



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANA PAULA APARECIDA BORGES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO
FOTOVOLTAICA

Catalão/GO

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO
Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, número 1120, - Bairro Setor Universitário, Catalão/GO, CEP 75704-020
Telefone: -- <https://www.ufcat.edu.br>

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA)

TERMO DE CIÊNCIA E AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DE TESES E DISSERTAÇÕES DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO (UFCAT)

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Catalão (UFCAT) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFCAT), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei 9.610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFCAT é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o(a) autor(a) e o(a) orientador(a) Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico
Dissertação ou Tese? **TESE**

2. Nome completo do autor: **Ana Paula Aparecida Borges**
Nome completo do(a) orientador(a): **Mario Godinho Junior**

3. Título do trabalho

Título: **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO FOTOVOLTAICA**

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)
Concorda com a liberação total do documento: [**X**] **SIM** [] **NÃO**¹

[¹] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

- a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);
- b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo. Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Documento assinado digitalmente
 **ANA PAULA APARECIDA BORGES**
Data: 15/09/2025 23:53:03-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Ana Paula Aparecida Borges

Documento assinado digitalmente
 **MARIO GODINHO JUNIOR**
Data: 28/08/2025 14:52:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Mario Godinho Junior
PPGQ-Doutorado UFCAT

ANA PAULA APARECIDA BORGES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO
FOTOVOLTAICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química, da Universidade Federal de Catalão, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Mário Godinho Júnior

Co-Orientadora: Dra. Jocélia Pereira de Carvalho Oliveira

Catalão/GO

2025

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFCAT.

Borges, Ana Paula Aparecida
Síntese e caracterização de óxido de nióbio para aplicação fotovoltaica
/ Ana Paula Aparecida Borges. - 2025.
101 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Mário Godinho Júnior.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Catalão, Instituto de
Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão, 2025.
Bibliografia.
Inclui siglas, abreviaturas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Nb₂O₅. 2. Métodos de síntese. 3. Fase pseudo-hexagonal. 4. Células
fotovoltaicas. I. Godinho Júnior, Mário, orient. II. Título.

CDU 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO
Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, número 1120, - Bairro Setor Universitário, Catalão/GO, CEP 75704-020
Telefone: - - <https://www.ufcat.edu.br>

Ata nº 33 da sessão de Defesa de Tese de **Ana Paula Aparecida Borges**, estudante de doutorado no Programa de Pós-graduação em Química em Associação entre UFCAT/UEG/UFGD.

Ao décimo oitavo dia do mês de agosto de dois mil e vinte e cinco, a partir das 14:00 horas, por meio de videoconferência do google meet (<https://meet.google.com/sqs-ecpx-bkf>), realizou-se a sessão pública de Defesa de Tese da discente **Ana Paula Aparecida Borges**, intitulada "**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE NIÓBIO PARA**

APLICAÇÃO FOTOVOLTAICA". Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor **Mario Godinho Junior (PPGQ Doutorado/UFCAT)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professora Doutora **Elenice Maria Schons Silva (PPGQ Doutorado/UFCAT)** membro titular interno, Professor Doutor **Murillo Henrique de Matos Rodrigues (UNICAMP)** membro titular externo, Professora Doutora **Maria Fernanda do Carmo Gurgel (PPGQ Doutorado/UFCAT)** membro titular interno e Professor Doutor **João Gustavo Pereira da Silva (UFSCAR)**, membro titular externo; coorientadora: Professora Doutora **Jocélia Pereira de Carvalho Oliveira (UFCAT)**. Durante a arguição os membros da banca fizeram sugestões de pequenas alterações e complementações no trabalho final. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Tese, tendo sido a candidata **aprovada** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor Mario Godinho Junior, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos membros da Banca Examinadora.

Não houve alteração no Título

Documento assinado digitalmente
 **ELENICE MARIA SCHONS SILVA**
Data: 23/08/2025 08:26:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª. Dr^a Elenice Maria Schons Silva
PPGQ-Doutorado UFCAT

Documento assinado digitalmente
 **MURILLO HENRIQUE DE MATOS RODRIGUES**
Data: 19/08/2025 14:36:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Murillo Henrique de Matos Rodrigues
UNICAMP

Documento assinado digitalmente
 **MARIA FERNANDA DO CARMO GURGEL**
Data: 28/08/2025 14:43:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª. Dr^a Maria Fernanda do Carmo Gurgel
PPGQ-Doutorado UFCAT

Documento assinado digitalmente
 **JOAO GUSTAVO PEREIRA DA SILVA**
Data: 19/08/2025 17:51:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. João Gustavo Pereira da Silva
UFSCAR

Documento assinado digitalmente
 **MARIO GODINHO JUNIOR**
Data: 19/08/2025 08:37:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Mario Godinho Junior
PPGQ-Doutorado UFCAT
Presidente da Banca

Dedico esta TESE ao meu avô, Salviano Martins Borges (in memorian), que foi meu maior exemplo de caráter, respeito e humanização. Se essa trajetória iniciou em 2007 na graduação, é porque eu tive o meu maior fã torcendo por mim e acreditando que eu iria muito longe.

Ao senhor, “vô” Salviano, te dedico.

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a Deus, que me sustentou durante todo o período de doutoramento e, em nenhum momento, permitiu que eu desistisse deste propósito.

Ao meu orientador, professor Dr. Mário Godinho Júnior, e à minha coorientadora, professora Dra. Jocélia Pereira de Carvalho Oliveira, que me acolheram com carinho e respeito, sendo essenciais para o meu crescimento acadêmico e pessoal. Estiveram presentes do início ao fim, sendo fonte de segurança e os maiores incentivadores nesta jornada. Vocês são a minha inspiração de uma docência humanizada.

À minha filha, Isabella Ribeiro Borges, por compreender meus momentos de ausência; e aos meus pais e irmãos, por formarem minha rede de apoio constante.

Aos meus amigos, pelo apoio emocional e compreensão ao longo deste processo desafiador.

Aos professores Dra. Maria Fernanda do Carmo Gurgel, Dra. Elenice Maria Schons Silva, Dra. Luciana de Melo Coelho e Dr. Cristiano Morita Barrado, por todas as contribuições fundamentais ao longo da minha trajetória e, em especial, nesta tese.

À Faculdade Una de Catalão, pelo espaço cedido para a realização das sínteses e pela disponibilidade dos equipamentos utilizados na pesquisa.

À UNICAMP, em nome do Dr. Murillo Rodrigues Matos, pelos testes de aplicação do material em células fotovoltaicas.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), em nome do Dr. José Henrique Faleiro, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Ao Laboratório de Microscopia (LABMIC) da Universidade Federal de Goiás (UFG), pelas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia Raman.

Ao Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI), pelas análises de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pelas medidas de espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão (UFCAT), pelas medidas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho (IV).

Ao Laboratório Multidisciplinar de Nanomateriais (LMN) da UFCAT, pelo espaço e equipamentos disponibilizados para a pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química em Associação da Universidade Federal de Catalão, pela oportunidade de realizar este doutoramento.

À CAPES, pelo apoio financeiro por meio da bolsa concedida.

*Levanto os meus olhos para os montes
e pergunto:
De onde me vem o socorro?*

*O meu socorro vem do Senhor,
que fez os céus e a terra.*

*Ele não permitirá que você tropece;
o seu protetor se manterá alerta,*

*sim, o protetor de Israel não dormirá;
ele está sempre alerta!*

*O Senhor é o seu protetor;
como sombra que o protege,
ele está à sua direita.*

*De dia o sol não o ferirá;
nem a lua, de noite.*

*O Senhor o protegerá de todo o mal,
protegerá a sua vida.*

*O Senhor protegerá a sua saída
e a sua chegada,
desde agora e para sempre.*

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) com potencial aplicação em dispositivos fotovoltaicos, utilizando como precursor o oxalato amoniacal de nióbio e peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Foram empregadas rotas de precipitação térmica ($90\text{ }^\circ\text{C}$) e tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas ($120\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$), seguidas de calcinação a $550\text{ }^\circ\text{C}$ e $600\text{ }^\circ\text{C}$. A inovação do trabalho reside na simplicidade e baixo custo do método, que permitiu a obtenção da fase cristalina pseudo-hexagonal (TT- Nb_2O_5) à temperaturas moderadas, sem necessidade de rotas sintéticas complexas. As análises térmicas (TG/DSC) indicaram estabilidade térmica acima de $400\text{ }^\circ\text{C}$, com eventos exotérmicos associados à transição de fase. A difração de raios X (DRX) confirmou a formação da fase TT- Nb_2O_5 com cristalitos entre na ordem de 24 nm. As técnicas espectroscópicas (Raman, IV e UV-Vis) revelaram bandas vibracionais características das ligações Nb–O e Nb=O, além de um band gap óptico entre 3,78 e 4,02 eV, compatível com materiais semicondutores. As imagens de MEV e MET mostraram partículas esféricas, aglomeradas e nanométricas ($<25\text{ nm}$), enquanto as análises SAED evidenciaram a evolução da cristalinidade. A composição química, avaliada por EDS, indicou elevada pureza com teores de Nb e O próximos ao estequiométrico. Os resultados demonstram que o Nb_2O_5 sintetizado apresenta propriedades estruturais, ópticas e morfológicas adequadas para atuar como camada transportadora de elétrons (ETL) ou camada bloqueadora de buracos (HBL) em células solares de perovskita e sensibilizadas por corante (DSSC), contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias fotovoltaicas de alta eficiência e baixo custo.

Palavras-chave: Nb_2O_5 ; métodos de síntese; fase pseudo-hexagonal; células fotovoltaicas.

ABSTRACT

This work presents the synthesis and characterization of niobium pentoxide (Nb_2O_5) with potential application in photovoltaic devices, using ammonium niobium oxalate as a precursor and hydrogen peroxide as the oxidizing agent. Thermal precipitation routes ($90\text{ }^\circ\text{C}$) and microwave-assisted hydrothermal treatment ($120\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$) were employed, followed by calcination at $550\text{ }^\circ\text{C}$ and $600\text{ }^\circ\text{C}$. The innovation of this study lies in the simplicity and low cost of the method, which enabled the formation of the pseudo-hexagonal crystalline phase (TT- Nb_2O_5) at moderate temperatures, without the need for complex synthetic routes. Thermal analyses (TG/DSC) indicated thermal stability above $400\text{ }^\circ\text{C}$, with exothermic events associated with phase transition. X-ray diffraction (XRD) confirmed the formation of the TT- Nb_2O_5 phase with crystallite sizes around 24 nm . Spectroscopic techniques (Raman, FTIR, and UV-Vis) revealed characteristic vibrational bands of Nb–O and Nb=O bonds, as well as an optical band gap ranging from 3.78 to 4.02 eV , consistent with semiconductor materials. SEM and TEM images showed spherical, agglomerated, and nanoscale particles ($<25\text{ nm}$), while SAED analyses evidenced the evolution of crystallinity. Chemical composition assessed by EDS indicated high purity, with Nb and O contents close to stoichiometric values. The results demonstrate that the synthesized Nb_2O_5 exhibits structural, optical, and morphological properties suitable for use as an electron transport layer (ETL) or hole-blocking layer (HBL) in perovskite and dye-sensitized solar cells (DSSC), contributing to the development of high-efficiency, low-cost photovoltaic technologies.

Keywords: Nb_2O_5 ; synthesis methods; pseudo-hexagonal phase; photovoltaic cells.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Oferta interna de energia elétrica por fonte.	4
Figura 2 – Mapa brasileiro de irradiação solar em média anual.....	5
Figura 3 – Modelo simples de funcionamento da célula solar.	9
Figura 4 – Esquema do efeito fotovoltaico (junção p-n) no átomo de silício em uma célula solar comercial.	10
Figura 5 – Diagrama esquemático das principais tecnologias de células fotovoltaicas existentes atualmente.....	11
Figura 6 – Representação esquemática das estruturas de bandas de energia em (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes.	12
Figura 7 – Representação esquemática de bandas de energia para (a) um metal e (b) um semicondutor.	13
Figura 8 – Ilustração de ordem e desordem estrutural.	14
Figura 9 – Estrutura hexagonal. A célula primitiva possui $a_1 = a_2$, com comprimentos iguais, formando um ângulo de 120 graus entre eles. O eixo c é perpendicular aos planos a_1 e a_2 e possui comprimento diferente: $a_1 = a_2 \neq c$	15
Figura 10 – Representação da fase cristalina do Nb_2O_5 com o aumento da temperatura.	17
Figura 11 – Estruturas cristalinas do material Nb_2O_5 . (a) Estrutura do T- Nb_2O_5 observada ao longo do eixo b e eixo c. (b) Estrutura cristalina de TT- Nb_2O_5 em diferentes direções.	18
Figura 12 – Fluxograma de síntese do Nb_2O_5	23
Figura 13 – Análise termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para a amostra Nb_2O_5 sintetizado por precipitação térmica a 90°C.	29
Figura 14 – Análise termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para a amostra de Nb_2O_5 por precipitação térmica a 90°C seguido de tratamento hidrotermal a 120°C/1h.....	32
Figura 15 – Difração de Raios X da amostra de Nb_2O_5 sintetizado por: (a) precipitação com aquecimento a 90°C; (b) tratamentos térmico à 550 °C e (c) tratamento térmico a 600 °C.....	33
Figura 16 – Padrão de difração de raio X da fase pseudo hexagonal (TT- Nb_2O_5 , JCPDS 28-0317) do pentóxido de nióbio.....	34
Figura 17 – Difração de Raios X da amostra de Nb_2O_5 submetido ao tratamento hidrotérmico por micro-ondas (120°C/1h) e tratamento térmico a 550°C por 4 horas.	37
Figura 18 – Espectros vibracionais de Infravermelho da amostra de Nb_2O_5 pelo método de precipitação , com tratamentos térmicos de 550°C e 600°C.	39

Figura 19 – Espectro vibracional de Infravermelho da amostra de Nb ₂ O ₅ pelo método hidrotermal 120°C/1h.	41
Figura 20 – Espectro Raman dos materiais Nb ₂ O ₅ obtidos pelo método de precipitação térmica a 90°C e com tratamento térmico de 550°C.	43
Figura 21 – Espectro Raman dos materiais Nb ₂ O ₅ obtidos pelo método de precipitação térmica a 90°C seguindo de tratamento hidrotermal a 120°C/1h e com calcinação à 550°C.	47
Figura 22 – Imagens de Microscopia eletrônica de varredura da amostra de Nb ₂ O ₅ por precipitação e tratamento térmico a 550°C, com aumento: a) 1 kx; b) 5 kx; c) 10 kx e d) 15 kx.	49
Figura 23 – Mapeamento dos elementos presentes por análise dispersiva (EDS) para a amostra de Nb ₂ O ₅ por síntese de precipitação e tratamento térmico a 550°C.	51
Figura 24 – Imagens de Microscopia eletrônica de varredura da amostra de Nb ₂ O ₅ por síntese de precipitação seguido de tratamento hidrotérmico e tratamento térmico a 550°C com aumento de: a) 1 kx; b) 5 kx; c) 10 kx e d) 15 kx.	52
Figura 25 – Mapeamento dos elementos presentes por análise dispersiva (EDS) para a amostra de Nb ₂ O ₅ com tratamento hidrotermal.	53
Figura 26 – Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de Nb ₂ O ₅ sintetizada por precipitação térmica a 90°C.	54
Figura 27 – Imagens de Difração de área selecionada da amostra de Nb ₂ O ₅ por precipitação térmica a 90°C.	56
Figura 28 – Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de Nb ₂ O ₅ por precipitação térmica e tratamento térmico a 550°C.	58
Figura 29 – Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de Nb ₂ O ₅ por precipitação a 90°C e tratamento térmico de 550°C ilustrando a direção dos cristais e os espaços interplanares.	59
Figura 30 – Imagens de Difração de área selecionada da amostra de Nb ₂ O ₅ por precipitação e aquecimento a 90°C e tratamento térmico a 550°C.	60
Figura 31 – Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de Nb ₂ O ₅ por precipitação térmica seguido de tratamento hidrotermal a 120°C/1h.	62
Figura 32 – Imagens de Difração de área selecionada da amostra de Nb ₂ O ₅ por precipitação seguido de tratamento hidrotermal a 120°C/1h.	63
Figura 33 – Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de Nb ₂ O ₅ por precipitação seguido de tratamento hidrotermal a 120°C/1h e tratamento térmico de 550°C.	64

