] Os trabalhos relacionados a síntese de pentóxido de nióbio nanoparticulado pelo método Pechini são escassos, o registro de publicações mostra que o precursor frequentemente utilizado é o NbCl_5 , os tamanhos das partículas de Nb_2O_5 ficaram entre 50 e 90 nm.[72] Outros trabalhos relataram partículas de Nb_2O_5 produzidos em diferentes proporções de etileno glicol e ácido cítrico obtiveram nanopartículas de pentóxido de nióbio com diâmetro de 200 nm a $1\mu\text{m}$, também empregando o NbCl_5 e o tempo de agitação de aproximadamente 12 horas.[17] O complexo amoniacal de nióbio também é utilizado para produção de nanopartículas pelo método Pechini, é um reagente

que apresenta maior estabilidade quando comparado ao NbCl_5 , o estudo acerca da relação entre a temperatura de calcinação e o tamanho de cristalito de pós de Nb_2O_5 obtidos pelo método Pechini indicaram que o tamanho de cristalito aumenta com o aumento da temperatura e os valores ficaram próximos de 130 nm. [73]

3.5 Nióbio e sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos

O nióbio foi descoberto em 1801 por Charles Hatchett que, em homenagem a América, chamou-o de Colômbio. Mais tarde, com base na mitologia grega Heinrich Rose passou a chamá-lo Nióbio.[74] Trata-se de um elemento de transição que apresenta massa atômica igual a 41, localizado no 5º período e grupo 5 da tabela periódica, apresenta características físico-químicas muito similares ao tântalo, justificando a ocorrência natural conjunta e de difícil separação. Foi produzido no estado sólido puro pela primeira vez em 1905 pelo químico alemão W. von Bolton, em que foi possível constatar as características de um sólido metálico macio, dúctil e muito resistente a oxidação. [74,75]

O nióbio é um dos elementos mais escassos da crosta terrestre com concentração aproximada de 24 partes por bilhão. No mundo, a produção de nióbio é liderada pelo Brasil, estima-se que 95% de todo o nióbio comercializado é oriundo de minas brasileiras. [76]

A primeira aplicação industrial do nióbio ocorreu em 1930 como componente de ligas ferrosas para a prevenção de corrosão intergranular. No decorrer dos anos, o leque de aplicações se expandiu, atualmente o nióbio é empregado em ligas supercondutoras Ti/Nb, como elemento de liga de aços inoxidáveis, na fabricação de magnetos para tomógrafos de ressonância magnética, em cerâmicas condutoras e dispositivos de alta tecnologia.[76–78]

O número de oxidação do nióbio pode variar de +1 a +5, sendo que +5 é o mais estável, característica que o torna interessante para estudos de eletrocromismo. O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é o seu óxido mais comum, trata-se de um óxido semicondutor que possui gap de energia de aproximadamente 4 eV, a temperatura ambiente é um sólido branco pouco reativo. O Nb_2O_5 apresenta alta aplicabilidade no campo dos materiais[75,79–

81], o interesse pelo estudo de compostos de nióbio está relacionado, especialmente, a aplicação em dispositivos de alta tecnologia[79], como, microcapacitores, janelas eletrocromáticas[82], espelhos inteligentes e células fotovoltaicas[83–85]. O emprego de Nb_2O_5 como catalisador de diversas reações químicas, em meados da década de 90[81,86], alavancou o estudo de métodos de síntese de partículas deste material e também das estruturas cristalinas apresentadas, tendo em vista o alto grau de polimorfismo do pentóxido de nióbio.[75,86]

Em células solares sensibilizadas por corantes o pentóxido de nióbio pode ser empregado como óxido semiconductor puro no ânodo da célula,[18,85,87,88] como camada de barreira sobre outro óxido semiconductor[83,89–92] e, mais frequentemente, como dopante[90,91,[95]. Como camada de barreira o Nb_2O_5 é depositado sobre outro óxido semiconductor com band gap menor, assim quando o elétron é injetado no óxido semiconductor o mesmo não consegue voltar para recombinar-se pois encontra uma barreira energética, conforme ilustração apresentada na Figura 9, como consequência, as reações de recombinação são minimizadas.

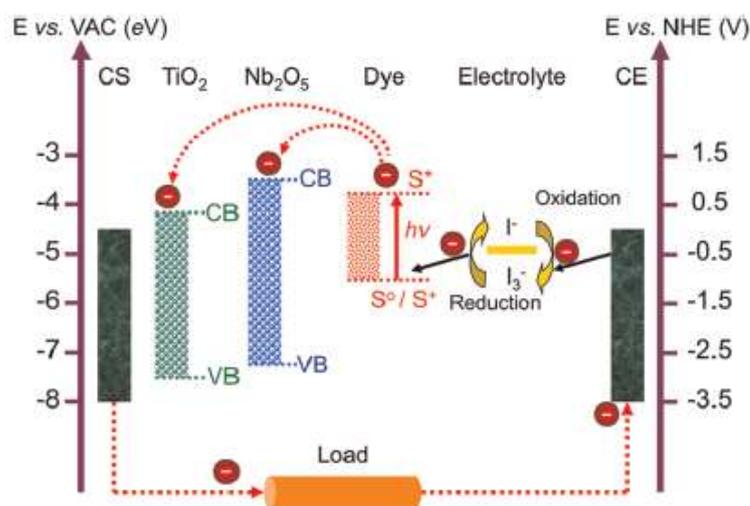


Figura 9. Diagrama de energia de estado para os óxidos Nb_2O_5 e TiO_2 compondo células solares sensibilizadas por corantes e seu esquema de funcionamento; BV: Banda de valência; BC: Banda de condução; SC: Substrato condutor; CE: Contra eletrodo.[83]

Fica claro na ilustração da Figura 9 que o gap de energia do Nb_2O_5 está posicionado acima do TiO_2 no diagrama de potencial no vácuo (VAC) e o elétron que é excitado no corante passa para a banda de condução do Nb_2O_5 e depois para a banda de condução do TiO_2 . O efeito de recombinação, que seria o retorno do elétron que já está no óxido semiconductor para o eletrólito sem percorrer o circuito externo, é dificultado.[83,96]

A dopagem com nióbio se dá pela adição de pequenas quantidades do óxido semiconductor ao óxido principal que pode ocorrer no processo de síntese das nanopartículas ou pela mistura de óxidos.[10]

O nióbio é um dos principais dopantes do dióxido de titânio, os primeiros trabalhos sobre $\text{Nb:T}_x\text{O}_y$ surgiram com a finalidade de aplicação em catalise e também como ligas metálicas Ti/Nb .[19,97–100] A inserção de nióbio na estrutura do dióxido de titânio causa defeitos estruturais que ocasionam alterações na energia de band gap e alteram as propriedades elétricas do óxido.[101] O titânio possui 4 elétrons de valência enquanto que o nióbio possui 5 elétrons, assim quando o nióbio entra de forma substitucional na matriz do titânio o elétron remanescente é lançado para a banda de condução.[102]

Na literatura relatos sugerem que a adição de Nb_2O_5 nas células de TiO_2 reduz as reações de recombinação elevando os valores de potencial de circuito aberto, além de aumentar a densidade de corrente fotogerada.[103,104][83] O efeito da concentração do dopante adicionado em células de TiO_2 traz resultados divergentes, entretanto vários estudos indicam que a adição de baixas concentrações reduz o band gap do óxido e eleva as propriedades de fotoconversão das células[6,14,59,105] enquanto que em concentrações elevadas há um aumento no valor de band gap e o desempenho das células solares é reduzido.[103] Outros trabalhos mostram que em concentrações superiores a 3% (mol) os resultados de eficiência de fotoconversão são positivos.[106]

As metodologias de dopagem e fabricação dos fotoanodos bem como os precursores metálicos utilizados estão relacionados ao desempenho dos dispositivos e a resposta na variação da concentração de dopantes, tendo em vista o grande leque de possibilidades para produção. Na tabela 1 são sumarizados os principais trabalhos que empregaram o pentóxido de nióbio como dopante.

Tabela 1. Relação de metodologias e precursores metálicos dos principais trabalhos que empregam nióbio como dopante de dióxido de titânio

Trabalho	Concentração de dopante (mol)	Metodologia de obtenção do fotoanodo	Precursores metálicos
Kim <i>et al</i> , 2010[14]	2,5%	Sol-gel	Isopropóxido de titânio e etóxido de nióbio
Jaafar <i>et al</i> (2017)[6]	1%	Reações no estado sólido	Dióxido de titânio e pentóxido de nióbio
Yang <i>et al</i> (2014)[105]	0,25%	Síntese por micro-ondas	Isopropoxido de titânico e cloreto de nióbio
Nikolay <i>et al</i> (2010)[103]	2,5%	Hidrólise	Isopropóxido de titânio e etóxido de nióbio
Long <i>et al</i> (2014)[12]	2%	Síntese hidrotermal	Oxalato de nióbio e
Su <i>et al</i> (2015)[59]	2%	Hidrólise	Dióxido de titânio
Lu <i>et al</i> (2010)[106]	5%	Síntese hidrotermal	Tetrabutyl titanato e precursor solúvel de nióbio

Na tabela 1 nota-se que os precursores de nióbio mais utilizados são o cloreto de nióbio e o etóxido de nióbio devido a solubilidade no meio reacional, entretanto são reagentes corrosivos e o cloreto de nióbio, particularmente instável. Assim uma das vantagens da utilização de reações no estado sólido para obtenção de óxidos dopados é a possibilidade de utilização de reagentes estáveis e não tóxicos como o pentóxido de nióbio ou complexo amoniacal de

nióbio. A mistura de nióbio na pasta de TiO₂ comercial foi testada e os resultados de XPS e DRX mostraram que a dopagem foi satisfatória considerando que a técnica de produção da pasta é relativamente simples. Os ensaios de impedância eletroquímica indicaram que a adição de nióbio melhorou a injeção eletrônica e aumentou o tempo de vida de elétrons elevando a eficiência.[107]

3.6 Técnicas eletroquímicas de caracterização

3.6.1 Corrente versus potencial

A célula solar é um caso particular de um diodo. Dispositivo em que a corrente flui em uma direção, mas não pode fluir em direção oposta. O perfil característico de uma curva de corrente-potencial, apresentado na Figura 10, é dado pela relação existente entre dois mecanismos: a separação de cargas, e conseqüente geração de corrente elétrica, e a recombinação de cargas. A partir da curva são extraídos os principais dados que caracterizam eletricamente uma DSSC.

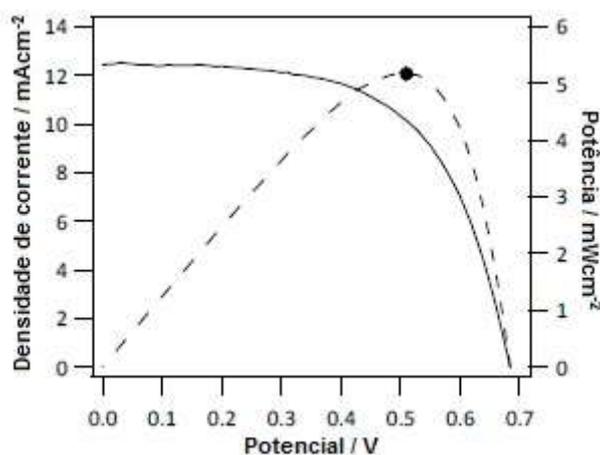


Figura 100. Curva I-V característica de uma DSSC e curva de potência.

Na ausência de incidência de luz quando o semicondutor é colocado em contato com o eletrólito o nível de Fermi do semicondutor e o potencial eletroquímico do eletrólito se igualam alcançando o equilíbrio, Figura 11 A. Sob incidência luminosa o nível de Fermi do óxido semicondutor é deslocado pois há o aumento da concentração de elétrons no semicondutor e o sistema tende

a um estado estacionário que é determinado pelo balanço entre a injeção eletrônica e a recombinação com o eletrólito, Figura 11 B. Esse deslocamento de energia é denominado nível de quasi-Fermi. A diferença entre o nível de Fermi (equilíbrio) e o nível de quasi-Fermi (estado estacionário sob iluminação) é o valor de potencial de circuito aberto (V_{oc}).[3,37,38,54,109]

Na curva de corrente por potencial, apresentada na Figura 16, o V_{oc} é o valor de potencial determinado quando a corrente é igual a zero. Como a corrente é nula considera-se que todos os elétrons fotoinjetados se recombinam com a espécie oxidada do eletrólito sem percorrer o circuito externo.

A varredura de potencial causa a polarização do eletrodo de trabalho (substrato revestido com filme mesoporoso sensibilizado) fazendo com que a corrente flua para o circuito externo. A corrente de curto circuito ou densidade de corrente de curto circuito, representada por J_{sc} , é a corrente apresentada pela célula quando o potencial é igual a zero. Na corrente de curto circuito a resistência interna da célula é considerada nula e todos os elétrons fotoinjetados escoam para o circuito externo, figura 11C. A J_{sc} reflete a coleta de cargas foto geradas na célula.

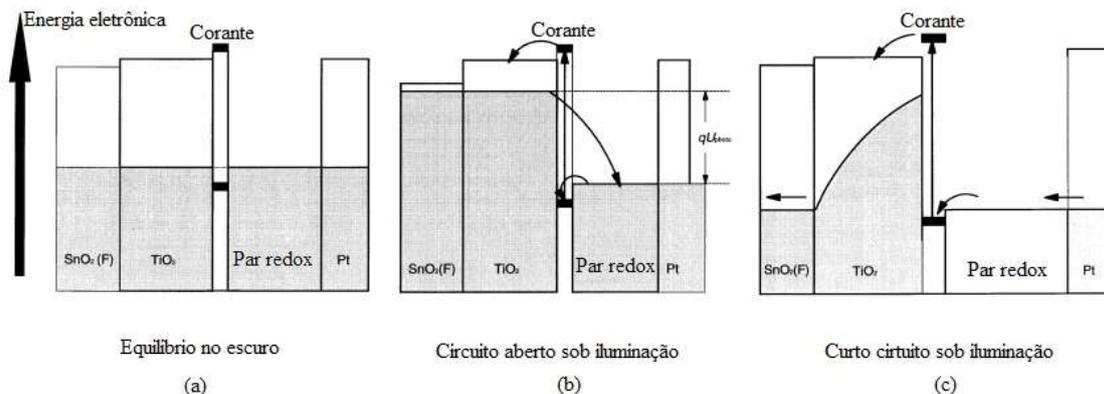


Figura 11. Variação de energia eletrônica em DSSCs (a) no equilíbrio no escuro, (b) em circuito aberto e (c) em curto circuito sob iluminação. [110]

A partir dos parâmetros fotovoltaicos extraídos da curva de corrente versus potencial a eficiência global de conversão de energia (η) pode ser calculada conforme a relação apresentada na equação a seguir:

$$\eta = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde: J_{sc} é a densidade de curto circuito; V_{oc} é o potencial de circuito aberto; P_{in} é potência da luz incidente; e FF é o fator de preenchimento (do inglês, *fill factor*).

3.6.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica bastante completa que permite o estudo de sistemas em que ocorrem vários processos, como as DSSCs. O procedimento mais comum e padrão para medidas de impedância eletroquímica é a aplicação de uma pequena perturbação de potencial senoidal e monitorar a resposta em corrente em função da modulação da frequência. A impedância (Z), similar a resistência, pode ser compreendida como a habilidade de um sistema em impedir o fluxo de corrente. [3,111,112]

O sinal de excitação pode ser descrito como:

$$V(\omega) = V^o \cos \omega t \quad \text{Equação 2}$$

Onde $V(\omega)$ é o potencial aplicado, V^o é a amplitude do sinal, ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$ rads^{-1}) e t o tempo. A resposta em corrente pode ser descrita como:

$$I(\omega) = I^o \cos(\omega t + \theta) \quad \text{Equação 3}$$

Onde $I(\omega)$ é o sinal de resposta em corrente, I^o é a amplitude do sinal, ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$ rads^{-1}), t o tempo e θ é a mudança de fase. Com base nessas equações e em analogia a primeira lei de Ohm a impedância pode ser definida como:

$$Z = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V^o \cos \omega t}{I^o \cos(\omega t + \theta)} \quad \text{Equação 4}$$

Em números complexos uma perturbação de potencial AC de pequena amplitude é dada por $V(\omega, t) = V_o e^{j\omega t}$ (Eq. 5), a resposta em corrente pode ser escrita como $I(\omega, t) = I_o e^{j(\omega t - \theta)}$ (Eq.6) onde θ é a diferença de fase entre V e I , e j é igual a $j = \sqrt{-1}$. A equação de impedância pode ser escrita então como:

$$Z(j\omega) = \frac{V_o}{I_o} e^{j\theta} \quad \text{Equação 7}$$

Em termos de Z_0 tem-se é possível escrever $Z(j\omega) = Z_0 e^{j\theta}$. (Eq. 8)
 Considerando a relação de Euler a impedância pode ser representada por $Z(j\omega) = |Z|(\cos\theta + j\text{sen}\theta)$ (Eq. 9).

Mas de forma geral a relação entre a parte real e imaginária da impedância pode ser escrita como: $Z(\omega) = Z_{\text{real}} + jZ_{\text{imag}}$ (Eq. 10).[112]

As respostas dos ensaios de impedância podem ser apresentadas de duas formas principais. A primeira pela plotagem do plano complexo designada como Nyquist e pela relação entre a diferença do ângulo de fase em função da modulação da frequência, ou Bode. Na figura 12 A e B são apresentados os diagramas típicos de uma célula sensibilizada por corantes.

O diagrama tipo Nyquist apresenta três arcos capacitivos que aparecem em diferentes frequências. Cada arco representa um processo diferente que aparecem separados devido ao tempo de ocorrência de cada um. Em frequências elevadas ocorre a transferência de carga no contra eletrodo, o arco é registrado em frequências superiores a 1KΩ. Em frequências médias, 1 KΩ. a 100 mΩ. é registrado o arco relativo aos processos de transporte que ocorrem na interfase óxido/corante/eletrólito e em baixas frequências, menores que 100 mΩ, registra-se o arco relativo a difusão do eletrólito.[43,53,111–113] O diagrama Nyquist típico de uma DSSC é apresentado na Figura 18.A.

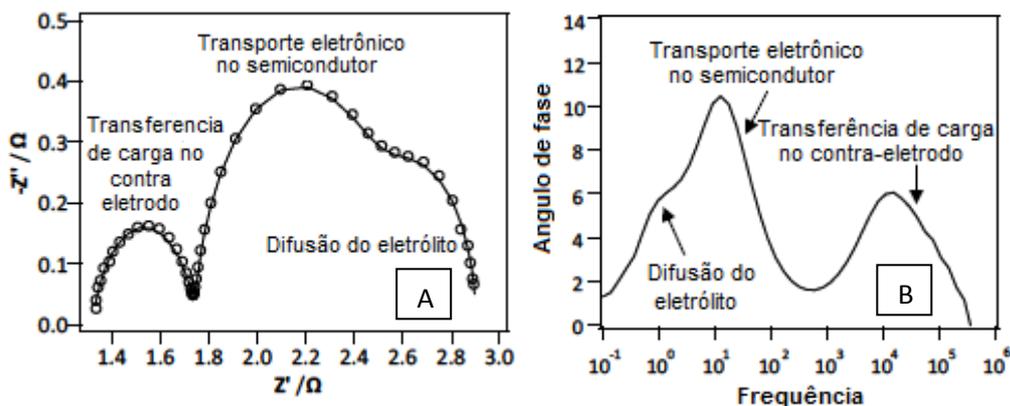


Figura 12. Plotagem do diagrama A)tipo Nyquist e B) tipo Bode típicos de uma célula sensibilizada por corantes.[38]

Os mesmos processos respondem pela diferença de ângulo de fase em diferentes frequências e podem ser registrados em diagramas tipo Bode como apresentado na Figura 12.B. O diagrama de Bode traz informações cinéticas

das reações que ocorrem na célula. A frequência é definida como o inverso do tempo, então os processos que ocorrem em frequências mais elevadas apresentam tempos menores e representam reações mais rápidas. Ao passo que variações no ângulo de fase que ocorrem em baixas frequências são associadas a reações mais lentas. Assim sabe-se que a transferência de carga que ocorre no contra eletrodo é uma reação rápida, seguida das reações no eletrodo de trabalho e as reações mais lentas correspondem a difusão do eletrólito.

3.6.3 Espectroscopia de intensidade modulada

Transporte e reações de recombinação de DSSCs são investigadas por técnicas de perturbação luminosa transiente ou periódica. As técnicas de IMPS e IMVS são técnicas de linearização da fotocorrente e da fotovoltagem obtidas pela perturbação periódica do sistema no estado estacionário sob iluminação.

Ambas as técnicas, IMPS e IMVS, funcionam de maneira similar pela modulação do feixe luminoso incidente, como mostrado na Figura 13.

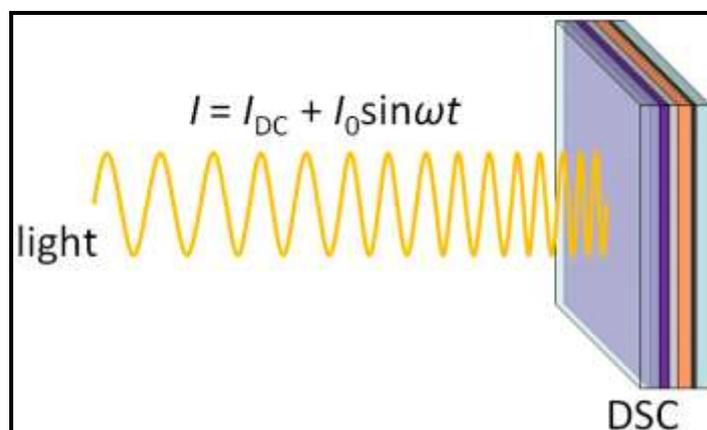


Figura 133. Representação da modulação do feixe luminoso incidente.

O experimento ocorre pela incidência de um feixe de luz com corrente I_{DC} sobre a célula solar. Uma onda senoidal com amplitude I_0 é imposta sobre o feixe com intensidade constante. Durante o experimento a frequência de oscilação da onda senoidal é variada. O sinal resposta obtido em cada técnica tem a mesma frequência do sinal aplicado. Considerando que a frequência angular ω é definida como $\omega=2\pi f$ e f é o inverso do tempo, muitos processos

dependentes do tempo, como velocidades das reações e coeficientes de difusão, podem ser estudados pela variação da frequência.

A diferença entre as técnicas citadas é apresentada na Figura 14. Enquanto na IMVS a célula é mantida em circuito aberto para proceder a IMPS a célula é condicionada a curto circuito.

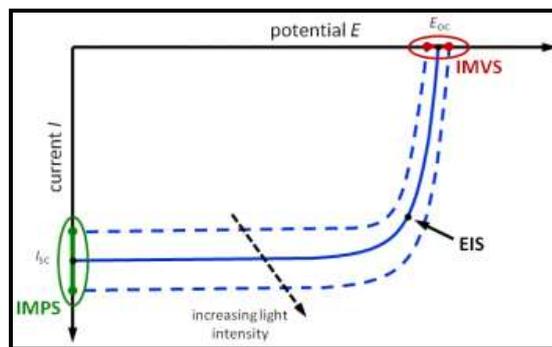


Figura 14. Condicionamento da célula em relação a curva de corrente versus potencial para obtenção de dados de IMPS e IMVS.

No caso da IMPS a perturbação é feita variando a intensidade luminosa incidente na célula que é mantida em curto circuito. A corrente gerada é associada a fotogeração de cargas e pode então ser obtido o tempo de transição eletrônico. Condicionando a célula ao V_{oc} na IMVS a velocidade da reação de injeção eletrônica é igual a velocidade de recombinação então é possível obter o tempo de vida eletrônico.

A frequência referente ao ponto mais baixo do eixo imaginário é de especial interesse em ambas as técnicas. O ponto de mínimo no diagrama IMPS permite calcular o tempo de transição eletrônico representado por τ_d . No diagrama IMVS é possível calcular o tempo de vida eletrônico, representado por τ_e . Segundo a metodologia apresentada por Kruger et al (2003) o tempo de vida eletrônico pode ser calculado pela equação 11, o tempo de transição do elétron pode ser calculado pela equação 12 e o coeficiente de difusão pela equação 13.[114]

$$\tau_e = \frac{1}{2\pi f_{minIMVS}} \quad \text{Equação 11}$$

$$\tau_d = \frac{1}{2\pi f_{\text{minIMPS}}} \quad \text{Equação 12}$$

$$D_n = \frac{d^2}{4\tau_d} \quad \text{Equação 13}$$

Onde: f_{minIMPS} é a frequência do ponto onde ocorre a fotocorrente mínima e f_{minIMVS} é a frequência do ponto onde ocorre a fotovoltagem mínima; d é a espessura do filme.

A eficiência de coleta eletrônica (η_{cc}) pode ser calculada a partir dos valores de tempo de vida e de transição eletrônico e expressa a eficiência com que os elétrons permeiam o óxido e são injetados no circuito externo. A eficiência de coleta pode ser obtida pela equação 14.

$$\eta_{cc} = \left(1 - \frac{\tau_d}{\tau_e}\right) \cdot 100 \quad \text{Equação 14}$$

3.7 Considerações Finais

No campo de pesquisa relacionada ao desenvolvimento de células solares sensibilizadas por corantes o estudo dos mecanismos de transferência eletrônica e parâmetros cinéticos são essenciais para compreensão ampla do sistema e melhoramento do desempenho das células fotovoltaicas. Neste sentido, as técnicas perturbação transiente e periódica são as ferramentas importantes e pouco exploradas para sistemas contendo nióbio.

4 Materiais e Métodos

4.1 Obtenção das partículas de pentóxido de nióbio

O estudo de obtenção das partículas ocorreu em duas etapas. Primeiramente foi realizado um estudo preliminar no qual foram testadas duas metodologias. Em um segundo momento foram avaliadas as condições de obtenção de partículas nanoestruturadas. A descrição de cada etapa é apresentada nos itens 4.1.1 e 4.1.2.

4.1.1 Métodos de síntese

Os métodos de síntese testados foram síntese hidrotermal e método Pechini. A síntese hidrotermal ocorreu em um reator de aço inoxidável com revestimento interno de teflon. Os reagentes empregados foram peróxido de hidrogênio (35%, Synth) e o complexo oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]n\text{H}_2\text{O}$), fornecido pela CBMM. A metodologia empregada [95] está representada na Figura 15.

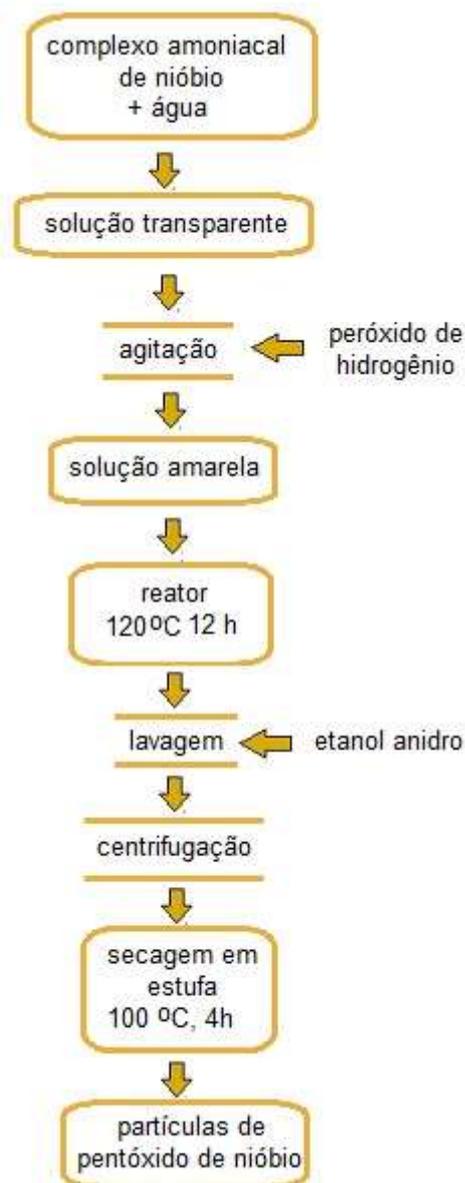


Figura 15. Esquema de obtenção de partículas de Nb_2O_5 por síntese hidrotermal.

A síntese inicia-se com dissolução 2 gramas de complexo amoniacal de nióbio em 25 mL de água. Em seguida, adicionou-se 2 mL de H_2O_2 concentrado e instantaneamente a solução passou de transparente para amarelo indicando a formação de um complexo peroxo de nióbio. A solução foi adicionada ao reator e mantida sob agitação constante e temperatura de 120 °C por 12 horas. Após o resfriamento do reator a solução foi retirada e centrifugou-se o precipitado branco utilizando para lavagem etanol anidro e o mesmo seguiu para secagem em estufa por 4 horas a 100 °C.

A síntese de partículas pelo método Pechini, ou método dos precursores poliméricos, foi realizada com base no processo proposto por Pechini [65]. Os reagentes empregados foram ácido cítrico (P.A. Sigma Aldrich), etileno glicol (P.A. Sigma Aldrich) e complexo amoniacal de nióbio, fornecido pela CBMM. O processo de obtenção está representado no esquema da Figura 16.

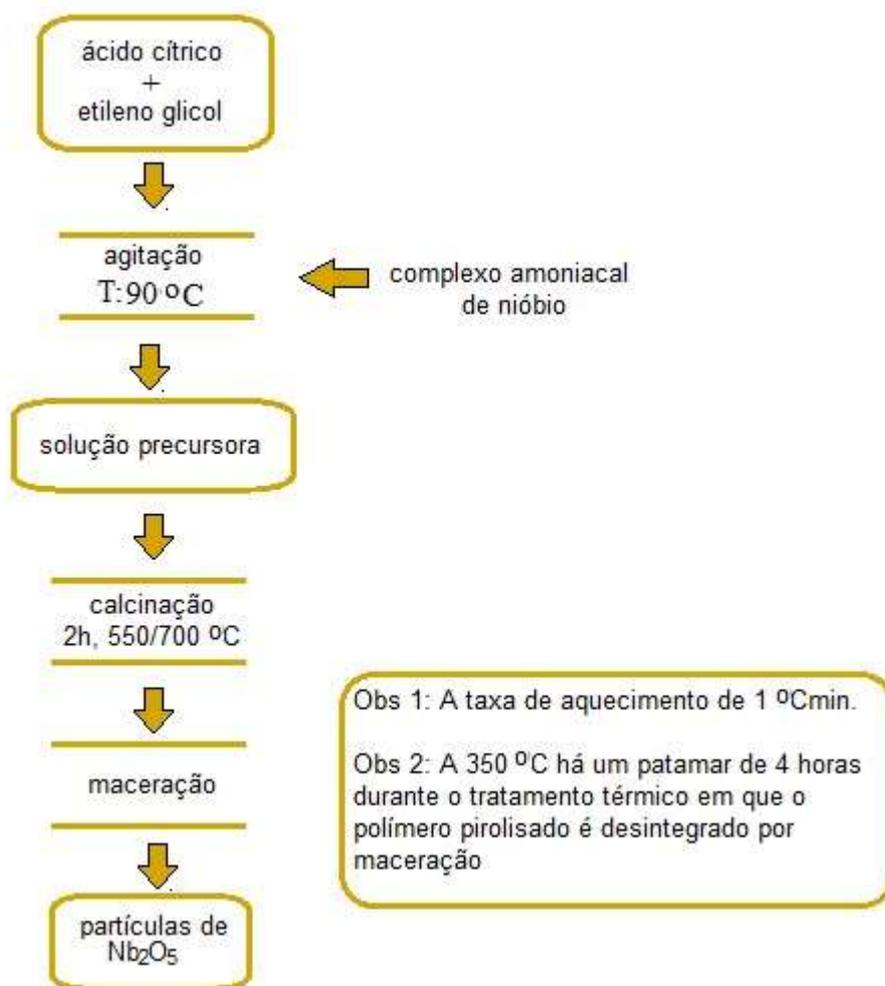


Figura 16. Esquema do processo de obtenção de partículas de pentóxido de nióbio pelo método Pechini empregado no estudo de tamanho de partícula e nos estudos preliminares.

A proporção de etileno glicol, ácido cítrico e precursor metálico utilizada no método Pechini foi 2,6:1:0,3, respectivamente. Empregou-se neste estudo como precursor metálico o complexo amoniacal de nióbio, fornecido pela CBMM. O procedimento para obtenção da resina polimérica iniciou com o etileno glicol mantido sob agitação constante e temperatura de

aproximadamente 70 °C, em seguida adicionou-se o ácido cítrico até completa dissolução. O complexo amoniacal de nióbio foi adicionado lentamente e a solução permaneceu sob agitação constante por 30 minutos. Após o resfriamento a mesma foi calcinada por 2 horas a 700 °C com taxa de aquecimento de 2 °Cmin⁻¹ e um patamar de 4 horas em 350 °C. Ao final deste patamar a amostra foi macerada.

