

## Artigo

## Influência do Método de Obtenção de Partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Empregadas em Células Solares Sensibilizadas por Corante Compostas de TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Viomar, A.;\* Maia, G. A. R.; Scremin, F. R.; Khalil, N. M.; Cunha, M.T.; Antunes, A.C.; Rodrigues, P. R. P.

Rev. Virtual Quim., 2016, 8 (3), 889-900. Data de publicação na Web: 10 de abril de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>

### Influence of Obtaining Method of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Particles Used in Dye Sensitized Solar Cells Consisting of TiO<sub>2</sub> / Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

**Abstract:** The niobium pentoxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) is a semiconductor capable of prevent the efficiency loss by recombination in dye sensitized solar cells (DSSC) given the high energy gap. The aim of this study is to investigate the performance of DSSC containing Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtained by Pechini method and hydrothermal synthesis, mixed with TiO<sub>2</sub> nanoparticles. The characterization techniques used were X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), dynamic light scattering (DSL) and potentiodynamic polarization under power light incidence of 100 mWcm<sup>-2</sup>. XRD confirmed obtaining orthorhombic structure niobium pentoxide tested for both methodologies, the SEM showed the best distribution of the oxide obtained by hydrothermal synthesis efficiency was calculated from the current density-potential curves (j-v) confirming the higher efficiency for this sample, about 20% higher.

**Keywords:** Grätzel cell; solar energy; recombination; efficiency; sustainability; Pechini; hydrothermal.

### Resumo

O pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) é um semicondutor capaz de reduzir a perda de eficiência por recombinação em células solares sensibilizadas por corante (CSSC), devido ao alto gap de energia. O objetivo deste trabalho é investigar o desempenho de CSSC contendo Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtido pelo método Pechini e por síntese hidrotermal, misturadas a nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. As técnicas de caracterização utilizadas foram Difração de Raios x (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espalhamento de Luz Dinâmico (DSL) e polarização potenciodinâmica sob incidência de luz com potência de 100 mWcm<sup>2</sup>. O DRX confirmou a obtenção da estrutura ortorrômbica do pentóxido de nióbio para ambas as metodologias testadas, o MEV indicou a melhor distribuição do óxido obtido pela síntese hidrotermal, a eficiência foi calculada a partir das curvas de densidade de corrente-potencial (j-v) confirmando a eficiência mais elevada para esta amostra, cerca de 20% superior.

**Palavras-chave:** Célula de Gratzel; energia solar; recombinação; eficiência; sustentabilidade; Pechini; hidrotermal.

\* Universidade Estadual do Centro Oeste, Campus CEDETEG, Departamento de Química, Rua Simeão Varela de Sá, 03, Vila Carli, Guarapuava-PR, Brasil.

✉ [alineviomar@gmail.com](mailto:alineviomar@gmail.com)

DOI: [10.5935/1984-6835.20160064](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160064)

## Influência do Método de Obtenção de Partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Empregadas em Células Solares Sensibilizadas por Corante Compostas de TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Aline Viomar,<sup>a,\*</sup> Guilherme A. R. Maia,<sup>a</sup> Fernando Reinoldo Scremin,<sup>a</sup> Najeh M. Khalil,<sup>a</sup> Maico T. da Cunha,<sup>a</sup> Augusto Celso Antunes,<sup>b</sup> Paulo Rogério P. Rodrigues<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universidade Estadual do Centro Oeste, Campus CEDETEG, Departamento de Química, Rua Simeão Varela de Sá, 03, Vila Carli, Guarapuava-PR, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade Estadual de Ponta Grossa, Campus Uvaranas, Av. General Carlos Cavalcanti, 4748, Uvaranas, Ponta Grossa-PR, Brasil

\* [alineviomar@gmail.com](mailto:alineviomar@gmail.com)

*Recebido em 3 de outubro de 2015. Aceito para publicação em 4 de abril de 2016*

### 1. Introdução

### 2. Procedimento Experimental

- 2.1. Obtenção das partículas de nióbio
- 2.2. Caracterização das partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- 2.3. Preparo dos filmes
- 2.4. Montagem da CSSC
- 2.5. Técnicas de caracterização eletroquímica

### 3. Resultados e Discussão

- 3.1. Caracterização dos óxidos em pó
- 3.2. Caracterização dos filmes
- 3.3. Caracterização Eletroquímica das CSSC's

### 4. Conclusões

#### 1. Introdução

O aproveitamento da energia solar, gratuita e abundante, norteia a pesquisa de novos materiais para compor os dispositivos optoeletrônicos. Neste contexto, as células solares sensibilizadas por corante são intensamente investigadas devido ao seu alto

potencial para geração de energia elétrica, agregando tecnologia de ponta a materiais de baixo custo. Todavia, os valores de eficiência de conversão ainda são baixos, da ordem de 10%.<sup>1</sup>

O emprego de novos óxidos é um ponto relevante no estudo das CSSCs, semicondutores como SnO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são frequentemente utilizados nesses

dispositivos, e as diferenças nos parâmetros fotovoltaicos estão associadas a dois fatores principais: o gap de energia, diferente para cada óxido, e o tamanho das partículas.<sup>2,3</sup>