- Figura 34** – Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de Nb₂O₅ por precipitação seguido de tratamento hidrotermal a 120°C/1h e tratamento térmico de 550°C ilustrando a direção dos cristais e os espaços interplanares.65
- Figura 35** – Imagens de Difração de área selecionada da amostra de Nb₂O₅ por precipitação e aquecimento seguido de tratamento hidrotermal a 120°C/1h e tratamento térmico de 550°C.66
- Figura 36** – Espectros de reflectância difusa (energia de band gap) para a) Nb₂O₅ sintetizado por precipitação e aquecimento a 90°C e b) Nb₂O₅ sintetizado por precipitação e aquecimento a 90°C e tratamento térmico a 550°C.68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados para síntese do Nb ₂ O ₅	21
Tabela 2 – Comparação entre as principais particularidades de cada trabalho usados como referência para a síntese de Nb ₂ O ₅	22
Tabela 3 – Tamanho médio de cristalito utilizando equação de Scherrer para amostras de Nb ₂ O ₅ _aq_550 e Nb ₂ O ₅ _aq_600.	36
Tabela 4 – Tamanho médio de cristalito utilizando equação de Scherrer para amostras de Nb ₂ O ₅ _HT_550.	38
Tabela 5 – Descrições das bandas de absorção do Nb ₂ O ₅ pelo método de precipitação térmica a 90°C, e calcinações de 550°C e 600°C, identificados por Infravermelho.	40
Tabela 6 – Descrições das bandas de absorção do Nb ₂ O ₅ pelo método hidrotermal (120°C/1h) identificados por Infravermelho.	42
Tabela 7 – Modos vibracionais do Nb ₂ O ₅ sintetizado por precipitação a 90 °C seguido de tratamento térmico a 550 °C em comparação com a literatura selecionada.	46
Tabela 8 – Percentual em massa dos elementos que compõe a amostra de Nb ₂ O ₅ por síntese de precipitação e tratamento térmico a 550°C por análise por energia dispersiva (EDS).	50
Tabela 9 – Percentual em massa dos elementos que compõe a amostra de Nb ₂ O ₅ com tratamento hidrotérmico e tratamento térmico a 550°C por análise por energia dispersiva (EDS).	53
Tabela 10 – Análise de espaçamentos interplanares de SAED de Nb ₂ O ₅ por precipitação térmica a 90°C em comparação com pico equivalente 2θ teórico da ficha JCPDS 28-0317...	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a-Si	Silício amorfo
ANM	Agência Nacional de Mineração
BC	Banda de Condução
BEN	Balanço Energético Nacional
B	Blätter (folhas/placas, em alemão)
BV	Banda de Valência
CIGS	Cobre-Índio-Gálio-Selênio
CIS	Disseleneto de Cobre-Índio
CdTe	Telureto de Cádmio
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CRTI	Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX	Difração de Raios X
DSSC	Células Solares Sensibilizadas por Corantes
EDS	Energia Dispersiva de Raios X (análise dispersiva)
ETL	Electron Transfer Layer (Camada de Transporte de Elétrons)
FTO	Fluorine-doped Tin Oxide (óxido de estanho dopado com flúor)
FWHM	Full Width at Half Maximum (largura à meia altura)
GaAs	Arsenieto de Gálio
H	Hoch (alta temperatura, em alemão)
HBL	Hole Blocking Layer (Camada de bloqueio de buracos)
HIT	Heterojunction with Intrinsic Thin Layer
IR	Infravermelho
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LMN	Laboratório Multidisciplinar de Nanomateriais
LabMic	Laboratório de Microscopia da UFG
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MG	Minas Gerais
MME	Ministério de Minas e Energia
m-Si	Silício Monocristalino
Nb	Nióbio
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de Nióbio
N	Nadeln (agulhas, em alemão)
NPL	Nanoplacas
PSC	Célula Solar de Perovskita
p-Si	Silício Policristalino
R	Prismen (prismas, em alemão)
TG	Termogravimetria
T	Tief (baixa temperatura, em alemão)
TT	Tief-Tief (muito baixa temperatura, em alemão)
UFG	Universidade Federal de Goiás
UFGD	Universidade Federal da Grande Dourados
UFCAT	Universidade Federal de Catalão
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Nióbio – histórico, extração e aplicações	3
2.2	Demanda Energética Nacional	3
2.3	Nióbio e células solares	5
2.4	Células Solares	8
2.5	Semicondutores e ordem/desordem estrutural	11
2.6	Estrutura pseudo hexagonal do Nb₂O₅	15
2.7	Síntese pelo método hidrotermal	18
3	OBJETIVOS	20
3.1	Objetivo geral	20
3.2	Objetivos específicos	20
4	METODOLOGIA	21
4.1	Reagentes	21
4.2	Procedimento experimental	21
4.3	Caracterizações	24
4.3.1	Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial (TG/DSC)	24
4.3.2	Difração de Raios X	24
4.3.3	Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e Análise de Energia Dispersiva (EDS)	25
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED)	25
4.3.5	Espectroscopia de Espalhamento Raman	26
4.3.6	Espectroscopia na Região do Infravermelho	27
4.3.7	Espectroscopia de Absorção nas Regiões do Ultravioleta-Vísivel	27
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1	Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	29
5.1.1	2.1.1 Pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) pelo método de precipitação térmica a 90 °C	29
5.1.2	Pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) pelo método hidrotermal	31
5.2	Análise por Difração de Raios X	33

5.2.1	Pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) pelo método de precipitação	33
5.2.2	Pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) pelo método hidrotermal	36
5.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho	39
5.3.1	Nb_2O_5 pelo método de precipitação	39
5.3.2	Nb_2O_5 pelo método hidrotermal	41
5.4	Espectroscopia de Espalhamento Raman	43
5.4.1	Nb_2O_5 pelo método de precipitação	43
5.4.2	Nb_2O_5 pelo método hidrotermal	46
5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	48
5.5.1	Nb_2O_5 pelo método de precipitação	48
5.5.2	Nb_2O_5 pelo método hidrotermal	51
5.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (MET) e Difração de Área Seleccionada (SAED)	54
5.6.1	Nb_2O_5 pelo método de precipitação	54
5.6.2	Nb_2O_5 pelo método hidrotermal	62
5.7	Espectroscopia Óptica na Região do Ultravioleta -Visível	68
6	CONCLUSÃO	71
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	72
8	PRODUÇÃO CIENTÍFICA	73
8.1	Artigos publicados	73
8.2	Capítulos de livros publicados	73
8.3	Artigos em processo de submissão	73
9	REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

O crescimento econômico e populacional das últimas décadas tem impulsionado um aumento significativo no consumo global de energia elétrica, tradicionalmente suprido por combustíveis fósseis como carvão, petróleo e gás natural (MME, 2023). Embora eficientes na geração de energia, essas fontes não renováveis estão associadas a emissões expressivas de gases de efeito estufa e à degradação ambiental, além de dependerem de reservas finitas (Pinho; Galdino, 2014). Esse cenário tem fortalecido a necessidade de diversificação da matriz energética, com maior participação de fontes renováveis, capazes de suprir a demanda crescente de forma sustentável (Ben, 2023). Energia hidráulica, eólica, biomassa e, especialmente, solar vêm se consolidando como alternativas viáveis para reduzir impactos ambientais e mitigar as mudanças climáticas (Pinho; Galdino, 2014). Entre elas, a energia solar fotovoltaica se destaca pela abundância, ampla disponibilidade geográfica e potencial de geração descentralizada, sendo objeto de intensa pesquisa para o desenvolvimento de materiais e dispositivos mais eficientes e de baixo custo (Ben, 2023; Pinho; Galdino, 2014).

Entre os diversos semicondutores estudados, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) vem despertando crescente interesse na área de energia devido à sua elevada estabilidade química, não toxicidade, abundância no território brasileiro e propriedades estruturais e ópticas favoráveis à conversão fotovoltaica (Guo *et al.*, 2018; Rani *et al.*, 2014). O Brasil concentra cerca de 98% das reservas mundiais conhecidas de nióbio, configurando-se como o principal detentor desse recurso mineral estratégico (Vasconcelos, 2019). O Nb_2O_5 apresenta band gap típico entre 3,5 e 5,3 eV, podendo atuar como camada transportadora de elétrons (ETL) ou como camada bloqueadora de buracos (HBL) em diferentes arquiteturas de células solares, como as de perovskita e as sensibilizadas por corante (DSSC). Sua transparência à luz visível e a capacidade de absorver radiação na faixa do ultravioleta o tornam um material estratégico para aplicações optoeletrônicas (Fernandes *et al.*, 2019; Ou *et al.*, 2012;).

A obtenção controlada do Nb_2O_5 com propriedades otimizadas para aplicação fotovoltaica requer a escolha adequada da rota de síntese, de forma a ajustar parâmetros como cristalinidade, morfologia, tamanho de partícula e pureza. Métodos como a precipitação térmica e o tratamento hidrotermal têm se mostrado promissores, pois permitem não apenas a cristalização controlada, mas também a obtenção de materiais com diferentes níveis de ordem estrutural e graus de agregação, influenciando diretamente seu desempenho em dispositivos (Mikhailik *et al.*, 2008; Volanti *et al.*, 2007).

Neste trabalho, o Nb_2O_5 foi sintetizado a partir de oxalato amoniacal de nióbio, utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante, por duas rotas distintas: precipitação térmica a 90 °C e tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a 120 °C/1 h. As amostras foram tratadas termicamente a 550 °C e caracterizadas por técnicas de análise térmica (TG/DSC), difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e na região do infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), e espectroscopia UV-Vis, permitindo uma avaliação detalhada de suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas.

Deste modo, este estudo fornece subsídios científicos relevantes para pesquisas futuras voltadas à integração do Nb_2O_5 em dispositivos solares, ampliando as perspectivas de aproveitamento de um recurso mineral abundante no Brasil em prol de uma matriz energética mais limpa e sustentável.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.2 Nióbio – histórico, extração e aplicações

O nióbio (Nb) é um metal de transição e número atômico 41, descoberto na Inglaterra pelo químico inglês Charles Hatchett em 1801, onde seu estudo começou a ganhar relevância em meados do século XX com o uso do nióbio na substituição de tungstênio (W) na produção de aços para ferramentas (CBMM, 2018).

As reservas de nióbio ocorrem em diversos países, porém, 98% das reservas mundiais conhecidas concentram-se no Brasil, sendo também responsável por cerca de 90% da produção e comercialização mundial (Branco, 2016).

Em se tratando de exploração e produção de nióbio no Brasil, as reservas lavráveis encontram-se nos estados de Minas Gerais, Goiás, Amazonas, Rondônia e Paraíba. A maior reserva lavrável de Minas Gerais está na cidade de Araxá e em Goiás, na cidade de Catalão, onde é obtido a partir do pirocloro (Costa Júnior, 2014).

A oferta de nióbio no Brasil é realizada por duas empresas privadas, uma brasileira, que é a CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) em Araxá (MG) e uma chinesa, que é a CMOC (China Molybdenum Co), nas cidades de Catalão e Ovidor (GO) (Branco, 2016).

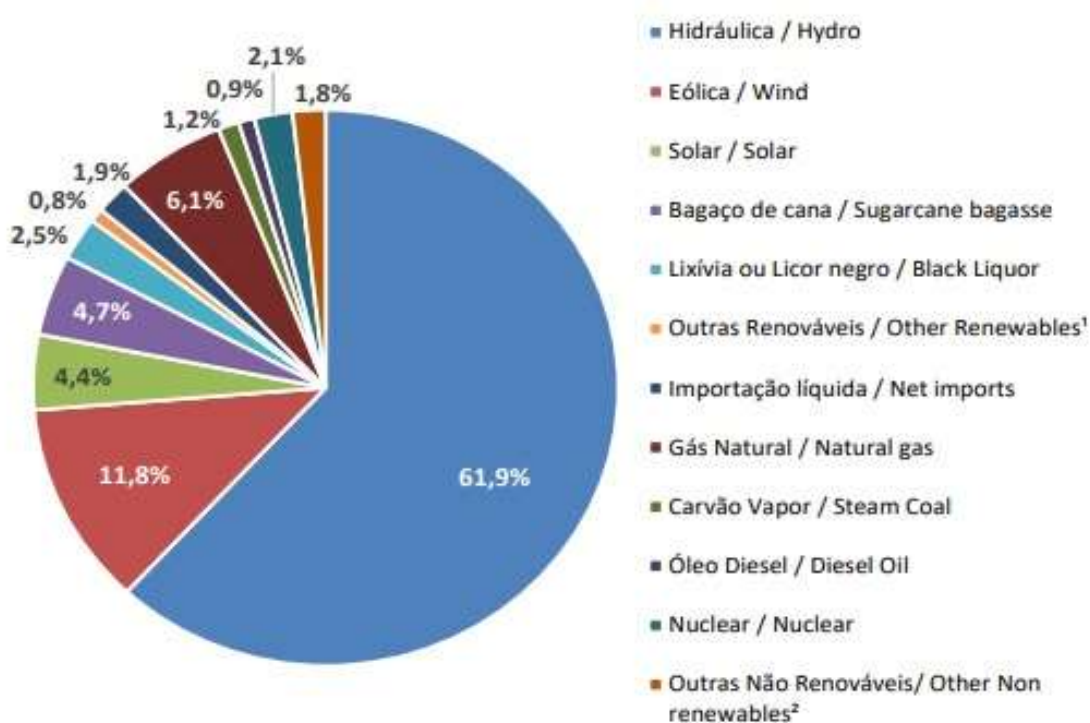
2.3 Demanda Energética Nacional

A demanda por energia para suprir as necessidades da produção mundial vem aumentando a exploração de reservas esgotáveis de combustíveis fósseis, causando impactos negativos ao meio ambiente por ser uma fonte poluente. É nessa perspectiva de minimizar os impactos ambientais que outras alternativas de introdução de fontes renováveis geradas a partir de recursos naturais vêm sendo estudadas e implementadas.

De acordo com o Ministério de Minas e Energia (MME, 2023), em 2022, no relatório de repartição da oferta interna de energia, a energia renovável representou 47,4% da matriz energética e a energia não renovável de 52,6%. Comparando-se os anos base de 2021 e 2022, verifica-se um aumento de 5,2 % na produção de energia renovável e diminuição de 4,2 % de energia não renovável.