Para o controle de tamanho de partículas as proporções de etileno glicol e ácido cítrico seguem as condições determinadas em planejamento experimental. A calcinação foi realizada com taxa de aquecimento de 1 °Cmin⁻¹ a 550 °C por 2 horas. Em 350 °C há um patamar de 4 horas em que o polímero pirolisado foi desintegrado por maceração com um pistilo. Ao final do tratamento térmico a amostra foi resfriada a temperatura ambiente e novamente macerada por aproximadamente 5 minutos.

4.1.2 Planejamento experimental para controle do tamanho das partículas

O estudo estatístico para o controle do tamanho das partículas foi realizado utilizando o software Design Expert®, com um delineamento fatorial de face centrada 2³, três fatores e para cada fator dois níveis mais o ponto central, totalizando 15 ensaios que foram realizados em duplicata. Os fatores estudados e os níveis determinados são apresentados na tabela 2.

A resposta do planejamento é o diâmetro hidrodinâmico das partículas obtido por espalhamento dinâmico de luz (DLS).

Tabela 2. Níveis reais aplicados no delineamento experimental Box Behnken 23 para a obtenção de partículas nanométricas de pentóxido de nióbio pelo método Pechini.

Fatores	Níveis reais		
	-	0	+
A: Proporção ácido cítrico : etileno glicol	1:2	1:8	1:13
B: Proporção ácido cítrico : nióbio	1:0,1	1:0,35	1:0,6
C: Tempo de maceração (min)	0	5	10

4.1.2.1 Caracterização da solução precursora

A solução precursora foi caracterizada por análise termogravimétrica. As curvas TG/DSC foram obtidas em um módulo termogravimétrico PerkinElmer STA 6000, em cadinhos de alumina utilizando-se razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de ar e de nitrogênio, com vazão de gás da ordem de 20 ml min⁻¹. As massas de amostra foram da ordem de 30 ± 0,5 mg. A faixa de temperatura utilizada foi entre 50 °C e 600 °C.

4.1.3 Caracterização físico-química das partículas de Nb₂O₅

4.1.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo da morfologia das amostras em pó foi realizado em um microscópio eletrônico de varredura VEGA3 da TESCAN com detector SE e filamento de tungstênio a 20 kV e WD de 10 e 15 mm e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As amostras foram previamente preparadas com a deposição de camada de ouro.

4.1.3.2 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

O tamanho de partícula das amostras de Nb₂O₅ em pó, avaliado por DLS, foi utilizada como resposta no planejamento experimental. Os ensaios foram realizados em um equipamento Brookhaven 90 Plus, com ângulo de

espalhamento de 90° a 25 °C e comprimento de onda de 660 nm. As amostras de Nb₂O₅ foram dispersas em água bidestilada.

4.1.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A amostra de pentóxido de nióbio foi analisada em um espectrofotômetro infravermelho por transformada de Fourier, marca Shimadzu modelo IR PRESTIGE-21, faixa espectral de 7800 cm⁻¹ até 350 cm⁻¹.

4.1.3.4 Difratometria de Raios X (DRX)

A análise estrutural do Nb₂O₅ por DRX foi realizada em um difratômetro D2 Phaser da Bruker, com radiação CuK α de 1,54 Å, com varredura step scan de 10 a 80 graus com passo de 0,02.

4.1.3.5 Espectroscopia RAMAN

A análise de espectroscopia RAMAN das amostras de Nb₂O₅ obtidas pelo método Pechini e por síntese hidrotermal foi realizada em um aparelho DeltaNu, modelo Advantage 532, excitado em 532 nm com resolução de 8 cm⁻¹, o software utilizado no tratamento de dados foi NuSpec.

4.2 Obtenção dos filmes de TiO₂, Nb₂O₅ e TiO₂/Nb₂O₅

4.2.1 Preparo da suspensão de óxidos

A suspensão de óxidos foi obtida pela mistura de 0,1 mL de acetilacetona em 1 mL de água deionizada, 1mL de polietileno glicol (PEG 400) e 3 gramas de óxido ou da mistura de óxidos. A homogeneização foi realizada em um almofariz com um pistilo por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, adicionou-se uma solução de TritonX preparada pela dissolução de 0,1 mL do surfactante em 3 mL de água deionizada, e então novamente a amostra foi homogeneizada com um pistilo. O fluxograma do processo é apresentado na Figura 17.



Figura 17. Representação do processo de obtenção da emulsão de óxidos.

A suspensão de óxidos foi estudada por análise termogravimétrica utilizando um equipamento de análise térmica simultânea (TG-DTG-DSC), modelo SDT, da marca TA. As amostras foram aquecidas em cadinhos de alumínio de 30 a 800°C, usando taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, em atmosfera de ar comprimido (200 mL.min⁻¹).

4.2.2 Limpeza do substrato e deposição dos filmes

O substrato vítreo condutor de óxido de estanho dopado com fluoreto (FTO - *Fluorine doped Tin Oxide*, Sigma Aldrich, 7 Ω/sq) foi empregado na montagem das células. As placas de 1,2 x 2,5 cm foram colocadas em solução etílica 60% v/v e o ultrassom foi ligado por 10 minutos, em seguida foram enxaguadas em água destilada e novamente levadas ao ultrassom por mais 10 minutos em solução etílica. As amostras foram secas em jato de ar frio.

A deposição da microemulsão composta por TiO₂ P25 e Nb₂O₅ foi realizada por spin coating, a área da placa de vidro condutor FTO foi de 2 cm² e velocidade de rotação de 500 rpm. Nos testes de espessura foram depositadas 1, 2 e 3 camadas de óxido. Após a deposição da primeira camada a placa foi deixada secando a temperatura ambiente por 10 minutos e em seguida outra camada de óxido foi depositada para então serem sinterizadas em mufla a temperatura de 450 °C por 30 minutos.

A deposição da microemulsão composta por TiO₂ anatase e Nb₂O₅ foi realizada por espalhamento manual. Uma área de 0,2 cm² da placa foi demarcada com fita adesiva transparente e a solução coloidal foi espalhada com um bastão cilíndrico. Em seguida, as amostras foram sinterizadas em mufla a 450 °C por 30 minutos.

4.2.3 Caracterização morfológica e estrutural dos filmes

A morfologia dos filmes foi analisada por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico de varredura VEGA3 da TESCAN com detector SE e filamento de tungstênio a 20 kV e WD de 10 e 15 mm e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para mapeamento realizado em imagens com 1000 vezes de aumento. Para avaliação da espessura dos filmes foi realizado o corte transversal e a amostra foi avaliada com aumento de 5000 vezes.

A estrutura dos filmes foi avaliada por difratometria de raios x em um difratômetro D2 Phaser da Bruker, com radiação $\text{CuK}\alpha$ de 1,54, varredura step scan de 10 a 80 graus com passo de 0,02.

As análises ópticas dos filmes foram realizadas por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) em um espectrofotômetro ultravioleta-visível da Shimadzu, modelo UV-2600 com faixa de comprimento de onda de 190 a 1100 nm. A medição foi feita por absorvância e os resultados

4.2.4 Sensibilização dos filmes

Os filmes foram imersos em solução metanólica $1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbH})_2(\text{SCN})_2]\text{TBA}$, N719 (Sigma Aldrich). Após 12 horas de imersão em temperatura ambiente as placas foram retiradas e lavadas com etanol anidro.

4.3 Dispositivo Fotovoltaico

4.3.1 Obtenção do contra-eletrodo

O contra eletrodo foi preparado pela deposição eletroquímica de platina via voltametria cíclica, seguindo a metodologia apresentada por Plowman et al[108] (2014). Para tanto, utilizou-se uma célula composta por três eletrodos em que o eletrodo de trabalho foi uma placa de vidro condutora FTO, o eletrodo de referência prata cloreto de prata e como contra eletrodo uma placa de platina metálica de grande área. A solução eletrolítica foi preparada pela dissolução de K_2PtCl_6 $1 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ em $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de HCl. Foram realizadas três

varreduras com velocidade de 10 mVs^{-1} vs (Ag/AgCl) partindo de um potencial de $-0,5 \text{ V}$ até $0,5 \text{ V}$.

4.3.2 Preparo do eletrólito

O eletrólito utilizado na célula foi preparado com $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de terc-butilpiridina, $0,6 \text{ molL}^{-1}$ de iodeto de tetrabutilamônio, $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de iodeto de lítio e $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de iodo ressublimado em metoxipropionitrila.

4.3.3 Montagem do dispositivo

A célula foi montada em sanduíche com área de $0,2 \text{ cm}^2$, sendo o ânodo o FTO recoberto com filme de óxido sensibilizado por corante N719 e o cátodo a placa de FTO recoberta com platina, como mostra a Figura 18.

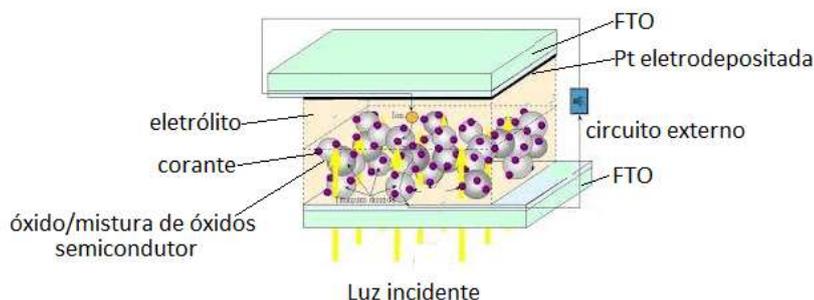


Figura 17. Representação da montagem da DSSC utilizada nos ensaios de corrente versus potencial, espectroscopia de impedância eletroquímica e cronoamperometria.

4.3.4 Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica foi realizada em potenciostato Zhenium Zahner® com sistema de simulação solar Lot Oriel LS0106 controlado por um potenciostato auxiliar Xpot, com potência incidente de 100 mWcm^{-2} . O software utilizado para análise e tratamento dos dados foi o Thales Z2.29. A representação do aparelho é mostrada na Figura 19.

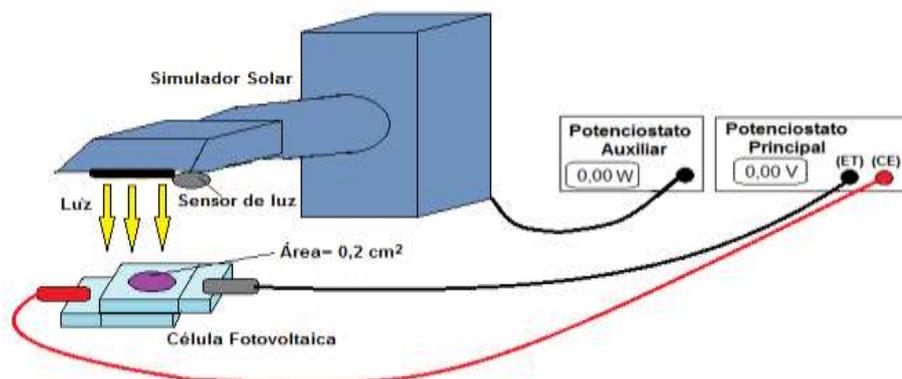


Figura 18. Representação da célula eletroquímica utilizada para técnicas de curva de densidade de corrente versus potencial, EIE e cronoamperometria.

Para realização das técnicas de extração da carga da célula, espectroscopia de fotovoltagem com intensidade modulada e espectroscopia de fotocorrente com intensidade modulada o sistema foi montado como mostra o esquema apresentado na Figura 20, o canhão de luz incide horizontalmente sobre a célula posicionada na vertical. O canhão **modelo xx** é controlado pelo potenciostato auxiliar e a potência incidente empregada para todas as técnicas foi de 100 Wm^2 .

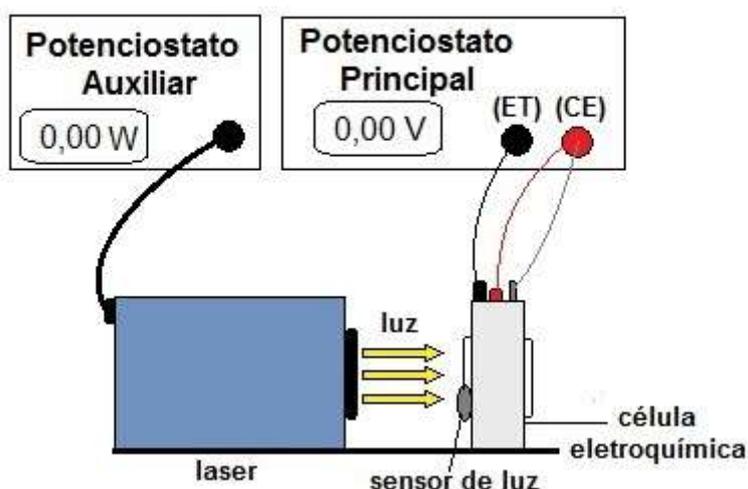


Figura 20. Representação da célula eletroquímica utilizada para técnicas com intensidade modulada de luz e decaimento de potencial.

A cronoamperometria foi realizada mantendo-se a célula um minuto sob iluminação, posteriormente a luz foi apagada, após um minuto no escuro a luz foi ligada novamente. Foram realizados três ciclos.

A técnica de corrente versus potencial foi realizada a partir do potencial de circuito aberto com velocidade de varredura de 25 mVs^{-1} e incidência luminosa de 100 mWcm^{-2} .

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada sob incidência luminosa de 100 mWcm^{-2} na faixa de frequência de 10 kHz a 0,050 Hz e perturbação de $\pm 10 \text{ mV}$.

Os ensaios de IMVS foram obtidos com frequência de 1000-0,1 Hz e os ensaios de IMPS com frequência de 10kHz a 1 Hz, as células foram expostas a incidência luminosa de 100 Wm^{-2} e perturbação de 10 mV.

O ensaio de decaimento de fotovoltagem transiente foi realizado com intensidade de 100 Wm^{-2} , a célula foi iluminada por 5 segundos e, em seguida, a luz foi apagada e o decaimento do potencial foi monitorado de 0 a 10 segundos até o curto circuito, em que a carga (Q) foi extraída por integração da corrente transiente seguindo a metodologia proposta por Duffy et al (2000) e Boshloo e Hagfeldt (2005).

5 Resultados e Discussões – Estudos Preliminares

5.1 Estudo de espessura do filme de TiO₂ (Anatase/Rutilo)

Nesta etapa do estudo o óxido empregado foi o TiO₂ P25. Por considerar a espessura dos filmes de óxido semicondutor um fator determinante na eficiência das células e buscando garantir a reprodutibilidade dos ensaios foram realizados ensaios com diferentes espessuras de filme depositado por *spin coating*.

A espessura dos filmes foi determinada por microscopia eletrônica de varredura como mostra o mapeamento apresentado na Figura 21. Os valores de espessura são apresentados na Tabela 3.

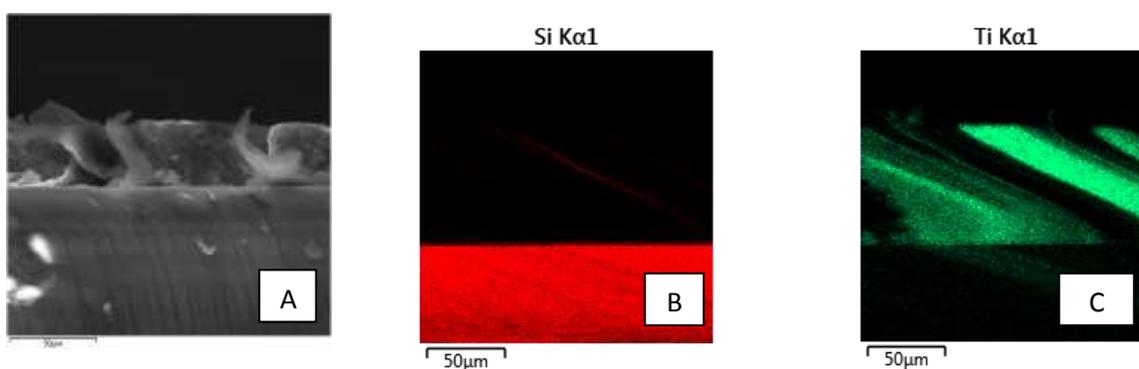


Figura 19. A) Imagem gerada por MEV do corte transversal do substrato vítreo recoberto com filme de TiO₂; Mapeamento superficial dos elementos B) Silício e C) titânio.

Tabela 3. Valores de espessura estimados por microscopia eletrônica de varredura para filmes de TiO₂.

Nº de camadas	Espessura/μm
1	2,74±0,04
2	5,34±0,07
3	7,55±0,11

Após a sensibilização dos filmes foram montadas células tipo sanduíche e submetidas a testes de corrente versus potencial e espectroscopia de impedância eletroquímica. As curvas médias de densidade de corrente versus potencial estudados são apresentadas na Figura 22 e os parâmetros fotovoltaicos são apresentados na Tabela 4.

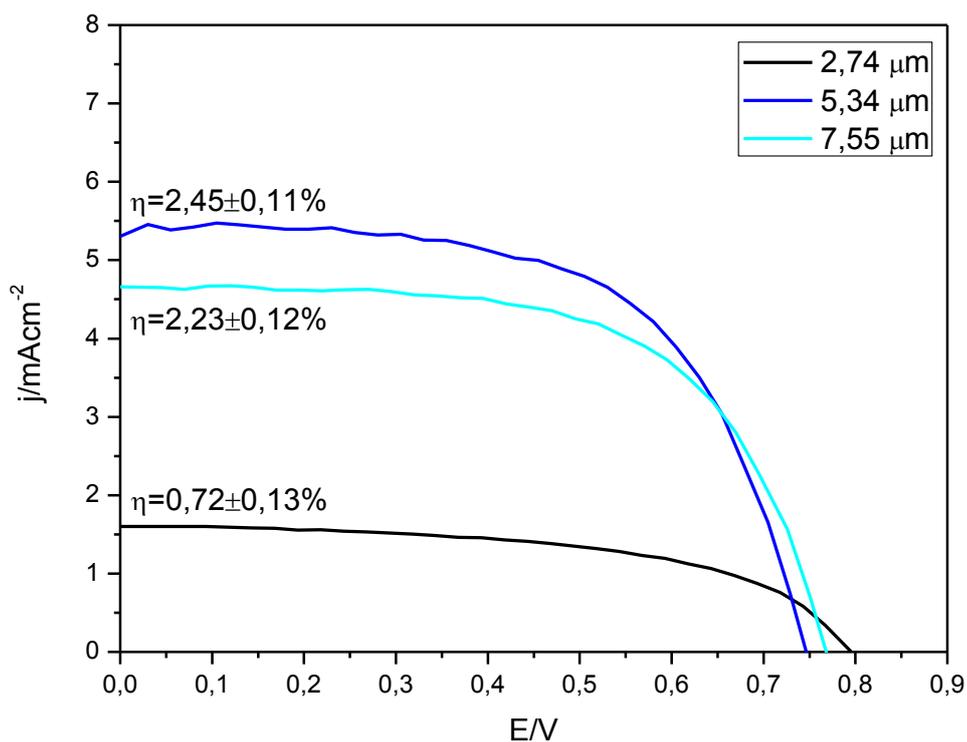


Figura 20. Curva de potencial versus densidade de corrente obtida para células solares de TiO_2 com diferentes espessuras de filme sensibilizadas por corante de rutênio N719 sobre iluminação de 100 mW/cm^2 .

Tabela 4. Parâmetros fotovoltaicos de células solares de TiO₂ com diferentes espessuras de filme sensibilizados por corante N719 e testados sob luz incidente de 100 mWcm⁻².

Espessura (μm)	Jsc (mAcm ⁻²)	Voc (V)	FF	η(%)
2,74	1,61 ±0,04	0,80±0,05	0,56±0,08	0,72±0,13
5,34	5,48±0,02	0,75±0,06	0,61±0,03	2,45±0,10
7,55	4,68±0,28	0,77±0,01	0,62±0,01	2,22±0,12

Analisando os parâmetros fotovoltaicos apresentados na tabela 4 é possível ver que a densidade de corrente sofreu a maior variação com o aumento na espessura, a célula produzida com o filme mais fino apresentou densidade de corrente mais baixa e, conseqüentemente, menor eficiência de conversão de energia. Com duas e três camadas de microemulsão depositadas sobre a placa condutora foram alcançados os maiores valores de eficiência sendo que não apresentaram diferenças consideráveis. Os valores de eficiência mais altos para células com filmes mais espessos podem ser atribuídos ao maior número de moléculas de corantes adsorvidas ao óxido.[53] Os valores de potencial e fator de preenchimento não sofreram grandes alterações com a variação de espessura.

Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica são apresentados na Figura 23 e 24.

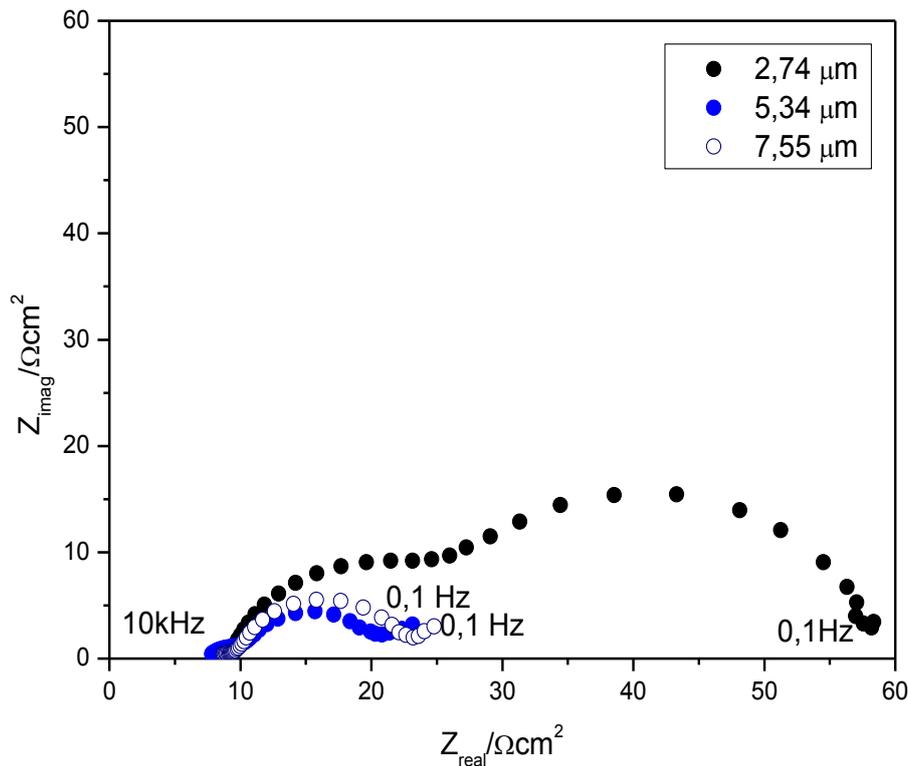


Figura 21. Diagrama tipo Nyquist para DSSCs de TiO_2 em diferentes espessuras sob incidência luminosa de 100 mWcm^{-2} .

Os diagramas apresentados na Figuras 23 apresentam dois arcos capacitivos sendo o primeiro relacionado aos processos de transferência de carga que ocorrem na platina e o segundo relacionado ao óxido. O diagrama de Nyquist para a DSSC com a espessura de $2,74 \mu\text{m}$ apresentou os maiores valores de resistência quando comparado aos arcos relativos as DSSCs produzidas com filmes mais espessos comprovando que a resistência interna do sistema é maior e conseqüentemente a eficiência de conversão de energia decresce, conforme observado na Tabela 4. Os diagramas relativos a $5,34 \mu\text{m}$ e $7,55 \mu\text{m}$ mostram-se bastante similares sendo que a amostra com espessura $7,55 \mu\text{m}$ apresentou uma resistência ligeiramente maior que a amostra com espessura $5,34 \mu\text{m}$. Nota-se a significativa redução da resistência a transferência de carga do segundo arco capacitivo, relacionado a interface óxido/corante/eletrolito, dessas amostras em relação a amostra produzida com o filme mais fino sugerindo que filmes com essa faixa de espessura melhoram

a injeção eletrônica no óxido e o tempo de vida eletrônico aumenta. O diagrama de Bode é apresentado na Figura 24.

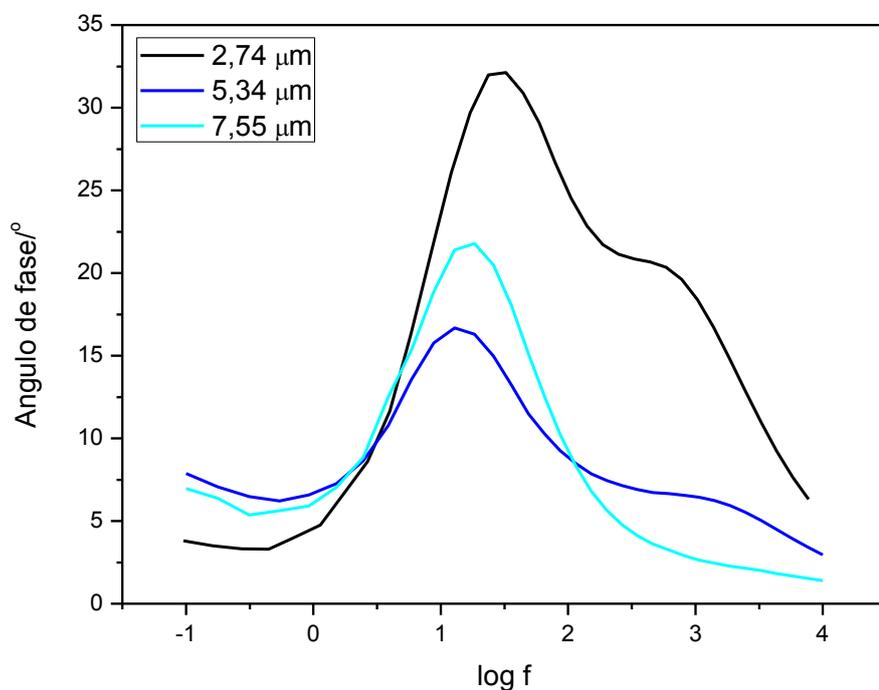


Figura 22. Diagrama de Bode para DSSCs deTiO₂ em diferentes espessuras sob incidência luminosa de 100 mWcm⁻².

As curvas apresentadas na Figura 24 apresentam duas constantes de tempo sendo que aquela que traz informações sobre os processos que ocorrem no óxido semicondutor aparece em menores valores de frequência. Nota-se que a curva relativa ao filme com espessura de 2,74 μm apresenta-se deslocado para a direita (maiores frequências) quando comparado aos demais sistemas indicando que o tempo de vida eletrônico é menor e as reações de recombinação de cargas são predominantes. A variação de ângulo de fase para menores valores para a amostra com 5 μm sugere menor resistência interfacial. [53]

5.2 Método de obtenção de partículas de Nb₂O₅

Os métodos de síntese testados para a obtenção de partículas de Nb₂O₅ foram método Pechini e síntese hidrotermal, conforme metodologia descrita no item 4.1 do capítulo 4. Os resultados das análises de difração de raios-X são apresentados na Figura 25.

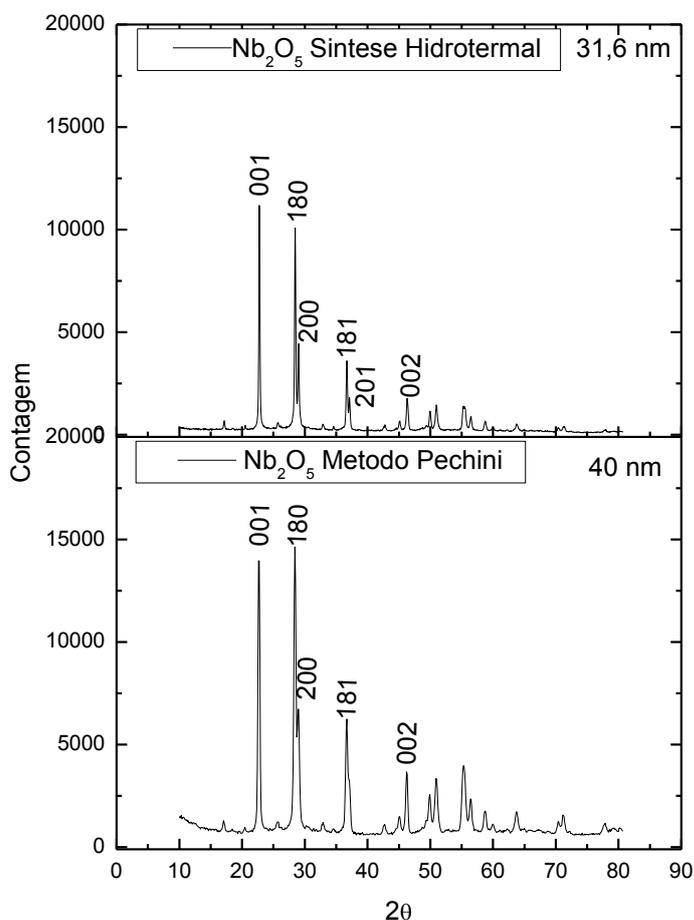


Figura 23. Difratoogramas de raios X obtidos para as amostras em pó produzidas pelo método Pechini e síntese hidrotermal.

Verifica-se na Figura 25 que os difratogramas apresentam picos bem definidos indicando que as amostras analisadas são cristalinas, coincidem com o padrão de difração do pentóxido de nióbio com estrutura cristalina ortorrômbica, JCPDS 01-071-0336. O tamanho de cristalito calculado pela

equação de Scherrer foi maior para a amostra obtida pelo método Pechini quando comparada a amostra obtida pela síntese hidrotermal. Este resultado está de acordo com relatos de outros trabalhos que focaram no estudo de óxidos semicondutores e o tamanho de cristalito foi estimado por Scherrer. [17]

Os espectros de Raman das amostras obtidas pelos dois métodos são apresentados na Figura 26.

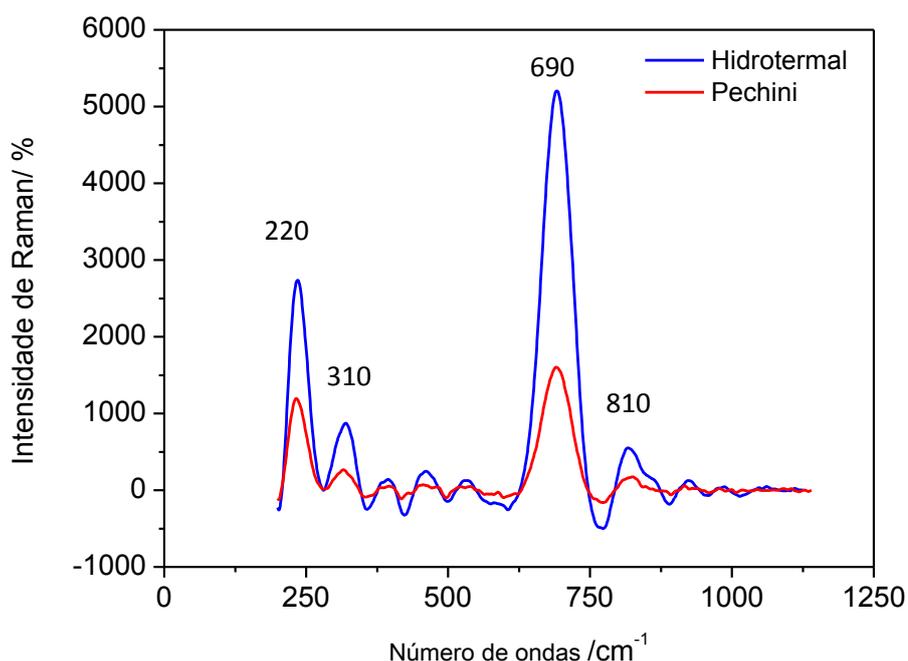


Figura 24. Espectros Raman obtidos para as amostras em pó de pentóxido de nióbio obtida pelo método Pechini e síntese hidrotermal .

Na Figura 26 nota-se a presença uma banda intensa em 690 cm⁻¹ relacionado ao estiramento Nb-O proveniente da distorção do octaedro NbO₆. Em 220 e 310 cm⁻¹ duas bandas são observadas, que segundo a literatura caracterizam a fase T-Nb₂O₅ (ortorrômbica) e são referentes ao estiramento O-Nb-O.¹³ A banda que aparece em maior número de onda, aproximadamente 810 cm⁻¹, refere-se ao estiramento Nb=O que corresponde ao NbO₄. [12]

A morfologia superficial das amostras sintetizadas foi estudada por microscopia eletrônica de varredura e são apresentadas nas figuras 27 e 28.

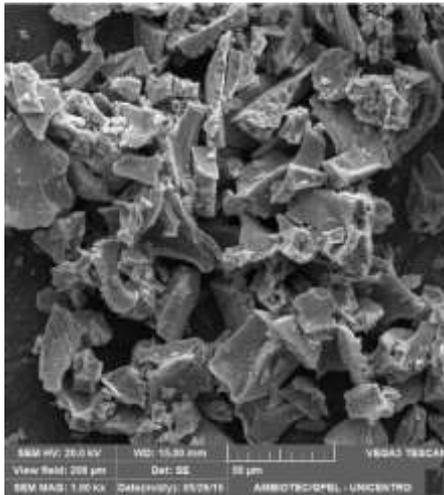


Figura 25. Imagens geradas por MEV de partículas de pentóxido de nióbio obtidas pelo método Pechini com aumento de A)1000 e B) 5000 vezes.