Diversos estudos mostram que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é capaz de minimizar efeitos de recombinação de carga pela formação de uma barreira energética devido ao seu gap de energia ser maior quando comparado a outros semicondutores.<sup>4-8</sup> Por esta razão camadas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são depositadas em células solares de outros óxidos funcionando como camadas de bloqueio das reações de recombinação.<sup>9</sup> Outros estudos mostram um efeito positivo quando o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é sintetizado juntamente com outros óxidos como o TiO<sub>2</sub> ou SnO<sub>2</sub>, devido a alta homogeneidade e arranjo estrutural.<sup>10</sup>

Outro fator importante relacionado ao emprego do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em CSSCs é o controle do tamanho da partícula. Diferentes rotas de síntese são descritas na literatura tais como co-precipitação, sol-gel, método dos precursores poliméricos e método hidrotérmico.<sup>11</sup> Dentre estes vale destacar o método dos precursores poliméricos (Pechini) e a síntese hidrotérmica, ambos são métodos versáteis de obtenção de nanopartículas em que podem ser empregados reagentes de baixo custo em processos simples.

O método Pechini é muito utilizado na obtenção de pós nanométricos de óxidos metálicos por possibilitar o controle preciso da estequiometria, além de ser um processo simples, apresenta versatilidade sendo possível obter misturas de óxidos por este método.<sup>11-13</sup> Óxidos mistos de zinco e cério foram obtidos, o diâmetro das partículas ficou entre 60 a 200 nm permitindo a formação de uma suspensão homogênea.<sup>14</sup> A síntese de óxido de titânio foi testada pelo método dos precursores poliméricos considerando a variação da proporção de ácido cítrico e precursor metálico, a menor partícula apresentou diâmetro próximo de 40 nm.<sup>15</sup>

O pentóxido de nióbio pode ser obtido tanto na forma de pó em escala nanométrica

ou diretamente na forma de filmes finos.<sup>13,16</sup> Graça e colaboradores<sup>13</sup> estudaram a formação de partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pelo método Pechini em diferentes temperaturas de calcinação utilizando como precursor o cloreto de nióbio. O diâmetro médio das partículas foi inferior a 150 nm.

A síntese hidrotérmica consiste na utilização de soluções aquosas de metais em reatores fechados a temperaturas superiores a de ebulição da água. Nessas condições as propriedades dielétricas, viscosidade e densidade da água são alteradas e determinantes na obtenção de partículas de óxidos metálicos.<sup>11</sup>

Leite e colaboradores<sup>17</sup> sintetizaram partículas de pentóxido de nióbio utilizando oxidação com peróxido de hidrogênio, dando origem a um complexo solúvel do metal, após o processo de síntese hidrotérmica obteve-se partículas de aproximadamente 100 nm, indicando que o controle preciso da temperatura e do tempo de reação interfere na morfologia do material sintetizado. Outro ponto relevante da síntese hidrotérmica é que a morfologia superficial pode ser modificada pela escolha dos precursores reacionais. A utilização de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>F e precursor de nióbio permitiu a obtenção de nanobastões de pentóxido de nióbio.<sup>18</sup>

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência de partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidas por diferentes rotas sintéticas em células solares de TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sensibilizadas por corante N719.

## 2. Procedimento Experimental

### 2.1. Obtenção das partículas de nióbio

Os métodos utilizados para a obtenção das partículas de nióbio foram método Pechini e síntese hidrotérmica.

A proporção molar de etileno glicol, ácido cítrico e precursor metálico utilizada no método Pechini foi 2,6:1:0,3,<sup>17</sup>

respectivamente. Empregou-se neste estudo como precursor metálico o complexo amoniacal de nióbio, fornecido pela CBMM. O procedimento para obtenção da resina polimérica, baseado na metodologia apresentada por Pechini,<sup>19</sup> 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 ( $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) foi adicionado lentamente e a solução permaneceu sob agitação constante por 30 minutos. Após o resfriamento a mesma foi calcinada por 4 horas a 700 °C com taxa de aquecimento de 2 °Cmin<sup>-1</sup> e um patamar de 4 horas em 350 °C em que a amostra foi macerada.

A síntese hidrotermal ocorreu em um reator de aço inoxidável com revestimento interno de Teflon®. A metodologia empregada é a mesma descrita por Leite,<sup>17</sup> consistindo na dissolução de 2 gramas de complexo amoniacal de nióbio em 25 mL de água. Em seguida, adiciona-se 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrado e instantaneamente a solução passa de transparente pra amarelo indicando a formação de um complexo de nióbio. A solução é adicionada ao reator e mantido sob agitação constante e temperatura de 120 °C por 12 horas. Após o resfriamento do reator a solução é retirada e centrifuga-se o precipitado branco utilizando para lavagem etanol anidro e o mesmo segue para secagem em estufa por 4 horas a 100 °C. Depois de seca a amostra é macerada e calcinada a 700 °C por 2 horas.

Todas as amostras foram produzidas em triplicata.