Em 2022, a participação de renováveis na matriz elétrica representou 88% da oferta interna de eletricidade no Brasil, observando que a principal fonte utilizada é a hidráulica, correspondendo a 61,9% (Figura 1).

Figura 1 – Oferta interna de energia elétrica por fonte.



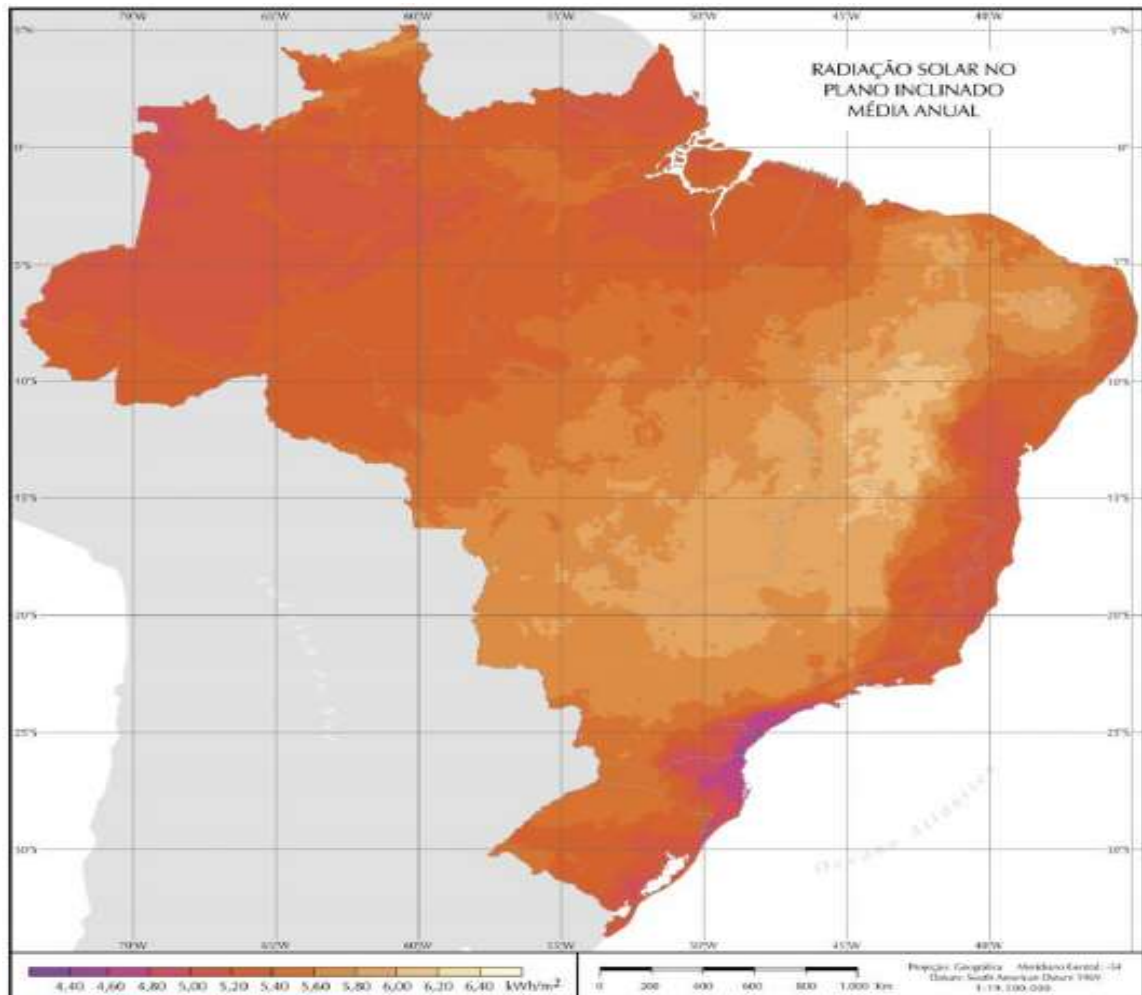
Fonte: Balanço Energético Nacional (BEN), 2023.

Dentre as fontes de energia renováveis, destacam-se duas que vem crescendo nos últimos anos: a energia eólica e a energia solar, embora este último ainda pouco utilizado. No ano de 2022, segundo dados da BEN (2023) a produção de energia eólica e solar correspondia respectivamente a 7,0% e 3,6%, um aumento de 12,9% para eólica e 51,5% para solar, comparado ao ano de 2021. Dentre as regiões mais participativas da oferta da energia eólica, destacam-se o Nordeste por possuir o maior número de parques eólicos em operação, sendo essa região contemplada devido a excelente qualidade de ventos (Pinto; Santos, 2019).

O Brasil possui um grande potencial para geração de energia elétrica a partir da fonte solar, porém este recurso ainda é pouco utilizado. Em 2022, apenas 3,6% do total de energia elétrica gerada no país foi proveniente da luz solar. Na Figura 2, observa-se no mapa de irradiação média anual brasileiro que o potencial disponível em toda a extensão territorial é

maior comparado com países da Europa, onde a conversão fotovoltaica já é amplamente utilizada (Pinho; Galdino, 2014).

Figura 2 – Mapa brasileiro de irradiação solar em média anual.



Fonte: Pinho; Galdino, 2014.

2.4 Nióbio e células solares

Na busca de um melhor desempenho das células solares, é necessário a síntese de materiais cristalinos de alta qualidade que diminuam perdas por recombinação de portadores de carga, principalmente através de defeitos estruturais e impurezas (Castro, 2018).

Os processos que são envolvidos na obtenção desses materiais possuem o custo muito elevado devido principalmente a pureza, qualidade cristalina necessária dos materiais e a tecnologia sofisticada empregada, o que dificulta a competitividade com a energia elétrica

oriunda de hidrelétricas e combustíveis fósseis. Devido a essas questões, na produção energia elétrica a partir da energia solar, é necessário desenvolver células solares que possuam alta eficiência, que sejam estáveis, que sejam produzidas a partir de materiais abundantes e disponíveis para produção em grande escala e baixo custo para se tornar acessível à população (Castro, 2018). Outra vantagem no uso de células fotovoltaicas é que este tipo de dispositivo dispensa redes de transmissão de energia, assim é possível atender a população distante ou isoladas de grandes centros.

Um semicondutor sintetizado que vem sendo estudado na aplicação de células solares são os semicondutores à base de Nióbio. O Brasil detém cerca de 98% dos depósitos de nióbio em operação no mundo, seguido por Canadá e Austrália (Vasconcelos, 2019). Levantamento feito pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), extinto no fim de 2018 para dar lugar à Agência Nacional de Mineração (ANM), indica que as reservas brasileiras somam 842,4 milhões de toneladas sendo que Araxá concentra 75% do total, enquanto 21% estão em depósitos não comerciais na Amazônia e 4% localizam-se em Catalão (GO) (Vasconcelos, 2019).

Rani et. al, (2014), trazem em seus estudos uma pesquisa de revisão sobre o semicondutor Nb_2O_5 , suas propriedades fundamentais, métodos de sínteses e aplicações. Com relação às propriedades elétricas, os autores destacam um estudo onde o Nb_2O_5 , assim como outros semicondutores, que a concentração de portadores de carga está diretamente relacionada com a estrutura de defeito do óxido do metal, é dependente da temperatura e da pressão do oxigênio. Nesse estudo, trazem a relação entre a condutividade de Nb_2O_5 (monoclínica) e temperatura ambiente sob pressão de oxigênio. O aumento da temperatura e diminuição da pressão parcial do oxigênio aumentam a condutividade elétrica no Nb_2O_5 .

Sobre as propriedades elétricas, Rani et. al, (2014) relata que o GAP deste semicondutor varia entre 3,5 e 5,3 eV e como resultado, o Nb_2O_5 , dependendo de sua cristalinidade e morfologia do grão, pode absorver luz adequadamente nas regiões próximas de ultravioleta ou pode ser usado como material transparente a luz UV. Para finalizar este estudo, o autor destaca cinco métodos de síntese deste material, sendo eles: hidrotérmico, solvotérmico, eletroquímico, sol – gel e oxidação térmica.

Ou et. al, (2012) abordam em seu estudo que o Nb_2O_5 seria um candidato ideal para aumentar a eficiência de células solares sensibilizadas com corantes (DSSCs). O desenvolvimento de uma rede de Nb_2O_5 nanoporosa cruzada se deu utilizando um processo exclusivo de anodização eletroquímica em temperatura elevada. A DSSC com

aproximadamente 4 μm de espessura de rede monoporosa de Nb_2O_5 produziu uma conversão de energia e eficiência de 4,1%. Em comparação a uma DSSC de TiO_2 , baseada em uma matriz de nanotubos com espessura semelhante, a eficiência é apenas de 2,7%, sendo assim 51% inferior à do Nb_2O_5 .

Guo, et. al, (2018) desenvolveram um método de preparo de filmes finos de Nb_2O_5 , depositados em uma solução de baixa temperatura, haja visto que existem materiais que exigem uma temperatura alta para deposição, como por exemplo, o TiO_2 . Uma solução aquosa de oxalato de nióbio foi preparada e depositada em substratos de FTO (vidro transparente condutor) seguida de secagem sob temperatura ambiente e tratamento térmico de 200 a 400°C em um ambiente atmosférico por 30 minutos. Todos os filmes foram expostos à luz UV usando um fluxo de ozônio por 10 – 90 minutos. Logo, foi preparado o dispositivo de PSC como camada de transporte de elétrons para célula solar de perovskita planar. Alcançaram uma eficiência de 17,7%, que é superior às PSCs de Nb_2O_5 pulverizada a vácuo ou alto tratamento térmico de TiO_2 com camada de transporte de elétrons (ETL – *Eletron Transfer Layer*). Os resultados mostram que os filmes de Nb_2O_5 depositados em solução de baixa temperatura podem ser um material ETL de baixo custo e fácil preparação para células solares de perovskita de alta eficiência.

Fernandes et. al, (2019) em seu trabalho, mostram que ao mudarem sistematicamente o fluxo de oxigênio sob Nb_2O_5 em condições de deposição, descobriu que é possível aumentar a condutividade do filme diminuindo o fluxo de oxigênio. A diminuição na taxa de fluxo de oxigênio induz vacâncias de O_2 , o que aumenta a condutividade do filme, levando a células solares com maior eficiência. Os filmes de óxido de nióbio foram depositados por pulverização catódica reativa em magnetron sob diferentes taxas de fluxo de oxigênio e aplicados como camada de transporte de elétrons em células solares de perovskitas. Camadas finas de Nb_2O_5 combinadas com TiO_2 mesoporoso pode resultar em células solares de perovskitas (PSC's) com histerese pequena e estabilidade a curto prazo de células solares, devido a melhor extração de elétrons fotogerados. O Nb_2O_5 obteve sucesso sendo utilizados em camada de bloqueio de orifício (*hole blocking layer* – HBL) com efeitos de eficiência de cerca de 11,1% com espessura de 70 nm de HBL.

Lu et. al, (2020) desenvolveram uma síntese coloidal de nanoplaquetas (NPLs) de $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ anisotrópico monoclinico para investigar o eletrocromismo de modo duplo de nanocristais de óxido de nióbio. O precursor de nióbio foi preparado pela mistura de NbCl_5 e ácido oleico, aquecido a 40°C sob vácuo para alcançar o primeiro estágio (denotado de NbP-40) com cor

vermelho sangue e posteriormente aquecido a 120°C sob vácuo para alcançar o 2º estágio (denotado de NbP-120) de cor laranja, formando o complexo cloro oleato de nióbio. Os nanocristais foram sintetizados por NbP-120 em um banho quente de ácido oleico e oleilamina a 300°C e permitindo que a reação prosseguisse por 10 minutos, elevando a formação de uma solução turva, indicando o crescimento do cristal. Filmes de nanoplacas demonstraram eletrocromismo de modo duplo com dois processos eletroquímicos diferentes, dando origem a respostas ópticas sequencialmente distintas.

2.5 Células Solares

A célula solar, também chamada de célula fotovoltaica, é uma tecnologia que converte luz solar em eletricidade. O princípio do funcionamento das células solares é baseado no efeito fotovoltaico, em que a geração de uma diferença de potencial na junção de dois materiais diferentes em resposta à radiação eletromagnética (Guerra, 2018).

O efeito fotovoltaico foi descoberto por Becquerel em 1839 ao observar que, ao iluminar uma solução ácida, surgia uma diferença de potencial entre os eletrodos imersos na solução. Em 1876, W. G. Adams e R. E. Day notaram o mesmo efeito em um dispositivo de selênio, sendo que as primeiras células fotovoltaicas foram fabricadas desde material, em 1883 por C. E. Frits. Somente nos anos 1950, após mais de um século, as primeiras células fotovoltaicas de silício foram produzidas nos EUA, com uma eficiência de 6%, potência de 5 mW e área de 2 cm² (Pinho; Galdino, 2014).

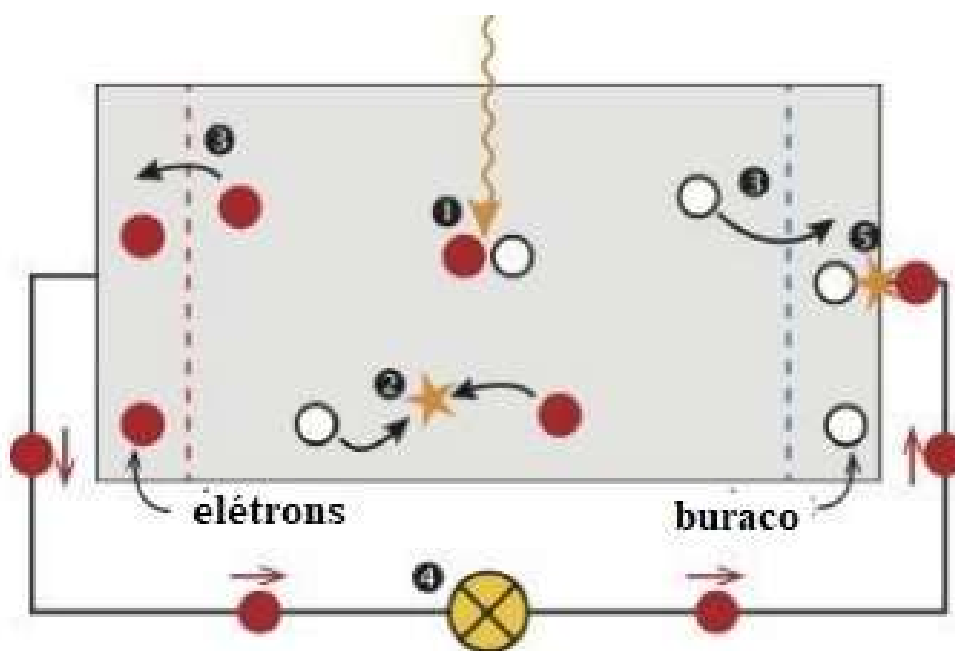
O princípio de funcionamento das células solares baseia - se no efeito fotovoltaico, ou seja, a geração de uma diferença de potencial na junção de dois materiais diferentes em resposta a radiação eletromagnética (Cometta, 1978; Matavelli, 2013;). O efeito fotovoltaico está intimamente relacionado com o efeito fotoelétrico, onde elétrons são emitidos de um material que absorveu luz com uma frequência acima de uma frequência limite dependente do material. (Smets *et al.*, 2015).