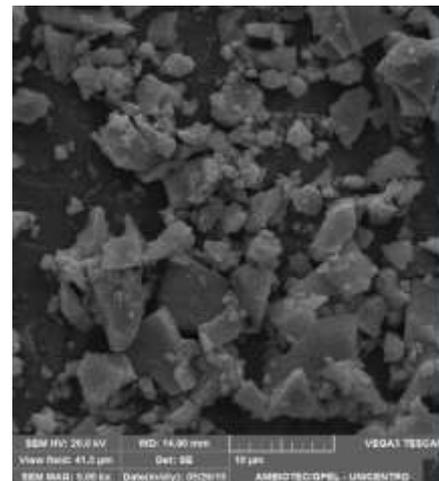
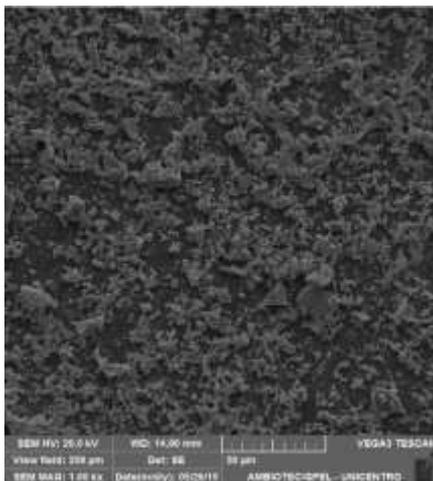


Figura 26. Imagens geradas por MEV de partículas de pentóxido de nióbio obtidas por síntese hidrotermal de A)1000 e B) 5000 vezes.

Nota-se pelas imagens apresentadas nas Figuras 27 e 28 que por síntese hidrotermal as partículas são menores quando comparadas a amostra obtida pelo método Pechini, entretanto com aumento de 5000 vezes é possível perceber diferentes tamanhos de partícula. Por Pechini a amostra apresenta fragmentos maiores que excedem a escala nanométrica, como comprovado pelos resultados obtidos por espalhamento dinâmico de luz apresentados na Tabela 5. Com o aumento de 5000 vezes percebe-se a porosidade na superfície da amostra sugerindo que as partículas podem ser dispersas por maceração.

O tamanho médio das partículas foi avaliado por espalhamento dinâmico de luz, essa técnica fornece como resposta o diâmetro hidrodinâmico formado pelas partículas ou aglomerados presente em solução, que corresponde a uma esfera que possui o mesmo coeficiente de difusão translacional que a partícula ou aglomerado. Alguns trabalhos descrevem as condições ideais para a análise por espalhamento de luz, dentre elas a amostra deve ser monodispersa, esférica e não haver sedimentação, tendo em vista que a técnica é baseada em movimento browniano e a sedimentação pode camuflá-lo.[18] A natureza das partículas de TiO₂ não permite medir o raio hidrodinâmico de suas partículas. As partículas de TiO₂ sofrem aglomeração na faixa de pH que vai de 4 a 8, portanto, como o solvente utilizado foi água ultrapura os diâmetros obtidos são referentes ao aglomerado de partículas de TiO₂.¹⁹ Os resultados são apresentados na tabela 5.

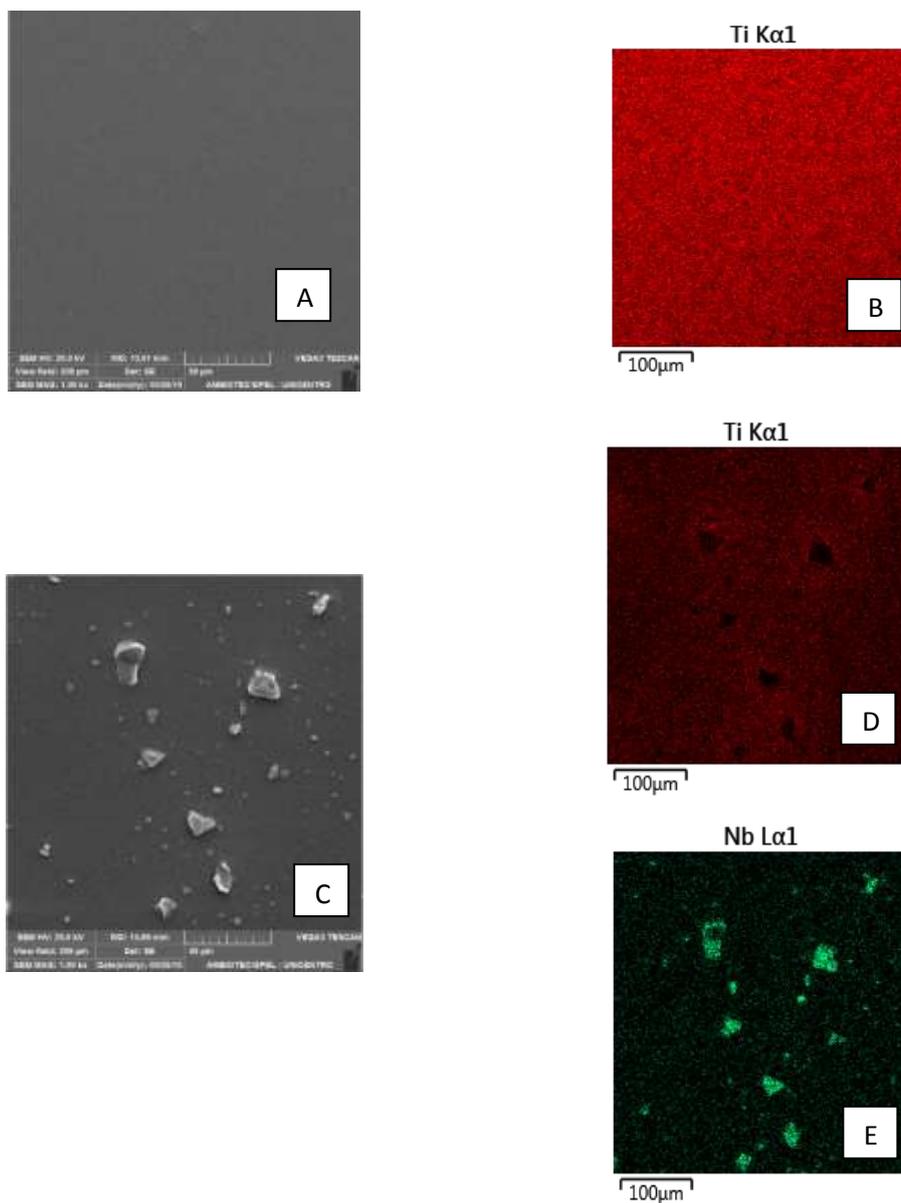
Tabela 5. Tamanho médio de partícula dos óxidos empregados nas DSSCs estimados por espalhamento de luz.

Amostra	Tamanho médio de partícula (nm)	Polidispersão
TiO ₂ comercial	636	0,365
Nb ₂ O ₅ Pechini	2020	0,4
Nb ₂ O ₅ Síntese Hidrotermal	850	0,315

Nos dados apresentados na Tabela 5 verifica-se que para todas as amostras analisadas os valores de polidispersão são superiores a 0,3 indicando que a amostra não apresenta dispersão estreita, e possui diferença de tamanho de partículas para uma mesma amostra. Outra questão relevante é a aglomeração de partículas dos óxidos, evidenciado pelo diâmetro das partículas de TiO₂ comercial (25 nm) obtido por DLS, cerca de 636 nm. As partículas maiores de Nb₂O₅ produzidas pelo método Pechini investigadas por MEV sedimentam visivelmente em solução aquosa. Nas imagens de MEV de ambas as amostras produzidas nota-se que as partículas não são esféricas, sugerindo que os resultados gerados por DLS apresentam tamanhos superior ao das partículas produzidas.

5.2.1 Caracterização morfológica dos filmes e eficiência de DSSCs de $\text{TiO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5$

A investigação da morfologia superficial dos filmes foi realizada por MEV e análise da distribuição de Ti e Nb na superfície dos filmes são apresentados na Figura 29.



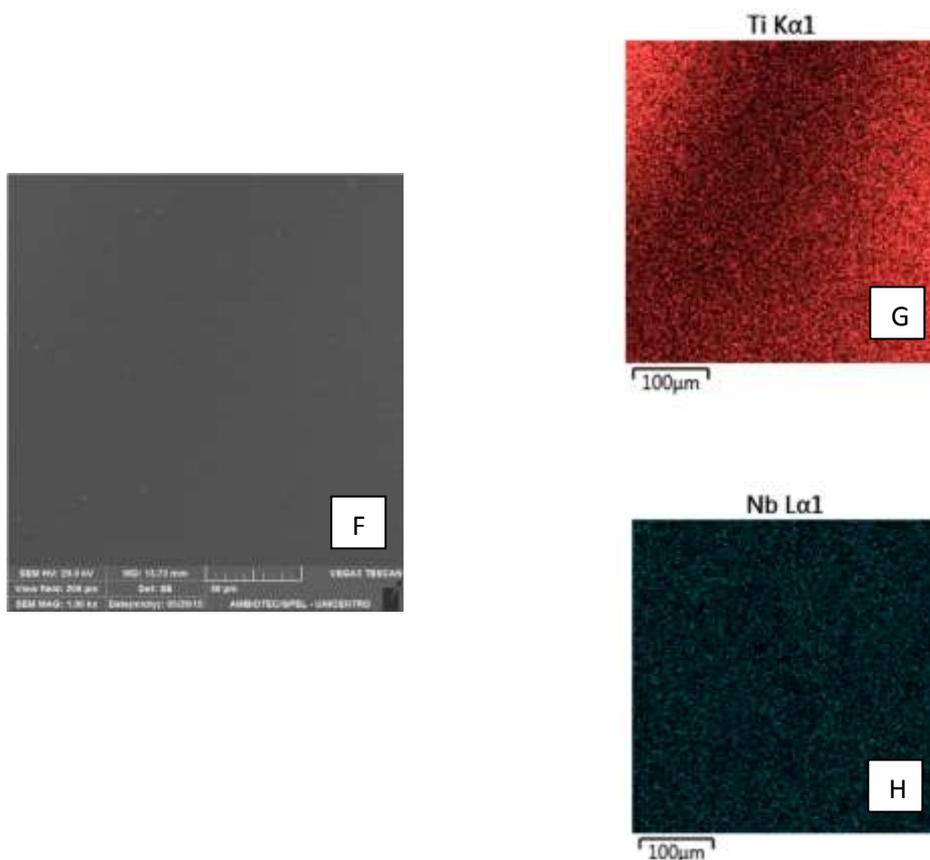


Figura 27. Imagens geradas por MEV com aumento de 1000 vezes: (A) Filme de TiO₂; (B) Mapeamento do elemento Ti na superfície do filme de TiO₂; (C) Filme de TiO₂ + 5% (m/m) de Nb₂O₅ obtido pelo método Pechini; (D) Mapeamento do elemento Ti na superfície do filme de TiO₂ + 5% (m/m) de Nb₂O₅ obtido pelo método Pechini; (E) Mapeamento do elemento Nb na superfície do filme de TiO₂ + 5% (m/m) de Nb₂O₅ obtido pelo método Pechini; (F) Filme de TiO₂ + 5% (m/m) de Nb₂O₅ obtido por síntese hidrotermal; (G) Mapeamento do elemento Ti na superfície do filme de TiO₂ + 5% (m/m) de Nb₂O₅ obtido por síntese hidrotermal; (H) Mapeamento do elemento Nb na superfície do filme de TiO₂ + 5% (m/m) de Nb₂O₅ obtido por síntese hidrotermal

Nas imagens apresentadas na Figura 29 nota-se que os filmes de TiO₂ e TiO₂+Nb₂O₅ produzido por síntese hidrotermal apresentam-se uniformes não tendo sido observado nenhum defeito superficial nas amostras investigadas. Na amostra de TiO₂+Nb₂O₅ produzido pelo método Pechini, Figura 29.C, o

filme apresenta fragmentos grandes por toda a superfície investigada, pelo mapeamento superficial, Figuras 29.D e 29.E, foi possível comprovar que os fragmentos são compostos por nióbio confirmando o resultado obtido por espalhamento de luz. Comparando o mapeamento das duas amostras que contém nióbio percebe-se que a síntese hidrotermal, Figura 29.F, apresenta melhor distribuição do elemento no filme, ocasionado pelo tamanho menor da partícula obtida por este método de síntese.

As curvas de densidade de corrente versus potencial ($j \times E$) são apresentadas na Figura 30 e os parâmetros fotovoltaicos extraídos das curvas encontram-se na Tabela 6.

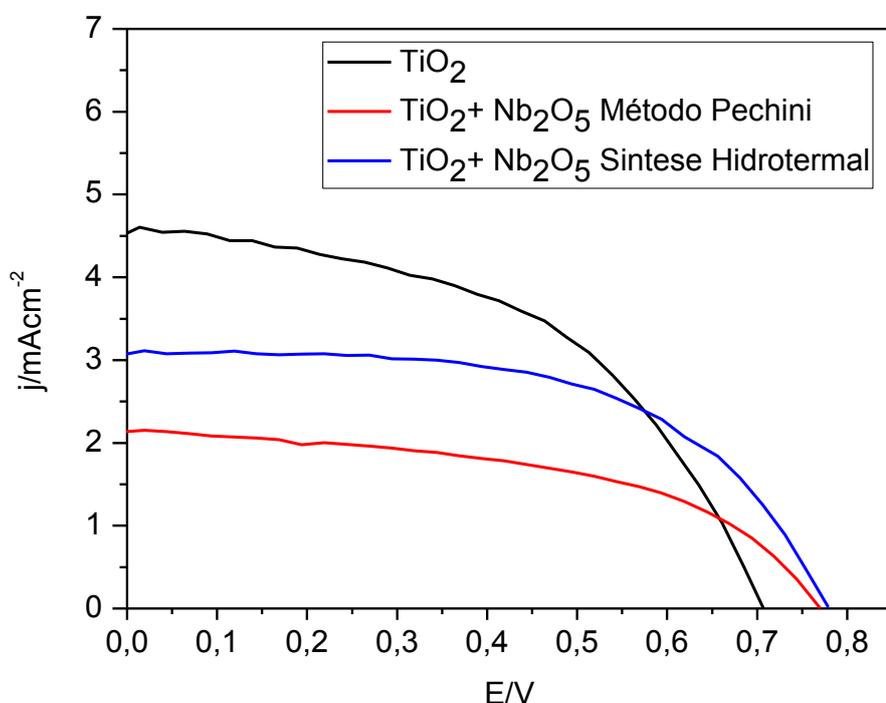


Figura 28. Curva de potencial versus densidade de corrente obtida para células solares de TiO_2 e Nb_2O_5 obtido por síntese hidrotermal sensibilizadas por corante de rutênio N719 sobre iluminação de 100 mW/cm^2 .

Tabela 6. Parâmetros fotovoltaicos de células solares de TiO_2 e diferentes porcentagens Nb_2O_5 obtido por síntese hidrotermal sensibilizadas por corante N719.

Amostra	Jsc (mAcm ⁻²)	Voc (V)	FF	P(μW)	η(%)
TiO ₂ nano	4,68±0,28	0,77±0,01	0,62±0,01	371,5±43	2,22±0,05
TiO ₂ + Nb ₂ O ₅ Pechini	2,2±0,8	0,803±0,01	0,6±0,04	183,9±56	1,06±0,07
TiO ₂ + Nb ₂ O ₅ Síntese Hidrotermal	2,9±0,3	0,798±0,03	0,56±0,02	256,4±28	1,23±0,04

Nota-se nos resultados apresentados na tabela 6 que a amostra contendo Nb₂O₅ produzido por síntese hidrotermal apresentou uma elevação nos valores de densidade de corrente de curto circuito quando comparada a amostra produzida pelo método Pechini. A Jsc está intimamente relacionada a adsorção do corante no óxido semiconductor, assim esse resultado é explicado pelo aumento na superfície de contato e a melhor distribuição da partícula no filme, como pode ser comprovado no mapeamento apresentado na Figura 28.

O potencial de circuito aberto (Voc) está relacionado aos processos de recombinação de cargas. Para ambas as amostras contendo pentóxido de nióbio foram registrados valores mais altos de Voc e muito próximos, indicando que os processos de recombinação de carga foram minimizados.^{7,8} O fator de preenchimento diminuiu em relação a amostra produzida pelo método Pechini, todavia deve estar relacionado ao aumento de resistência em série visto que os valores de Voc foram similares para as amostras.

A potencia gerada pela célula contendo Nb₂O₅ obtido pela síntese hidrotermal foi aproximadamente 20% maior em relação a amostra contendo Nb₂O₅ pelo método Pechini comprovando que nas condições testadas a síntese hidrotermal gerou resultados melhores.

Mesmo com a síntese hidrotermal gerando partículas menores os valores de eficiência de conversão ainda estão abaixo daqueles obtidos para amostras de TiO₂ sem nióbio. Isso pode estar relacionado ao tamanho da partícula ainda não estar na escala ideal para adsorção do corante. Ou *et, al.* (2012) justificam a baixa eficiência de células solares de Nb₂O₅ ao tamanho célula unitária,

maior quando comparada ao TiO₂, pois é um fator determinante para obtenção da morfologia adequada para coragem de moléculas de corante.⁶

O transporte de elétrons pelos cristais de TiO₂ é governado por difusão, ou seja, os elétrons migram de regiões com maior densidade eletrônica para regiões de menor densidade eletrônica. O tempo que o elétron leva para difundir pelo óxido semiconductor e chegar ao substrato condutor é denominado tempo de transição (τ_d), a partir do qual é possível calcular o coeficiente de difusão eletrônica. A técnica empregada para extrair esses dados foi espectroscopia de fotocorrente de intensidade modulada (IMPS) e os resultados são apresentados na Figuras 31.

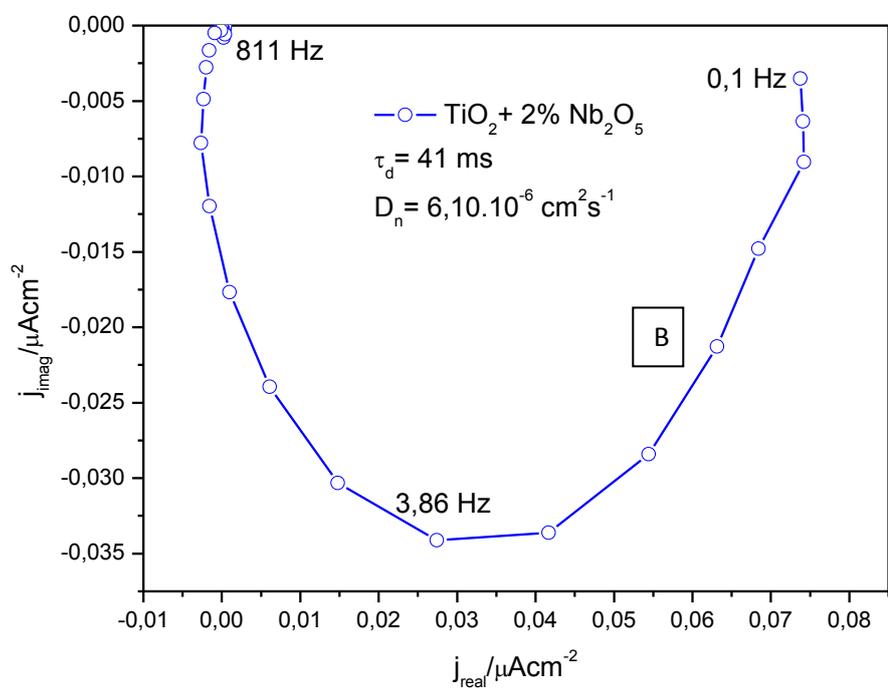
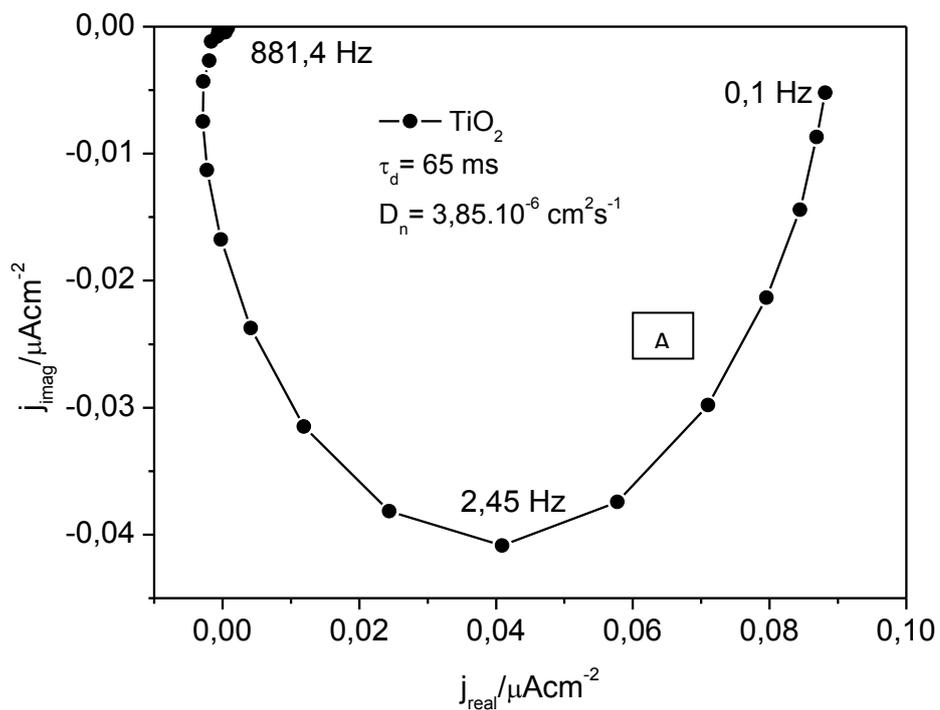


Figura 29. Diagramas obtidos por espectroscopia de fotocorrente de intensidade modulada para células solares de A) TiO_2 e B) $\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$.

Na figura 31 nota-se que o comportamento para as amostras estudadas é similar também por esta técnica. O tempo de transição eletrônica foi menor para a célula que contém nióbio e titânio, 41 ms enquanto que a célula de TiO₂ sem adição de nióbio foi de 65 ms. Embora a eficiência de conversão de energia tenha sido inferior para a amostra que contém Nb₂O₅ o Nb melhora as condições de transporte eletrônico sugerindo que os baixos valores de eficiência estão relacionados com a adsorção do corante. O coeficiente de difusão eletrônica para a DSSC de TiO₂ foi de $3,85 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, este valor está de acordo com valores relatados na literatura, que vão de 10^{-4} a $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Outro fator que influencia na eficiência de células compostas por pentóxido de nióbio ou misturas de óxidos que o contenham é a estrutura do material. A estrutura ortorrômbica, embora estudos tenham mostrado que a maior cristalinidade confere maior mobilidade eletrônica, apresentou valores de eficiência inferiores quando comparada a células compostas de Nb₂O₅ com estrutura pseudo hexagonal, possivelmente por esta última apresentar sítios ativos que propiciam adsorção de maior número de moléculas de corantes.[8] Devido a possibilidade de maior controle estrutural e a escassez de trabalhos que utilizam o método Pechini para controle de tamanho de partícula de pentóxido de nióbio o trabalho seguirá empregando a rota dos precursores poliméricos.

5.3 Conclusões parciais

A deposição de várias camadas de óxido pela metodologia empregada confere espessuras diferentes ao óxido como comprovado por MEV. Os parâmetros fotovoltaicos extraídos das curvas de densidade de corrente versus potencial indicaram que as amostras com filmes muito finos na ordem de 3 μm conferem baixa eficiência de conversão de energia. Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que filmes mais finos elevam a resistência total do sistema.

A caracterização de pentóxido de nióbio obtido por síntese hidrotermal e pelo método Pechini comprovou a obtenção da fase ortorrômbica para as metodologias de obtenção empregadas. As partículas obtidas foram analisadas

por MEV e, pela rota de síntese polimérica, mostraram-se bastante irregulares quando comparadas a síntese hidrotermal.

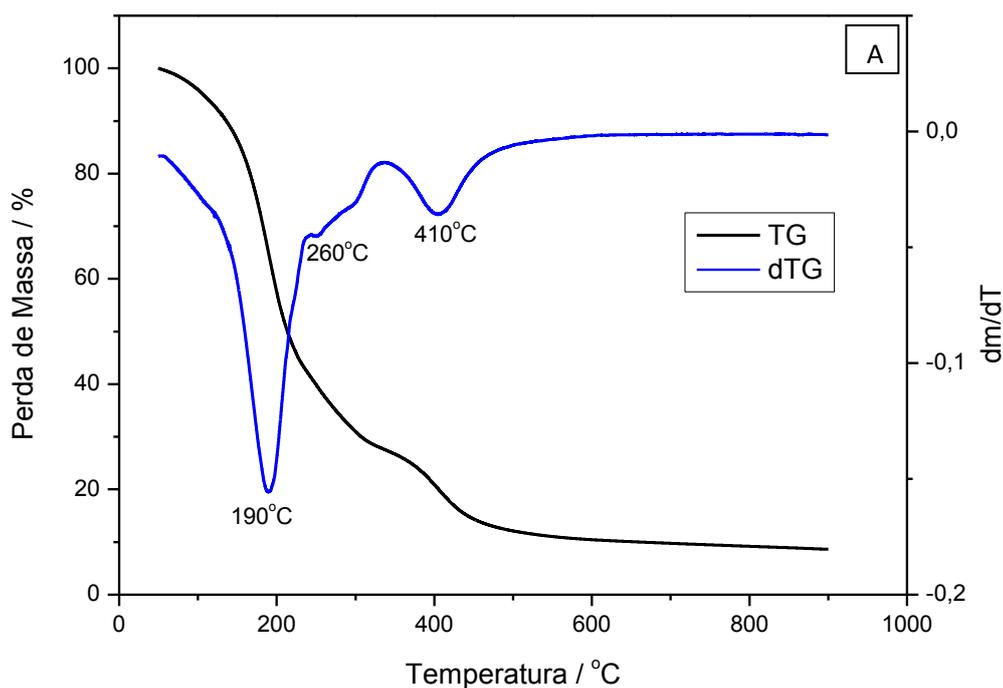
Os ensaios de DLS mostraram que o diâmetro das partículas obtidas pelo método Pechini são superiores aquelas obtidas por síntese hidrotermal nas condições testadas. O mapeamento superficial dos filmes depositados com adição de Nb_2O_5 obtido por síntese hidrotermal mostrou a melhor distribuição das partículas que levou a maiores valores de eficiência em relação ao outro método de síntese.

Os ensaios de jXv indicaram que células de TiO_2 (Anatase/Rutilo) contendo 15% de Nb_2O_5 apresentam valores de eficiência inferiores quando comparadas a células de TiO_2 . Os ensaios de IMPS indicaram que as células produzidas com a mistura de óxidos apresentam menores valores de tempo de transição sugerindo que a eficiência dessas células foi menor devido a problemas relacionados a adsorção do corante.

6 Resultados e Discussões – Obtenção de partículas de Nb_2O_5 pelo método Pechini

6.1 Partículas de Nb_2O_5 pelo método Pechini

As amostras de pentóxido de nióbio foram obtidas seguindo o procedimento experimental descrito no item 4.1.1 com proporções molares de etileno glicol, ácido cítrico e precursor metálico de 2,6:1:0,3, respectivamente. Para avaliar a temperatura de queima das amostras a resina polimérica foi estudada por termogravimetria, os resultados são apresentados na Figura 32.



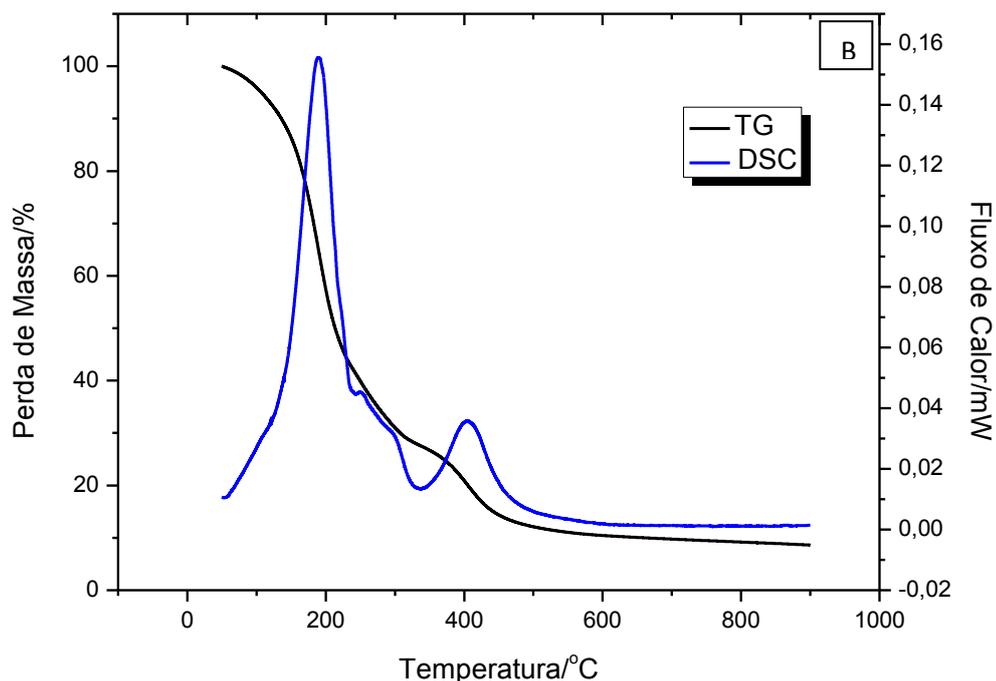
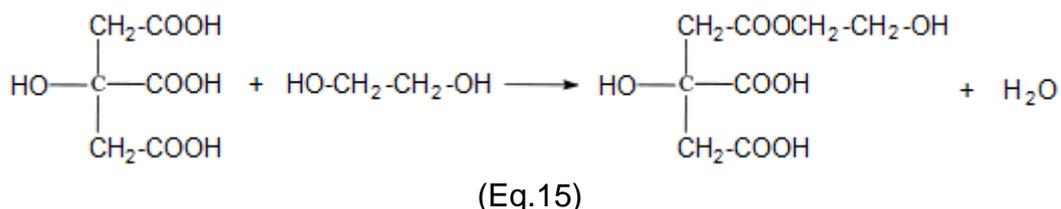


Figura 30. A) Análise termogravimétrica (TG e DTG) e B) análise calorimétrica exploratória (TG e DSC) da decomposição da resina produzida pelo método Pechini.

Nos termogramas apresentados na Figura 32 é possível verificar a perda de massa inicial que vai de 30 a 150 °C atribuída a evaporação de água presente no sistema, água oriunda da reação de esterificação que ocorre entre o ácido cítrico e o etileno glicol conforme equação 15:



Acima de 150 °C há intensificação na perda de massa e em 190 °C pode ser visto um pico na curva de dTG relativo a evaporação do etileno glicol que não reagiu na formação de ésteres.[73] Este processo de evaporação é caracterizado por um pico endotérmico na curva de DSC, Figura 31.B. Em

aproximadamente 270 °C há um pico relativo a evaporação do etileno glicol que não reagiu e ficou retido na matriz polimérica.[73]

De 300 a 500 °C observa-se intensa perda de massa associada a pirólise do polímero e liberação de CO₂. O aparecimento de um pico exotérmico entre 350 e 400 °C na curva de DSC apresentada na Figura 32 B é atribuído a presença de matéria orgânica remanescente da pirólise da resina. Acima de 500 °C não são observadas grandes variações de massa indicando que nesta temperatura o óxido já está formado.

Uma característica do pentóxido de nióbio é o elevado grau de polimorfismo. A variação da temperatura é o principal fator na mudança estrutural do semiconductor. Na Figura 33 são apresentados os gráficos obtidos por difração de Raios x obtidos em diferentes temperaturas de queima.