## 2.2. Caracterização das partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

A caracterização estrutural das partículas foi realizada por difração de Raios X (DRX), o equipamento utilizado foi um difratômetro D2 Phaser da Bruker, a varredura foi

realizada na faixa de 10 a 80 graus com o intervalo de 0,02.<sup>13</sup> A amostra também foi caracterizada por Raman, o ensaio foi realizado a temperatura ambiente com o laser incidindo diretamente sobre a amostra, o modelo do aparelho utilizado é Advantage 532, DeltaNu, excitado em 532 nm com resolução de 8 cm<sup>-1</sup> e o software utilizado no tratamento de dados foi NuSpec.<sup>17</sup> A morfologia superficial das amostras foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio VEGA3 da TESCAN com detector SE e filamento de tungstênio a 20 kV e WD de 15 mm e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). O tamanho de partícula foi determinado por espalhamento dinâmico de luz (DLS), em um equipamento Brookhaven 90 Plus, com ângulo de espalhamento de 90° a 25 °C e comprimento de onda de 660 nm.<sup>21</sup>

## 2.3. Preparo dos filmes

Os filmes foram preparados adicionando o pentóxido de nióbio obtido pelo método Pechini ao TiO<sub>2</sub> nanoparticulado comercial. A microemulsão foi feita adicionando 3 gramas de óxido a um almofariz, 0,1 mL de acetil acetona e 1 mL de água, macerou-se por aproximadamente 40 minutos e ao almofariz adicionou-se uma solução composta por 3 mL de água deionizada e 0,1 mL de TritonX.<sup>21</sup> As amostras foram produzidas somente com TiO<sub>2</sub> e com a mistura de TiO<sub>2</sub> e 15% (m/m) de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, percentagem que permite a obtenção de filmes homogêneos averiguada em testes preliminares.

O substrato vítreo condutor utilizado foi uma placa de vidro recoberta com óxido de estanho dopado com flúor (FTO, Sigma Aldrich, R~7Ω). A limpeza do substrato foi feita com água e etanol em ultrassom por 10 minutos. A deposição foi realizada por spin coating com velocidade de rotação de 2000 rpms<sup>-1</sup>. em seguida foi calcinada a 450 °C por 30 minutos.

## 2.4. Montagem da CSSC

A sensibilização da amostra foi realizada durante a imersão em uma solução etanólica  $1.10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  de corante Di-tetrabutylamônio cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)ruthenio(II) (N719, Sigma Aldrich) por 12 horas.

O contra eletrodo foi preparado pela deposição eletroquímica de platina via voltametria cíclica sobre o substrato vítreo condutor, FTO. 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 um prata cloreto de prata (Ag/AgCl) e como contra eletrodo uma placa de platina metálica de grande área. A solução eletrolítica foi preparada pela dissolução de  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$   $1.10^{-4} \text{ mol}$  em  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  de HCl. Foram realizadas três ciclos com velocidade de

varredura de  $10 \text{ mVs}^{-1}$  vs (Ag/AgCl) de  $-0,5 \text{ V}$  a  $0,5 \text{ V}$ .

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

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

## 2.5. Técnicas de caracterização eletroquímica

A eficiência global de conversão de energia solar em energia elétrica foi obtida por curvas de corrente-potencial das quais foram extraídos os parâmetros fotovoltaicos para equação 1.<sup>1,20,21</sup>

$$\eta = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \cdot 100$$

Equação 1

Onde:  $V_{oc}$  é o potencial de circuito aberto,  $J_{sc}$  é a densidade de corrente de curto circuito, FF é o fator de preenchimento e  $P_{in}$  é a potência incidente, que para este estudo foi de  $100 \text{ mWcm}^{-2}$ .

## 3. Resultados e Discussão

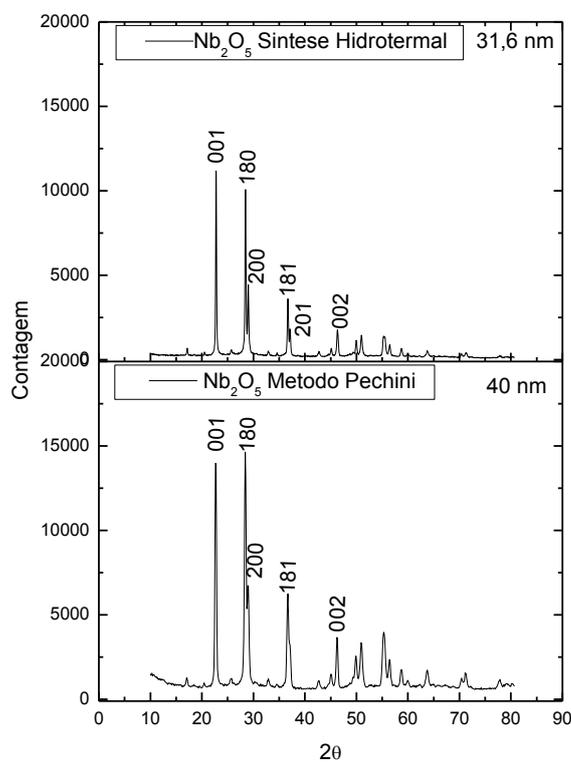
### 3.1. Caracterização dos óxidos em pó

Os resultados das análises de difração de raios X (DRX) para as amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  são apresentadas na figura 1.