Neste contexto, na natureza existem materiais conhecidos como semicondutores, que se distinguem por terem uma banda de valência (BV) completa com elétrons e uma banda de condução (BC) vazia (sem elétrons), a uma temperatura de zero absoluto (0 K). Dessa forma, um semicondutor exhibe propriedades semelhantes às de um isolante a 0 K. Uma característica importante dos semicondutores, devido à presença dessas bandas, há o aumento da condutividade conforme a temperatura aumenta. Isso ocorre devido à excitação térmica dos

elétrons da banda de valência para a banda de condução, resultando na formação de "lacunas" ou "buracos" na banda de valência. Essas lacunas são carregadas positivamente e têm uma mobilidade aproximadamente um terço da dos elétrons na banda de condução (Mariano; Junior, 2022; Pinho; Galdino, 2014).

Quando uma placa fotovoltaica recebe a irradiação solar, os elétrons são excitados da BV para BC, deixando um espaço vazio na BV. Esse vazio, chamado de buraco, atua como uma partícula com carga elementar positiva. Ao absorver um fóton, ocorre a formação de um par elétron-buraco, resultando na conversão da energia radiativa do fóton em energia química no par elétron-buraco (Smets, et. al, 2015). A Figura 3, representa o modelo de funcionamento de uma célula solar de forma simplificada.

Figura 3 – Modelo simples de funcionamento da célula solar.



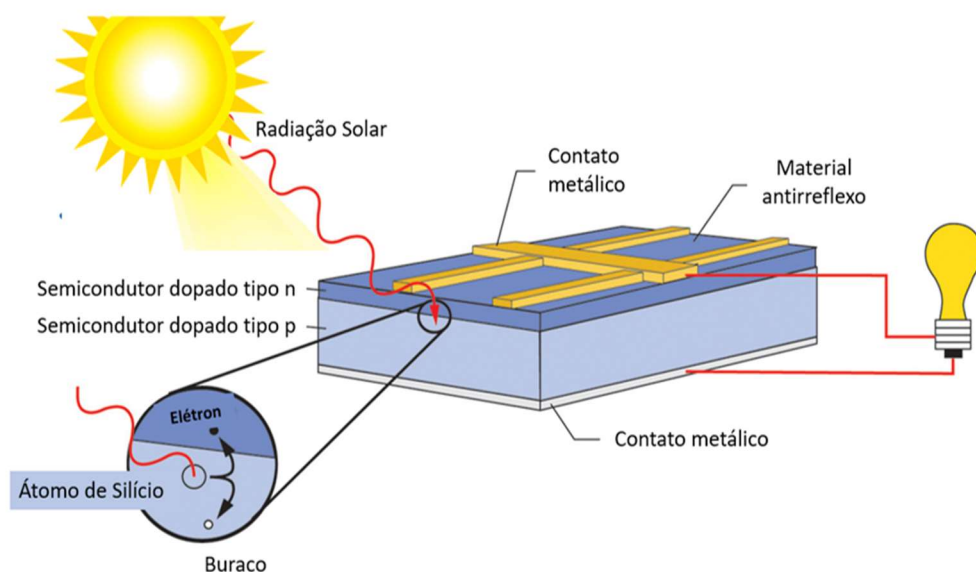
Fonte: Smets, et. al, 2015 (Adaptado).

Funcionamento da célula fotovoltaica da Figura 3: Em (1) A placa recebe a incidência de luz solar e os fótons absorvidos, promovem a formação de um par elétron-buraco. (2) O par elétron-buraco se recombinará, liberando um fóton. (3) Através das membranas semipermeáveis, os elétrons e as buracos podem ser separados. (4) Os elétrons separados podem ser usados para acionar um circuito elétrico. (5) Depois que os elétrons passaram pelo circuito, eles novamente se recombinarão com buracos.

A constituição básica de uma célula solar comercial, é baseada em duas camadas de semicondutores (junção), sendo uma camada contendo carga positiva (semicondutor tipo-p) e

outra contendo carga negativa (semicondutor tipo-n), como representados na Figura 4, que geram corrente elétrica quando expostas a radiação solar. Ao unir esses dois tipos de semicondutores, um campo elétrico é formado na região da junção como elétrons que se movem para o lado p positivo e os buracos se movem para o lado n negativo, produzindo assim uma tensão elétrica (Guerra, 2018). Esses dispositivos são baseados na criação do par elétron/buraco e o gerenciamento da recombinação destes é fonte de pesquisas de melhorias nesses dispositivos.

Figura 4 – Esquema do efeito fotovoltaico (junção p-n) no átomo de silício em uma célula solar comercial.

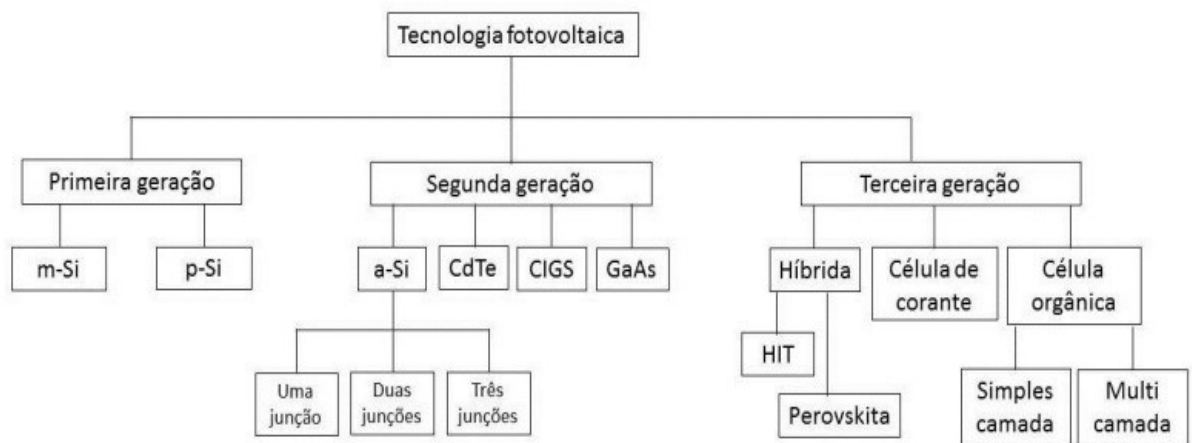


Fonte: Carvalho, 2021.

Atualmente, as células solares são classificadas em três categorias: células solares de primeira geração, segunda geração e terceira geração (representadas no diagrama da Figura 5), que são diferenciadas pelos materiais e tecnologias que são fabricadas. As células solares de primeira geração (células *Wafer*), são baseadas na junção p-n, sendo o principal exemplo as células constituídas de silício cristalino e arsenato de gálio, constituída de dois representantes, o silício monocristalino (*m-Si*) e policristalino (*p-Si*), destacando-se como tecnologia dominante por apresentar maior estabilidade, porém, apresentam alto custo de produção e instalação. Já as células de segunda geração ou de filmes finos, podem ser constituídas de silício amorfo (*a-Si*), Arsenieto de Gálio (*GaAs*), Disseleneto de Cobre-Índio e Cobre-Índio-Gálio (*CIS e CIGS*) ou Telureto de Cádmio (*CdTe*), e embora possuam custo mais baixo de produção, apresentam menor desempenho (Bülher, Santos, Gabe, 2018; Raphael *et al*, 2018). As células solares de terceira geração ou de filmes finos emergentes, são a base de materiais orgânicos, corantes, e

tecnologias híbridas (tecnologias que correspondem a materiais que se obtém unindo silício em diferentes formas cristalinas com filmes finos), como tecnologia HIT (hetero união com camada fina intrínseca) e células solares de perovskitas, que possuem elevada eficiência e baixo custo de produção (Bülher, Santos, Gabe, 2018; Raphael *et al*, 2018).

Figura 5 – Diagrama esquemático das principais tecnologias de células fotovoltaicas existentes atualmente.



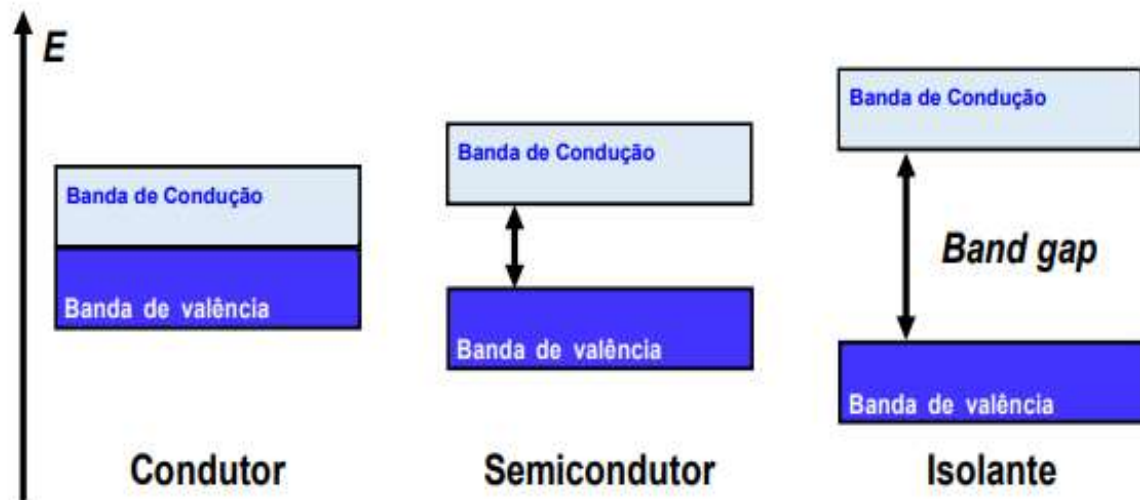
Fonte: Bülher, Santos, Gabe, (2018), adaptado de Kumar, M., Kumar, A. (2017).

Com o avanço de pesquisas e tecnologias, diferentes tipos de células solares que se diferem do silício vêm se destacando, fazendo parte da nova geração de dispositivos fotovoltaicos, sendo elas: Células solares sensibilizadas por corantes (DSSC), Células solares sensibilizadas por pontos quânticos (QDSSC) e Células solares de perovskitas (PSC) (Raphael *et al.*, 2018).

2.6 Semicondutores e ordem/desordem estrutural

Os semicondutores possuem propriedades elétricas que são intermediárias entre aquelas dos condutores elétricos (metais e ligas metálicas) e os isolantes (cerâmicas e polímeros) (Callister; William, 2016). A Figura 6, representa essa interpretação da estrutura de separação de bandas de energias para os condutores, semicondutores e isolantes.

Figura 6 – Representação esquemática das estruturas de bandas de energia em (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes.



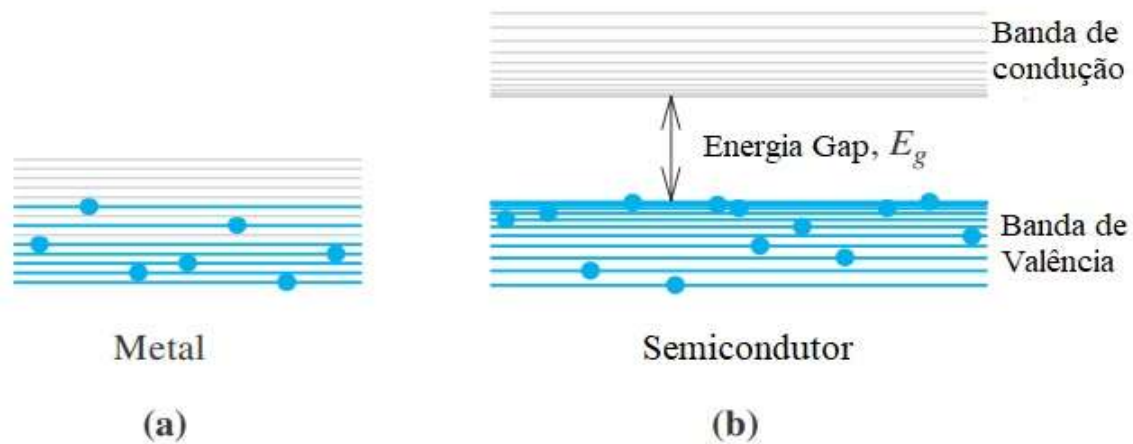
Fonte: Pedroso, 2014.

O comportamento de um material cristalino varia dependendo da ocupação das suas bandas de energia. Quando todas as bandas permitidas estão completamente preenchidas ou vazias, o cristal age como um isolante, impedindo o movimento dos elétrons sob um campo elétrico. Por outro lado, se uma ou mais bandas estiverem parcialmente preenchidas, geralmente entre 10 e 90 %, o cristal se comporta como um metal. Se uma ou duas bandas estiverem apenas parcialmente preenchidas ou parcialmente vazias, o cristal é classificado como um semicondutor (Kittel, 2004).

Segundo Baccaro e Gutz (2018), a classificação dos materiais como condutores, semicondutores ou isolantes depende da estrutura de bandas de energia e da posição do nível de Fermi (E_f). Em condutores, como os metais, há sobreposição entre as bandas de valência (BV) e condução (BC), permitindo o transporte de carga mesmo à temperatura ambiente. Já os isolantes apresentam um band gap largo (E_g), com E_f localizado dentro dessa região proibida, o que impede a mobilidade de elétrons. Os semicondutores, por sua vez, possuem um band gap estreito ($E_g < 4$ eV), com E_f situado aproximadamente no centro da banda proibida. Nessa condição, a excitação térmica à temperatura ambiente promove os elétrons da BV para a BC, gerando pares elétron-buraco que atuam como transportadores de carga intrínsecos. A condutividade desses materiais aumenta com a temperatura ou com a dopagem, sendo esta última uma estratégia comum para melhorar o desempenho eletroquímico dos semicondutores.

A banda de energia abaixo do gap é chamada de banda de valência, enquanto a banda de energia acima da lacuna é chamada de banda de condução, como representada na Figura 7.

Figura 7 – Representação esquemática de bandas de energia para (a) um metal e (b) um semicondutor.



Fonte: Dimitrijevic, 2011. Adaptado.

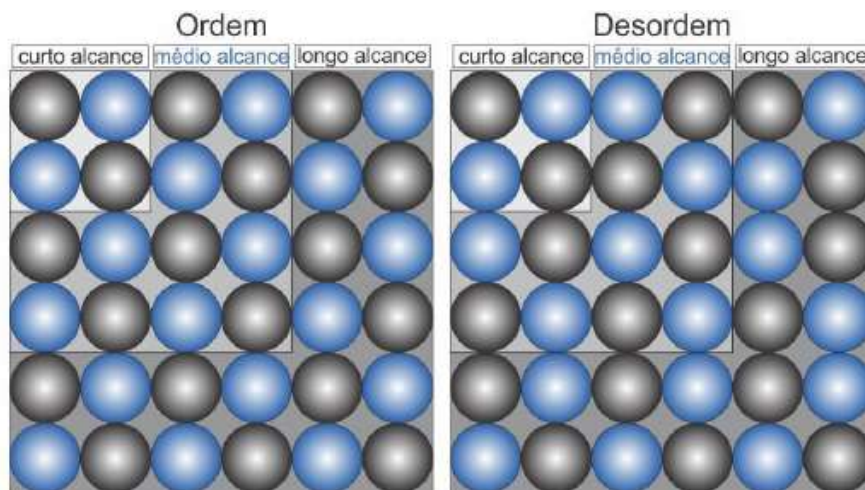
À medida que a temperatura aumenta, os elétrons são excitados termicamente a partir da banda de valência para a banda de condução. Tanto os elétrons na banda de condução quanto os orbitais vazios ou lacunas deixadas na banda de valência contribuem para a condutividade elétrica (Kittel, 2004).