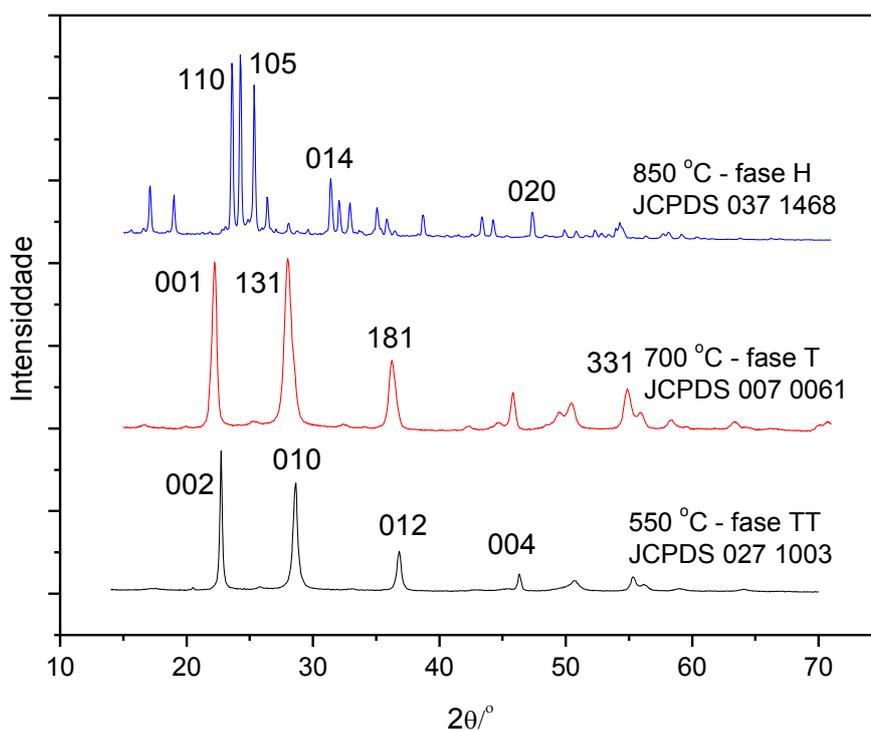


Figura 31. Difratomogramas obtidos para amostras de Nb₂O₅ em pó calcinadas nas temperaturas de 550, 700 e 850 °C.

Na Figura 33 são apresentados os difratogramas que representam as principais fases estruturais do Nb₂O₅, em 850 °C o conjunto de picos corresponde a estrutura monoclinica, ou fase H, com um grau de cristalinidade

próximo a 90%. Em 700 °C a estrutura detectada é a ortorrômbica, fase T, e em 550 °C pseudo-hexagonal, fase TT. As fases T e TT são difíceis de distinguir por ocorrerem em temperaturas mais baixas e apresentarem padrões de difração semelhantes, conforme apresentado na Figura 32. Segundo a literatura a fase TT nem sempre é alcançada, sendo mais facilmente obtida quando existe certo grau de impurezas nos precursores, assim entende-se que é uma fase de cristalinidade mais baixa estabilizada por impurezas.[115]

Quanto a aplicabilidade do Nb₂O₅ em DSSCs relatada na literatura existem diferentes maneiras de obtenção do óxido podendo ser empregado como fotoanodo sem misturas,[8,84,116,117] como dopante e misturado a outros óxidos semicondutores, como o TiO₂. [11,105] No que diz respeito a estrutura do pentóxido de nióbio estudos indicaram que a maior área superficial do óxido propicia a adsorção de maior número de moléculas de corante e, conseqüentemente, o aumento da eficiência de conversão. Ensaio de BET de eletrodos de pentóxido de nióbio obtidos pelo método sol-gel indicaram que a maior área superficial é obtida com a queima entre 500 e 550 °C.[116] O pentóxido de nióbio como fotoanodo puro foi reportado considerando as estruturas hexagonal, ortorrômbica e monoclinica, separadamente. A determinação do tempo de vida eletrônico indicou que o transporte eletrônico é melhor na estrutura monoclinica que apresenta um valor mais alto de V_{oc}. Entretanto, os resultados de corrente versus potencial indicaram que a estrutura hexagonal propicia valores maiores de eficiência de fotoconversão devido a maior área superficial nesta estrutura, comprovado por isotermas de adsorção BET.[118] Com base em testes preliminares e nos relatos científicos acima mencionados a temperatura de queima das amostras foi fixada em 550 °C.

Em 300 °C a liberação de CO₂ causa a expansão do polímero e o que se observa é um material preto, semicarbonizado, frágil, com aspecto de uma esponja, denominado “puff”, como pode ser visto na Figura 34.[119]



Figura 32. Polímero pirolisado “puff” obtido pela calcinação a 350 °C da resina polimérica para obtenção de partículas de pentóxido de nióbio. Proporções molares de etileno glicol:ácido cítrico 2,6:1 e de ácido cítrico:precursor metálico 1:0,3.

Considerando que o principal propósito da produção das amostras de Nb_2O_5 pelo método Pechini é a utilização em sistemas fotovoltaicos o controle do tamanho das partículas tornou-se indispensável. Neste sentido foi inserida a etapa de maceração do “puff” a 350 °C a fim de desagregar as partículas de óxido e um estudo estatístico das variáveis da síntese.

6.2 Delineamento experimental aplicado a produção de partículas de Nb_2O_5

Na tabela 7 é apresentado o planejamento experimental e a resposta para cada ensaio. A análise da variância das respostas do planejamento fatorial é apresentada na Tabela 8.

Tabela 7. Delineamento experimental Box Behnken 2^3 com ponto central para a obtenção de partículas nanométricas de pentóxido de nióbio pelo método Pechini.

Ensaio	Variáveis em níveis codificados			Diâmetro Hidrodinâmico
	A	B	C	
1*	0	0	0	701
2	-1	0	-1	857
3	1	0	-1	798
4	0	1	1	605
5	-1	1	0	867
6	0	0	1	559
7*	0	0	0	723
8	0	1	-1	790
9*	0	0	0	696
10	0	1	-1	783
11	1	-1	0	550
12*	0	0	0	781
13	-1	0	1	716
14	1	1	0	830
15*	0	0	0	713
16	0	-1	-1	572
17	1	0	1	717

*ponto central

Tabela 8. Análise de variância (ANOVA) usando o programa Design Expert® referente ao planejamento fatorial 2³ para analisar a resposta “diâmetro hidrodinâmico”, ao nível de 95% de confiança.

Fatores e interações	Nº de G.L.	Soma quadrática	Média quadrática	F _{calculado}	p-valor (prob>F)
Modelo	9	150486,140	16720,680	10,080	0,003
A: Proporção ácido cítrico : etileno glicol	1	13448,000	13448,000	8,100	0,025
B: Proporção ácido cítrico : nióbio	1	49298,000	49298,000	29,710	0,001
C: Tempo de maceração	1	22050,000	22050,000	13,290	0,008
AB	1	9604,000	9604,000	5,790	0,047
AC		900,000	900,000	0,540	0,485
BC	1	7396,000	7396,000	4,460	0,073
A ²	1	32310,507	32310,570	19,470	0,003
B ²	1	11782,780	11782,780	7,100	0,032
C ²	1	6208,670	6208,670	3,740	0,094
Resíduo	7	11616,800	1659,540		
Falta de ajuste	3	6940,000	2313,330	1,980	0,259
R ² total			0,928		
R ² ajuste			0,836		

Os fatores A: Proporção de etileno glicol, B: Proporção de nióbio e C: Tempo de maceração, e os termos AB, A² e C² também apresentaram p-valor abaixo de 0,05 e são significativos no mesmo nível de confiança. Os termos BC e B² apresentam um p-valor superior a 0,05 e inferior a 0,1. Entretanto, o termo AC apresentou o p-valor igual a 0,4854, não significativo. Segundo Gelman (2013) o valor de p indica a probabilidade de o efeito observado ser atribuído

ao acaso e não a variação de fatores, assim o valor de p para o termo AC apresenta 48,54% de chance do efeito não estar relacionado aos fatores estudados.[120] Por esta razão o termo foi retirado da equação polinomial de segunda ordem.

A nova tabela de análise de variância gerada após a retirada do termo AC é apresentada na tabela 9.

Tabela 9. Análise de variância (ANOVA) usando o programa Design Expert® referente ao planejamento fatorial 23 para analisar a resposta “diâmetro hidrodinâmico”, ao nível de 95% de confiança.

Fatores e interações	Nº de G.L.	Soma quadrática	Média quadrática	F _{calculado}	p-valor (prob>F)
Modelo	8	149586,1412	18698,2676	11,9508	0.0010
A: Proporção ácido cítrico :	1	13448,0000	13448,0000	8,5952	0.0189
etileno glicol					
B: Proporção ácido cítrico :	1	49298,0000	49298,0000	31,5084	0.0005
nióbio					
C: Tempo de maceração	1	22050,0000	22050,0000	14,0931	0.0056
AB	1	9604,0000	9604,0000	6,1383	0.0383
BC	1	7396,0000	7396,0000	4,7271	0.0614
A ²	1	32310,5684	32310,5684	20,6510	0.0019
B ²	1	11782,7789	11782,7789	7,5309	0.0253
C ²	1	6208,6737	6208,6737	3,9682	0.0815
Resíduo	8	12516,8000	1564,6000		
Falta de ajuste	4	7840,0000	1960,0000	1,6764	0,3145
R ² total			0,9228		
R ² ajuste			0,8456		

Nota-se na tabela 9 que os valores de p reduziram para todos os termos após a retirada do termo não significativo. O valor calculado de F para o modelo é de 11,95 enquanto que o valor tabelado é 3,44, ou seja, $F_{cal} > F_{tab}$, indicando que houve regressão significativa e que o modelo pode ser preditivo [121]. Os termos BC e C^2 não são significativos ao nível de confiança de 95%, todavia os valores de p não excedem 0,1. A falta de ajuste não é significativa, mostrando que o modelo aplicado está adequado. O coeficiente de correlação linear (R^2) obtido na análise dos dados experimentais foi de 0,92 e o coeficiente de correlação linear do ajuste (R^2_{ajuste}) foi de 0,85, indicando que o modelo apresenta uma boa predição, pois de acordo com a literatura considera-se preditivo o modelo que apresentar o coeficiente de correlação do ajuste superior a 0,80.[122]

A equação polinomial que descreve os fatores estudados é apresentada a seguir:

$$Y = 722,8 - 41A + 78,5B - 52,5C + 49AB - 43BC - 87,60 A^2 - 52,9 B^2 - 38,40 C^2$$

(Equação 15)

Em que Y é a resposta estimada para o tamanho de partícula do Nb_2O_5 produzido pelo método Pechini.

Na Figura 35 são apresentados os resultados da superfície de resposta tridimensional, representada pela equação do modelo matemático para obtenção de partículas nanométricas de Nb_2O_5 .

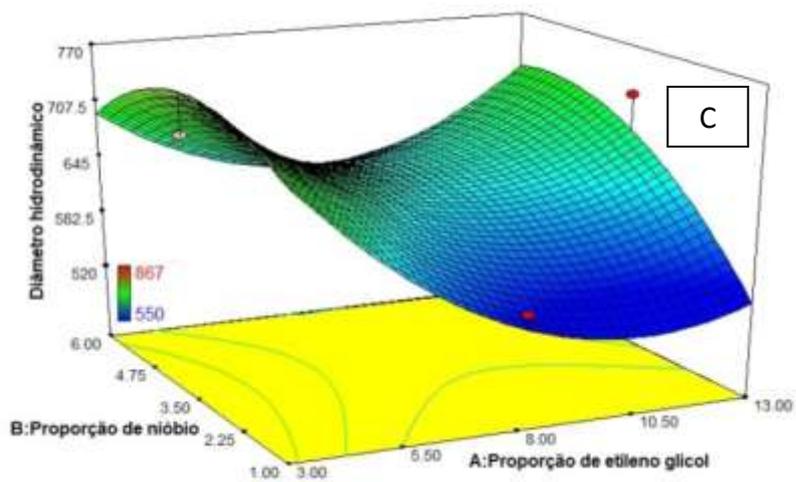
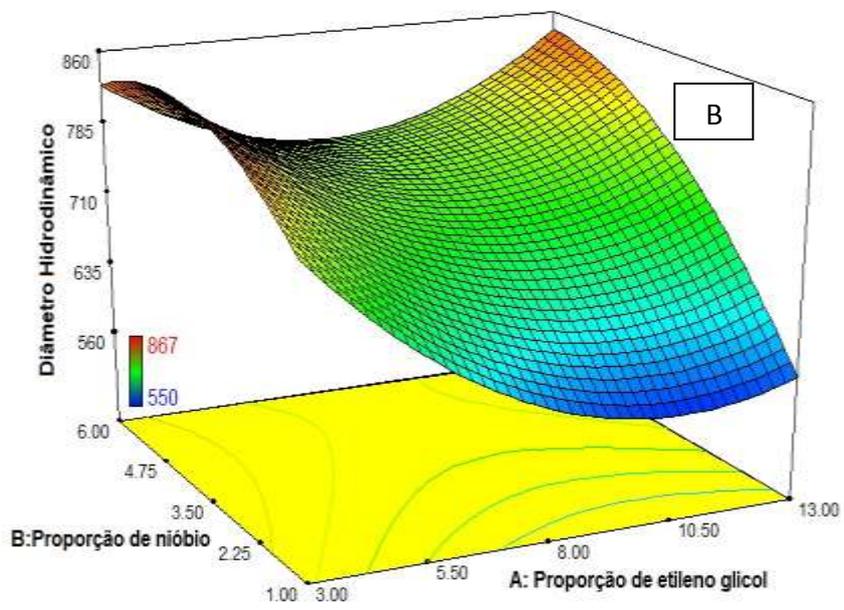
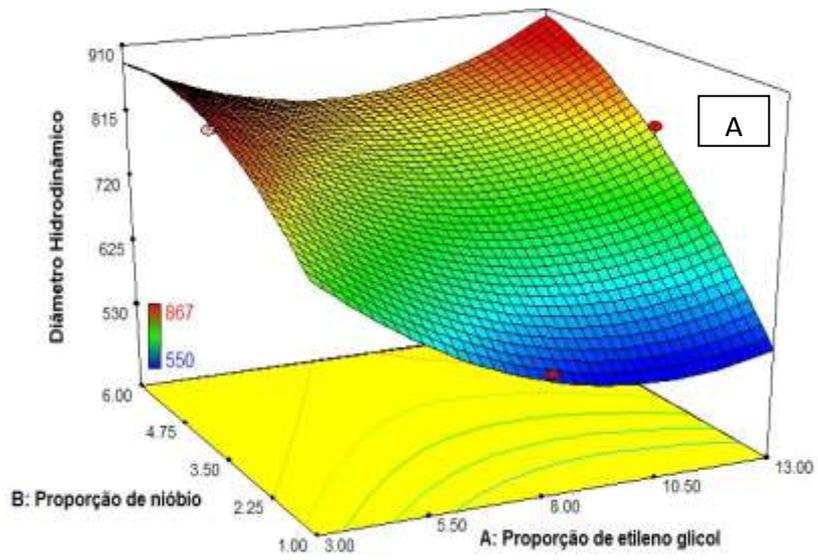


Figura 33. Modelo gráfico tridimensional para a interação entre os fatores Proporção de etileno glicol e Proporção de nióbio com 1.A) 0 min, 1.B) 5 min e 1.C) 10 min de maceração.

Os gráficos de superfície de resposta mostram que o maior nível de tempo de maceração, apresentados na Figura 35.C correspondente a 10 minutos, gera partículas menores, considerando que o método em questão produz muitos agregados.[123] Analisando a Figura 35.C nota-se que a adição de proporções maiores de etileno glicol diminui o tamanho de partícula de Nb_2O_5 , da mesma forma que a adição de menores proporções de complexo amoniacal de nióbio contribuem para formação de partículas menores. O excesso de ácido cítrico e etileno glicol podem retardar a expansão polimérica e modificar o tamanho de aglomerados formados durante o tratamento térmico.[123] Segundo Costa et al (2007) a diminuição de átomos metálicos em relação às moléculas de ácido cítrico promove o aumento da distância entre clusters e, conseqüentemente, minimiza o crescimento dos cristais.[119]

Observando a equação polinomial os coeficientes referentes a razão molar de etileno glicol e ao tempo de maceração (termos A e C) são negativos, pois o aumento desses fatores contribui para a diminuição do tamanho das partículas. O coeficiente do termo B referente à proporção de complexo amoniacal de Nb é positivo considerando que o aumento da concentração deste reagente promove o aumento no tamanho das partículas.

Os diagramas de interação entre fatores são apresentados nas Figuras 36 A e B.

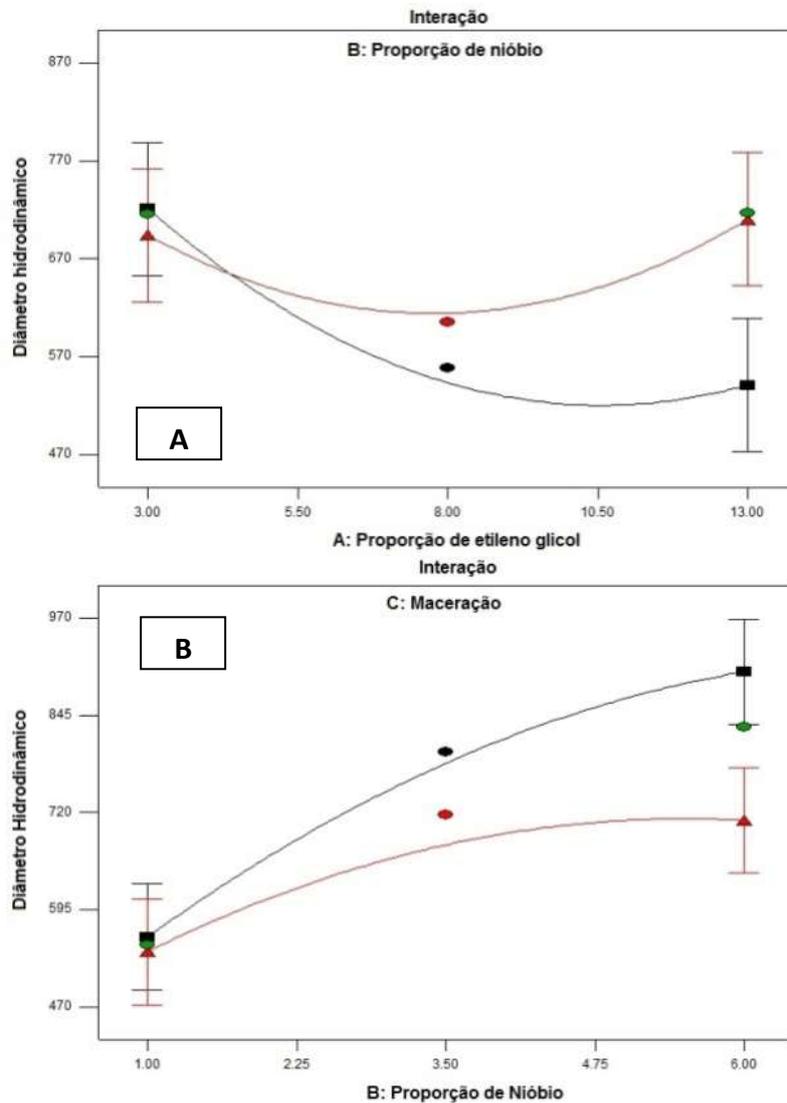
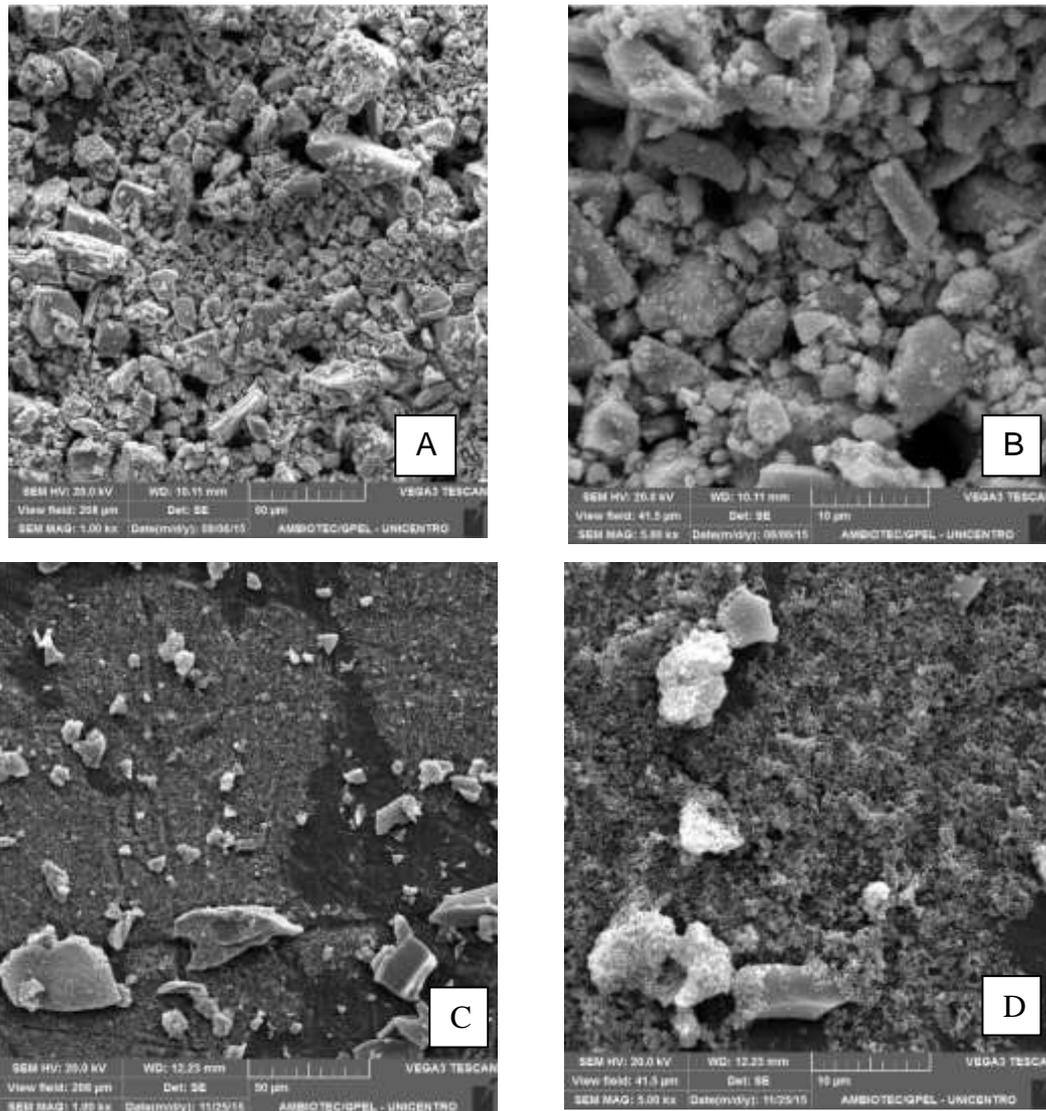


Figura 34. Gráfico de interação entre os fatores A) Proporção de nióbio e proporção de etileno glicol e B) Tempo de maceração e proporção de nióbio.

Nos gráficos apresentados na figura 36 a interação significativa é indicada pela ausência de paralelismo entre as linhas referentes aos fatores analisados.[121] Na figura 36.A nota-se que as linhas se cruzam indicando que a interação entre os fatores proporção de nióbio e proporção de etileno glicol é significativa. Na figura 36.B nota-se que apesar de não se cruzarem, as linhas referentes aos fatores proporção de complexo amoniacal de nióbio e tempo de maceração não são perfeitamente paralelas. Entretanto, considerando o valor de p apresentado na tabela 9, o termo BC não é significativo no nível de confiança de 95%, sugerindo que os termos B e C são independentes.[124]

6.2.1 Caracterização físico-química das Partículas de Nb₂O₅

Considerando os resultados de tamanho de partícula avaliados no delineamento experimental a amostra que apresentou o menor diâmetro hidrodinâmico foi a amostra 11. A caracterização morfológica é apresentada na Figura 37.



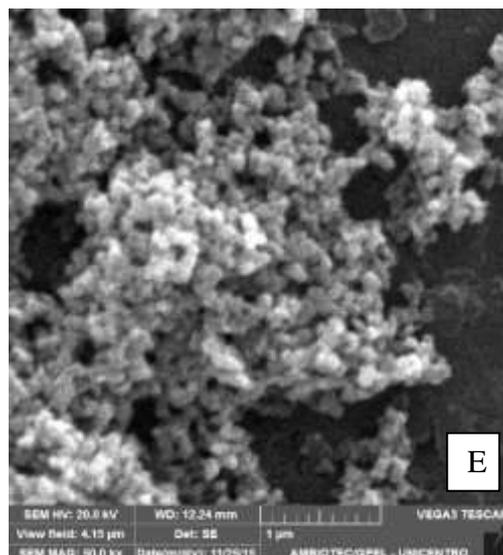


Figura 35. Imagens geradas por MEV de partículas de pentóxido de nióbio obtidas pelo método Pechini com aumento de A)1000 e B) 5000 vezes. E aumentos de C) 1000, D) 5000 e E) 50000 vezes após agitação ultrassônica.

Observa-se na imagem da Figura 37 A que a amostra em questão apresenta muitos aglomerados com diferentes dimensões. Com o aumento de 5000 vezes, Figura 37 B, nota-se que existem fragmentos muito pequenos depositados sobre os aglomerados maiores. A formação de aglomerados fortemente ligados pelo método Pechini pode estar associado ao calor de combustão adicional causado pela decomposição da matéria orgânica.[123] Após a agitação ultrassônica, uma parte dos aglomerados foi desagregada e as partículas apresentam-se pequenas esferas, como pode ser comprovado na Figura 37 E.

Os resultados do tamanho médio das partículas antes e após a desagregação é apresentado na Tabela 10.

Tabela 10. Tamanho médio de partículas determinado por DLS de amostras de Nb₂O₅ sintetizado pelo método Pechini.

Amostra	Diâmetro Hidrodinâmico médio/nm	Índice de polidispersão
Ensaio 11	550,3±4,2	0,301±0,021
Ensaio 11 ultrassom	105,4 ±4,1	0,326±0,004

Nota-se na tabela 10 que após a agitação ultrassônica o diâmetro médio das partículas de nióbio reduziu consideravelmente passando de 550,3 nm para 105,4 nm indicando que os agregados foram desfeitos. O índice de polidispersão aumentou após a agitação indicando que a amostra não se apresenta monodispersa. A distribuição das partículas antes e após a agitação por ultrassom é apresentada na Figura 38.

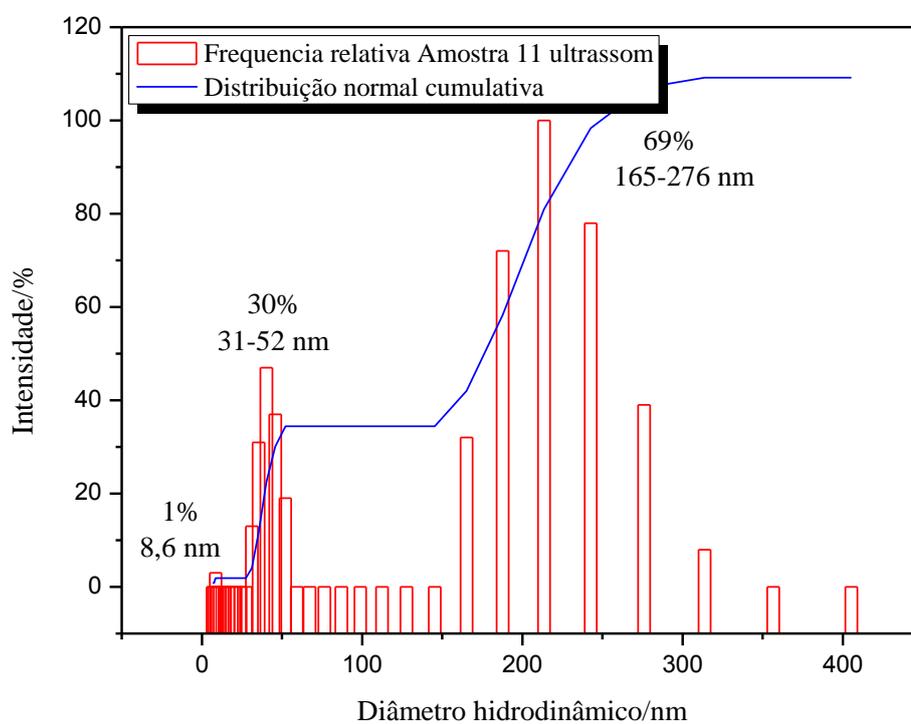
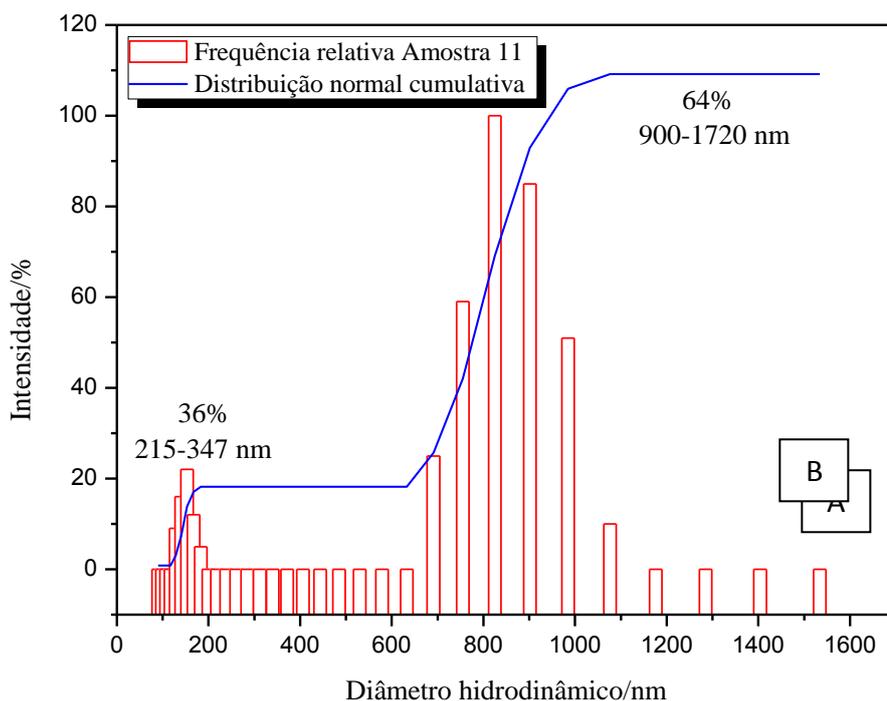


Figura 36. Distribuição normal do tamanho de partícula de amostras de Nb_2O_5 obtido pelo método Pechini A) sem agitação e B) com agitação ultrassônica.

Nota-se na figura 38A que a amostra apresenta duas famílias de partículas sendo que a menor família compreende as partículas com menores diâmetros, na faixa de 215 a 347 nm, e representa 36% da amostra. A maior família contém partículas na faixa de 900 a 1720 nm de diâmetro e representa 64% da amostra. Na figura 38 B, após a agitação por ultrassom, nota-se a existência de três famílias de partículas o que explica o aumento no índice de polidispersão apresentado na Tabela 9. A primeira família representa apenas 1% da amostra e contém partículas com diâmetro próximo a 8,6 nm, já a segunda família compreende partículas com diâmetro variando entre 31 e 52 nm e representam 30% da amostra analisada. Por fim a maior família, 69% da amostra, também contém as partículas com maior diâmetro hidrodinâmico que vai de 165 a 276 nm. Estes resultados comprovam a formação de agregados de pentóxido de nióbio pelo método Pechini.

A caracterização estrutural da amostra foi realizada por difração de raios X, os resultados são apresentados na Figura 39.

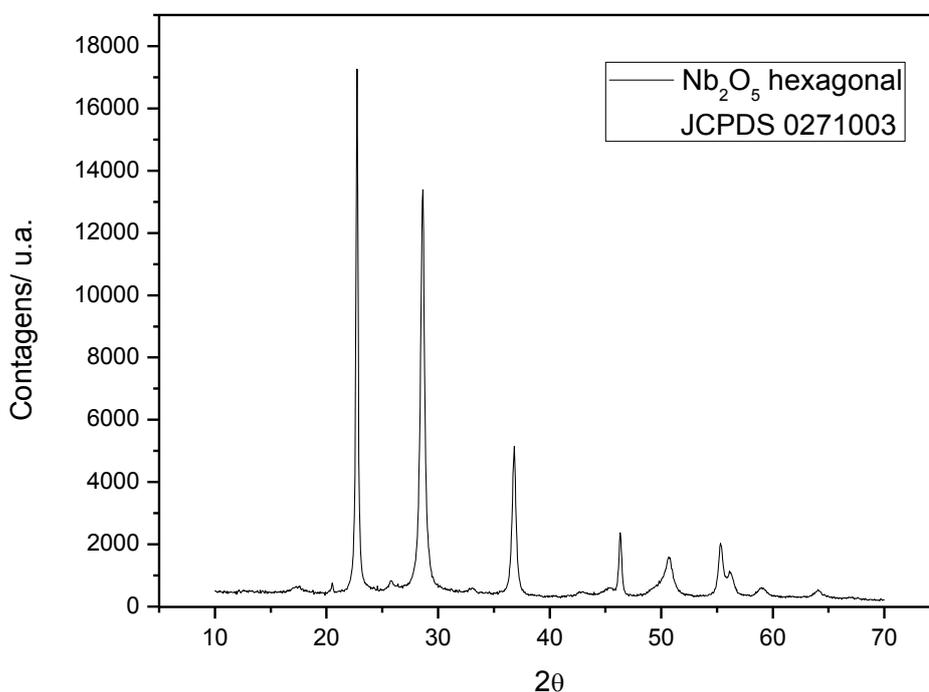


Figura 37. Difratoograma de Raios X para a amostra de Nb₂O₅ referente ao ensaio 11 do planejamento experimental.