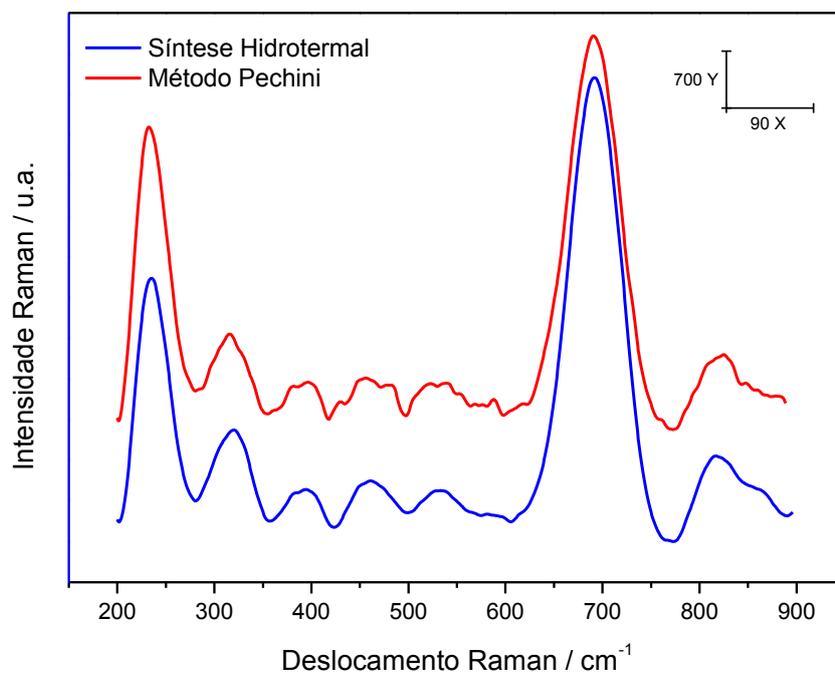
Verifica-se na figura 1 que os difratogramas apresentam picos definidos

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 (40 nm) quando comparada a amostra obtida pela síntese hidrotermal (31,6 nm). 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.<sup>6,9,22</sup>

Os espectros de Raman das amostras obtidas pelos dois métodos são apresentados na Figura 2.



**Figura 1.** Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras em pó produzidas pelo método Pechini e síntese hidrotermal