Um cristal de um elemento ou composto é construído por unidades regularmente repetidas que podem ser átomos, moléculas ou íons (Shriver; Atkins, 2003), ao longo de grandes distâncias atômicas (Callister, 2016). O que difere os cristais dos gases e dos líquidos é porque os arranjos atômicos destes não necessitam de uma periodicidade. No entanto, nem todos os sólidos são cristalinos. Alguns são amorfos como o vidro e se caracterizam por não possuir arranjo regular de átomos em seu interior (Cullity, 1978).

Para entender a diferença entre sólidos cristalinos e amorfos é necessário compreender a definição de ordem e desordem do sistema. Segundo Mazza (2011), a ordem e a desordem estrutural dos materiais podem ser avaliadas a longo, médio e a curto alcance e que para sólidos cristalinos existe a presença de uma rede cristalina com alto grau de organização, ou seja, os átomos ocupam sítios em um grupo tridimensional periódico. Para Cullity (1978), quando uma disposição periódica entre os átomos A e B persiste em distâncias muito grandes no cristal, é

conhecido como ordem de longo alcance. Quando esse material que está ordenado é submetido a temperatura, o arranjo atômico pode se modificar e desordenar o sistema, o que pode gerar novas propriedades físicas e químicas, como esquematizado na Figura 8. A ordem de curto alcance é designada considerando-se a escala de um átomo e seu análogo mais próximo e de dois ou três átomos mais distantes (Wright; Edwards, 2008).

Figura 8 – Ilustração de ordem e desordem estrutural.



Fonte: Wright e Edwards (2008).

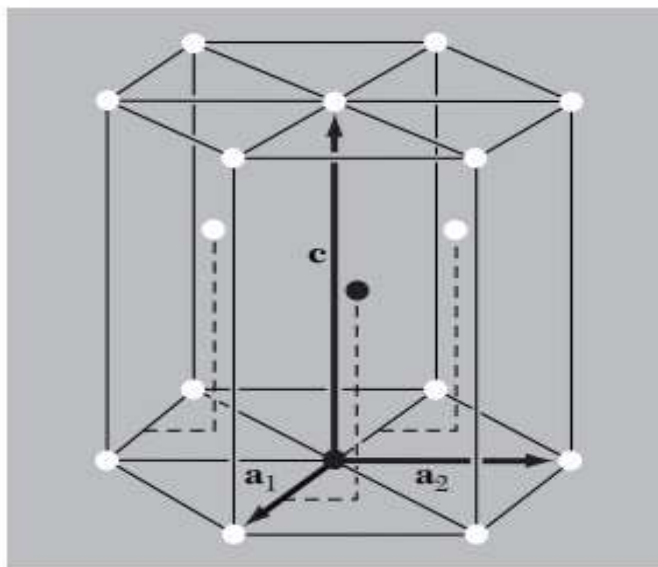
As técnicas de caracterização que avaliam as transformações de ordem e desordem estrutural de um sistema podem ser por difração de raio x (Cullity, 1978) e também por técnicas espectroscópicas como o Raman (Vandenabeele, 2013) que identifica as vibrações da rede. Cada material possui um sistema cristalino particular e as mudanças de transformação organizacional podem ser acompanhadas por padrões de difração de raio x. Callister (2016), define material amorfo ou não cristalino aquele sistema em que a ordem atômica de longo alcance está ausente. A estrutura cristalina é uma designação da maneira na qual os átomos, íons ou moléculas estão espacialmente arranjados. O autor define também que para um sólido cristalino que possui um arranjo periódico e repetitivo dos átomos perfeito ou se estende ao longo da totalidade da amostra é conhecido como monocristal, pois todas as células unitárias se interligam da mesma maneira e possuem a mesma orientação. A inserção de elementos diferentes e em diferentes quantidades, podem modificar a ordem/desordem dos materiais e assim suas propriedades, e isso é fonte de várias pesquisas.

2.7 Estrutura pseudo-hexagonal do Nb_2O_5

Os átomos de um material cristalino estão arranjados regularmente em posições que definem uma estrutura cristalina específica. A regularidade dessas posições significa que o padrão de uma célula unitária é repetido para formar o cristal como um todo. Um cristal ideal é construído pela repetição infinita de grupos idênticos de átomos (Dimitrijević, 2011; Kittel, 2004).

No sistema hexagonal, a estrutura cristalina é caracterizada por uma célula primitiva que é um prisma reto baseado em um losango com um ângulo interno de 120 graus, como representado na Figura 9. Nesse sistema, os parâmetros de rede incluem três eixos, dois dos quais são de igual comprimento e formam um ângulo de 120 graus entre si, enquanto o terceiro eixo é perpendicular aos outros dois e tem um comprimento diferente ($a_1 = a_2 \neq c$) (Kittel, 2004).

Figura 9 – Estrutura hexagonal. A célula primitiva possui $a_1 = a_2$, com comprimentos iguais, formando um ângulo de 120 graus entre eles. O eixo c é perpendicular aos planos a_1 e a_2 e possui comprimento diferente: $a_1 = a_2 \neq c$.



Fonte: Kittel, 2004.

O Nb_2O_5 possui uma estrutura hexagonal desordenada, composta por átomos de oxigênio em seis faces e uma configuração de cadeia Nb-O-Nb-O. A falta de oxigênio na estrutura resulta na deformação desses poliedros. Na década de 1950, Frevel e Rinn conduziram estudos sobre o Nb_2O_5 e identificaram uma fase de "baixa temperatura", atualmente conhecida como TT- Nb_2O_5 . Pela técnica de difração de raio X, eles caracterizaram uma fase pseudo-

hexagonal com constantes de rede $a = 3,607 \text{ \AA}$ e $c = 3,925 \text{ \AA}$. Essa fase se transforma em $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ quando aquecida a 973 K (Pang *et al.*, 2023).

O Nb_2O_5 pode ocorrer no estado amorfo ou em um dos muitos polimorfos cristalinos diferentes. No sistema nióbio-oxigênio, o nióbio pode existir em quatro estados de oxidação distintos: 0 , 2^+ , 4^+ e 5^+ . Esses estados de oxidação estão frequentemente associados às fases do nióbio metálico, NbO , NbO_2 e Nb_2O_5 , respectivamente.

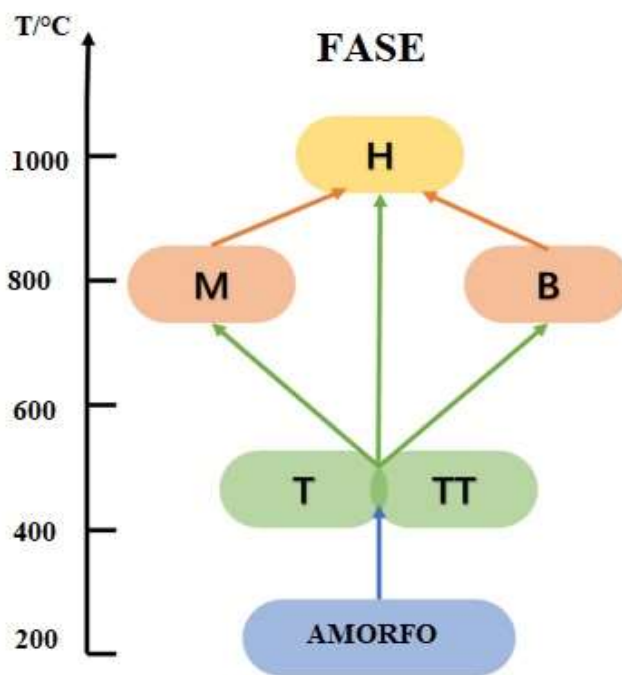
Estudos relacionados ao pentóxido de nióbio e seus polimorfos remontam desde 1941, com o alemão George Brauer em seu estudo intitulado “Die Oxyde des Niobs” (Os óxidos de Nióbio) em que faz uma abordagem geral sobre o Nb_2O_5 , classificando seus polimorfos. Esse estudo de Brauer, é descrito no trabalho de revisão de Nico, Monteiro e Graça (2016), que abrange um histórico sobre os primeiros conhecimentos sobre esse material e as primeiras classificações sobre sua polimorfia, que está associado a suas transições de fase, com diferentes temperaturas e métodos de síntese.

Os autores descrevem que em 1966, Schäfer *et al.*, publicaram um estudo intitulado “Modificações do Pentóxido de Nióbio”, enfatizando a necessidade de uma revisão crítica e classificação do pentóxido de nióbio disponível para estabelecer uma base sólida para investigações futuras. Naquela época, já existiam várias fases distintas de óxidos de nióbio com diferentes denominações, demandando esclarecimento, organização e compilação de todas as informações existentes. Alguns polimorfos do Nb_2O_5 foram designados por sequências de letras gregas, como é comum em sistemas bem estabelecidos. No entanto, dada a falta de um conhecimento definitivo sobre todos os polimorfos, Schäfer e colaboradores, optaram por utilizar símbolos neutros, seguindo e expandindo o método de classificação de Brauer. Assim, alguns polimorfos foram categorizados com base na temperatura: TT, T, M e H (do alemão Tief–Tief, Tief, Medium e Hoch, que significa muito baixo, baixo, médio e alto, respectivamente), enquanto outros foram nomeados de acordo com a forma das partículas B, N e R (do alemão Blätter, Nadeln e Prismen, que significa folhas/placas, agulhas e prismas, respectivamente). Embora Schäfer e colaboradores tenham sido capazes de reconciliar alguns dos polimorfos reportados por diferentes autores, outras modificações no pentóxido de nióbio, como ϵ , *I-High* e *II*, não puderam ser reproduzidas ou estudadas, sugerindo a possibilidade de que essas fases sejam metaestáveis e/ou não estequiométricas (Nico; Monteiro; Graça, 2016).

O pentóxido de nióbio amorfo é sintetizado geralmente por vários métodos em baixas temperaturas e pode ser posteriormente cristalizado nas fases TT ou T em torno de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, como representado na Figura 10. Em temperaturas intermediárias (em torno de $800 \text{ }^\circ\text{C}$), o

material pode transformar-se na fase M (tetragonal), enquanto a fase H é formada a aproximadamente 1000 °C (Pang, *et al.*, 2023).

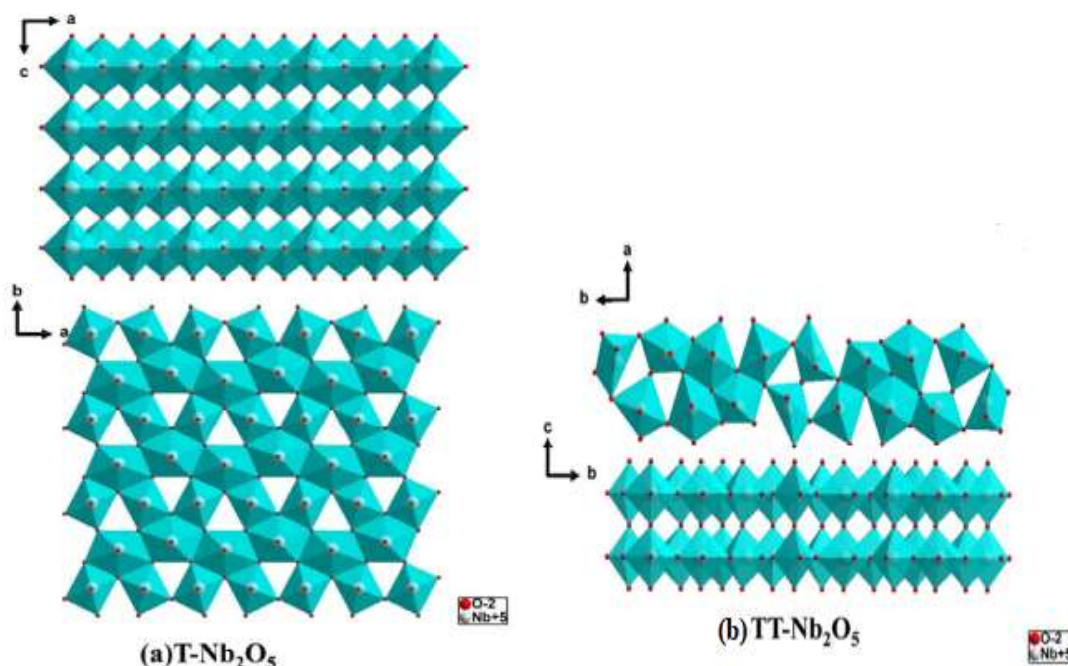
Figura 10 – Representação da fase cristalina do Nb₂O₅ com o aumento da temperatura.



Fonte: PANG, *et al.*, 2023. Adaptado.

As fases de baixa temperatura do Nb₂O₅, TT ou T, são consideradas semelhantes devido a padrões de difração de raios x comparáveis. A fase TT nem sempre se forma a partir componentes puros como material de partida, sugerindo que TT pode ser uma forma menos cristalina de T, estabilizada por impurezas. Uma diferença significativa é a presença de impurezas em TT, como átomos de oxigênio substituídos por espécies monovalentes, (como OH⁻ e Cl⁻), ou vacâncias, enquanto os átomos de Nb ocupam uma gama de posições entre dois locais cristalograficamente semelhantes em T (Nowak; Ziolek, 1999). Essa substituição ajuda a estabilizar a fase TT do Nb₂O₅ (Pang *et al.*, 2023). A Figura 11 faz uma representação da estrutura cristalina do pentóxido de nióbio das fases T_Nb₂O₅ e TT-Nb₂O₅.

Figura 11 – Estruturas cristalinas do material Nb_2O_5 . (a) Estrutura do $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ observada ao longo do eixo b e eixo c. (b) Estrutura cristalina de $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes direções.



Fonte: Pang, *et al.*, 2023. Adaptado.

É importante ressaltar que a escala de temperatura deve ser considerada indicativa e não absoluta, pois outros fatores além da temperatura podem influenciar nas transições estruturais do Nb_2O_5 , como método de preparação, temperatura e composição (Ko; Weissman, 1990).

2.8 Síntese pelo método hidrotermal

A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas proporciona um aquecimento rápido do sistema e contribui para diminuição do tempo de síntese comparado a outros métodos. A transferência de energia térmica por irradiação do micro-ondas ocorre devido a aplicação de um campo magnético que interage com os dipolos da molécula, chamado de aquecimento dielétrico. Esse aquecimento dielétrico transforma a energia eletromagnética em calor através do mecanismo chamado rotação de dipolo, que se relaciona com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo eletromagnético aplicado. Quando o campo é removido, as moléculas voltam a um estado desordenado, e então, a energia que foi absorvida é dissipada na forma de calor. Como o campo eletromagnético oscila constantemente,

ocorre assim um pronto aquecimento destas moléculas (Marinho, 2017; Sanseverino, 2002; Volanti *et al.*, 2007).