Verifica-se na Figura 39 que o difratograma apresenta picos bem definidos indicando que a amostra analisada é cristalina. O padrão de difração obtido assemelha-se à fase hexagonal do Nb_2O_5 , segundo o Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS 027 1003).[125] O óxido de nióbio apresenta um grande polimorfismo podendo apresentar mais de 8 fases cristalinas, sendo que a fase hexagonal, denominada fase TT, forma-se com a temperatura de calcinação entre 450 a 550 °C, portanto é compatível com a temperatura de calcinação das amostras. [17,79,86,126] Na fase T cada átomo de Nb é cercado por 6 ou 7 átomos de oxigênio que formam octaedros distorcidos ou bipirâmides pentagonais.[86,125,127]

Nas figuras 40 A e B são apresentados os espectros de FTIR para amostras de Nb_2O_5 obtidas de acordo com as condições estabelecidas no planejamento experimental e calcinadas a 550 e 700 °C.

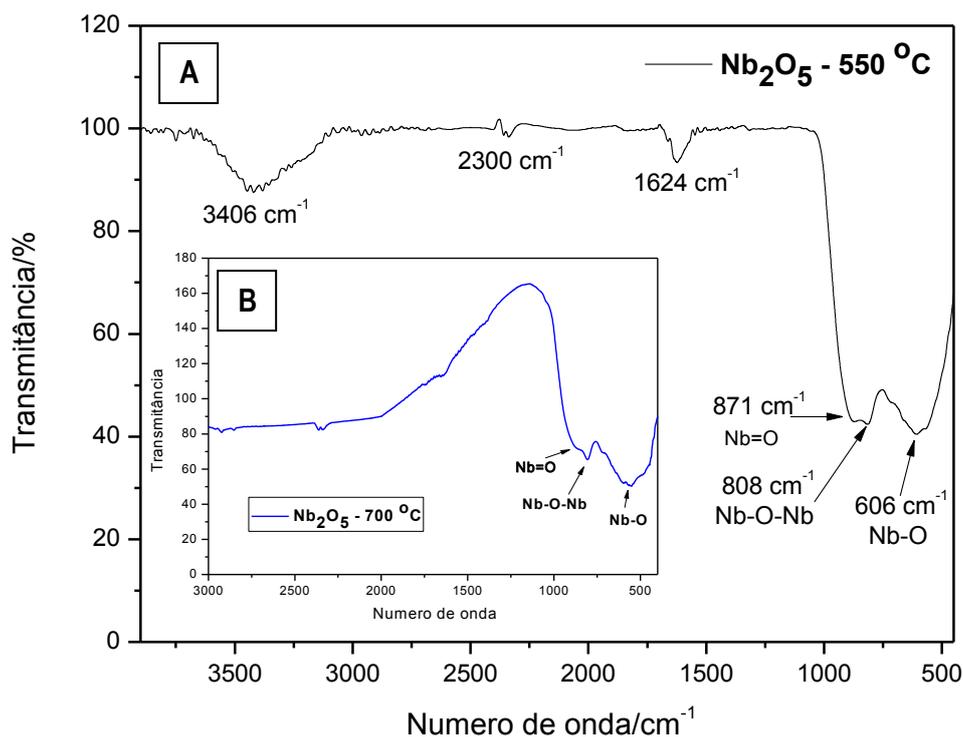


Figura 38. Espectro de infravermelho da amostra de Nb_2O_5 em pó obtida pelo método Pechini.

O espectro de infravermelho apresentado na Figura 40 mostra bandas características da fase do Nb₂O₅ obtido em baixas temperaturas que aparecem em 610, 810 e 871 cm⁻¹. [17,56,127] Em 810 cm⁻¹ a banda é atribuída ao estiramento simétrico Nb-O-Nb proveniente dos arranjos NbO₆ ou NbO₇, já em 610 cm⁻¹ o estiramento é devido a ligações em ponte Nb-O. Em 871 cm⁻¹ é possível observar um ombro relativo a ligações terminais Nb=O.

Os espectros das fases T e TT são muito semelhantes e apresentam bandas na mesma região. [128] Uma característica que pode indicar a fase do óxido é a intensidade desta banda relativa as ligações Nb=O, pois decresce com o aumento da ordem estrutural, ao passo que a intensidade da banda em 610 e 810 cm⁻¹ aumentam com o aumento de cristalinidade, como pode se constatar ao comparar as Figuras 40 A e B, referentes as fases pseudo-hexagonal e ortorrômbica, respectivamente. [127–129]

6.3 Conclusões parciais

As melhores condições definidas por planejamento experimental para redução do tamanho de partículas de Nb₂O₅ sintetizado pelo método Pechini é proporção etileno glicol:ácido cítrico de 13:1 e de ácido cítrico:metal 1:0,1.

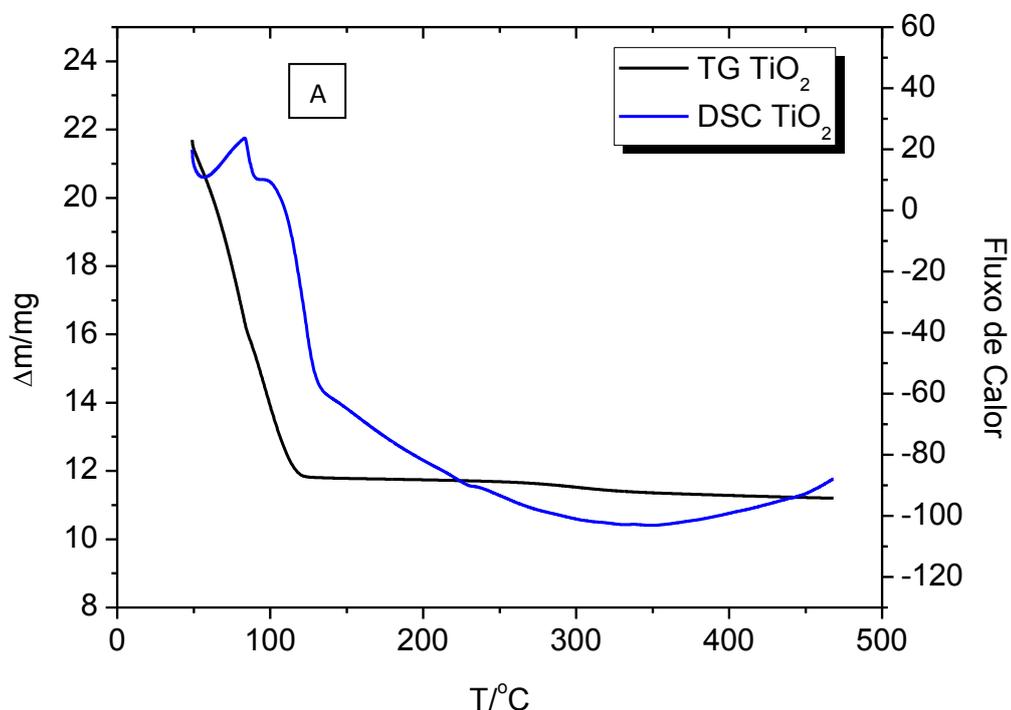
A obtenção de partículas com tamanho médio de 105 nm foi possível pelo método Pechini, entretanto o DLS comprovou a existência de diferentes diâmetros e a necessidade de inserir um método de desagregação de partículas, como o moinho de bolas.

Por DRX e FTIR comprovou-se que a estrutura obtida para o Nb₂O₅ foi a pseudo-hexagonal.

7 Resultados e Discussões – Caracterização de filmes de $\text{TiO}_2(\text{anatase})/\text{Nb}_2\text{O}_5$

7.1 Análise termogravimétrica da microemulsão

A produção dos filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi realizada a partir de uma microemulsão, que após ser depositada na superfície de filmes condutores comerciais é queimada em temperaturas superiores a $350\text{ }^\circ\text{C}$. A etapa de queima é responsável por conferir resistência mecânica ao filme impedindo que o mesmo sofra deformações estruturais por força externa,[130] além de ser determinante na sua porosidade. Os resultados da análise térmica das microemulsões são apresentadas na Figura 41.



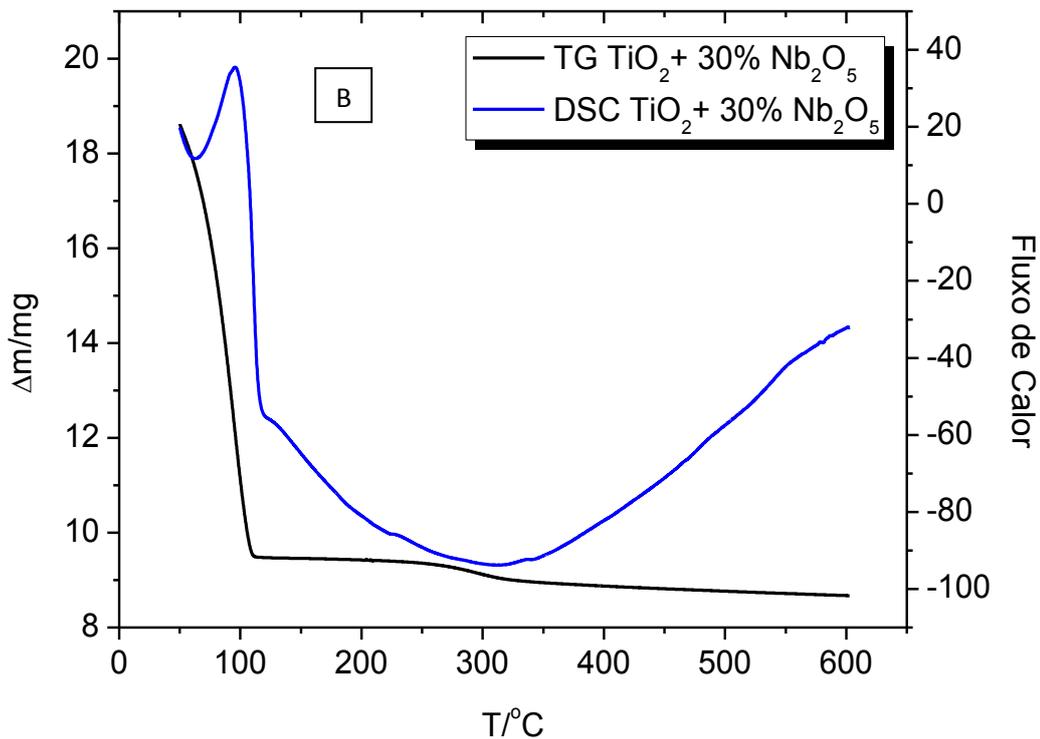
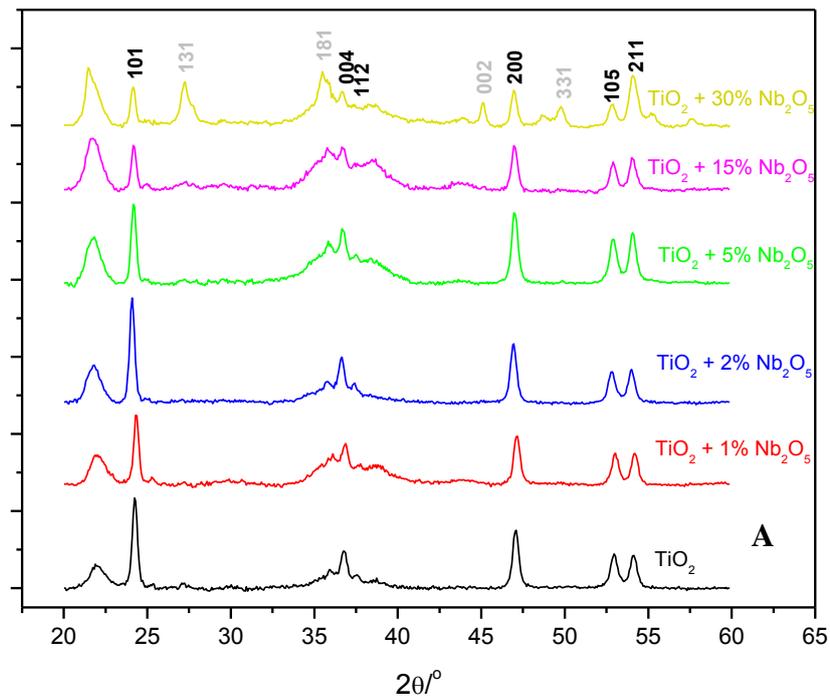


Figura 39. Análise termogravimétrica das microemulsões compostas por A) TiO_2 e B) $\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$

Na figura 41.A é apresentada a curva de perda de massa em função do tempo e a curva de análise diferencial exploratória para a microemulsão de dióxido de titânio, nota-se que há grande perda de massa em aproximadamente 100 °C, mesma região em que registrou-se um processo endotérmico relacionado possivelmente a evaporação de água presente na amostra. O pico exotérmico presente a 100 °C pode estar relacionado a condensação de vapores de água nas paredes do cadinho.[131] O mesmo comportamento é observado para a amostra produzida com adição de Nb_2O_5 , apresentado na Figura 41.B. A estabilização de massa ocorre em 150 °C para ambas as amostras indicando que a temperatura de queima (450 °C) é adequada. Ao comparar as curvas de DSC, Figura 41 A e B, na faixa de temperatura de 250 a 500 °C, percebe-se que a amostra contendo pentóxido de nióbio ocorre variação do fluxo de calor podendo estar relacionado à inserção do Nb na estrutura do TiO_2 .

7.2 Caracterização estrutural dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$

Na figura 42 são apresentados os resultados das análises por difração de raios X dos filmes com a mistura de óxidos.



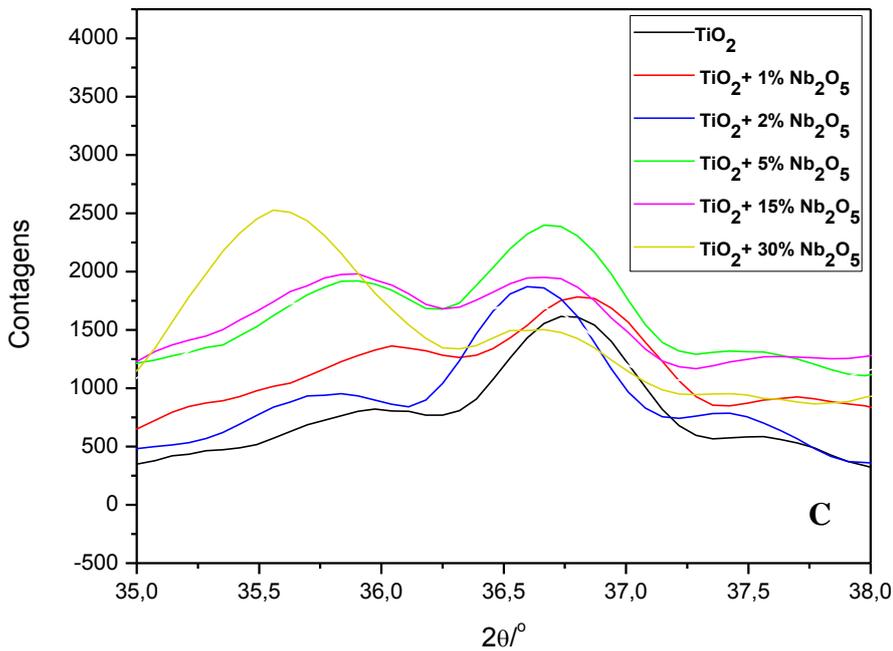
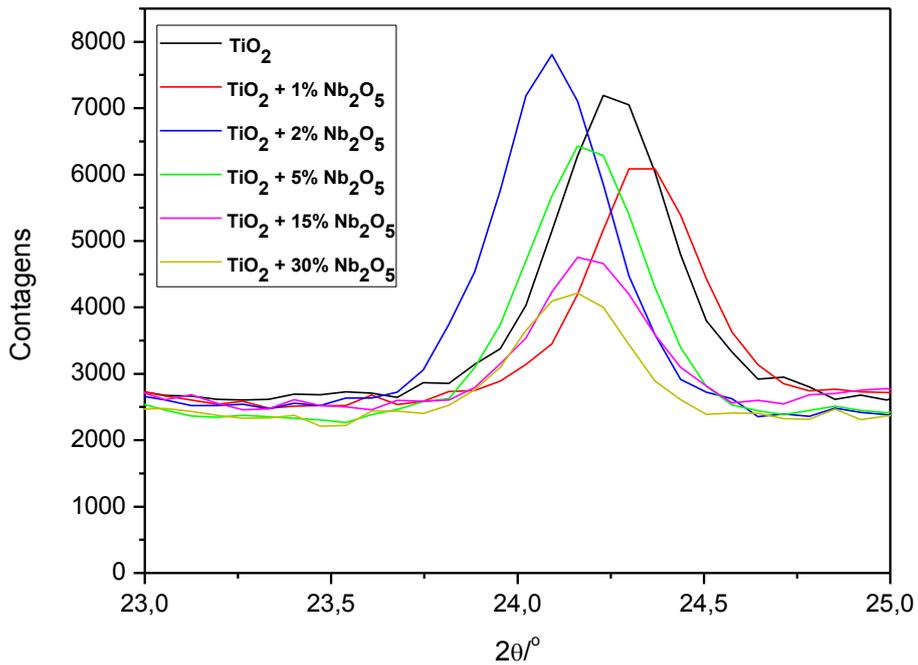
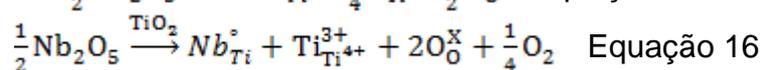
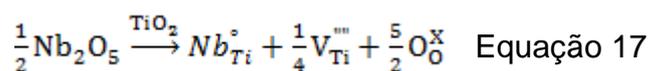


Figura 40. Difratomogramas de filmes de TiO₂ anatase e TiO₂ anatase com diferentes porcentagens molares de Nb₂O₅. A) indexação dos picos, B) sobreposição dos difratogramas no pico base do TiO₂ anatase e C) em 36 graus.

O padrão de difração apresentado na Figura 42.A para o TiO₂ puro assemelham-se a ficha cristalográfica ICSD 21-1272,[130] referente a fase anatase. Os picos relativos ao dióxido de titânio foram indicados em preto na figura. Nota-se nos difratogramas que com a adição acima de 2% em mol de Nb₂O₅ podem ser observados os picos referentes ao pentóxido de nióbio, representado pelos picos indexados em cinza na Figura 42.A (ficha cristalográfica JCPDS 0271003). Em 20~22° aparece um pico relacionado ao substrato vítreo sobre o qual os filmes foram depositados.

Na figura 42 B os difratogramas são apresentados sobrepostos em 24 graus onde registra-se o pico base do TiO₂ anatase. A adição de 2% de Nb₂O₅ ocasionou a intensificação do pico base do TiO₂. E em 36 graus, Figura 42 B, há intensificação do pico para as amostras com adição de Nb₂O₅ com exceção de 30%. Outros trabalhos reportam o mesmo comportamento para amostras de TiO₂ dopadas com nióbio sugerindo que o Nb₂O₅ na concentração de 2% em mol pode estabilizar a fase anatase do TiO₂. [14,103]

Acredita-se que a adição de Nb₂O₅ em baixas concentrações ao TiO₂ da origem a uma solução sólida parcial, pois o Nb apresenta um raio iônico muito próximo ao do Ti, 0,70 Å e 0,68 Å, respectivamente. A compensação de cargas que ocorre na estrutura do óxido devido a substituição do Ti⁴⁺ por Nb⁵⁺ pode ocorrer por dois mecanismos distintos, conforme equação a seguir:[132,133]



A primeira possibilidade, expressa pela equação 17, refere-se a criação de uma vacância de Ti⁴⁺ a cada cinco átomos de nióbio introduzidas na estrutura do TiO₂. A segunda hipótese é a redução do Ti⁴⁺ para Ti³⁺, como apresentado na equação 18, e conseqüente oxidação do O²⁻. A formação de Ti³⁺, processo termodinamicamente favorável, gera um estado energético de aproximadamente 0,5 eV logo abaixo da banda de condução do TiO₂, aumentando o número de elétrons livres e melhorando a condutividade do material.

Outra característica da adição de Nb₂O₅ em amostras de TiO₂, evidenciada nas Figuras 42.A e 42.B, é o deslocamento dos picos que contem

nióbio para ângulos de difração menores, este deslocamento está relacionado ao tamanho do raio atômico do Nb que é maior que o do Titânio, estando de acordo com a lei de Bragg.[14]

7.3 Determinação do bandgap óptico dos filmes

Ensaio de espectrometria na região do UV-Vis foram obtidos para os filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ com o intuito de extrair o valor de gap óptico. Os dados foram tratados pelo método de Tauc considerando o band gap indireto expresso pela equação que segue:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{Equação 17}$$

Em que α é o coeficiente de absorção óptica, $h\nu$ é energia do fóton, E_g é a energia do band gap e n e A são constantes. Os resultados são apresentados na Figura 43. A variação do gap com a adição de pentóxido de nióbio nos filmes é apresentada na Figura 44.

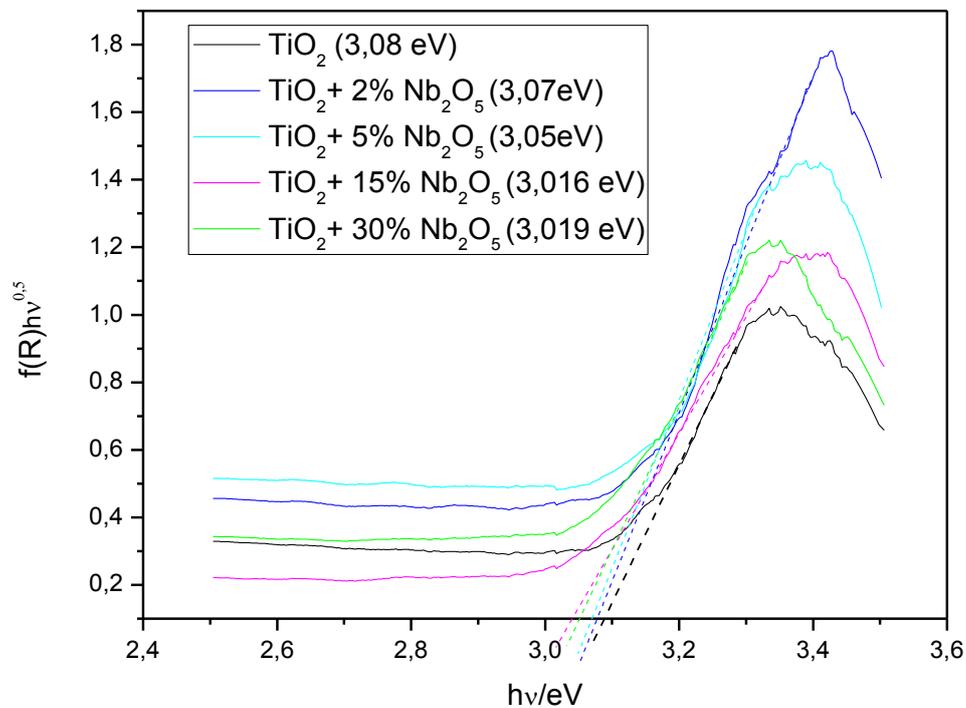


Figura 41. Curvas obtidas pelo tratamento de dados (método de Tauc) obtidos por UV-Vis para filmes de TiO₂ puro e dopado com diferentes concentrações de Nb₂O₅.

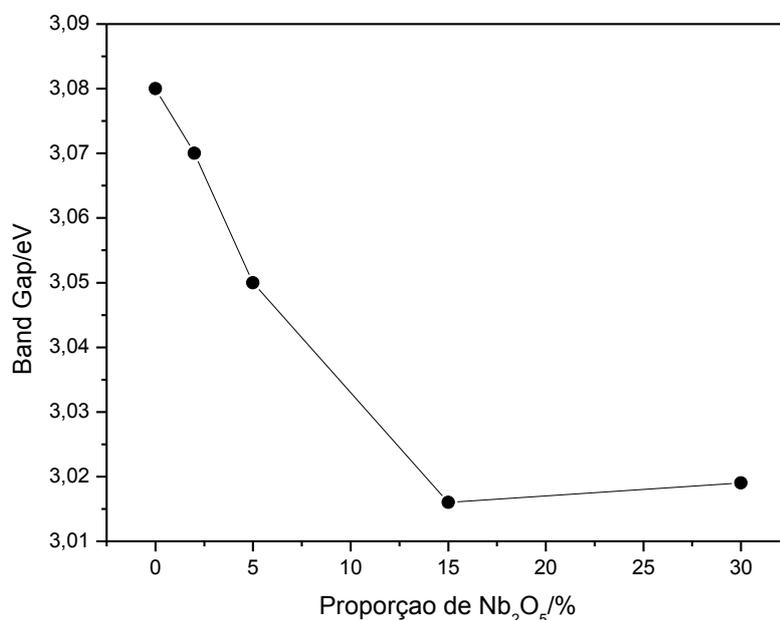
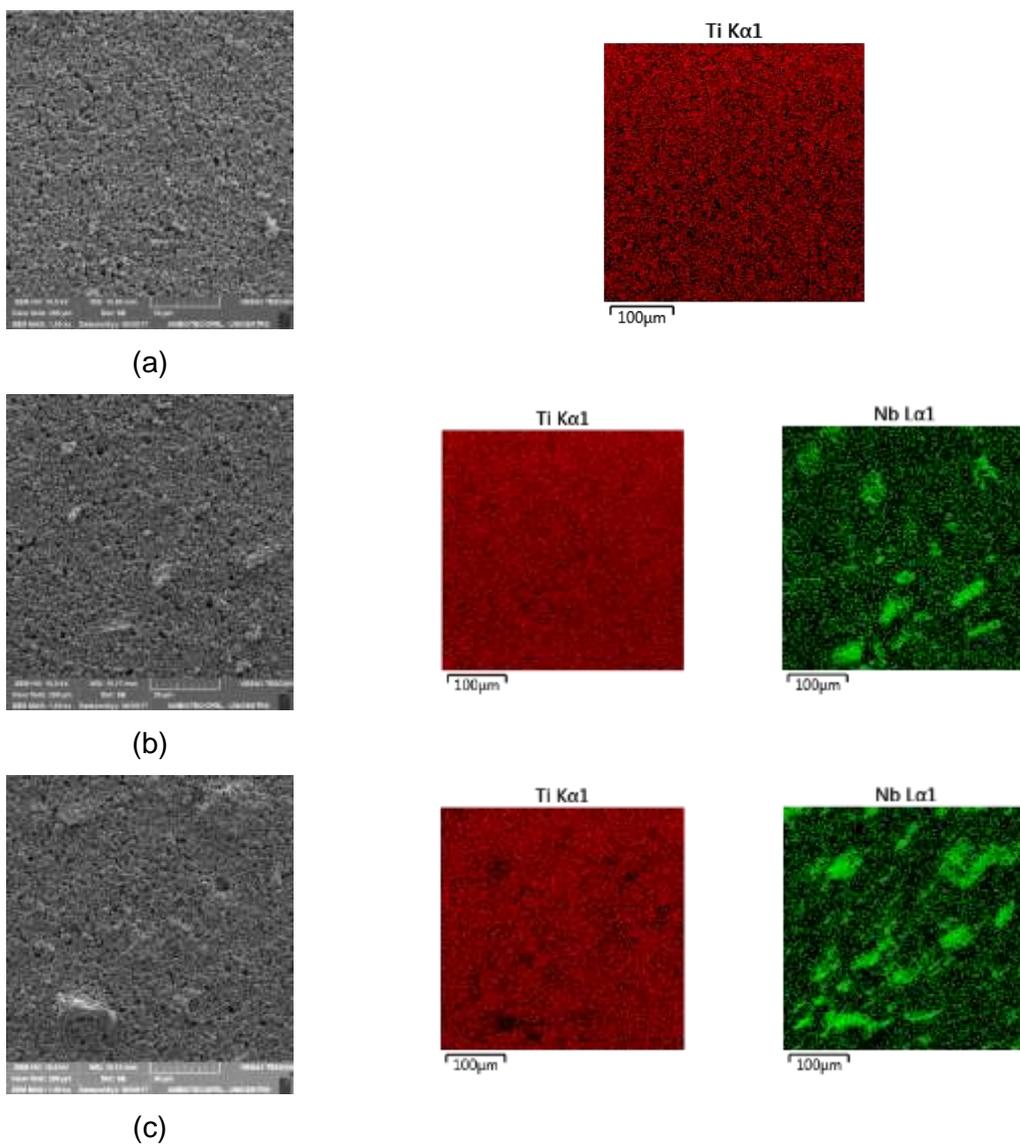


Figura 42. Variação do band gap óptico com o aumento da concentração de Nb₂O₅ em filmes de TiO₂.

Na Figura 44 comprova-se que a adição de pentóxido de nióbio diminui os valores de band gap do TiO₂ a medida que se aumenta a concentração de nióbio na amostra, sugerindo que há maior absorção de energia para amostras com menores valores de band gap.[133] Na literatura existem citações contraditórias acerca da determinação do gap de filmes de TiO₂ dopado com Nb quando há variação na porcentagem de adição do dopante. Nikolay et al (2011) constatou que a adição de até 1,5% de Nb em filmes de TiO₂ reduz a energia de band gap, entretanto em concentrações superiores o valor de band gap ultrapassa ao da amostra não dopada.[93] Para as mesmas concentrações, Jaafar, H. et al (2017) relata a redução dos valores de band gap em todas as amostras que contem Nb, embora perceba a tendência de aumentar a energia a medida que se aumenta a concentração de dopante. Comportamento similar foi observado para a amostra contendo 30% de adição de Nb₂O₅ apresentada na Figura 44.

7.4 Caracterização morfológica dos filmes de TiO_2/Nb_2O_5

Na Figura 45 são apresentados os resultados da caracterização morfológica e da composição superficial dos filmes de TiO_2 com e sem a inserção de Nb_2O_5 .



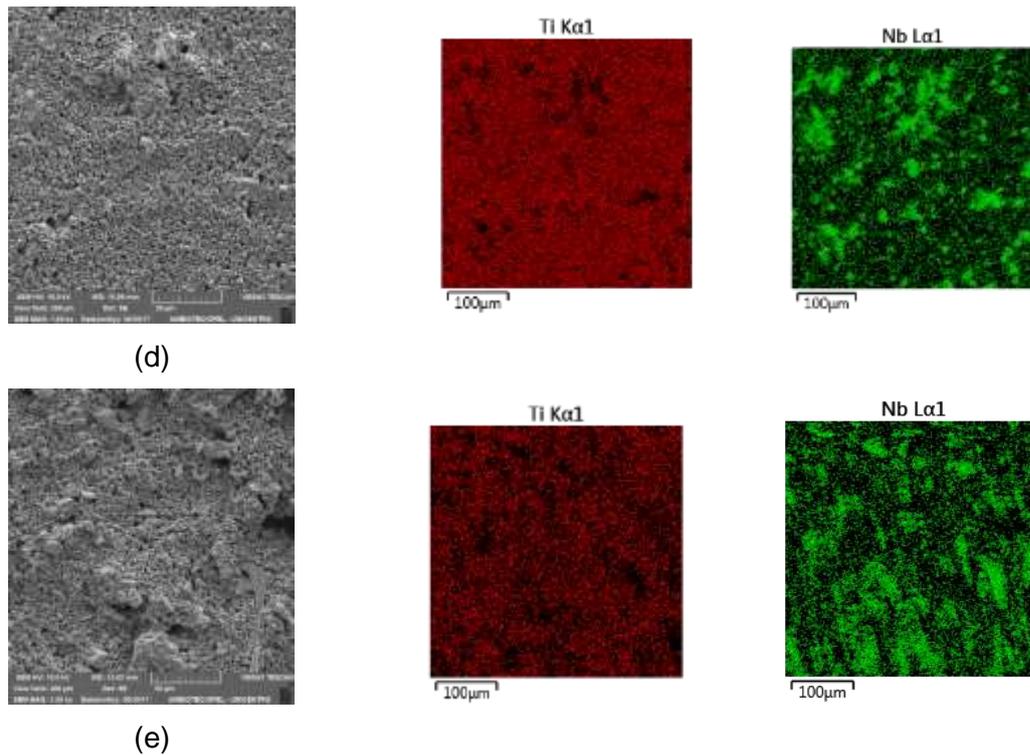


Figura 43. Imagens geradas por MEV da superfície de substratos vítreos recobertos por filmes de dióxido de titânio e pentóxido de nióbio e mapeamento superficial dos elementos Titânio e Nióbio. (a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2 + 1\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$, (c) $\text{TiO}_2 + 2\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$, (d) $\text{TiO}_2 + 5\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$ e (e) $\text{TiO}_2 + 15\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$ (mol/mol).

Na Figura 45 (a) é apresentada a morfologia superficial do filme de dióxido de titânio, nota-se que a superfície é formada por agregados de óxido de tamanho regular conferindo homogeneidade ao filme. O aumento da concentração de pentóxido de nióbio nas amostras, Figura 45 (b) a (e), causa disparidade nos tamanhos das partículas de óxido e a superfície torna-se irregular. O mapeamento dos elementos Nióbio e Titânio mostra o aumento gradativo da concentração de pentóxido de nióbio, além disso comprova-se a presença de agregados.

A espessura dos filmes foi determinada por microscopia eletrônica de varredura e os valores de espessura são apresentados na Figura 46.