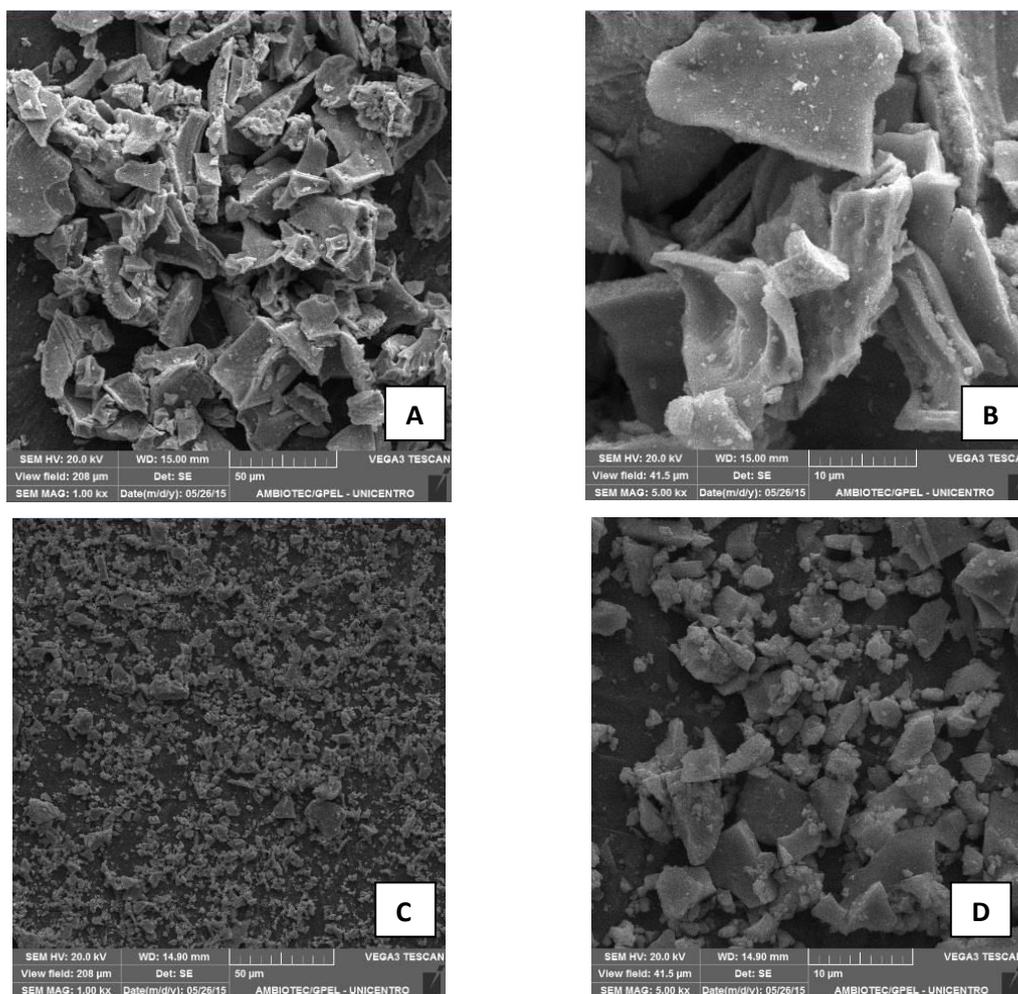


**Figura 2.** Espectros Raman obtidos para as amostras em pó de pentóxido de níbio obtida pelo método Pechini (—) e síntese hidrotermal (—)

Na Figura 2 nota-se a presença uma banda intensa em  $690\text{ cm}^{-1}$  relacionado ao estiramento Nb-O proveniente de uma pequena distorção do octaedro  $\text{NbO}_6$ . As bandas observadas em  $220$  e  $310\text{ cm}^{-1}$ , segundo Graça e colaboradores<sup>13</sup> caracterizam a fase T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ortorrômbica) e são referentes ao estiramento O-Nb-O. A

banda que aparece em maior número de onda, aproximadamente  $810\text{ cm}^{-1}$ , refere-se ao estiramento Nb=O que corresponde ao  $\text{NbO}_6$  com alto grau de distorção.<sup>12</sup>

A morfologia das amostras sintetizadas foi estudada por microscopia eletrônica de varredura e são apresentadas nas figuras 3.



**Figura 3.** Imagens geradas por MEV de partículas de pentóxido de nióbio obtidas pelo método Pechini com aumento de (A) 1000 e (B) 5000 vezes; e por síntese hidrotermal com aumentos de (C) 1000 e (D) 5000 vezes

Nota-se pelas imagens apresentadas nas figuras 3 que por síntese hidrotermal as partículas são menores quando comparadas a amostra obtida pelo método Pechini, entretanto a magnitude 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 1.

O diâmetro hidrodinâmico das partículas foi avaliado por espalhamento dinâmico de luz, os resultados são apresentados na tabela 1.

**Tabela 1.** Diâmetro hidrodinâmico estimado por espalhamento dinâmico de luz de partículas de pentóxido de nióbio empregadas nas DSSCs

Amostra	Tamanho médio de partícula (nm)	Polidispersão
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Pechini	2020 ± 1135	0,400 ± 0,046
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Síntese Hidrotermal	850 ± 55	0,315 ± 0,007

Nos dados apresentados na Tabela 1 verifica-se que para todas as amostras analisadas os valores de polidispersão são superiores a 0,3 indicando que as amostras não são monodispersas.<sup>23</sup> O índice de polidispersão mais baixo para a amostra obtida pela rota hidrotérmica indica que a distribuição do diâmetro hidrodinâmico das partículas é mais homogênea quando comparada a amostra obtida pelo método Pechini.<sup>24</sup>