A síntese com base no método hidrotermal corresponde à capacidade de precipitar em pó (cristalizado) diretamente da solução, a regulação da taxa e uniformidade de nucleação, o crescimento e a formação que resulta de um melhor controle do tamanho e da morfologia dos cristalitos e níveis de agregação reduzidos são fatores que corroboram para o sucesso do método (Mikhailik, *et al.*, 2008).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Sintetizar pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) pelos métodos de precipitação térmica e tratamento hidrotermal, a fim de obter partículas nanométricas para aplicação em células fotovoltaicas.

3.2 Objetivos específicos

- a) Obter nanopartículas de óxido de nióbio através do método dos peróxidos oxidantes e controlar o tamanho de partícula.
- b) Avaliar a estrutura dos materiais por meio das técnicas de difração de raios x (DRX), Espectroscopia Raman e Espectroscopia por Infravermelho (IR);
- c) Analisar a morfologia dos compostos utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- d) Verificar a característica de semicondutor dos materiais por meio de espectroscopia na região do Visível;
- e) Calcular o gap óptico dos materiais utilizando o método de Wood e Tauc.
- f) Investigar aplicabilidade em células fotovoltaicas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para a realização da síntese de precipitação dos materiais estudados possuem baixo grau de impureza. As empresas fornecedoras, bem como os respectivos graus de pureza podem ser descritos na tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes utilizados para síntese do Nb₂O₅.

Reagente	Fórmula Química	Pureza (%)	Fornecedor
Oxalato amoniacal de Nióbio	C ₄ H ₄ NNbO ₉ .xH ₂ O	99,99	Aldrich
Peróxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂	35%	Neon

Fonte: Própria autora (2023).

4.2 Procedimento experimental

A rota sintética empregada na síntese das nanopartículas de pentóxido de nióbio foi elaborada com base no procedimento descrito por Leite *et al.* (2006) e posteriormente aprofundado por Lopes *et al.* (2014) e Lima (2021), com as devidas adaptações para as condições experimentais adotadas neste estudo. Com o objetivo de contextualizar e facilitar a compreensão da metodologia empregada, a Tabela 2 apresenta uma comparação dos principais aspectos de cada síntese descrita nos trabalhos citados.

Tabela 2 – Comparação entre as principais particularidades de cada trabalho usados como referência para a síntese de Nb₂O₅.

Referência	Método de síntese	Precursor de nióbio	Meio líquido	Parâmetros de síntese
Leite <i>et al.</i> (2006)	Hidrotermal convencional	Oxalato amoniacal de nióbio	H ₂ O + H ₂ O ₂	120 e 140 °C por diversas horas
Lopes <i>et al.</i> (2014)	Hidrotermal convencional	Oxalato amoniacal de nióbio	H ₂ O + H ₂ O ₂	100, 125, 150 e 175 °C por 12 h
Lima (2021)	Hidrotermal assistido sistema de digestão por microondas	Oxalato amoniacal de Nióbio	H ₂ O + H ₂ O ₂	160, 170 e 180 °C por 5, 10 e 20 min
Presente trabalho	Precipitação térmica a 90 °C	Oxalato amoniacal de Nióbio	H ₂ O + H ₂ O ₂	90 °C/4h
Presente trabalho	Hidrotermal assistido por micro-ondas adaptado	Oxalato amoniacal de Nióbio	H ₂ O + H ₂ O ₂	120 °C/1h

Fonte: Lima (2021), adaptada.

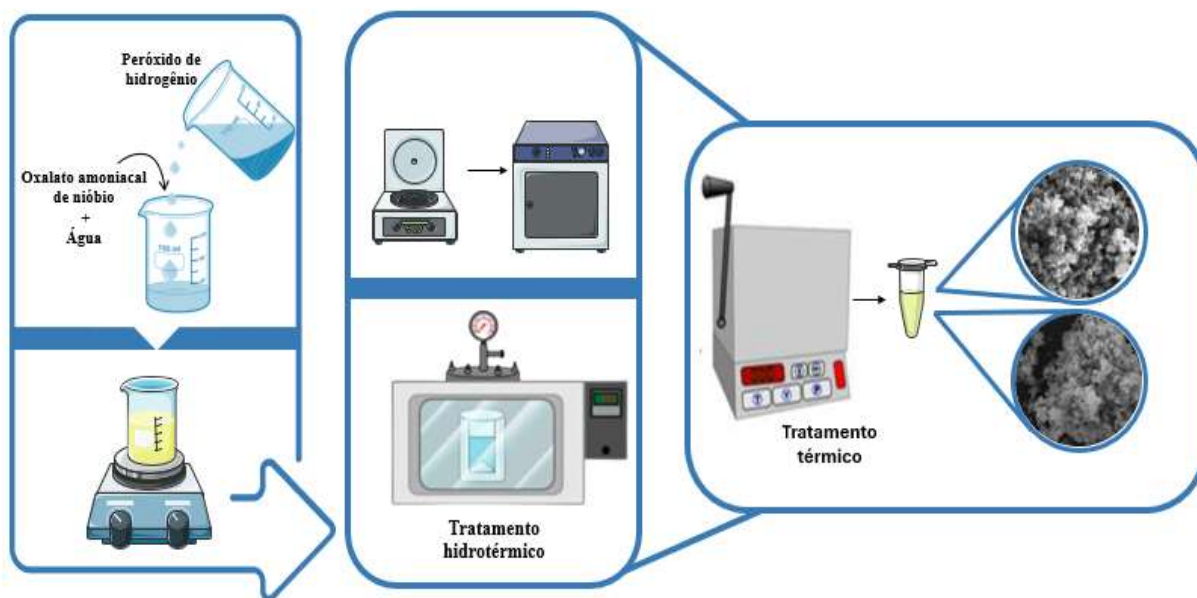
Para a síntese do óxido de nióbio (Nb₂O₅) deste trabalho, foram utilizados 4,6 g do precursor oxalato amoniacal de nióbio (C₄H₄NNbO₉·xH₂O), dissolvidos em 120 mL de água destilada sob agitação, formando uma solução incolor. Em seguida, adicionaram-se 188 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ a 30%), promovendo a formação de um peroxocomplexo de nióbio (Leite *et al.* 2006), evidenciado pela coloração amarelada da solução.

A mistura foi mantida sob agitação em chapa aquecedora a 90 °C por aproximadamente 4 horas, até completa decomposição do peróxido e formação de um precipitado fino de coloração amarelo-leitosa. O material precipitado foi dividido em duas frações: a primeira foi centrifugada, lavada com água destilada e seca em estufa a 70 °C por 24 horas; a segunda foi redispersa em 50 mL de água destilada e submetida a tratamento hidrotérmico a 120 °C por 1 hora, seguida de lavagem por centrifugação e secagem nas mesmas condições.

As amostras obtidas foram maceradas, homogeneizadas e submetidas a tratamento térmico em mufla a 550 °C e 600 °C por 240 minutos, visando a obtenção da fase cristalina do

Nb_2O_5 , resultando em um pó branco. As etapas de síntese estão descritas no fluxograma da Figura 12.

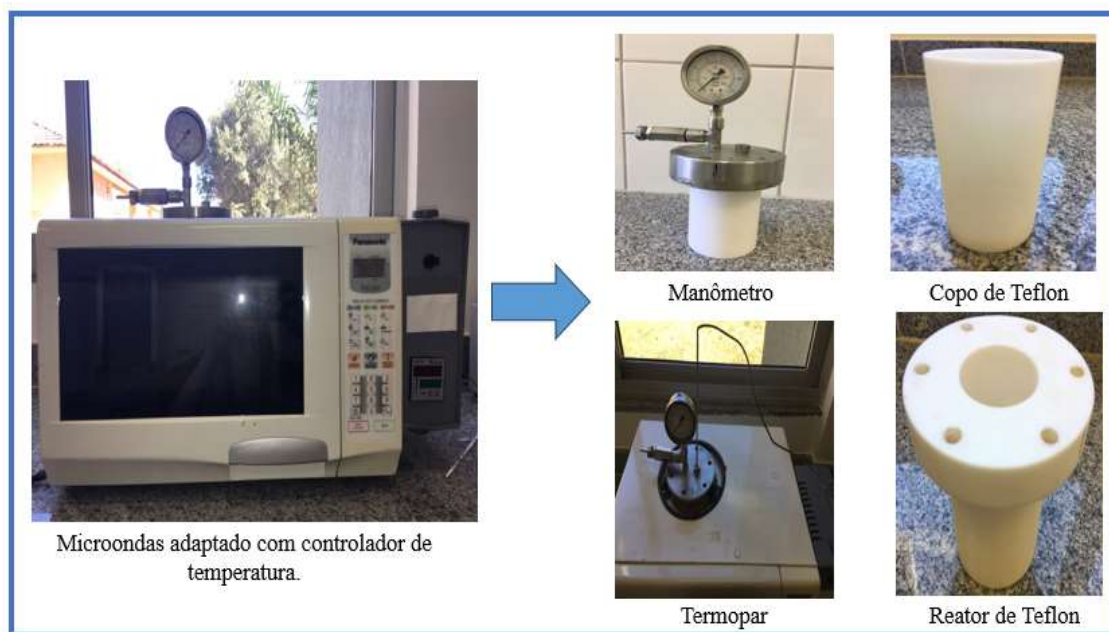
Figura 12 – Fluxograma de síntese do Nb_2O_5 .



Fonte: Própria autora (2025).

O sistema hidrotérmico empregado na síntese deste trabalho consiste em um forno de micro-ondas adaptado (Figura 13), acoplado a um reator de Teflon dotado de cavidade interna para acomodação de um copo do mesmo material, o qual minimiza interações químicas indesejadas com a solução reacional. O conjunto é equipado com termopar para monitoramento e controle preciso da temperatura, junta de vedação em silicone, parafusos de fixação, manômetro para leitura da pressão interna, válvula de segurança e controlador de temperatura externo acoplado ao forno, garantindo condições seguras e estáveis durante o processo hidrotérmico (Volanti *et al*, 2007; Borges, 2016).

Figura 13 – Sistema hidrotermal de micro-ondas adaptado utilizado para a síntese do Nb_2O_5 deste estudo.



Fonte: Própria autora (2023).

4.3 Caracterizações

4.3.1 Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial (TG/DSC)

A caracterização térmica foi realizada por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial empregando um Analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Nevio do Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CTRI), do Campus Samambaia da Universidade Federal de Goiás. A amostra foi colocada em cadinho de alumina 85 μ L, aberto, com intervalo de temperatura de 40 - 1300 °C, taxa de aquecimento de 10 K/min e utilizado fluxo de gás oxigênio (20 mL/min) + nitrogênio (60 mL/min). As amostras analisadas foram $\text{Nb}_2\text{O}_5_{\text{aq}}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5_{\text{HT}}$.

4.3.2 Difração de Raios X

Todas as amostras sintetizadas foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) com o objetivo de analisar a ordem estrutural de longo alcance. Os difratogramas dos materiais foram realizados utilizando o Difratorômetro Siemens D5000, equipado com um monocromador

de grafite. O cálculo da largura a meia altura (FWHM) foi realizado com o programa Origin 8.0, a partir de gaussianas, considerando os picos de intensidade máxima dos planos (100) das amostras em questão.

O tamanho médio dos cristalitos foi estimado por meio da equação de *Scherrer*, utilizando a largura à meia altura (*Full Width at Half Maximum* - FWHM) do pico de difração mais intenso. A **Equação 1** é expressa como (Scherrer, 1918):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Onde D representa o tamanho do cristalito, K é uma constante adimensional associada à forma da partícula, λ é o comprimento de onda da radiação empregada, θ é o ângulo de difração de Bragg, e β corresponde à largura à meia altura do pico de difração, corrigida instrumentalmente. Essa correção foi realizada com base na **Equação 2**

$$\beta = \sqrt{B^2 + b^2} \quad (2)$$

O qual B e b correspondem, respectivamente, à largura em radianos dos picos de difração medidos a meia altura para a amostra e para o padrão de silício (com intensidade de 100%).

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise de Energia Dispersiva (EDS)

Para análise da morfologia das partículas e das características dos pós calcinados a 1000 °C, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca TESCAN, modelo – VEGA 3 LMU do RELAM (rede de laboratórios multiusuários) da Universidade Federal de Uberlândia. Fornece além de estudos morfológicos, também cristalográficos como a análise de energia dispersiva (EDS), que permite identificar a porcentagem de cada elemento químico que constitui a amostra.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED)

A morfologia dos pós de Nb₂O₅ foram feitas em um Microscópio eletrônico de Transmissão, da marca JEM-2100. A análise foi realizada no Laboratório Multiusuário de Alta Resolução (LabMic), da Universidade Federal de Goiás – Campus Samambaia.

A microscopia eletrônica de transmissão permite a visualização da morfologia, identificação de defeitos, orientação entre fases e também o tipo de estrutura se encontra o material (cristalino, amorfo, etc) em escala nanométrica enquanto a espectroscopia de energia dispersiva a permite a caracterização da estrutura cristalina. O tratamento dos dados de SAED foram feitos utilizando o Image J, que é programa de design gráfico baseado em Java dedicado a analisar imagens, e os dados coletados foram tratados na plataforma do InstaNANO, que se trata de uma organização sem fins lucrativos que oferece a visualização de ponta em nanotecnologia e oferecem técnicas de síntese de diversos nanomateriais, auxiliando em suas caracterizações e cálculos.

Os padrões de Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED) resultam da interação dos elétrons em uma região específica da amostra. O diâmetro do anel de difração no espaço recíproco (D) em nanômetro, está relacionado ao espaçamento interplanar (d), conforme expresso na **Equação 3** (InstaNano, 2024):

$$d = \frac{2}{D} \quad (3)$$

A aplicação da lei de Bragg converte d na posição de pico XRD equivalente (2θ), permitindo a comparação direta com os resultados de difração de raios X.

4.3.5 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica complementar a difração de Raio X pelo fato de ser mais sensível às mudanças estruturais de ordem local de um dado material. A análise de Raman foi realizada no Laboratório Multiusuário de Alta Resolução (LabMic), da Universidade Federal de Goiás – Campus Samambaia, cujos espectros foram obtidos utilizando-se um microscópio Raman de alta resolução LabRAM HR Evolution, Horiba, UV-VIS-NIR (220nm - 2200nm).

4.3.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do Infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de absorção no IR – marca Shimadzu, modelo IR PRETIGE-21. A espectroscopia no infravermelho é baseada nas vibrações dos átomos em uma molécula. O espectro é comumente obtido pela passagem de radiação infravermelha por uma amostra e determinação da fração da radiação incidente que é absorvida em cada frequência (energia).

4.3.7 Espectroscopia de Absorção nas Regiões do Ultravioleta-Visível

As análises de espectroscopia de absorção na região do UV-Visível foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), pertencente à Universidade Federal de São Carlos, utilizando-se um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 5G. Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente, no modo de reflectância difusa, com variação do comprimento de onda entre 200 nm e 780 nm.