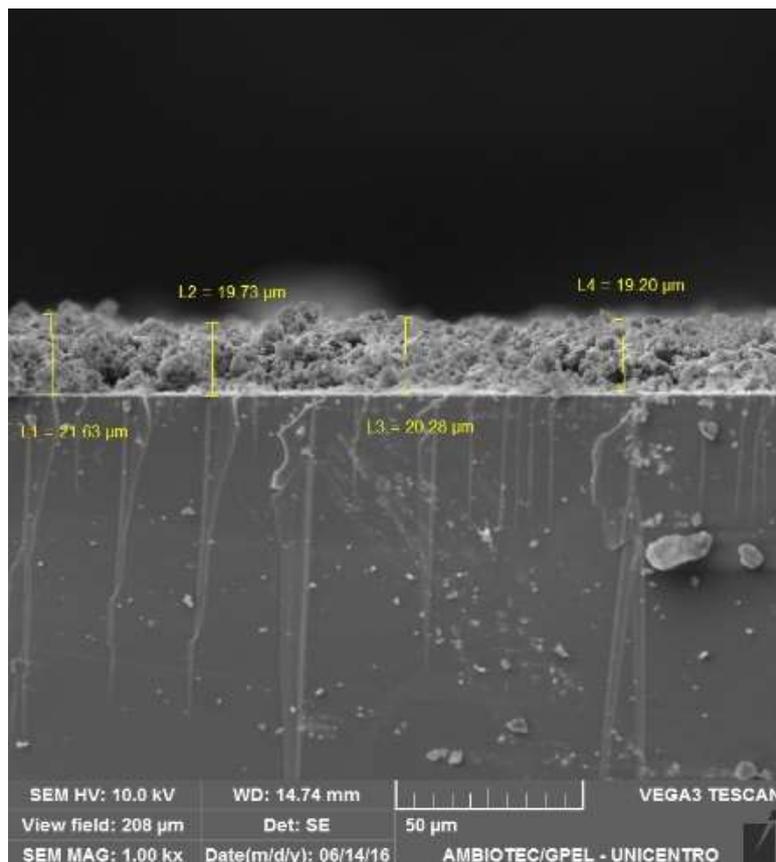


Figura 44. Imagem da sessão transversal de filme de TiO_2 depositado em substrato vítreo pelo método *doctor blading* e valores de espessura

A medida do corte transversal foi realizada para 3 amostras de filme de TiO_2 e 4 medidas para cada amostra a fim de avaliar a reprodutibilidade do método de deposição, tendo em vista que os valores de espessura serão empregados em cálculos para determinação de parâmetros cinéticos. O valor médio encontrado foi de $20,5 \mu\text{m}$ para amostras de TiO_2 , $\text{TiO}_2 + 2\% \text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2 + 5\% \text{Nb}_2\text{O}_5$. Em proporções superiores as propriedades físico-químicas da microemulsão mudam e não foi observada reprodutibilidade na espessura por este método de deposição, por esta razão os estudos de Extração de Carga, IMPS e IMVS seguiram com adição de até 5% de Nb_2O_5 nas células.

7.5 *Conclusões parciais*

As imagens geradas por MEV da superfície dos filmes mostraram que a adição de maiores concentrações de pentóxido de nióbio na amostra aumentam a irregularidade superficial e o pentóxido de nióbio fica aglomerado em algumas regiões.

Por DRX percebeu-se que o nióbio foi inserido na estrutura cristalina do TiO_2 alterando as propriedades elétricas do óxido.

O cálculo do band gap realizado por UV-Vis indicou a redução dos valores para amostras contendo nióbio, entretanto a variação foi pequena podendo ser atribuída a rugosidade do filme e/ou a formação parcial de solução sólida entre titânio e nióbio devido a mistura de óxidos.

A espessura do filme depositado por *espalhamento* foi de aproximadamente 20,5 μm .

8 Resultados e Discussão - Caracterização Eletroquímica das DSSCs compostas por TiO₂ e TiO₂/Nb₂O₅

8.1 Eficiência, estabilidade e parâmetros fotovoltaicos

Na Figura 47 são apresentadas as curvas de densidade de corrente versus potencial (jxV) para as células de TiO₂ e TiO₂+Nb₂O₅ em diferentes porcentagens. Os parâmetros fotovoltaicos extraídos das curvas de jxV são apresentados na Tabela 12.

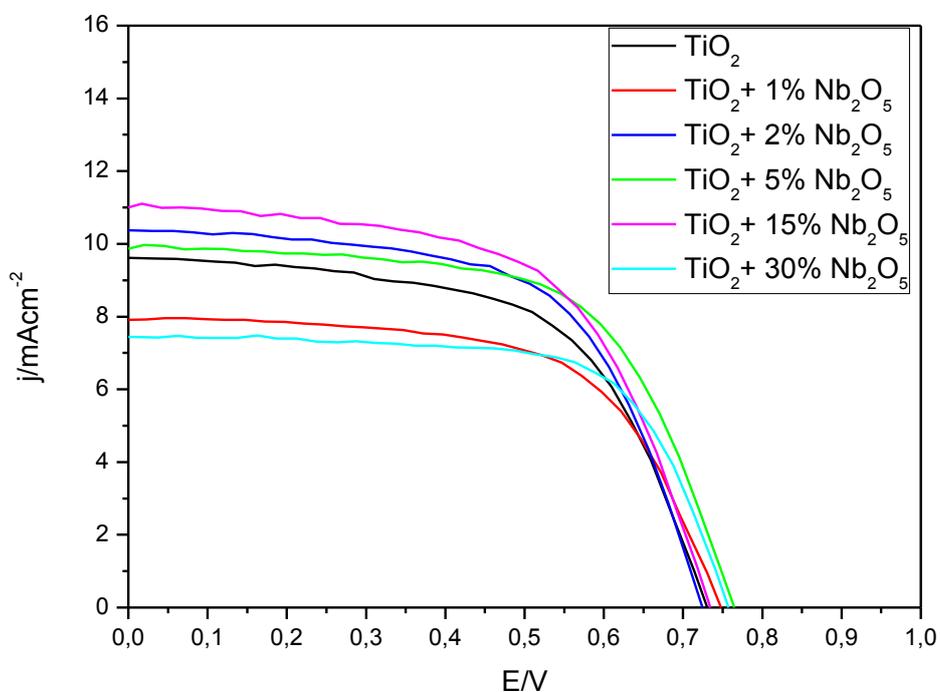


Figura 45. Curva de potencial versus densidade de corrente obtida para células solares de TiO₂ e Nb₂O₅ obtido pelo método Pechini sensibilizadas por corante de rutênio N719 sobre iluminação de 100 mW/cm²

Tabela 11. Parâmetros fotovoltaicos de células solares de TiO₂ e diferentes porcentagens Nb₂O₅ obtido pelo método Pechini sensibilizadas por corante N719.

Amostra	j/mA	E/V	FF	η/%
TiO ₂	9,18±0,14	0,738±0,024	0,573±0,002	3,89±0,06
TiO ₂ +1%Nb ₂ O ₅	8,00±0,07	0,748±0,006	0,616±0,012	3,68±0,02
TiO ₂ +2%Nb ₂ O ₅	10,08±0,06	0,721±0,021	0,605±0,002	4,40±0,23
TiO ₂ +5%Nb ₂ O ₅	9,97±0,09	0,765±0,001	0,620±0,005	4,84±0,16
TiO ₂ +15%Nb ₂ O ₅	11,11±0,26	0,735±0,001	0,586±0,025	4,78±0,35
TiO ₂ +30%Nb ₂ O ₅	7,50±0,19	0,758±0,008	0,671±0,001	3,81±0,05

Em circuito aberto o processo de recombinação de cargas se iguala ao processo de geração de cargas por esta razão é possível estudar o efeito de recombinação das células nesta condição. Bandara (2005) relaciona o flatband (potencial em que o nível de Fermi se iguala ao potencial eletroquímico do eletrólito) dos semicondutores aos valores Voc e propõe que DSCs de óxidos semicondutores que apresentam valores mais elevados de Voc apresentam menos perda de eficiência por recombinação de carga. Teoricamente, o valor calculado do potencial de circuito aberto para células compostas de TiO₂ é 0,9 V, entretanto devido as perdas por recombinação os valores de VOC medidos em DSSCs de titânio ficam entre 0,7 e 0,8 V,[109] mesma faixa de potencial registrada para todas as células testadas, como pode ser constatado na Tabela 12. A adição de nióbio nas células elevou o potencial das células, mas percebeu-se que com a adição de maiores concentrações o Voc começou a cair novamente. Segundo Su et al a variação de potencial nas células de TiO₂ dopadas com nióbio se deve a dois fatores, primeiro a mudança do nível de Fermi e segundo pela supressão da reação de recombinação das células. As baixas concentrações de nióbio alteram pouco o nível de quasi-Fermi das células de TiO₂ então o aumento no potencial é atribuído a diminuição das vacâncias de oxigênio presentes no óxido de titânio, as vacâncias dão origem a estados de superfície localizados logo abaixo da banda de condução. Esses estados de superfície aprisionam os elétrons injetados facilitando a reação de recombinação. [134]

Os valores de fator de preenchimento (FF, do inglês, *fill factor*) mostrados na Tabela 12, estão em concordância com os valores relatados na literatura [7,13,135]. O FF relaciona a potência máxima real da célula com a potência máxima teórica, por isso fornece informações sobre o quanto a célula distancia-se da idealidade. A perda de potência na célula está relacionada às resistências, em série e paralelo, do sistema. As resistências em série dizem respeito aos contatos da célula, a resistência do substrato vítreo condutor bem como do eletrólito. Em paralelo tem-se os efeitos de recombinação de carga que diminuem a eficiência do dispositivo. [36]

A adição de 2, 5 e 15% em mol de Nb_2O_5 elevou os valores de eficiência de conversão das DSSCs sendo que 5% de Nb_2O_5 apresentou o melhor resultado chegando a 4,84% enquanto que a célula composta apenas por TiO_2 apresentou eficiência de 3,89%. O efeito positivo do nióbio em células de TiO_2 foi relatado na literatura, [59,96,103,136] entretanto a adição de Nb_2O_5 nas células foi de até 5% em mol. O aumento nos valores de eficiência comprovam que a adição de nióbio alterou as propriedades elétricas do dióxido de titânio conforme discutido anteriormente nos ensaios de DRX. A adição de 30% de Nb_2O_5 na DSSC apresentou eficiência de conversão abaixo do valor de referência. Estudos atribuem os baixos valores de eficiência para células compostas por Nb_2O_5 em relação às células de TiO_2 ao tamanho da célula unitária relativamente maior a qual minimiza a adsorção do corante. [83,96,135]

A estabilidade das células estudadas foi avaliada por cronoamperometria, as curvas são apresentadas na Figura 48.

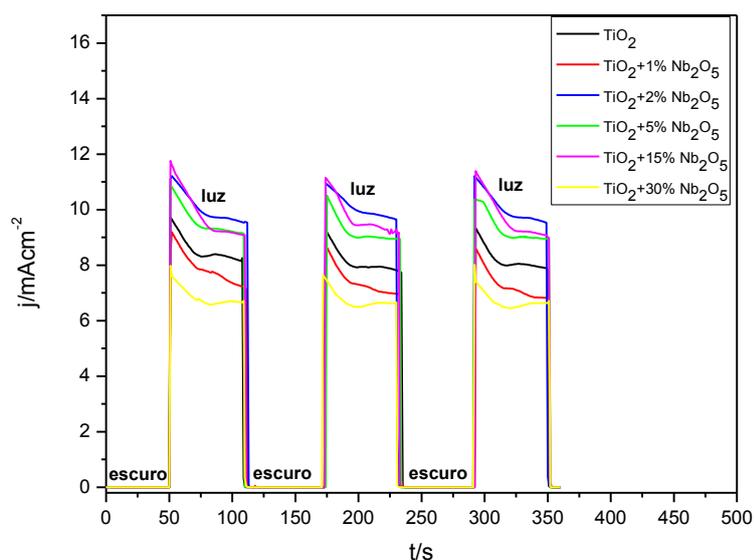


Figura 46. Curvas obtidas por cronoamperometria para DSSCs de TiO_2 e $\text{TiO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5$ com períodos de incidência luminosa de 50 segundos, 100 Wm^2 .

Na Figura 48 nota-se que todas as células estudadas apresentam resposta fotoelétrica imediata, caracterizada pela rápida elevação da densidade de corrente quando a luz incide sobre a amostra, que corresponde ao carregamento da célula, e a rápida queda da densidade de corrente quando a luz é apagada, em que ocorre o processo de descarregamento da célula solar. Analisando as curvas separadamente nota-se que os três ciclos de incidência luminosa apresentam valores e formas similares, garantindo a estabilidade das células testadas. Nota-se em cada ciclo que quando se incide luz na célula inicialmente a corrente se eleva levemente e começa a decair até a estabilização, segundo Essner (2011) a elevação da corrente quando a luz incide seguida do seu decaimento indica que é controlada por difusão. A velocidade de redução dos íons triiodeto no cátodo não acompanha a velocidade de oxidação dos íons iodeto no ânodo, assim várias moléculas de corante permanecem no estado oxidado até que uma molécula de triiodeto possa chegar ao óxido para reduzi-la. Quando a espécie reduzida do eletrólito chega na superfície do ânodo é imediatamente oxidada sem poder penetrar no óxido poroso, assim as moléculas de corante que estão nas camadas mais

profundas do óxido permanecem oxidadas e a queda na corrente pode ser observada. O mesmo comportamento foi percebido para todas as células sendo mais acentuado para aquelas que contem Nb₂O₅.

A equação que descreve a corrente em função do tempo, considerando um eletrodo planar, é conhecida como equação de Cottrell:

$$i_d = \frac{nFAD^{1/2}C^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad \text{Equação 18}$$

Em que n é o número de elétrons, F a constante de Faraday, A a área do eletrodo, C a concentração, D o coeficiente de difusão e t o tempo. Assim, o coeficiente de difusão do par redox pode ser estimado por cronoamperometria se a densidade de corrente (j) plotada pelo inverso da raiz quadrada do tempo ($t^{-0,5}$) apresentar uma relação linear. O coeficiente de difusão (D) pode ser extraído a partir do valor do coeficiente de inclinação da reta.

Na Figura 49 é apresentada a curva oriunda da aplicação da lei de Cottrell com a regressão linear e o valor do coeficiente de difusão para a célula de TiO₂.

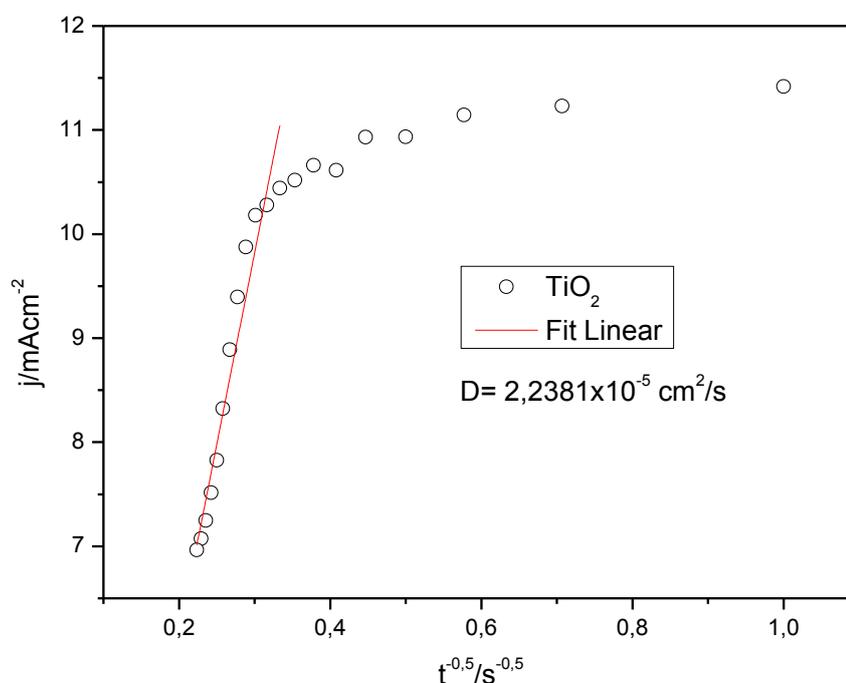


Figura 47. Evolução da densidade de corrente em função de $t^{-0,5}$ obtido por cronoamperometria com iluminação de 100 Wm^{-2} para a célula de TiO_2 .

Os resultados apresentados na Figura 49 comprovam que o comportamento da corrente obedece a lei de Cottrell e o valor do coeficiente de difusão estimado por esta técnica é próximo ao coeficiente de difusão calculado para o par redox I^-/I_3^- considerando o eletrólito produzido com acetonitrila, que é de $1,15 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. [137,138]

8.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os processos de transferência de carga foram avaliados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica são apresentados nas Figuras 50 e 51.

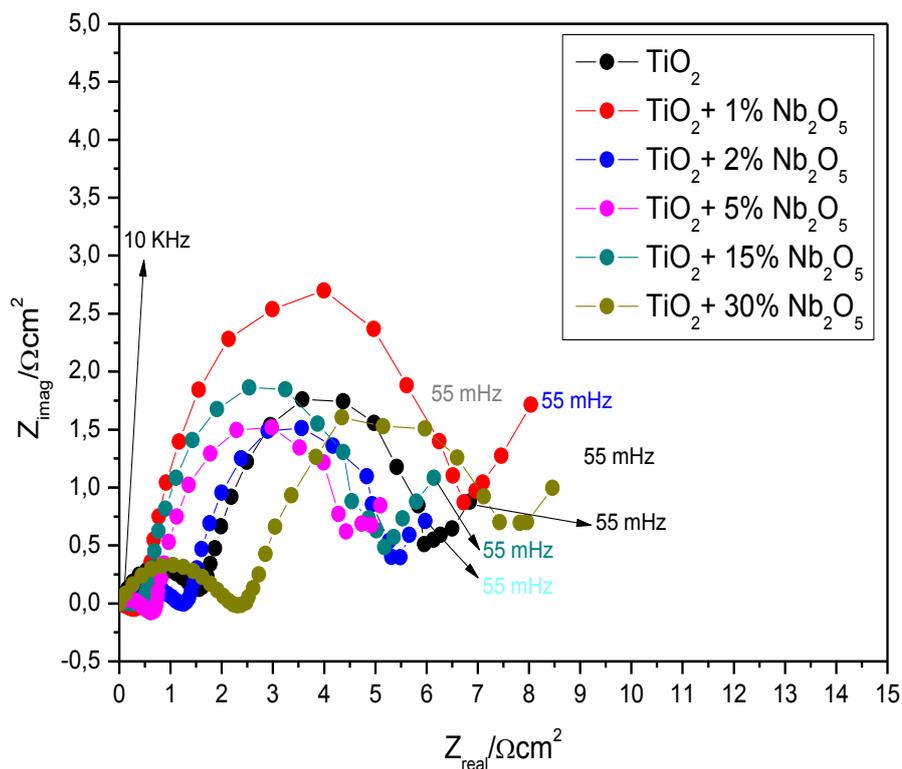


Figura 48. Diagrama tipo Nyquist para DSSCs de TiO_2 (anatase) e TiO_2 (anatase) + Nb_2O_5 em diferentes porcentagens sob incidência liminosa de 100 Wcm^{-2} .

A Figura 50 mostra que todas as curvas apresentam a forma típica de um diagrama de DSSC, entretanto sem alcançar a frequência necessária para fechar o último semicírculo referente à difusão do eletrólito. A resistência inicial que se observa para todas as amostras testadas é relativa ao substrato vítreo. Nota-se que a amostra contendo 1% de Nb_2O_5 apresentou os maiores valores de impedância em relação as demais amostras indicando que a transferência de carga é dificultada na célula, este resultado está de acordo com os valores mais baixos de eficiência para a mesma amostra, apresentados na Tabela 12. As células compostas por 2 e 5% de Nb_2O_5 apresentaram valores de impedância abaixo da célula de referência sugerindo que para estas amostras a resistência interna é menor e a transferência de cargas é mais rápida. Os resultados são suportados pelo diagrama de Bode, apresentado na Figura 51, que fornece dados relativos a cinética dos processos na célula.

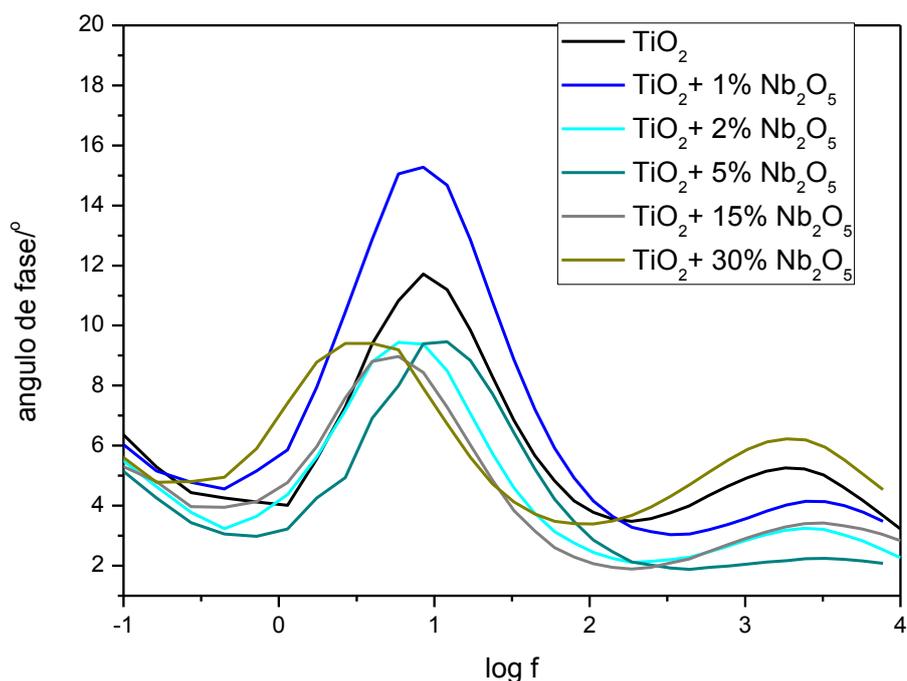


Figura 49. Diagrama de Bode para DSSCs de TiO_2 e $\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes porcentagens sob incidência I_{minosa} de 100 Wm^{-2} .

Nos resultados apresentados na Figura 51 nota-se que as amostras contendo elevadas concentrações de Nb_2O_5 apresentaram o pico relativo a interfase óxido/eletrólito deslocado para menores valores de frequência. A relação entre a frequência e o tempo de recombinação eletrônico é dada por:

$$\tau_e = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f} \quad \text{Equação 19}$$

Onde: τ é o tempo de vida eletrônico; ω =frequência angular; f =frequência (Hz)

Em frequências maiores há um tempo de vida eletrônico menor consequentemente a velocidade das reações de recombinação é maior. Com 1% de adição de Nb_2O_5 o pico foi levemente deslocado para maiores frequências e houve maior ângulo de fase indicando que as reações de recombinação são mais proeminentes para esta célula.

8.3 Decaimento de potencial - Extração de carga

A extração de carga permite a quantificação da carga estocada no dispositivo sob condições operacionais. Na Figura 51 é apresentado um gráfico típico de decaimento de potencial seguido da curva de carga versus o tempo. Com a célula é iluminada o potencial alcança um valor de estado estacionário que depende da intensidade luminosa. Quando a luz é apagada o potencial decresce, e os elétrons presentes no óxido se recombinam com as espécies I_3^- presentes no eletrólito. Quando a célula é curto circuitada os elétrons que não se recombinaram dão origem a corrente transiente.[110] Os valores de carga são obtidos pela integração da corrente transiente expressa pela equação que segue:[139]

$$Q = - \int_0^{\infty} j dt \quad \text{Equação 20}$$

O tempo de decaimento é o tempo medido do instante que a luz é apagada até o momento em que a célula é curto-circuitada. Para encontrar a relação entre a carga extraída e o potencial da célula o ensaio de extração de carga por decaimento de potencial é repetido várias vezes com diferentes tempos de decaimento.

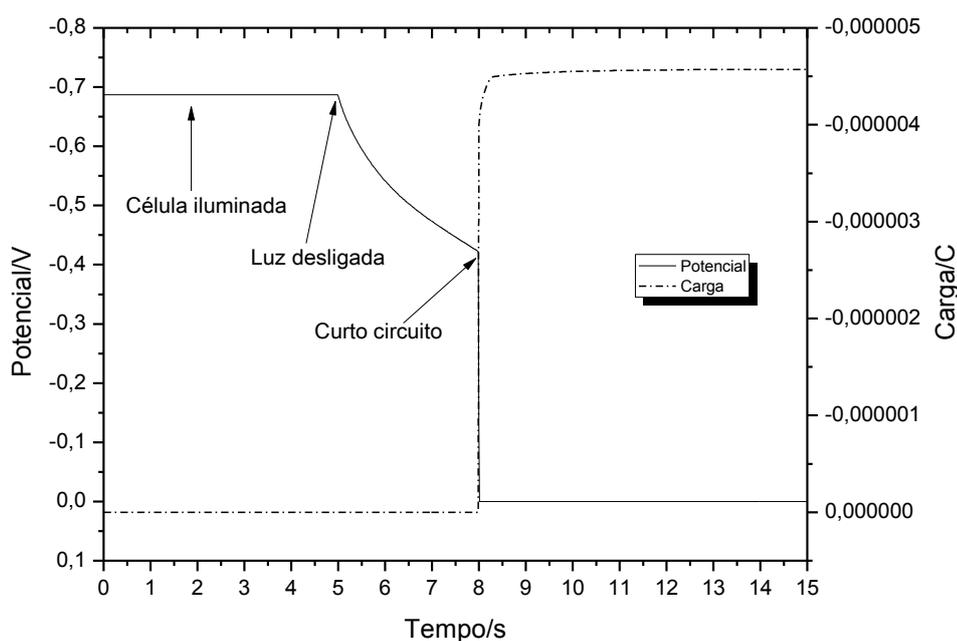


Figura 50. Curva típica de decaimento de potencial seguida da extração de carga em função do tempo para uma célula de TiO_2 .

Os ensaios de extração de carga foram feitos para uma DSSC de TiO_2 e uma DSSC contendo Nb_2O_5 . Os resultados são apresentados na Figura 52.

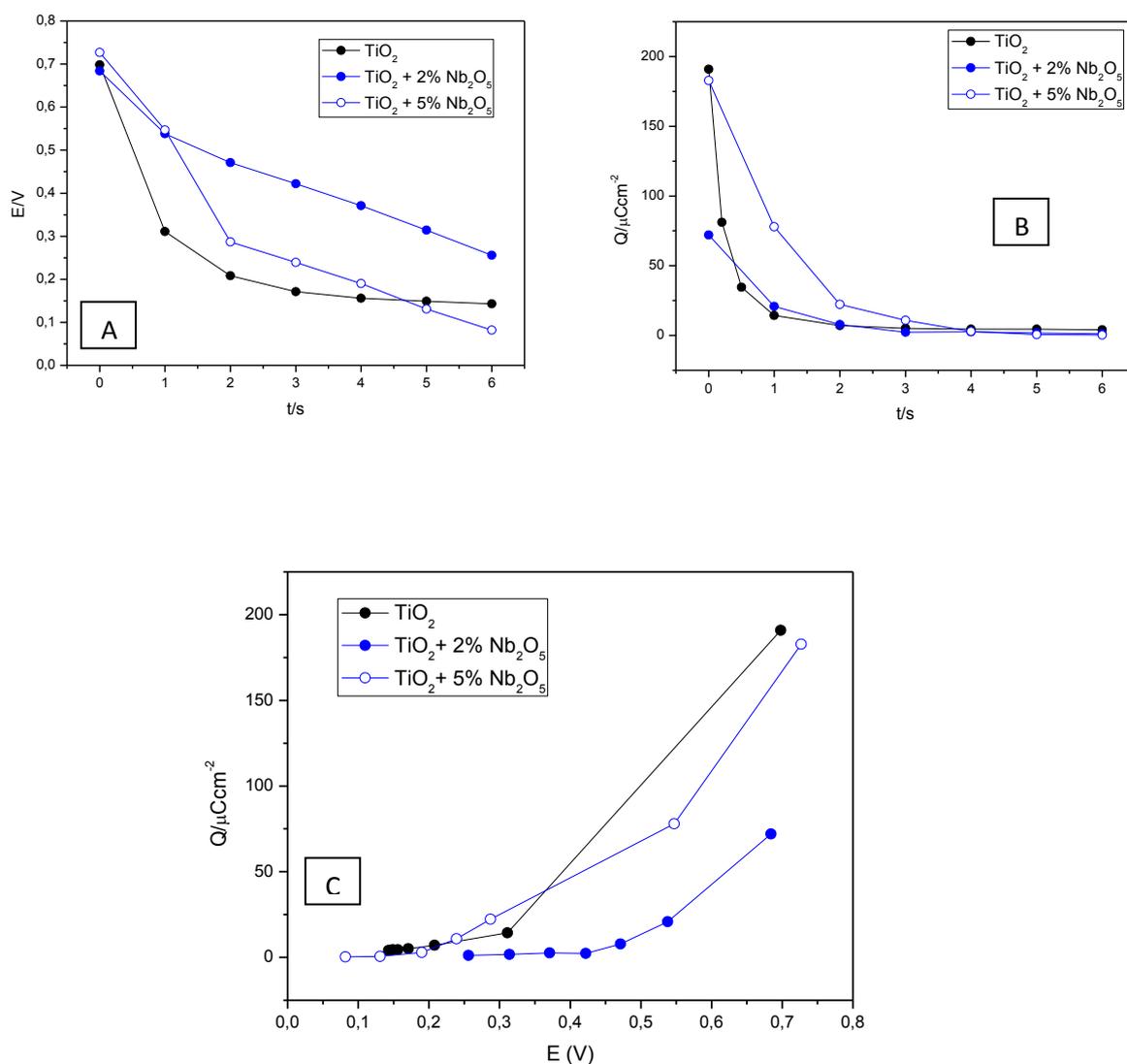


Figura 51. (A) Decaimento do potencial em função do tempo; (B) Variação da carga em função do tempo; E Variação da carga em função do potencial (C) para as células de TiO_2 com e sem adição de Nb_2O_5 .

Na Figura 53.A é possível observar a variação de potencial em função do tempo de decaimento (t_D). Nota-se que para ambas as amostras o

comportamento é similar, todavia a amostra que contém Nb apresenta potenciais mais elevados, característica também observada nas curvas de I-V. O decaimento do potencial em função do tempo é exponencial enquanto que o decaimento da carga em função do tempo, Figura 53. B, ocorre rapidamente nos primeiros 2 segundos e depois decresce gradualmente. Na Figura 53.B a carga é apresentada em função do potencial observado em cada tempo de decaimento, observa-se que a carga decresce com o decaimento do potencial para ambas as amostras. A carga está relacionada com a concentração de elétrons no dispositivo, assim em potenciais mais baixos a concentração de elétrons é menor.

Considerando que no momento que a célula é curto circuitada todos os elétrons são extraídos e dão origem a corrente é possível estimar a concentração total de elétrons pela seguinte relação[139]:

$$n = \frac{Q}{qd} \quad \text{Equação 21}$$

Em que d é a espessura do filme e q é a carga elementar do elétron. Assim a concentração de elétrons em cada dispositivo pode ser avaliada e é apresentada na Figura 54.

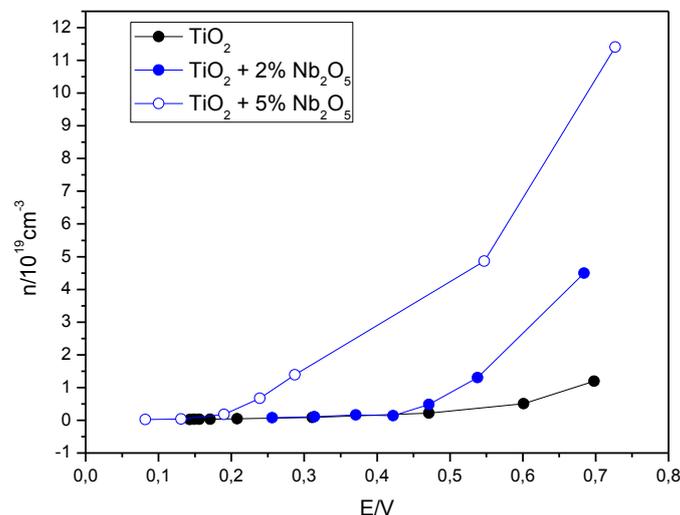


Figura 52. Concentração eletrônica obtida de medidas de extração de carga versus potencial para células de TiO₂ e Nb₂O₅.

A concentração de elétrons calculada a partir de medidas de extração de carga fornece a concentração total de elétrons no dispositivo em cada

potencial. Nota-se na Figura 54 que em potenciais mais elevados a concentração decai rapidamente e ao passo que o potencial decresce a diminuição da concentração eletrônica decai, segundo a literatura a variação de concentração em função do potencial não é linear devido aos níveis de armadilhamento relacionado a estados de superfície presentes em áreas internas dos nanocristais.[110] A distribuição de energia de estados aprisionados segue uma função exponencial, à medida que se aproxima da banda de condução os estados de aprisionamento aumentam, como mostra o esquema de distribuição apresentado na Figura 55.