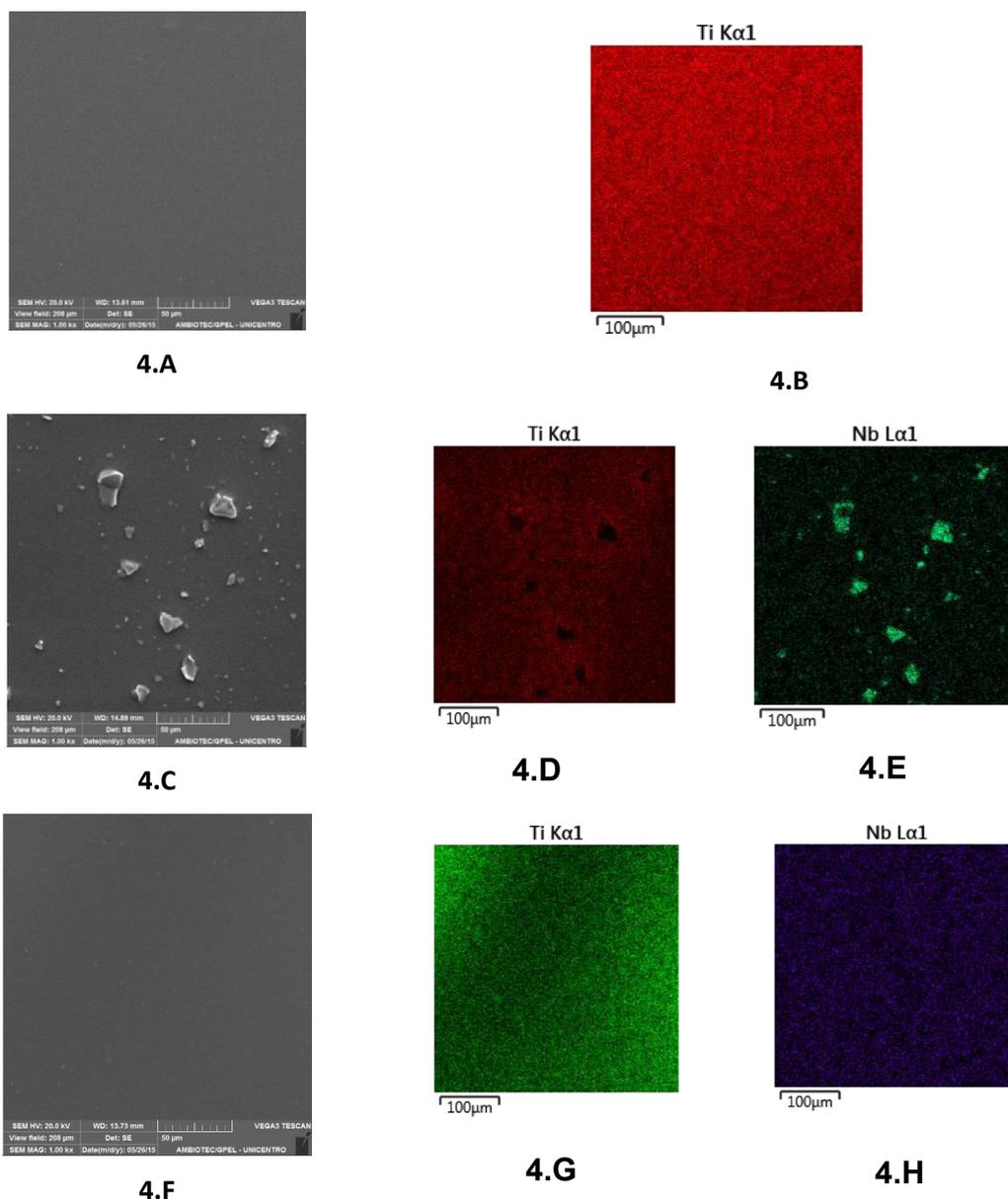
Na tabela 1 nota-se que o raio hidrodinâmico das partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtido pelo método Pechini é de aproximadamente 2 µm, enquanto que por síntese hidrotermal o tamanho da partícula reduziu consideravelmente, assim como a polidispersão, sugerindo que a amostra apresenta maior homogeneidade no tamanho além de menor diâmetro.

Verifica-se diferenças entre o tamanho de cristalito, determinado por DRX, e o diâmetro das partículas, avaliado por DLS, considerando que o DLS avalia a média do raio hidrodinâmico de partículas secundárias (agregados) enquanto que o DRX avalia o tamanho de partículas primárias (subunidades que compõe as partículas secundárias)<sup>25</sup>.

### 3.2. Caracterização dos filmes

A investigação da morfologia dos filmes e a análise da distribuição de Ti e Nb na superfície foi realizada por MEV e EDS, os resultados são apresentados nas Figura 4.A a 4.H.

Nas imagens apresentadas na Figura 4 nota-se que os filmes de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> produzido por síntese hidrotermal apresentam-se uniformes, não tendo sido observado nenhum defeito superficial nas amostras investigadas. Na amostra de TiO<sub>2</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> produzido pelo método Pechini, Figura 4.C, o filme apresenta fragmentos grandes por toda a superfície investigada, pelo mapeamento superficial, Figuras 4.D e 4.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 4.F, apresenta distribuição com maior homogeneidade do Nb no filme, ocasionado pelo tamanho menor da partícula obtida por este método de síntese.



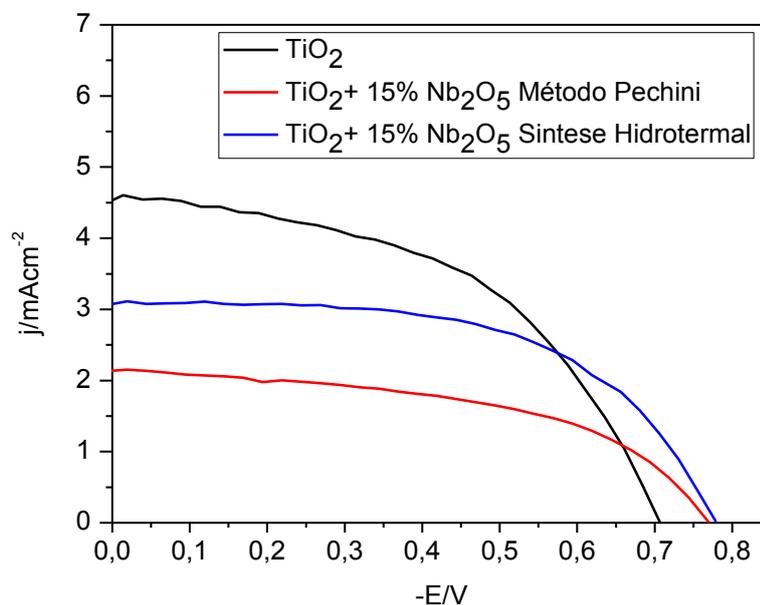
**Figura 4.** Imagens geradas por MEV na magnitude de 1000 vezes: Filmes de (4.A)  $\text{TiO}_2$ , (4.C)  $\text{TiO}_2 + 15\%$  (m/m) de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Pechini) e (4.F)  $\text{TiO}_2 + 15\%$  (m/m) de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Hidrotermal); Mapeamento do elemento Ti na superfície do filme de (4.B)  $\text{TiO}_2$ , (4.D)  $\text{TiO}_2 + 15\%$  (m/m) de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Pechini) e (4.G)  $\text{TiO}_2 + 15\%$  (m/m) de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (hidrotermal); Mapeamento do elemento Nb na superfície do filme de (4.E)  $\text{TiO}_2 + 15\%$  (m/m) de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Pechini) e (4.H)  $\text{TiO}_2 + 15\%$  (m/m) de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (hidrotermal)