A partir dos espectros de reflectância obtidos, determinou-se o valor do “gap” óptico dos materiais pelo método de Wood e Tauc, o qual estabelece uma relação entre a absorbância e a energia do fóton, expressa na **Equação 4**:

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_g^{opt})^n \quad (4)$$

em que α representa a absorbância, h é a constante de Planck, ν é a frequência, E_g^{opt} é a energia do “gap” óptico e n é um parâmetro dependente do tipo de transição eletrônica, pode assumir os valores 1/2, 2, 3/2, 3, sendo dependente da natureza da transição eletrônica, a qual é responsável pelo fenômeno de reflexão (Wood e Tauc, 1972).

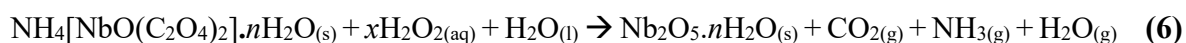
Além disso, para correlacionar a interação dos fótons com a matéria à absorbância da amostra, utiliza-se a relação apresentada na **Equação 5**:

$$\alpha = -\ln \frac{R}{100} \quad (5)$$

onde R corresponde à reflectância.

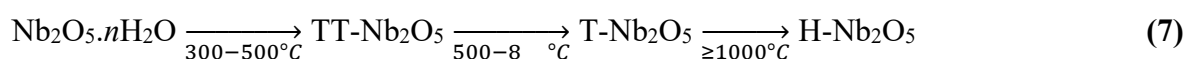
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óxido de nióbio foi sintetizado a partir do oxalato amoniacal de nióbio, utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como agente oxidante em meio aquoso. Inicialmente, o complexo $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2].n\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em água destilada, seguido da adição controlada de peróxido de hidrogênio sob agitação constante. A solução foi aquecida a 90°C por aproximadamente 4 horas, tempo necessário para a completa decomposição do peróxido. Durante esse processo, ocorre a liberação de gás carbônico (CO_2) e amônia (NH_3), resultando na formação de um precipitado amarelado característico de um produto contendo nióbio em forma hidratada, geralmente representado como $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ (Lopes, Paris e Ribeiro, 2014), como ilustrada na **Equação 6**.



Sendo o $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ o precipitado formado dessa reação.

O pentóxido de nióbio existe em diferentes formas polimórficas como, $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ (amorfo), TT- Nb_2O_5 (pseudo-hexagonal), T- Nb_2O_5 (ortorrômbico) e H- Nb_2O_5 (monoclínico) (Pang, 2023; Brayner e Bozon-Verduraz, 2003). A transição de fases é dependente do método de síntese, precursores de partida, e temperatura de tratamento térmico, como ilustrado na **Equação 7** (Brayner & Bozon-Verduraz, 2003):



Diante disso, a investigação das características estruturais e morfológicas do material sintetizado torna-se essencial para compreender a evolução de fase e a influência das diferentes rotas de tratamento empregadas. Neste estudo, o material foi submetido a distintas condições de processamento, incluindo tratamento térmico e tratamento hidrotermal seguido de calcinação, a fim de avaliar o impacto dessas etapas na formação das fases cristalinas e na organização morfológica do Nb_2O_5 .

A metodologia descrita permitiu a aplicação de diferentes técnicas de caracterização, incluindo análise térmica (TG/DSC), difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), com o propósito de caracterizar detalhadamente

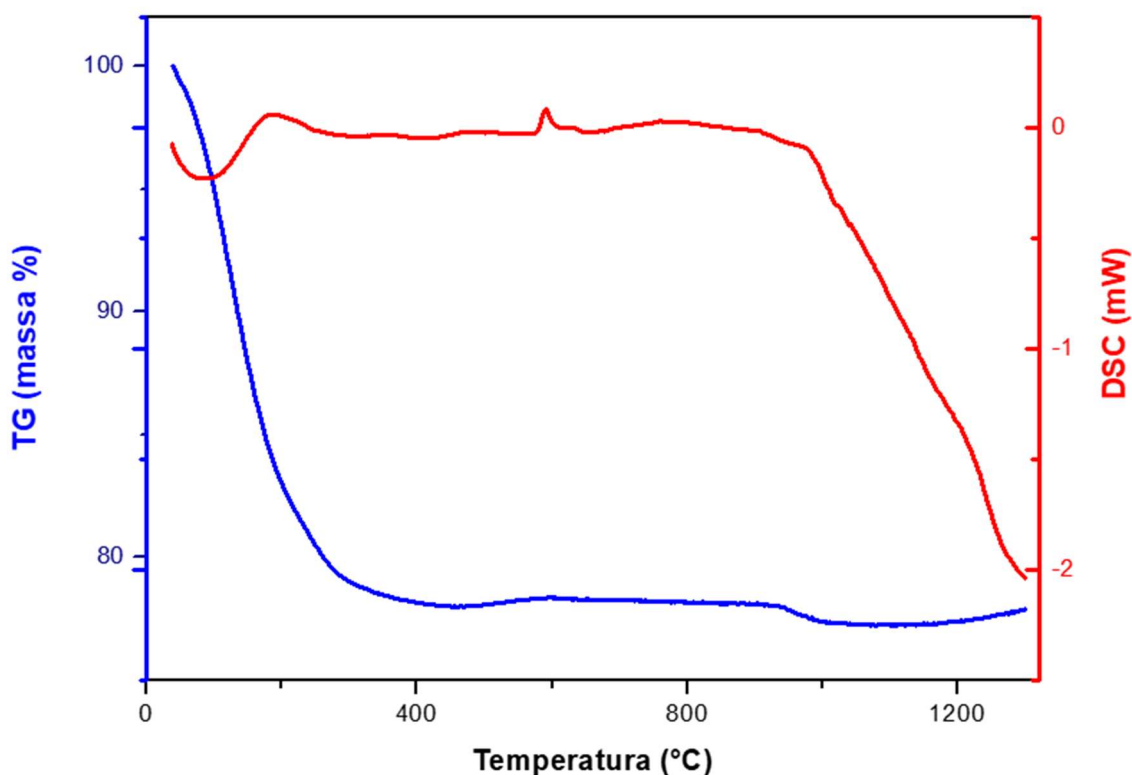
a estrutura e a morfologia dos materiais obtidos, com e sem tratamento térmico e/ou hidrotermal.

5.1 Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

5.1.1 Pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) pelo método de precipitação térmica a 90 °C

O gráfico da Figura 13 apresenta as curvas de Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para o Nb_2O_5 sintetizado por precipitação térmica a 90 °C.

Figura 13 – Análise termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para a amostra Nb_2O_5 sintetizado por precipitação térmica a 90 °C.



Fonte: Própria autora (2024).

A análise térmica da amostra de Nb_2O_5 obtida a partir do oxalato amoniacal de nióbio, representada pelas curvas TG/DSC, evidencia diferentes etapas de decomposição e transição de fases do material. A curva TG apresenta uma perda de massa significativa (cerca de 22%) até aproximadamente 300 °C, atribuída à eliminação de água adsorvida, água estrutural e à

liberação de amônia (Medeiros *et al.*, 2006). Esse processo é acompanhado por um pico endotérmico na curva DSC, característico da desidratação e da volatilização de espécies ligadas ao precursor.

Entre aproximadamente 250 e 400 °C, observa-se um pico exotérmico discreto na curva DSC, associado à decomposição dos grupos oxalato presentes no precursor, com liberação de CO₂ e CO (Medeiros *et al.*, 2006). Na faixa de 400 a 900 °C, a massa da amostra permanece praticamente constante, indicando estabilidade térmica e consolidando a formação do Nb₂O₅, com a presença de um pico exotérmico entre 500 e 600 °C, que está associado a transição de fase, possivelmente a TT- Nb₂O₅ (Pang *et al.* 2023). Acima de 1000 °C, verifica-se uma leve perda de massa (aproximadamente 2%) acompanhada de um intenso pico endotérmico no DSC, o qual é atribuído a uma possível transição de fase do Nb₂O₅ para uma forma cristalina mais estável, como as fases T ou H (Pang *et al.* 2023; Calvo-Villoslada *et al.* 2025).

Medeiros *et al.* (2006) investigaram a decomposição térmica do tris (oxalato) niobato de amônio monohidratado, (NH₄)₃NbO(C₂O₄)₃·H₂O, em atmosfera de argônio, por meio de técnicas analíticas, como termogravimetria (TG/DTG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados indicaram que o composto se decompõe em múltiplas etapas, com liberação de gases como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), amônia (NH₃) e vapor d'água (H₂O). Neste estudo, os autores trazem que entre 98 °C e 145 °C, há a evaporação de água. Em seguida, na faixa de 180 °C a 220 °C, ocorre a liberação de NH₃ e CO₂, indicando a eliminação parcial dos íons NH⁴⁺ e oxalato, sem alteração da estrutura cristalina do complexo. Entre 240 °C e 300 °C, observa-se uma perda de massa mais acentuada, com liberação de NH₃, CO₂, CO e da água de hidratação. Por volta de 600 °C, o carbono residual é oxidado a CO₂ e o material cristaliza-se como Nb₂O₅ com estrutura ortorrômbica. Com o aumento da temperatura em 950 °C, ocorre a transição da fase ortorrômbica para a monoclinica de Nb₂O₅.

Calvo-Villoslada *et al.* (2025) realizaram um estudo em que Nb₂O₅ foram sintetizados através de um método solvotérmico a 150 °C, utilizando oxalato de nióbio como precursor para aplicação em fotocatalise. Neste trabalho, as nanopartículas preparadas cristalizaram-se principalmente numa mistura da fase TT-Nb₂O₅ e ácido nióbico, enquanto o tratamento térmico subsequente a 900 e 1100 °C induziu uma transformação de fase em T-Nb₂O₅ e H-Nb₂O₅, respetivamente. Na técnica de análise térmica realizada, é observada uma perda de massa de aproximadamente 74% entre a temperatura ambiente e 300 °C, atribuída à liberação de água adsorvida e ligada estruturalmente, indicando a conversão de Nb₂O₅·nH₂O em Nb₂O₅. Nas

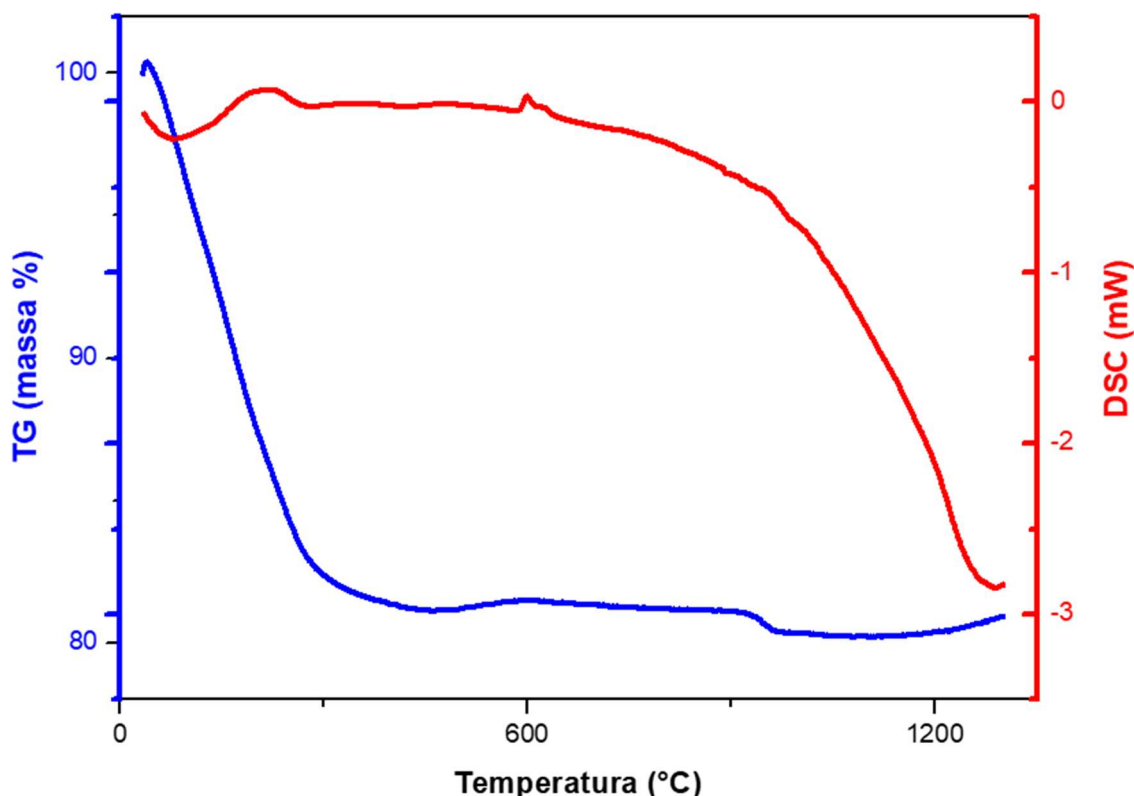
amostras tratadas com H_2O_2 , observa-se um ombro em torno de $200\text{ }^\circ\text{C}$, sugerindo múltiplas etapas de dessorção envolvendo diferentes espécies superficiais. Acima de $300\text{ }^\circ\text{C}$ até $900\text{ }^\circ\text{C}$, a massa permanece praticamente constante, dentro da margem de erro experimental, confirmando a estabilidade térmica do Nb_2O_5 anidro nesse intervalo.

Dessa forma, os resultados obtidos neste estudo estão em concordância com os dados reportados na literatura. A perda de massa inicial observada até cerca de $300\text{ }^\circ\text{C}$, acompanhada por eventos endotérmicos e exotérmicos nas curvas DSC, confirma a eliminação de água adsorvida, água estrutural, amônia e a decomposição dos grupos oxalato, conforme descrito por Medeiros *et al.* (2006) e Calvo-Villoslada *et al.* (2025). A estabilização da massa entre $400\text{ }^\circ\text{C}$ e $900\text{ }^\circ\text{C}$, observada tanto neste trabalho quanto nos estudos comparativos, reforça a formação e estabilidade térmica do Nb_2O_5 . Além disso, a leve perda de massa acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e o intenso pico endotérmico associado sugerem transições estruturais para fases mais estáveis do Nb_2O_5 , como a fase $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$, descritas por Calvo-Villoslada *et al.*, (2025). Assim, os dados aqui apresentados corroboram integralmente os mecanismos de decomposição e cristalização descritos na literatura, validando o comportamento térmico do Nb_2O_5 obtido a partir do oxalato amoniacal de nióbio.

5.1.2 Pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) pelo método hidrotermal

A análise termogravimétrica (TG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) da amostra de Nb_2O_5 sintetizada por precipitação térmica a $90\text{ }^\circ\text{C}$ seguido de tratamento hidrotermal a $120\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$ também foi realizada, revelando etapas térmicas características da decomposição do precursor e evolução estrutural do material. A curva TG mostra uma perda de massa de aproximadamente 19% até $300\text{ }^\circ\text{C}$, atribuída à eliminação de água adsorvida, água estrutural e resíduos do ligante orgânico. Um pico endotérmico largo na curva DSC entre 100 e $300\text{ }^\circ\text{C}$ confirma a natureza volátil desses componentes.

Figura 14 – Análise termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para a amostra de Nb₂O₅ por precipitação térmica a 90 °C seguido de tratamento hidrotermal a 120 °C/1h.



Fonte: Própria autora (2024).