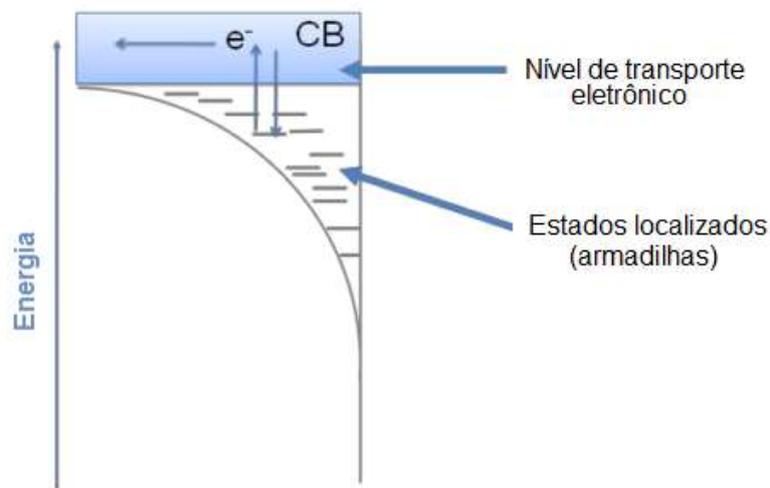


Figura 53. Diagrama esquemático da distribuição de estados de armadilhamento de elétrons no eletrodo de óxido mesoporoso.⁴

Esta teoria é amplamente difundida e, embora o sistema seja bastante complexo e muitos pontos estejam constantemente em discussão, entende-se que os estados de armadilhamento são limitadores da condução eletrônica nas células. A função exponencial que descreve a distribuição destes estados é conhecida como equação de Fermi-Dirac,[3,38,42,43,52,110,140–142] como segue:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}$$

Equação 22

Os processos de separação e recombinação de cargas são a base da geração de fotocorrente nas células sensibilizadas por corantes. Esses processos são relativamente lentos, e para que uma célula solar apresente alta eficiência de conversão o tempo de transporte do elétron pelo óxido deve ser menor que o tempo de vida do elétron (τ_e).[52] O τ_e é definido como o tempo médio que o elétron leva para recombinar-se com as espécies oxidadas do eletrólito ou adsorvidas no óxido semiconductor.

O tempo de vida do elétron foi obtido a partir dos dados de decaimento de potencial pela relação da carga e tempo assumindo que a reação de recombinação de cargas obedece a lei de pseudo primeira ordem.[52,140,142] A equação utilizada para determinar o tempo de vida eletrônico é a equação 25.

$$\tau_e = Q(t) \left(\frac{dQ(t)}{dt} \right)^{-1} \text{ Equação 235}$$

A variação do tempo de vida em função do potencial é apresentado na Figura 56.

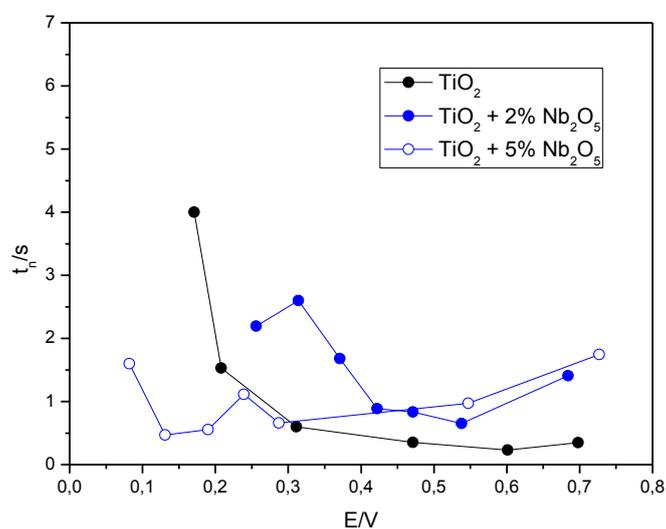


Figura 54. Variação do tempo de vida eletrônico (t_n) em função do potencial calculado a partir do método de extração de carga.

O comportamento do tempo de vida em relação ao potencial, indicados pelas linhas pontilhadas da Figura 56, é similar para as amostras estudadas em que se observa o τ_e aumenta a medida que o potencial decresce. Ao comparar esta técnica a técnicas de intensidade modulada a ordem de magnitude é maior cerca de quatro vezes maior para técnicas de decaimento de potencial transiente, pois estima a média de tempo de vida para todos os elétrons presentes nos filmes de óxido semicondutor enquanto que a intensidade modulada deriva o tempo de vida a partir do excesso de carga produzido pela oscilação na intensidade luminosa.[49,142]

8.4 Ensaios de espectroscopia de intensidade modulada (IMPS/IMVS) – parâmetros cinéticos

Transporte e reações de recombinação de DSSCs são investigadas por técnicas de perturbação luminosa transiente ou periódica. As técnicas de IMPS e IMVS são técnicas de linearização da fotocorrente e da fotovoltagem obtidas pela perturbação periódica do sistema no estado estacionário sob iluminação.

Nas Figuras 57 e 58 são apresentados os diagramas obtidos para DSSCs de TiO_2 não dopadas e dopadas com Nb_2O_5 .

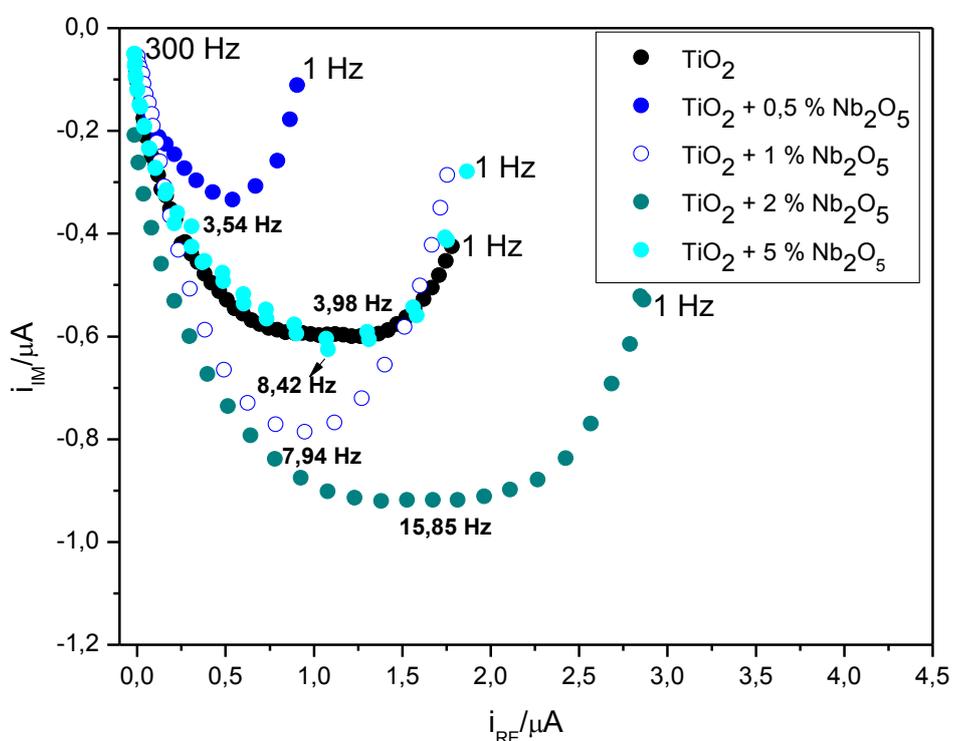


Figura 55. Diagrama tipo Nyquist obtidos por medidas de espectroscopia de fotocorrente com intensidade modulada (IMPS) para DSSCs de TiO_2 sem dopagem e dopadas com Nb_2O_5 em diversas concentrações molares, sob incidência luminosa de 100 Wm^{-2} de intensidade.

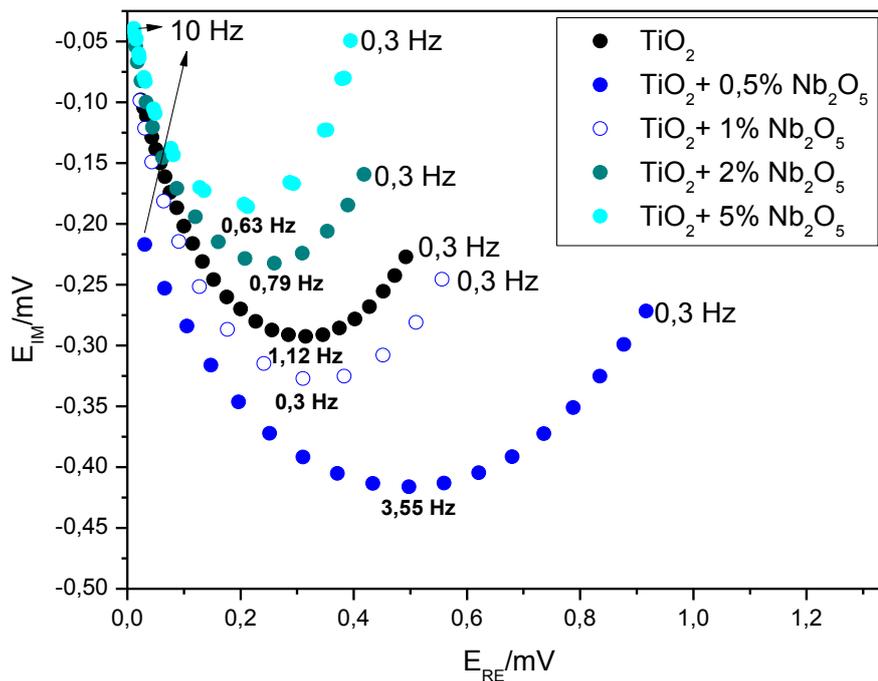


Figura 56. Diagrama tipo Nyquist obtidos por medidas de espectroscopia de fotovoltagem com intensidade modulada (IMVS) para DSSCs de TiO_2 sem dopagem e dopadas com Nb_2O_5 em diversas concentrações molares, sob incidência luminosa de $100 Wm^{-2}$ de intensidade.

O semicírculo apresentado na curva de IMPS é o resultado do decaimento de tempo entre a geração e coleta de portadores de carga. Em baixas frequências o gráfico de IMPS converge para um ponto no eixo real que corresponde ao estado estacionário de fotocorrente. Em altas frequências a fotocorrente modulada tende a zero indicando que a modulação da frequência é mais rápida que a relaxação da densidade de portadores de carga por transporte para os contatos e reação de recombinação. [114,143,144] No caso das curvas de IMVS a mudança de fase deve-se a relaxação dos elétrons por reação de recombinação com a espécie oxidada do eletrólito. Todas as células testadas apresentaram o semicírculo no quarto quadrante para IMPS e IMVS, Figuras 57 e 58, respectivamente, condizente com resultados descritos na literatura.[52]

A partir dos ensaios de IMPS e IMVS são calculadas as constantes cinéticas, tempo de vida eletrônico (τ_n) e o tempo de transição eletrônica (τ_d), a eficiência de coleta eletrônica, o coeficiente de difusão eletrônico e o comprimento de difusão. Os valores dos parâmetros cinéticos calculados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 12. Eficiência de coleta eletrônica para DSSCs calculada a partir do tempo de vida eletrônico e do tempo de transição eletrônico.

Amostra	T_e/s	T_d/s	$\eta_{cc}/\%$	Dn/cm^2s^{-1}
TiO₂	0,14	0,039	71,86	2,96314E ⁻⁵
TiO₂ + 0,5% Nb₂O₅	0,05	0,023	57,84	5,02446E ⁻⁵
TiO₂ + 1% Nb₂O₅	0,10	0,020	80,10	5,77812E ⁻⁵
TiO₂ + 2% Nb₂O₅	0,20	0,015	95,02	7,70417E ⁻⁵
TiO₂ + 5% Nb₂O₅	0,25	0,019	68,34	6,08224E ⁻⁵

Analisando os resultados apresentados na Tabela 13 percebe-se que a célula contendo Nb₂O₅ apresentou a η_{cc} superior em relação a célula composta unicamente por TiO₂. Observando os valores de tempo de transição do elétron nota-se que o τ_d é similar nos dispositivos entre as células que contem nióbio e a célula de TiO₂. O tempo de vida eletrônico (τ_e) é superior para a célula com adição de Nb₂O₅, o aumento expressivo nos valores sugere que a maior eficiência de coleta de carga nos dispositivos está relacionada, principalmente, ao retardo das reações de recombinação. A eficiência de coleta de carga (η_{cc}) é obtida pela equação 14, quanto maior for a diferença entre os valores do tempo de transição eletrônico e o tempo de vida do elétron mais rápida será a coleta de elétrons e geração de fotocorrente no dispositivo. [104] Na Figura 59 é possível ver a eficiência de coleta em relação a adição de pentóxido de nióbio na célula.

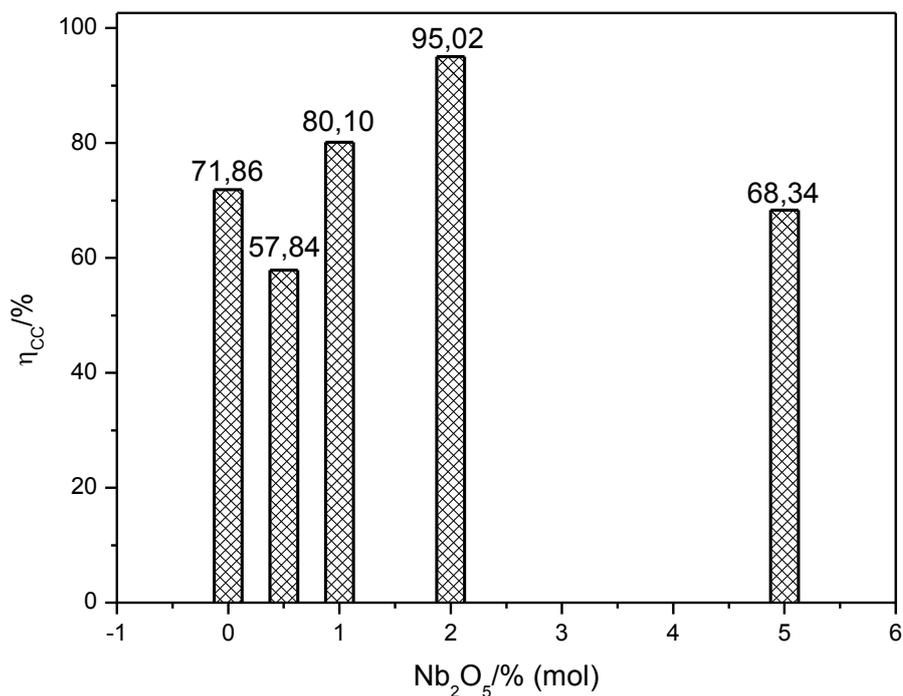


Figura 57. Comparação nos valores de eficiência de coleta das células estudadas.

Nota-se que a adição de Nb₂O₅ na concentração de 2% apresentou a maior eficiência de coleta eletrônica enquanto que baixas concentrações de dopante apresentaram eficiência reduzida, possivelmente devido a diminuição de condutividade, na literatura é relatado o aumento da condutividade com o aumento da adição de pentóxido de nióbio em dióxido de titânio.[129] A relação das constantes de tempo, τ_e e τ_d , com o fluxo de fótons pode ser avaliada pela variação de intensidade luminosa incidente na célula (I_0). Essa dependência é analisada pela plotagem das constantes em função da luz incidente, ambas em escala logarítmica. O gráfico do comportamento das constantes de tempo em função da incidência luminosa e a relação de dependência são apresentados na Figura 60 A e B.

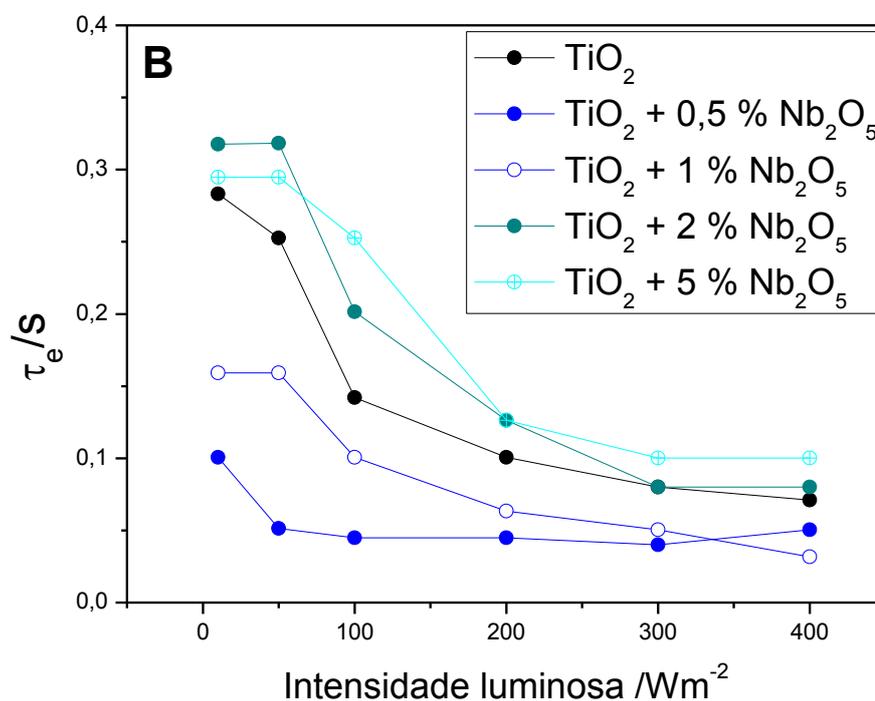
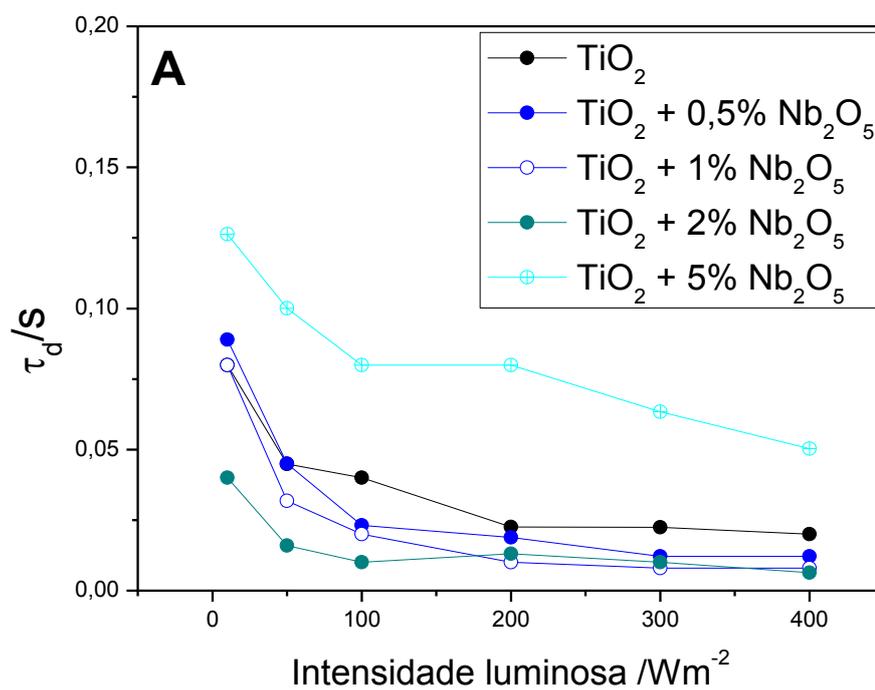


Figura 58. A) Tempo de transição eletrônico e B) Tempo de vida eletrônico em relação a intensidade luminosa incidente obtido por ensaios de IMPS e IMVS para DSSCs de TiO_2 sem dopagem e com diferentes porcentagens de Nb_2O_5 .

Nota-se nas Figura 60 A e B que os valores de τ_e e τ_d decresceram com o aumento da incidência de fótons para todas as amostras testadas. Este comportamento indica que tanto o tempo de vida como o tempo de transição eletrônico dependem da intensidade luminosa incidente. O fenômeno é explicado por um modelo de Estados Múltiplos de Armadilhamento, como foi mostrado nos resultados extraídos do ensaio de extração de carga, vide Figura 53. Apenas elétrons livres contribuem para a corrente de difusão, enquanto que o armadilhamento lentifica o transporte eletrônico. Os elétrons aprisionados podem ser excitados termicamente, alcançam a banda de condução onde ficam livres até serem aprisionados novamente[3]. Assim o tempo de vida e o coeficiente de difusão dependem da razão de elétrons livres e aprisionados na rede de partículas de óxido semicondutor, que é alterada pela incidência de luz na amostra.[143]

A adição de Nb_2O_5 nas células de TiO_2 resultou na diminuição do tempo de transição eletrônico em concentração de até 2% (em mol), sugerindo que o transporte eletrônico nas células com mistura de óxidos é facilitado. O tempo de vida está relacionado diretamente à velocidade da reação de recombinação da célula, tempos de vida maiores indicam redução das reações de recombinação. A célula com adição de 2% de Nb_2O_5 apresentou maiores valores de tempo de vida, como pode ser observado na Figura 60.B, indicando que as reações de recombinação foram minimizadas. Nota-se que os valores de τ_e e τ_d diferem com pelo menos uma ordem de grandeza que reflete a diferença entre o controle misto difusão/recombinação em condições de curto circuito e de recombinação pura em condições de circuito aberto.[114]

8.5 Conclusões parciais

Os parâmetros fotovoltaicos das células testadas, extraídos das curvas de densidade de corrente versus potencial, indicaram que a adição de pentóxido de nióbio na concentração 2 a 15% em mol elevam a eficiência de conversão de energia confirmando que a mistura de óxidos é eficaz para o melhoramento

de dispositivos fotovoltaicos. A célula de TiO_2 com adição de 2% em mol de Nb_2O_5 apresentou o melhor desempenho.

Os ensaios de cronoamperometria comprovaram que as células testadas são estáveis e apresentam resposta fotovoltaica rápida. O coeficiente de difusão do eletrólito calculado a partir de dados de cronoamperometria é compatível com a literatura.

Os ensaios de EIE indicaram que a adição de baixas concentrações de Nb_2O_5 reduz a resistência total do sistema e desloca as constantes de tempo para regiões de mais baixa frequência sugerindo que as reações de recombinação são dificultadas.

Ensaio de extração de carga sugerem a existência de estados de armadilhamento conforme modelo proposto por Fermi-Dirac.

As constantes de tempo extraídas dos ensaios de IMPS e IMVS indicaram que a maior eficiência de coleta eletrônica ocorreu para a célula contendo 2% de Nb_2O_5 .

A dependência das constantes de tempo com a incidência luminosa foi evidenciada pela falta de linearidade nos gráficos de variação de potencia incidente.

9 Conclusões

Estudos preliminares indicaram que a eficiência de fotoconversão em filmes contendo mistura de TiO_2 P25 e Nb_2O_5 foi inferior as células testadas com TiO_2 P25 puro, entretanto os ensaios de IMPS indicaram haver melhora no tempo de transição eletrônico quando há adição de Nb_2O_5 sugerindo que a eficiência dessas células foi menor devido a problemas relacionados a adsorção do corante.

As melhores condições definidas por planejamento experimental para redução do tamanho de partículas de Nb_2O_5 sintetizado pelo método Pechini é proporção etileno glicol:ácido cítrico de 13:1 e de ácido cítrico:metal 1:0,1. Entretanto o DLS comprovou a existência de diferentes diâmetros e a necessidade de inserir um método de desagregação de partículas, como o moinho de bolas. Por DRX e FTIR comprovou-se que a estrutura obtida para o Nb_2O_5 foi a pseudo-hexagonal.

As imagens geradas por MEV da superfície dos filmes mostraram que a adição de maiores concentrações de pentóxido de nióbio na amostra aumentam a irregularidade superficial e o pentóxido de nióbio fica aglomerado em algumas regiões. Os resultados obtidos por DRX e o cálculo do band gap realizado por UV-Vis sugerem que a adição de Nb_2O_5 em baixas concentrações pode alterar as propriedades elétricas do TiO_2 . A espessura do filme depositado pelo método *de espalhamento* foi de 20,5 μm .

A adição de pentóxido de nióbio na concentração 2 a 15% em mol elevam a eficiência de conversão de energia confirmando que a mistura de óxidos é eficaz para o melhoramento de dispositivos fotovoltaicos sendo que a célula de TiO_2 com adição de 2% em mol de Nb_2O_5 apresentou o melhor desempenho.

Os ensaios de EIE indicaram que a adição de baixas concentrações de Nb_2O_5 reduz a resistência total do sistema e desloca as constantes de tempo para regiões de mais baixa frequência sugerindo que as reações de recombinação são dificultadas. Ensaios de extração de carga sugerem a

existência de estados de armadilhamento conforme modelo proposto por Fermi-Dirac.

10 Trabalhos Futuros

- Estudar a influência das diferentes estruturas do pentóxido de nióbio no desempenho de células fotovoltaicas constituídas de óxido puro;
- Utilizar moinho de bolas (zircônia) e reavaliar a resposta do planejamento experimental;
- Estudar a síntese hidrotermal partindo de outros reagentes precursores a fim de obter diferentes estruturas de Nb_2O_5 ;
- Produzir uma célula com o anodo composto integralmente por Nb_2O_5 e comparar os resultados com estes obtidos com a mistura $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$;
- Estudar as células solares produzidas por IPCE;
- Fazer o estudo da adsorção de corantes em células compostas pela mistura de óxidos e também pelos óxidos puros.

11 Referências Bibliográficas

1. BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resenha Energética Brasileira - Exercício de 2015**. Brasília, 2016.
2. WORLD ENERGY COUNCIL. **Energy Resources: Solar**. p. 1–28, 2013. Disponível em: http://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2013/10/WER_2013_8_Solar_revised.pdf. Acessado em: 10/02/2018.
3. RODRIGUES, E.G. **Characterization of Dye Solar Cells Based on Nanostructured Zinc Oxide**. 237 f. Tese. Departamento de Física, Química e Sistemas Naturais. University Pablo de Olavide, Sevilha, 2011.
4. REN21. **Renewables 2017: global status report**. Paris: REN21, 2017 1256-1270 p. Disponível em: http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2017/06/17-8399_GSR_2017_Full_Report_0621_Opt.pdf Acessado em: 14/01/2018.
5. PEREIRA, E. B. *et al.* **Atlas Brasileiro de Energia Solar**. 80 p. 2ª edição. São José dos Campos: INPE, 2017. Disponível em: http://sonda.ccst.inpe.br/publicacoes/atlas_solar.html. Acessado em: 01/03/2018.
6. JAAFAR, H.; AHMAD, Z.A.; AIN, M.F. Effect of Nb-doped TiO₂ photoanode using solid state method with E. conferta as sensitizer on the performance of dye sensitized solar cell. **Optik - International Journal for Light and Electon Optics**, v.144, p. 91–101, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.06.097> Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402617307660?via%3Dihub>. Acesso em: 03/03/2018.
7. KATOH, R. *et al.* Efficiencies of electron injection from excited N3 dye into nanocrystalline semiconductor (ZrO₂, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅, SnO₂, In₂O₃) films. **Journal of Physical Chemistry B**, California, v. 108, n. 15, 2004.
8. LE VIET, A. *et al.* Nb₂O₅ Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells : Choice of the Polymorph. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 114, n. 49, p. 795–800, 2010.
9. HOANG, S. *et al.* Improvement of solar energy conversion with Nb-incorporated TiO₂ hierarchical microspheres. **ChemPhysChem**. v. 14, n. 10, 20132270–6;14(10):.
10. LEE, S. *et al.* Nb-Doped TiO₂: A New Compact Layer Material for TiO₂ Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Physical Chemistry C**. v. 113, n. 16, p. 6878–6882, 2009.

11. PEHLIVAN, E.; TEPEHAN, F.Z.; TEPEHAN, G.G. Effect of TiO₂ mixtures on the optical, structural and electrochromic properties of Nb₂O₅ thin films. **Solar Energy Material and Solar Cells**. v.87, n.1-4, p 317-322, 2005.
12. LONG, L. *et al.* Photoelectrochemical performance of Nb-doped TiO₂ nanoparticles fabricated by hydrothermal treatment of titanate nanotubes in niobium oxalate aqueous solution. **Journal of Materials Science Technology**. v.30, n.8, p. 765–769, 2014.
13. XIA, J. *et al.* Fabrication and characterization of thin Nb₂O₅ blocking layers for ionic liquid-based dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.188, n. 1, p. 120-127, 2007.
14. KIM, S.G. *et al.* Nb-doped TiO₂ nanoparticles for organic dye-sensitized solar cells. **RSC Advances**, v.3, n.37, p. 16380-16386, 2013.
15. LUO, H. *et al.* A Sensitized Nb₂O₅ Photoanode for Hydrogen Production in a Dye-Sensitized Photoelectrosynthesis Cell. **Chemistry Materials**, v. 25, p. 122-131, 2013.
16. WEN, H *et al.* Facile synthesis of Nb₂O₅ nanorod array films and their electrochemical properties. **Applied Surface Science**. v.257, n.23, p. 10084-10088, 2011.
17. GRACA, M.P.F. *et al.* Nb₂O₅ nanosize powders prepared by sol-gel - Structure, morphology and dielectric properties. **Journal of Alloys Compounds**, v. 553, p. 177-182, 2013.
18. ABDUL RANI, R. *et al.* Highly ordered anodized Nb₂O₅ nanochannels for dye-sensitized solar cells. **Electrochemistry communications**, v. 40, p. 20-23, 2014.
19. TAMAI, K. *et al.* Synthesis of niobium oxide nanoparticles with plate morphology utilizing solvothermal reaction and their performances for selective photooxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 182, p. 469-475, 2016.
20. UEKAWA, N. *et al.* Low-temperature synthesis of niobium oxide nanoparticles from peroxo niobic acid sol. **Journal Colloidal Interface Science**. v. 264, n. 2, p. 378-384, 2003.
21. VICHI, F.M.; MANSOR, M.T.C. Energia, meio ambiente e economia: o brasil no contexto mundial. **Quim Nova**. v. 32, n.32009;32(3):757–67.
22. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Renewables information: Overview 2017** - IEA Statistics. 2017. p. 8.
23. TIBA, C. *et al.* **Atlas Solarimétrico do Brasil: Banco de Dados Terrestres** Vol. 1, Recife: Ed Universitária da UFPE, 2000 Disponível em: <http://www.cresesb.cepel.br/publicacoes>. Acessado em 10/02/2015.

24. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA SOLAR FOTOVOLTAICA-ABSOLAR. 2018. Disponível em: <http://www.absolar.org.br/quem-somos.html>. Acessado em: 10/03/2018.
25. NASCIMENTO, R. **Energia solar no Brasil: situação e perspectivas**, 2017. Disponível em: bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/32259/energia_solar_limp.pdf. Acessado em: 10/03/2018.
26. PORTAL SOLAR. **Minas Gerais é o estado brasileiro que mais usa energia solar**. 2016. Disponível em: <https://www.portalsolar.com.br/blog-solar/energia-solar/minas-gerais-e-o-estado-brasileiro-que-mais-usa-energia-solar.html> Acessado em: 05/03/2018.
27. POZZOBON, B. **Governo anuncia financiamento para geração caseira de energia solar**, 2018. Disponível em: <http://www.gazetadopovo.com.br/politica/republica/governo-tem-bilhoes-para-geracao-caseira-de-energia-mas-exclui-sul-e-sudeste-81ykfup49j9cykou01de5hnlb>. Acessado em: 05/03/2018.
28. SINHA B. Trends in Global Solar Photovoltaic Research: Silicon vs. Non-Silicon Materials. **Current Science**. v. 10, n. 5, p. 654-660, 2011.
29. YE, M. *et al.* Recent advances in dye-sensitized solar cells: From photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. **Materials Today**, v.18. n.3, p. 155-162, 2015.
30. WULFINGHOFF, D.R. Characteristics of Sunlight. p. 3-29. In: **Energy Efficiency Manual**. Maryland: Energy Institute Press, 2004.
31. OLIVEIRA EB. **Viabilidade da energia solar fotovoltaica no município de Cabedelo - PB**. 68 p. Monografia (Graduação em Geografia) - Departamento de Geografia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa 2015.
32. NEWPORT. **Introduction to Solar Radiation**. 2013. Disponível em: <http://www.newport.com/Introduction-to-Solar-Radiation/411919/1033/content.aspx>
33. ELY, F.; SWART, J.W. Energia solar fotovoltaica de terceira geração. **O Setor Elétrico - Espaço do IEEE**. p. 138–139, 2014. Disponível em: <http://www.ieee.org.br/wp-content/uploads/2014/05/energia-solar-fotovoltaica-terceira-geracao.pdf> Acessado em: 06/12/17.
34. SHRIVER, D. F.; ATKINS PW. **Química inorgânica**. 3º Edição. Porto Alegre: Bookman; 2003.
35. SWART, J.W. **Semicondutores**. In: “Oficina de Microfabricação: Projeto e Construção de CI’s MOS” UNICAMP; 2002. p. 1–77. Disponível em: <https://www.ccs.unicamp.br/cursos/ee941/download/cap03.pdf>
36. SANTOS, A. J. dos. **Separação e Recombinação de Cargas em**

- Células Solares Fotoeletroquímicas.** 170 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.
37. FRIEDRICH, D. **A Study of Charge Transfer Kinetics in Dye-Sensitized Surface Conductivity Solar Cells.** 153 p. Tese, Institut für Solare Brennstoffe und Energiespeichermaterialien, Berlin, 2011.
 38. ANDRADE, L.M.M. **Study and carcterization of Gratzel solar cells.** 277 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biológica), University of Porto, Porto, 2010.
 39. O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737-740, 1991.
 40. SANTOS, W.B dos. **Estudo E Construção De Dispositivos Conversores De Energia Solar Em Elétrica Através De Sistemas Supramoleculares De Rutênio-Cromo E Rutênio-Rutênio.** 146p. Tese de Doutorado. 2005.
 41. YEOH, M-E; CHAN, K.Y. Recent advances in photo-anode for dye-sensitized solar cells: a review. **International Journal of Energy Research**, 2017. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/er.3764>
 42. GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.** v. 4, n. 2, p, 145-153, 2003.
 43. FABREGAT-SANTIAGO, F. *et al.* Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy. **Solar Energy Materials and Solar Cells.** v. 87, n. 1-4, p.117-131, 2005.
 44. LUDIN, N.A. *et al.* Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. **Renew Sustain Energy Reviews.** v.31, p. 386-396, 2014.
 45. LICHT, S. Multiple band gap semiconductor/electrolyte solar energy conversion. **Journal of Physical Chemistry B.** v. 105, n. 27, p. 6281-6284, 2001.
 46. SCHLICHTHÖRL, G. *et al.* Band Edge Movement and Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells: A Study by Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B** , v.101, n.41, p. 8141–8155,1997.
 47. LOBATO, K.P.K. **Charge Transport and Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells.** 151 p. Tese (Doctor of Philosophy) Department of Chemistry- University of Bath, Reino Unido, 2007.