### 3.3. Caracterização Eletroquímica das CSSC's

As curvas de densidade de corrente versus potencial (jxE) são apresentadas na figura 5 e os parâmetros fotovoltaicos extraídos das curvas encontram-se na Tabela 2.

Nota-se nos resultados apresentados na tabela 2 que a amostra contendo  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  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  $J_{sc}$  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 4.



**Figura 5.** Curva de potencial em relação a densidade de corrente a partir do Eoc (j=0) no sentido anódico para o TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> + 15% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (hidrotermal e Pechini). Incidência luminosa de 100 mW/cm<sup>2</sup>

**Tabela 2.** Parâmetros fotovoltaicos de células solares de TiO<sub>2</sub> e diferentes porcentagens Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtido por síntese hidrotermal sensibilizadas por corante N719

Amostra	Jsc (mAcm <sup>-2</sup> )	Voc (V)	FF	P(μW)	η(%)
TiO <sub>2</sub> nano	5,03±0,30	0,74±0,03	0,52±0,05	371,50±43,00	1,93±0,05
TiO <sub>2</sub> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Pechini	2,20±0,80	0,80±0,01	0,60±0,04	183,90±56,00	1,06±0,07
TiO <sub>2</sub> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Síntese Hidrotermal	2,90±0,30	0,80±0,03	0,56±0,02	256,40±28,00	1,23±0,04

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. Isso pode ser explicado pelo maior *band gap* que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta em relação ao TiO<sub>2</sub><sup>4,6,9</sup> atuando na redução das reações de recombinação de

cargas por formar uma barreira energética que impede o elétron que está no semicondutor retornar ao eletrólito oxidado.<sup>7,8</sup>

A potencia gerada pela célula contendo Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtido pela síntese hidrotermal foi aproximadamente 20% maior em relação a amostra contendo Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 TiO<sub>2</sub> sem nióbio. Isso pode estar relacionado ao tamanho da partícula ainda não estar na escala ideal para adsorção do corante. Ou e colaboradores<sup>6</sup> justificam a baixa eficiência de células solares de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ao tamanho célula unitária, maior quando comparada ao TiO<sub>2</sub>, pois é um fator determinante para obtenção da morfologia adequada para coragem de moléculas de corante.

#### 4. Conclusões

A CSSC contendo partículas de pentóxido de nióbio produzido via síntese hidrotermal foi 20% mais eficiente na conversão de energia solar em elétrica comparada a CSSC contendo partículas obtidas pelo método Pechini na concentração de 15% em massa.

As células solares de TiO<sub>2</sub> contendo 15% em massa de pentóxido de nióbio por síntese hidrotermal apresentaram maior eficiência, quando comparada ao método Pechini, porém apresentam eficiência de conversão menor que células produzidas apenas com TiO<sub>2</sub>.

A síntese hidrotermal gera partículas com diâmetro hidrodinâmico menor e distribuição do tamanho mais homogêneo quando comparada as partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidas pelo método Pechini nas condições reacionais estudadas.

#### Agradecimentos

Capes, CNPq, FAU/UNICENTRO, Fundação Araucária, Finep

#### Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Gratzel, M. Photoelectrochemical cells. *Nature* **2001**, *414*, 338. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>2</sup> Katoh, R.; Furube, A.; Yoshihara, T.; Hara, K.; Fujihashi, G.; Takano, S.; Murata, S.; Arakawa, H.; Tachiya, M. Efficiencies of electron injection from excited N3 dye into nanocrystalline semiconductor (ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) films. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 4818. [[CrossRef](#)]
- <sup>3</sup> Ivanovska, T.; Saponjic, Z.; Radoicic, M.; Ortolani, L.; Morandi, V.; Ruani, G. Improvement of dye solar cell efficiency by photoanode posttreatment. *International Journal of Photoenergy* **2014**, *1*. [[CrossRef](#)]
- <sup>4</sup> Licht, S. Multiple band gap semiconductor/electrolyte solar energy conversion. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 6281. [[CrossRef](#)]
- <sup>5</sup> Ok, M. R.; Ghosh, R.; Brennaman, M. K.; Lopez, R.; Meyer, T. J.; Samulski, E. T. Surface patterning of mesoporous niobium oxide films for solar energy conversion. *Applied Materials and Interface* **2013**, *5*, 3469. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>6</sup> Ou, J. Z.; Rani, R. A.; Ham, M.; Field, M. R.; Zhang, Y.; Zheng, H.; Reece, P.; Zhuyikov, S.; Sriram, S.; Bhaskaran, M.; Kaner, R. B.; Kalantar-zadeh, K. Elevated temperature anodized Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: A photoanode material with exceptionally large photoconversion efficiencies. *AcsNano* **2012**, *6*, 4045. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>7</sup> Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H. Photoelectrochemical properties of a porous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrode sensitized by ruthenium dye. *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 3825. [[CrossRef](#)]
- <sup>8</sup> Bandara, J. C.; Weerasinghe, H. C. Enhancement of photovoltage of dye-sensitized-solid-state solar cells by introducing high-band-gap oxide layers. *Solar Energy Materials & Solar Cell* **2005**, *88*, 341. [[CrossRef](#)]
- <sup>9</sup> Xia, J.; Masaki, N.; Jiang, K.; Yanagida, S. Fabrication and characterization of thin Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> blocking layers for ionic liquid-based sensitized solar cell. *Journal of*

- Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2007**, *188*, 120. [CrossRef]
- <sup>10</sup> Pehlivan, E.; Tepehan, F. Z.; Tepehan, G. G. Effect of TiO<sub>2</sub> mixtures in the optical, structural and electrochromic properties Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005**, *87*, 317. [CrossRef]
- <sup>11</sup> Lopes, O. F.; de Mendonça, V. R.; Silva, F. B. F.; Paris, E. C.; Ribeiro, C. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e a sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Química Nova* **2015**, *38*, 106. [CrossRef]
- <sup>12</sup> Rosário, A. V.; Pereira, E. C. The effect of composition variables on precursor degradation and their consequence on Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film properties prepared by the Pechini Method. *Journal of Sol-gel Science Technology* **2006**, *38*, 233. [CrossRef]
- <sup>13</sup> Graça, M. P. F.; Meireles, A.; Nico, C.; Valente, M. A. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanosize powders prepared by sol-gel: Structure, morphology and dielectric properties. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *553*, 177. [CrossRef]
- <sup>14</sup> Peverari, C.; Pires, A. M.; Gonçalves, R. R.; Serra, O. A. Synthesis, structural and morphological characterization of CeO<sub>2</sub>-ZnO nanosized powder systems from Pechini's method. *Eclética Química* **2005**, *30*, 59. [CrossRef]
- <sup>15</sup> Ribeiro, P. C.; Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A.; Sasaki, J. M.; Lira, H. L. Synthesis of TiO<sub>2</sub> by the pechini method and photocatalytic degradation of methyl red. *Materials Research* **2013**, *16*, 468. [CrossRef]
- <sup>16</sup> Raba-Páez, M. A.; Suarez-Ballesteros, D. N.; Martínez-Zambrano, J. J.; Rojas-Sarmiento, H. A.; Rincón-Joya, M. Pechini method used in the obtention of semiconductor nanoparticles based niobium. *DYNA* **2015**, *82*, 189. [CrossRef]
- <sup>17</sup> Leite, E. R.; Vila, C.; Bettini, J.; Longo, E. Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 18088. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>18</sup> Wen, H.; Liua, Z.; Wanga, J.; Yanga, Q.; Lia, Y.; Yuc, J. Facile synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanorod array films and their electrochemical properties. *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 10084. [CrossRef]
- <sup>19</sup> Pechini, M. P.; Sprague Electric Company. **1967**, (US 3330697A). [Link]
- <sup>20</sup> Arai, T.; Kondo, S.; Nakano, S.; Kuramoto, T. Performance improvement of a tin(II) dioxide-modified electrode for the dye-sensitized solar cell by the addition of zinc(II) oxide and niobium(V) oxide. *Inorganica Chimica Acta* **2013**, *395*, 19. [CrossRef]
- <sup>21</sup> Parussulo, A. L. A. ; Iglesias, B. A. ; Toma, H. E. ; Araki, K. Sevenfold Enhancement on Porphyrin Dye Efficiency by Coordination of Ruthenium Polypyridine Complexes. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 6939. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>22</sup> Szostak, R.; de Souza, E. C. F.; Antunes, S. R. M.; Borges, C. P. F.; de Andrade, A. V. C.; Rodrigues, P. R. P.; Antunes, A. C. Anthocyanin from *Vitis labrusca* grape used as sensitizer in DSSC solar cells. *Journal of Material Science: Materials in Electronics* **2015**, *26*, 2257. [CrossRef]
- <sup>23</sup> Nemen, D.; Lemos-Senna, E.; Preparação e caracterização de suspensões coloidais de nanocarregadores lipídicos contendo resveratrol destinados a administração cutânea. *Química Nova* **2011**, *34*, 408. [CrossRef]
- <sup>24</sup> Chu, B.; Xu, R.; DiNapoli, A.; Light scattering studies of a colloidal suspension of iron oxide particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **1987**, *116*, 182. [CrossRef]
- <sup>25</sup> Schneider, J. J. In *Nanomaterials: Synthesis, properties and applications*; Edelstein, A. S.; Cammarata, R. C., eds.; Institute of Physics Publishing: Bristol, 1996. [CrossRef]