48. ARDO, S.; MEYER, G.J. Photodriven heterogeneous charge transfer with transition-metal compounds anchored to TiO₂ semiconductor surfaces. **Chemical Society Reviews**. v.38, n.1, p. 115-164, 2009.
49. HAGFELDT, A. *et al.* Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemical Reviews**. v. 110, n. 11, p. 6310-6314, 2010.
50. ZHANG, J. *et al.* New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v.16, n.38, p. 20382-20386, 2014.
51. TANG, X. *et al.* Comparison of low crystallinity TiO₂ film with nanocrystalline anatase film for dye-sensitized solar cells. **Journal of Colloidal Interface Science**. v.330, n. 2, p. 386-391, 2009.
52. BOSCHLOO, G.; HAGFELDT, A. Activation energy of electron transport in dye-sensitized TiO₂ solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v, 109, n.24, p. 12093- 12098, 2005.
53. SHIN, I. *et al.* Analysis of TiO₂ thickness effect on characteristic of a dye-sensitized solar cell by using electrochemical impedance spectroscopy. **Current Applied Physics**. v. 10, n.3, p. 422-424, 2010.
54. TOMA, S.H. **Química Supramolecular e Aplicações Nanotecnológicas de Compostos Polipiridínicos de Rutênio**. 249 p. Tese (Doutorado em Química) Departamento de Química -Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
55. MAIA, G.A.R. *et al.* **Influence of zinc oxide morphology in hybrid solar cells of poly(3-octylthiophene)**. *Journal Materials Science: Materials*, v. 27, n. 8, p. 8271-8278, 2016.
56. MURAYAMA, T. *et al.* Hydrothermal synthesis of octahedra-based layered niobium oxide and its catalytic activity as a solid acid. **Catalysis Science Technology**. v.4, p. 4250-4257, 2014.
57. VIOMAR, A. *et al.* Influence of Obtaining Method of Nb₂O₅ Particles Used in Dye Sensitized Solar Cells Consisting of TiO₂/Nb₂O₅. **Revista Virtual Química**, v.8, n.3, 2016.
58. RAHMAN, M.Y.A. *et al.* Effect of organic dye, the concentration and dipping time of the organic dye N719 on the photovoltaic performance of dye-sensitized ZnO solar cell prepared by ammonia-assisted hydrolysis technique. **Electrochimica Acta**. v. 88, p. 639-643, 2013.
59. SU, H. *et al.* The Synthesis of Nb-doped TiO₂ Nanoparticles for Improved-Performance Dye Sensitized Solar Cells. **Electrochimica Acta**. v. 182, p. 230-237, 2015.
60. SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos a base de terras raras. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 679-696, 2015.

61. GRAÇA, M.P.F. *et al.* Structural and dielectric characterization of LiNbO₃ nano-size powders obtained by Pechini method. **Journal Sol-Gel Science and Technology**. v.64, n.1 p.78-85, 2012.
62. GARCIA, L.M.P. **síntese citrato-hidrotermal e caracterização eletroquímica de Iscf para aplicação como catodo em célula a combustível de temperatura intermediária**. 83 p., dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.
63. LUO, H.; WEI, M.; WEI, K. Synthesis of Nb₂O₅ nanosheets and its electrochemical measurements. **Materials Chemistry and Physics**. v.120, n. 1, p. 6-9, 2010.
64. LOPES, O.F.; PARIS, E.C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.144, p.800-808, 2014.
65. PECHINI M. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. United States of America: US 3330697; 1967. p. 7.
66. BERNARDI, M.I.B. *et al.* Influence of the concentration of Sb₂O₃ and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO₂ thin films produced by the Pechini method. **Thin Solid Films**, v. 405, p. 228-233, 2002.
67. GALCERAN, M. *et al.* Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline KRE(WO₄)₂ (RE = Gd and Yb). **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v.42, n.1, p. 79-88, 2007.
68. RIBEIRO, P. C. *et al.* Synthesis of TiO₂ by the pechini method and photocatalytic degradation of methyl red. **Materials Research**.v. 16, n.2, p. 468-472, 2013.
69. LIN, C.; ZHANG, C.; LIN, J. Phase transformation and photoluminescence properties of nanocrystalline ZrO₂ powders prepared via the pechini-type sol-gel process. **Journal of Physical Chemistry C**. v. 111, n. 8, p.3300-3307, 2007.
70. COSTA M, LIRA H. Avaliação do efeito da temperatura de calcinação nas características estruturais e morfológicas de aluminas sintetizadas pelo método Pechini. **Revista Materia**. v. 19, n. 2, p. 171–82, 2014.
71. RIBEIRO, P.C., KIMINAMI, R.H.G., COSTA, A.. Nanosilica synthesized by the Pechini method for potential application as a catalytic support. **Ceramics International**. v. 40, p. 2035–2039, 2014.
72. RABA-PÁEZ, A.M. *et al.* Pechini method used in the obtention of

- semiconductor nanoparticles based niobium. **DYNA**, v. 82, n.189, p. 52-58, 2015.
73. ROSARIO A V., PEREIRA EC. The effect of composition variables on precursor degradation and their consequence on Nb₂O₅ film properties prepared by the Pecchini Method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v. 35, n. 3, p. 233-240, 2006.
74. SOUSA, R.M.F. de, FERNANDEZ, L.E., GUERRA, W. Nióbio. **Química Nova na Escola**. v. 35, n.1, p. 68-69, 2013.
75. LOPES, O.F. *et al.* Óxidos de Nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n.1, p. 106-117, 2015.
76. SILVEIRA, J.W. **Competição no Mercado Internacional de Nióbio : Um Estudo Econométrico**. 76 p. Dissertação (Mestrado em Ciências: Economia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
77. TUSSOLINI, M. *et al.* Electrochemical Study of Ceramics Based on Niobium Oxide over Aluminum Alloy AA 3003. **Materials Science Forum** v. 820, p. 225-230, 2015.
78. ANTUNES, R. *et al.* Pre-Treatment of Niobium Phosphate for Protection Against Carbon Steel Corrosion. **Science Forum**. v. 869, p. 716–720, 2016.
79. AEGERTER, M.A. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 68, n.3, p. 401-422, 2001.
80. SANTOS, I. C. *et al.* Studies on the hydrothermal synthesis of niobium oxides. **Polyhedron**. v. 21, p. 2009-2015, 2002.
81. TANABE K, OKAZAKI S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. **Applied Catalysis A**. v. 133, n. 2, p. 191-218, 1995.
82. ROSARIO, A.V, PEREIRA, E.C. Optimization of the electrochromic properties of Nb₂O₅ thin films produced by sol – gel route using factorial design. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 71, p. 41-50, 2002.
83. OU, J.Z. *et al.* Elevated temperature anodized Nb₂O₅: A photoanode material with exceptionally large photoconversion efficiencies. **ACS Nano**. v. 6, n.5, p. 4045-4053, 2012.
84. GHOSH, R. *et al.* Nanoforest Nb₂O₅ photoanodes for dye-sensitized solar cells by pulsed laser deposition. **ACS Applied Materials Interfaces**, v. 3, n. 10, p.3929-3925, 2011.

85. OK, M-R. *et al.* Surface patterning of mesoporous niobium oxide films for solar energy conversion. **ACS Applied Materials Interfaces**. v.5, n.8, p. 3469-3474, 2013.
86. KO, E.I.; WEISSMAN, J.G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**. v.8, n.1, p.27-36, 1990.
87. LIU, Y.R. *et al.* Heterogeneous Electron Transfer from Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ to Co(bpy)³⁺: Insights Gained from Impedance Spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**. v. 135, p. 3939-3952, 2013.
88. JEONG, B.Y.; JUNG, E.H. Micro-mountain and nano-forest pancake structure of Nb₂O₅ with surface nanowires for dye-sensitized solar cells. **Metals and Materials International**. v. 19, n.3, p. 617-622, 2013.
89. ELANGO VAN, R; JOBY, N.G.; VENKATACHALAM, P. Performance of dye-sensitized solar cells based on various sensitizers applied on TiO₂-Nb₂O₅ core/shell photoanode structure. **Journal of Solid State Electrochemistry**. v. 18, n. 6, p.1601-1609, 2014.
90. KOO, B.R.; OH, D.H.; AHN, H.J. Influence of Nb-doped TiO₂ blocking layers as a cascading band structure for enhanced photovoltaic properties. **Applied Surface Science**, v. 433, p. 27-34, 2018.
91. SACCO, A. *et al.* Enhancement of photoconversion efficiency in dye-sensitized solar cells exploiting pulsed laser deposited niobium pentoxide blocking layers. **Thin Solid Films**, v.574, p. 38-42, 2015.
92. AHN, K.S. *et al.* Enhanced electron diffusion length of mesoporous TiO₂ film by using Nb₂O₅ energy barrier for dye-sensitized solar cells. **Applied Physics Letters**. v. 89, n.1, p.2004-2007, 2006.
93. NIKOLAY, T. *et al.* Electronic structure study of lightly Nb-doped TiO₂ electrode for dye-sensitized solar cells. **Energy Environmental Science**. v. 4, n.4, p. 1480-1486, 2011.
94. YANG, M. *et al.* Nb doping of TiO₂ nanotubes for an enhanced efficiency of dye-sensitized solar cells. **Chemical Communication**, v. 47, p. 2032-2034, 2011.
95. LEITE, E. R. *et al.* Synthesis of Niobia nanocrystals with controlled morphology. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 18088-18090, 2006.
96. BANDARA, J.; WEERASINGHE, H.C. Enhancement of photovoltage of dye-sensitized solid-state solar cells by introducing high-band-gap oxide layers. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 88, n. 4, p. 341-350, 2005.
97. MATTSSON, A. *et al.* Adsorption and solar light decomposition of

- acetone on anatase TiO₂ and niobium doped TiO₂ thin films. **Journal of Physical Chemistry B**. v. 110, n. 3, p. 1210-1220, 2006.
98. ZHAO, W. *et al.* Characterization of niobium-doped titania epitaxial films deposited by metalorganic chemical vapor deposition. **Materials Characterization**, v. 137, p. 263-268.
 99. SASANI, A. *et al.* Structural and electronic properties of Mg and Mg-Nb - doped TiO₂ (101) anatase surface. **Applied Surface Science**. v. 384, n. 101, p. 298-303, 2016.
 100. UEKAWA, N. *et al.* Low temperature synthesis of titanium oxide sol and gel with Nb doping using dialysis process of metal chloride solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering**. v. 538, p. 1-6, 2018.
 101. CHEN, S.W. *et al.* Band-gap narrowing of TiO₂ doped with Ce probed with x-ray absorption spectroscopy. **Applied Physics Letters**. v. 97, n.1, p. 012104, 2010.
 102. STRYHALSKI, J. **Propriedades óticas e elétricas de filmes de óxido de titânio dopados com nióbio**. 135 p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2015.
 103. NIKOLAY, T. *et al.* Electronic structure study of lightly Nb-doped TiO₂ electrode for dye-sensitized solar cells. **Energy Environmental Science**. v. 4, n.4, p. 1480-1486, 2011.
 104. MAHESWARI, D.; VENKATACHALAM, P. Performance of dye-sensitized solar cells based on various sensitizers applied on TiO₂-Nb₂O₅ core / shell photoanode structure. **Photonics Nanostructures - Fundamentals Applied**, v. 12, n.5, p.515-526, 2014.
 105. YANG, M.; DING, B.; LEE, J.K. Surface electrochemical properties of niobium-doped titanium dioxide nanorods and their effect on carrier collection efficiency of dye sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**. v. 245, p. 301-3017, 2014.
 106. LÜ, X. *et al.* Improved-Performance Dye-Sensitized solar cells using Nb-Doped TiO₂ electrodes: Efficient electron Injection and transfer. **Advances in Functional Materials**. v. 20, n.3, p. 509-515, 2010.
 107. KYUNG S, SOO Y. **ScienceDirect Efficient dye-sensitized solar cells with surface-modified photoelectrodes**. 2014;110:260–7.
 108. PLOWMAN, B.J.; ABDELHAMID, M.E. Electrocatalytic and SERS activity of Pt rich Pt-Pb nanostructures formed via the utilisation of in-situ underpotential deposition of lead. **Solar Energy**, v. 110, p. 260-267. 2014.
 109. GU, F. *et al.* Open-circuit voltage improvement in tantalum-doped TiO₂

- nanocrystals. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.16, p 25679-25683, 2014.
110. PETER, L.M. *et al.* Transport and interfacial charge transfer of electrons in dye-sensitized nanocrystalline solar cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 524, p. 127-136, 2002.
 111. SMÅBRÅTEN, D.R. **Modeling of electrochemical and photoelectrochemical impedance functions for films**. 135 p. Tese (Specialization in Material Chemistry and Energy Technology) Department of Materials Science and Engineering - Norwegian University of Science and Technology, Noruega, 2014.
 112. SARKER, S. *et al.* Electrochemical Impedance Spectra of Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Spreadsheet Calculation. **International Journal of Photoenergy**, v. 2014, p. 1-17, 2014.
 113. SCOICARU, L. O.; DACALU, C.; ATASIEI R. Dye coverage influence on the carrier recombination evidenced by electrochemical impedance spectrum of dssc. **UPB Scientific Bulletin: Chemistry and Materials Science**, v. 76, n.3, p. 275-282, 2014.
 114. KRUGER, J. *et al.* Charge transport and back reaction in solid-state dye-sensitized solar cells: A study using intensity-modulated photovoltage and photocurrent spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**. v. 107, p. 7533-7539, 2003.
 115. NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v.99, p. 3603-3624, 1999.
 116. GUO, P.; AEGERTER, M. A. RU(II) sensitized Nb₂O₅ solar cell made by the sol-gel process. **Thin Solid Films**. v. 351, n.1-2, p. 290-294, 1999.
 117. LENZMANN, F *et al.* Mesoporous Nb₂O₅ Films: Influence of Degree of Crystallinity on Properties. **Journal of Sol-Gel Science Technology**. v. 19, p. 175-180, 2000.
 118. LE VIET, A *et al.* Nb₂O₅ Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells: Choice of the Polymorph. **Journal of Physical Chemistry C: Chemistry**. v.114, p. 21795-21800, 2010.
 119. COSTA, A.C.F. *et al.* Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos** v.2, p. 14-19, 2007. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/45/78> Acessado em 10/12/17.
 120. GELMAN, A. Commentary: P Values and Statistical Practice. **Epidemiology**, v 24, n.1, p. 69-72, 2013.
 121. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**

412 p.3ª Edição. Campinas: Editora Unicamp, 2001.

122. BISHT, D.; YADAV, S.K.; DARMWAL, N.S. Computation of interactive effects and optimization of process parameters for alkaline lipase production by mutant strain of *Pseudomonas aeruginosa* using response surface methodology. **Brazilian Journal of Microbiology**, v.44, n.1, p. 245-252, 2013.
123. LEITE, E.R. *et al* Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃: Part I. Characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition. **Ceramics International**. v. 21, n. 3, p. 143-152, 1995.
124. PERECIN, D.; FILHO, A.C. Efeitos por comparações e por experimento em interações de experimentos fatoriais. **Ciência e Agrotecnologia**. v. 32, n.1, p.68-72, 2008
125. KATO, K. V.; TAMURA, S. Die Kristallstruktur von T-Nb₂O₅. **Acta Crystallographica: Section B**, v. 31, p.673-677, 1975;
126. ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catalysis Today**. v. 78, n.1-4, p. 47-64, 2003.
127. RISTIC, M.; POPOVIC, S.; MUSIC, S. Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders. **Materials Letters**. v. 58, n. 21, p.2658-2663, 2004.
128. JEHNG, J.M.; WACHS, I.E. Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides. **Chemical Materials**. v.3, n. 1, p. 100-107, 1991.
129. IKEYA, T.; SENNA, M. Change in the structure of niobium pentoxide due to chemical and thermal treatments. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 105, p. 243- 250, 1988.
130. BAKARDJIEVA, S. *et al*. Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 58, n.3-4, p. 193-202, 2005.
131. ROSÁRIO, A. V. **Investigação da formação de fase óxido e estudo da influencia da microestrutura e morfologia nas propriedades eletrocromicas de filmes finos de Nb₂O₅**. 160 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
132. NETO, R.G.F. **Influencia do Nb₂O₅ no comportamento varistor do sistema TiO₂-Cr₂O₃**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.
133. SILVA, A.L. da. **Anatase-Rutile Phase Stability and Photocatalytic Activity of Nb₂O₅-doped TiO₂**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

134. HAGFELDT, A., GRAETZEL, M. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. **Chemical Reviews**. v.95, n. 1, p. 49-68, 1995.
135. SAYAMA, K.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H. Photoelectrochemical Properties of a Porous Nb₂O₅ Electrode Sensitized by a Ruthenium Dye. **Chemical Materials**. v. 100, n. 6, p. 3825-3832, 1998.
136. HOPPER, E.M. *et al* Electrical properties of Nb-, Ga-, and Y-substituted nanocrystalline anatase TiO₂ prepared by hydrothermal synthesis. **Journal of American Ceramic Society**. v. 95, n. 10, p. 3192-3196, 2012.
137. HAUCH, A.; GEORG, A. Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**. v. 46, n.22, p. 3457-5466, 2001.
138. BOSCHLOO, G.; HÄGGMAN, L.; HAGFELDT, A. Quantification of the effect of 4-tert-butylpyridine addition to I⁻/I₃⁻ redox electrolytes in dye-sensitized nanostructured TiO₂ solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**. v. 110, n. 26, p. 13144-13150, 2006.
139. BARNES, P.R.F. *et al*. Interpretation of optoelectronic transient and charge extraction measurements in dye-sensitized solar cells. **Advances in Materials**. v. 25, n.13, p.1881-1922, 2013.
140. DUFFY, N. W. *et al*. Investigation of the Kinetics of the Back Reaction of Electrons with Tri-Iodide in Dye-Sensitized Nanocrystalline Photovoltaic Cells. **Journal of Physical Chemistry B**. v. 104, n.38, p. 8916-8919, 2000.
141. PETER, L.M. Characterization and modeling of dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**. v.111, n.18, p. 6601-6612, 2007.
142. ITO, S. *et al*. Electron-Density and Electron-Lifetime Profile in Nanocrystalline-TiO₂ Electrode of Dye-Sensitized Solar Cells Analysed by Voltage Decay and Charge Extraction. **ISRN Nanotechnology**. v. 2011, n.2, p.1-5, 2011.
143. KIM, G.O.; RYU, K.S. Dynamic response of charge transfer and recombination at various electrodes in dye-sensitized solar cells investigated using intensity modulated photocurrent and photovoltage spectroscopy. **Bulletin of the Korean Chemical Society**. v. 33, n.2, p. 469-472, 2012.
144. DLOCZIK, O. *et al*. Dynamic response of dye-sensitized nanocrystalline solar cells: Characterization by intensity-modulated photocurrent spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**. v. 101, n.49, p. 10289, 1997.

12 Curriculum Vitae

ALINE VIOMAR

Dados Pessoais

Nome: Aline Viomar

Nascimento: 15/07/1988 – Prudentópolis/PR – Brasil

Formação Acadêmica/Titulação

2013-2018: Doutorado em Química Aplicada. Bolsista Capes.
Universidade Estadual Do Centro-Oeste – UNICENTRO,
Guarapuava/PR, Brasil
Título: Desenvolvimento e Caracterização de Células Solares
Compostas por TiO₂ e Nb₂O₅
Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues

2011-2013: Mestrado em Bioenergia. Bolsista Capes.
Universidade Estadual Do Centro-Oeste – UNICENTRO,
Guarapuava/PR, Brasil
Título: Estudo das Variáveis da Produção de Biodiesel
Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues

2010-2011: Graduação em Química Licenciatura
Universidade Estadual Do Centro-Oeste – UNICENTRO,
Guarapuava/PR, Brasil
Título: Quem é esse tal de Sr. Eletrodo?
Orientador: Neide Hiroko Takata

2006-2009: Graduação em Química Bacharelado
Universidade Estadual Do Centro-Oeste – UNICENTRO,
Guarapuava/PR, Brasil
Título: Estudo da adsorção de aminoácidos e SAM no aço inoxidável
304.
Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Atuação Profissional

1. Universidade Estadual do Centro-Oeste

Projetos

2009-2012: Desenvolvimento de processos nanocerâmicos alternativos e inovadores em tratamento de superfícies metálicas

Descrição: Este projeto trata do desenvolvimento de um novo produto dentro da linha de trabalho da Tecnoquisa, de tratamento de superfícies metálicas, referente à substituição de processos tradicionais de fosfatização de cromatização. O Projeto é uma transferência de tecnologia de interação UNIVERSIDADE - EMPRESA, Unicentro - Tecnoquisa.- PAPPE III subveção Paraná-FIEP/SEBRAE / FINEP/2010.

Situação: Finalizado Natureza: Pesquisa 105 Alunos envolvidos: Graduação (2); Mestrado acadêmico (1); Doutorado (2);
Integrantes: Aline Viomar, André Lazarin Gallina; Paulo Rogério Pinto Rodrigues (Responsável); Cunha, Maico Taras da; Marilei Fátima de Oliveira

Produção em C, T & A

Produção Bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

- 1) MAIA, G. A. R. ; LARSSON, L. F. G. ; **VIOMAR, A.** ; MATOS, L. A. C. ; ANTUNES, S. R. M. ; MAIA, E. C. R. ; CUNHA, M. T. ; OLIVEIRA, M. F. . Influence of zinc oxide morphology in hybrid solar cells of poly(3-octylthiophene). JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS v. 27, p. 8271-8278, 2016.
- 2) MAIA, G. A. R. ; LARSSON, L. F. G. ; **VIOMAR, A.** ; MAIA, E. C. R. ; SANTANA, H. ; RODRIGUES, P. R. P. . Aperfeiçoamento da produção de partículas de óxido de zinco para aplicação em células solares. Cerâmica (São Paulo. Impresso), v. 62, p. 91-97, 2016.
- 3) **VIOMAR, A.**; MAIA, G. A.R. ; SCREMIN, F.R. ; KHALIL, N.M. ; CUNHA, Maico Taras da ; ANTUNES, A.C. ; RODRIGUES, P. R. P. . Influência do Método de Obtenção de Partículas de Nb₂O₅ Empregadas em Células Solares Sensibilizadas por Corante Compostas de TiO₂/Nb₂O₅. REVISTA VIRTUAL DE QUÍMICA, v. 8, p. 889-900, 2016.
- 4) **VIOMAR, ALINE**; TERADA, MAYSA ; COSTA, ISOLDA ; RODRIGUES, PAULO ROGÉRIO PINTO ; SCHLINDWEIN, CLAUDIA ; BANCZEK,

- EVERSON DO PRADO . Corrosion protection in sulfate medium by self-assembly films adsorbed on AA 2024 T3 aluminum alloy surface. *Matéria (UFRJ)*, v. 20, p. 420-435, 2015.
- 5) ANTUNES JUNIOR, O. R. ; **VIOMAR, A.** ; ANTONIO, E. ; BANCZEK, E. P. ; RODRIGUES, P. R. P. . Avaliação da Corrosão do Aço Inoxidável 304 em Meio de Ácido Sulfúrico e Etanol. *Revista Ciências Exatas e Naturais (Impresso)*, v. 17, p. 235-260, 2015.
- 6) GALLINA, A. L. ; VIOMAR, A. ; ANTUNES, Augusto Celso ; Cunha da, M. T. ; Banckzek, Everson do Prado ; Tussolini, M. ; ICHIKAWA, T. . Planejamento experimental no estudo eletroquímico de camadas de óxido de nióbio em liga de alumínio 3003. *Cerâmica (São Paulo. Impresso)*, v. 60, p. 417-424, 2014.
- 7) VIOMAR, ALINE; OLIVEIRA, M. F. ; DIAS, B. V. ; RODRIGUES, P. R. P. . Improving the Carbon Steel Surface Treatment Process. *Materials Science Forum (Online)*, v. 805, p. 161-166, 2014.
- 8) VIOMAR, A.; TUSSOLINI, M. ; GALLINA, A. L. ; GALLINA, A. L. ; Banckzek, Everson do Prado ; CUNHA, Maico Taras da ; RODRIGUES, P. R. P. . Electrochemical behavior of indole for AISI 430 stainless steel in changing the media from 1 mol L⁻¹ H₂SO₄ to 1 mol L⁻¹ HCl. *REM. Revista Escola de Minas (Impresso)*, v. 66, p. 215-220, 2013.
- 9) VIOMAR, ALINE; GALLINA, ANDRÉ LAZARIN ; COSTA, ISOLDA ; CUNHA, MAICO TARAS DA ; RODRIGUES, PAULO ROGÉRIO PINTO ; BANCKZEK, EVERSON DO PRADO . Aplicação de SAM em liga de alumínio AA 2024-T3 com desengraxe alcalino. *REM. Revista Escola de Minas (Impresso)*, v. 65, p. 93-98, 2012.
- 10) VIOMAR, A.; Lima, E. S. ; CUNHA, M. T. ; DELIA, E. ; RODRIGUES, P. R. P. . Comportamento eletroquímico da cisteína e do difosfonato para o

aço inoxidável 304 em HCl 1 mol L⁻¹. REM. Revista Escola de Minas (Impresso), v. 63, p. 83-86, 2010.

Co-autoria em capítulo de livro

- 1- Livro “Fuelling the Future: Advances in Science and Technologies for Energy Generation, Transmission and Storage” sob ISBN-13: 978-1-61233-558-2, editora: BrownWalker Press, publicado no ano de 2012. Capítulo Energy Production from Biomass – Chemometric Study of Biodiesel Production from Soybean Oil, p. 1-133.

Trabalhos completos publicados em anais de eventos

- 1 - Trabalho apresentado no 14^o EBRATS - Encontro e exposição brasileira de tratamento de superfície, com o título “Aperfeiçoamento do processo de tratamento do aço carbono”, abril/ 2012.
- 2 - Trabalho apresentado no XI Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável, com o título “Resistência a corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos 304 e 316 em meio de HNO₃”, outubro/2012.
- 3 - Trabalho apresentado no XI Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável, com o título “Estudo da corrosão do aço inoxidável austenítico tipo ABNT 304 em etanol derivado da glicerina”, outubro/2012.
- 4 - Trabalho apresentado no I congresso do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais – I CONSEAG, com o título “Desenvolvimento de catalisador sólido a base de nióbio para a transesterificação do óleo de soja”, novembro de 2012.
- 5 - Trabalho apresentado no I congresso do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais – I CONSEAG, com o título “A oxidação do aço inoxidável 304 em sistema álcool/ácido”, novembro de 2012.

Produção Técnica

Produtos tecnológicos com registro ou patente

- 1- **VIOMAR, A.**; GALLINA, A. L. ; STROPARO, E. ; GOMES, E. C. ; **CUNHA, M. T.**; **TUSSOLINI, M.**; **RODRIGUES, P. R. P.**. TÉCNICA ELETROQUÍMICA ULTRA-RÁPIDA PARA A APLICAÇÃO DE MONOCAMADAS AUTO-ORGANIZÁVEIS (SAM) EM METAIS. 2009, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI0903838, título: "TÉCNICA ELETROQUÍMICA ULTRA-RÁPIDA PARA A APLICAÇÃO DE MONOCAMADAS AUTO-ORGANIZÁVEIS

(SAM) EM METAIS" , Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Depositante (s): Universidade Estadual do Centro-Oeste, Depósito: 14/09/2009; Depósito PCT: 14/09/2009; Concessão: 17/05/2011.

- 2- OLIVEIRA, M. F. ; RODRIGUES, P. R. P. ; BANCZEK, E. P. ; CUNHA, M. T. ; VIOMAR, A. ; GALLINA, A. L. ; DIAS, B. V. ; GRASSI, M. . Processo de geração de nanocerâmicas para tratamento de superfícies metálicas utilizando óxidos metálicos e moléculas auto organizáveis. 2011, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI11072040, título: "Processo de geração de nanocerâmicas para tratamento de superfícies metálicas utilizando óxidos metálicos e moléculas auto organizáveis" , Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Depositante (s): Universidade Estadual do Centro-Oeste;Tecniquisa Indústria e Comércio, Depósito: 22/12/2011; Depósito PCT: 22/12/2011.
- 3- VIOMAR, A. ; BANCZEK, E. P. ; OLIVEIRA, M. F. ; GALLINA, A. L. ; CUNHA, M. T. ; FURSTENBERGER, C. B. ; MAIA, G. A. R. ; PEREIRA, J. A. A. ; SOCHODOLAK, P. V. . Processo para produção de biocombustíveis por craqueamento termocatalítico em reator fechado de aço inoxidável. 2013, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020130261971, título: "Processo para produção de biocombustíveis por craqueamento termocatalítico em reator fechado de aço inoxidável" , Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Depositante (s): Paulo Rogério Pinto Rodrigues;Universidade Estadual do Centro-Oeste, Depósito: 10/10/2013; Concessão: 10/10/2013.
- 4- VIOMAR, A. ; GALLINA, A. L. ; BANCZEK, E. P. ; OLIVEIRA, M. F. ; CUNHA, M. T. ; SOCHODOLAK, P. V. ; MAIA, G. A. R. ; ANTUNES JUNIOR, O. R. ; PEREIRA, J. A. A. ; FURSTENBERGER, C. B. . Processo de desenvolvimento de um reator contendo catalisador a base de nióbio e empregado para craqueamento termocatalítico de óleo vegetal. 2013, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020130261963, título: "Processo de desenvolvimento de um reator contendo catalisador a base de nióbio e empregado para craqueamento termocatalítico de óleo vegetal" , Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Depositante (s): Paulo Rogério Pinto Rodrigues;Universidade Estadual do Centro-Oeste, Depósito: 10/10/2013; Concessão: 10/10/2013.

ATIVIDADES ACADÊMICAS ESPECIAIS

Membro de banca examinadora de graduação:

- 1- Viomar, A. Participação em banca de Gideã Taques Tractz. Uso de corantes comerciais e naturais na produção de células solares de TiO_2 . Trabalho De Conclusão De Curso (Graduação Em Química) - Universidade Estadual Do Centro-Oeste, 2016
- 2- Viomar, A. Participação em banca de Paloma Detlinger. Produção de filmes finos de SnO_2 dopados com Nióbio. Trabalho De Conclusão De Curso (Graduação Em Química) - Universidade Estadual Do Centro-Oeste, 2014
- 3- Viomar, A. Participação em banca de Guilherme Pozzobom Pavanello. [Avaliação da qualidade dos combustíveis revendidos no perímetro urbano de Guarapuava](#). Trabalho De Conclusão De Curso (Graduação Em Química) - Universidade Estadual Do Centro-Oeste, 2014

Atividades de Capacitação Docente

- 1- Oficina de redação de patentes para pesquisadores das IES do Estado do Paraná. INPI/UNICENTRO/NOVATEC. 2014.
- 2- Curso de Marcas e Patentes. NOVATEC/UNICENTRO. 2014.
- 3- Curso de treinamento Potenciostato/Galvanostato PGSTAT302N e módulos. METROHM, 2013.

Organização de eventos científicos ou de extensão

- 1- VIOMAR, A. VII Encontro de discentes e docentes do doutorado associando em química. 2015.