Na faixa de 500 – 600 °C, observa-se um pequeno pico exotérmico acentuado, compatível com a transição de fase com a cristalização do material (Bernal *et al.* 2002). Entre 400 e 900 °C, a amostra permanece termicamente estável, indicando a formação de Nb₂O₅ cristalino. A partir de cerca de 900 °C, ocorre um intenso pico endotérmico na curva DSC, acompanhado por leve perda de massa, o que sugere a transição de fase para uma forma cristalina mais estável (possivelmente a fase H), conforme descrito na literatura para o Nb₂O₅ em elevadas temperaturas (Pang *et al.* 2023).

Esses resultados são consistentes com o trabalho de Dias *et al.* (2024), que apontam a ocorrência de picos exotérmicos significativos entre 500 °C e 620 °C, associados à cristalização progressiva do Nb₂O₅, bem como a estabilidade térmica do material após 700 °C, quando a maioria das reações de decomposição e reorganizações estruturais já se completaram. Assim, os dados experimentais obtidos neste trabalho reforçam os mecanismos térmicos propostos para a evolução estrutural do Nb₂O₅ em função da temperatura.

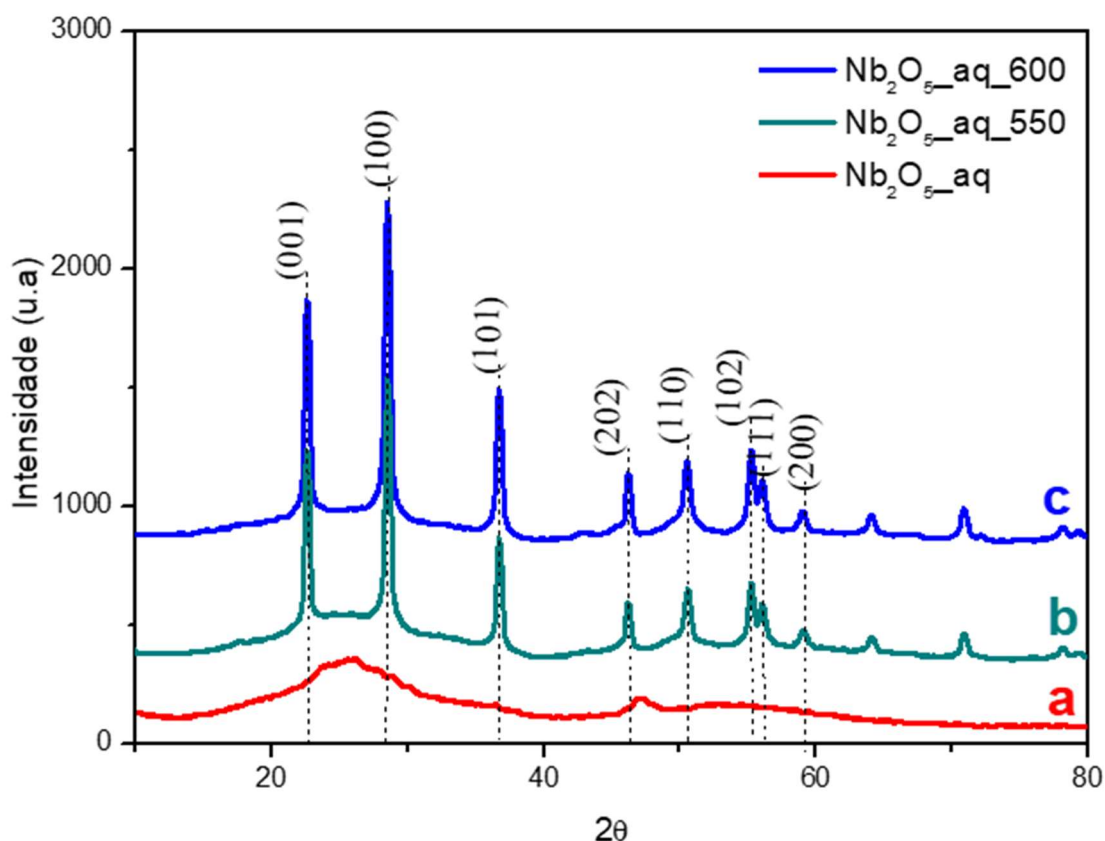
A comparação dos dados de TG/DSC entre as duas amostras de Nb_2O_5 sintetizadas a partir de oxalato amoniacal de nióbio (precipitação com aquecimento térmico a 90 °C e tratamento hidrotermal) evidencia que o tratamento hidrotermal a 120 °C por 1 hora contribui para uma menor perda de massa após a desidratação inicial. Ambos os perfis térmicos revelam a presença de resíduos orgânicos e estruturais eliminados até cerca de 300 °C, bem como um pico exotérmico associado à decomposição de grupos oxalato.

5.2 Análise por Difração de Raios X

5.2.1 Pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) pelo método de precipitação térmica a 90 °C

O precipitado formado pela síntese apresentou coloração amarelada e após tratamento térmico de 550 °C e 600 °C, os pós apresentaram coloração branca. O difratograma do Nb_2O_5 sintetizado apenas com aquecimento térmico a 90 °C e com calcinação a 550 °C e 600 °C, é apresentada na Figura 15.

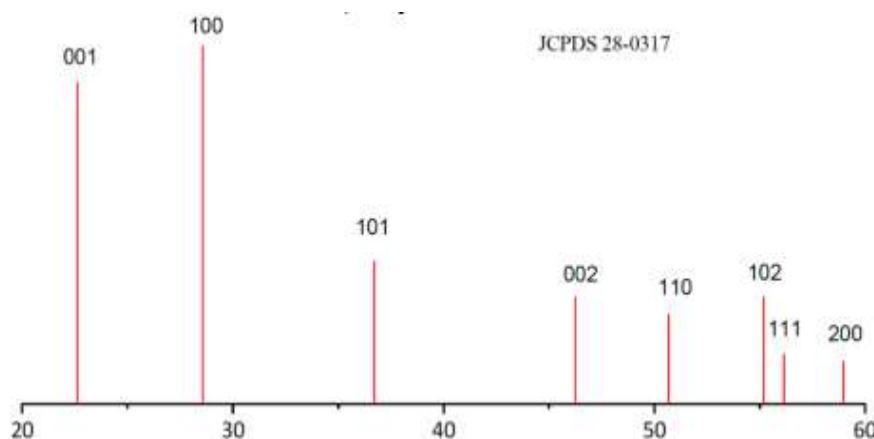
Figura 15 – Difração de Raios X da amostra de Nb_2O_5 sintetizado por: (a) precipitação com aquecimento a 90°C; (b) tratamentos térmico à 550 °C e (c) tratamento térmico a 600 °C.



Fonte: Própria autora (2023).

Pela análise da Figura 15 (a), que refere-se ao Nb_2O_5 sintetizado por precipitação térmica a 90 °C, observa-se alguns picos com pouca definição, baixa intensidade e base alargada, comportamento este que é comum para materiais sintetizados a baixas temperaturas, onde ainda não houve energia suficiente para promover a ordenação cristalina completa (Wang *et al.* 2012). Embora os picos estejam com base alargada e não estejam definidos em comparação a Figura 15 (b) e (c), o padrão apresenta semelhança com a fase pseudohexagonal do Nb_2O_5 , conforme o padrão JCPDS nº 28-0317 (Figura 16). Esse alargamento é característico do óxido de nióbio hidratado, sendo o pico em $2\theta \approx 26^\circ$ indicativo de condições intermediárias de cristalização associadas à formação da fase Nb_2O_5 (Lopes, Paris & Ribeiro, 2014; Lima, 2021).

Figura 16 – Padrão de difração de raio X da fase pseudohexagonal (TT- Nb_2O_5 , JCPDS 28-0317).



Fonte: Lima, 2021.

Com o tratamento térmico desta amostra a 550 °C e 600 °C, pode-se notar que o aumento da temperatura influenciou no aumento da intensidade dos picos, comparados a amostra a 90 °C. São observados na Figura 15 (b) e (c), picos bem definidos e com alta intensidade, evidenciando a formação da fase hexagonal do Nb_2O_5 da ficha JCPDS 28-0317, parâmetros de rede $a = 3,607 \text{ \AA}$, $c = 3,925 \text{ \AA}$. Os picos de maior intensidade em aproximadamente 22° e 28° correspondem aos planos (001) e (100) respectivamente, assim como os demais picos de baixa intensidade, evidenciando a formação da fase do material em estudo.

Ok e colaboradores (2013), abordam em seus estudos, a obtenção de filmes mesoporosos de óxido de nióbio nanocristalino para aplicação em células solares, preparados em substratos de vidro revestidos com FTO por via sol-gel, partindo do etóxido de nióbio

(Nb(OEt)₅) como precursor. Os filmes, depois de preparados por camadas, foram submetidos a calcinação a 600°C, onde foram observados pela difração de raios X, que a maioria dos picos principais de ambas as estruturas ortorrômbica (JCPDS 27-1003) e hexagonal (JCPDS 28-0317) são tão próximos que é muito difícil identificar um do outro, sendo necessário a difração de área selecionada (TEM – SAED) para identificar a fase como ortorrômbica.

Niyamat e colaboradores (2018), estudaram em seu trabalho, as propriedades para determinar o parâmetro fotovoltaico do fotoanodo de bicamada ZnO/Nb₂O₅. Neste estudo, os autores sintetizaram as nanopartículas de óxido de nióbio pelo método de precipitação química, seguido de calcinação a 500 °C. A difração de raios x foi usada para identificar a camada de Nb₂O₅ no fotoanodo de ZnO. O padrão de difração de raios X (JCPDS No. 28-0317) confirmou a presença de Nb₂O₅ no fotoanodo de ZnO/Nb₂O₅, sendo observados dois picos a $2\theta = 22.6^\circ$ e 28.6° , associados à difração dos planos (001) e (100) da estrutura hexagonal do Nb₂O₅, assim como no material descrito e obtido nesta Tese. O resultado da aplicabilidade da combinação da bicamada do fotoanodo ZnO/Nb₂O₅ mostra que há um aumento no tempo de meia vida dos elétrons no fotoanodo, confirmando a redução nas reações de recombinação. A melhoria no desempenho da célula foi atribuída ao aumento no tempo de meia vida dos elétrons na combinação da bicamada do fotoanodo ZnO/Nb₂O₅, confirmando a redução do processo de recombinação.

Para estimar o tamanho médio dos cristalitos das amostras, utilizou-se a equação de *Scherrer* (Lessing, 1989), a qual relaciona o alargamento das linhas de difração com a redução do tamanho dos domínios cristalinos. A largura à meia altura (FWHM) foi determinada com base no pico de maior intensidade (100%), correspondente ao plano (100), localizado em torno de 28° para cada amostra. Essa abordagem permite uma comparação direta entre os diferentes tratamentos térmicos aplicados às amostras. Os valores obtidos a partir desses cálculos estão apresentados na Tabela 3, evidenciando que, mesmo após a calcinação a 550 °C e 600 °C, o Nb₂O₅ permanece com dimensões nanométricas, com cristalitos na ordem de 24 nm, confirmando a eficiência da metodologia empregada na obtenção de materiais nanocristalinos com fase definida.

Tabela 3 – Tamanho médio de cristalito utilizando equação de Scherrer para amostras de Nb₂O₅_aq_550 e Nb₂O₅_aq_600.

Amostra	Tamanho médio do cristalito (nm)	FWHM
Nb ₂ O ₅ _aq_550	23,4	0,38249
Nb ₂ O ₅ _aq_600	24,5	0,37152

Fonte: Prória autora (2023).

Esse resultado está em consonância com o aumento da cristalinidade observados nos difratogramas da Figura 15, nos quais os picos tornam-se mais intensos, definidos e com menor alargamento de base à medida que a temperatura de calcinação aumenta. Isso demonstra a eficiência do método de síntese e calcinação empregado, permitindo a obtenção de Nb₂O₅ nanocristalino com fase cristalina hexagonal bem definida (JCPDS 28-0317), mantendo as dimensões dos cristalitos dentro da escala nanométrica mesmo após tratamentos térmicos a temperaturas elevadas.

O aumento da temperatura favorece o crescimento dos cristalitos e a reorganização da estrutura, resultando na redução do alargamento da base dos picos e no aumento de sua intensidade, o que indica um material com maior grau de cristalinidade. Esse comportamento corrobora os dados de DSC, que evidenciam uma transformação térmica por meio de um evento exotérmico na faixa de 500–600 °C.

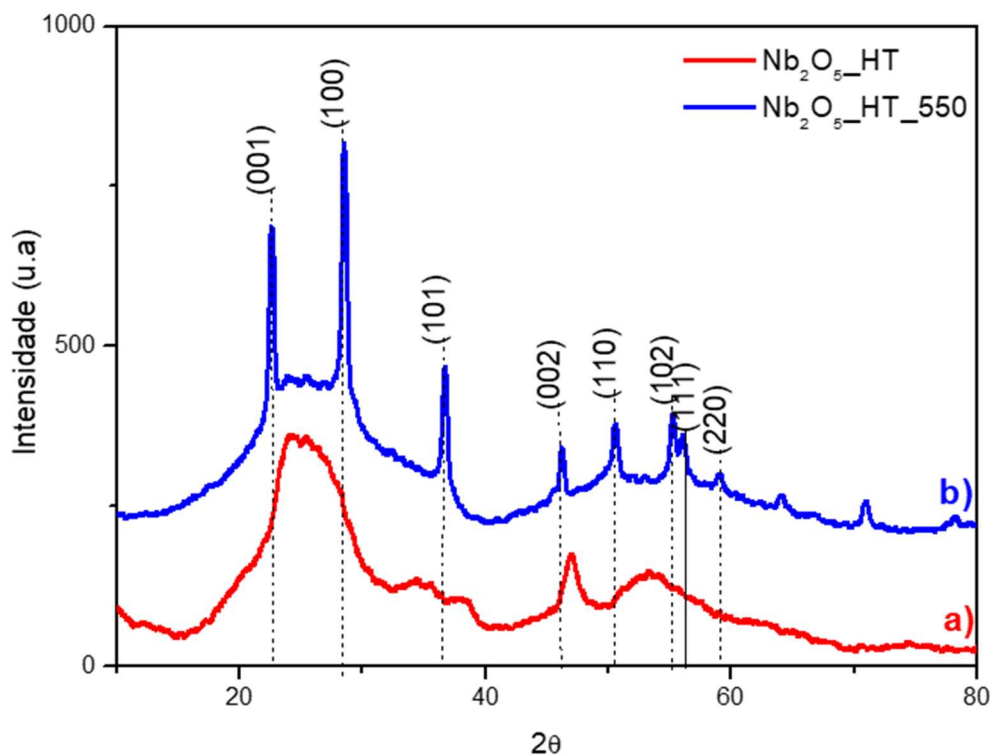
Além disso, os resultados obtidos estão em consonância com os achados de Niyamat *et al.* (2018), que também identificaram a fase hexagonal do Nb₂O₅ em fotoanodos ZnO/Nb₂O₅ calcinados a 500 °C, observando os mesmos planos cristalográficos. A presença dessa fase contribuiu para o aumento do tempo de meia vida dos elétrons e redução das reações de recombinação, o que resultou em melhor desempenho fotovoltaico. Assim, os dados obtidos nesta pesquisa indicam que o Nb₂O₅ sintetizado e calcinado apresenta características estruturais compatíveis com materiais utilizados em células solares, reforçando seu potencial para aplicações fotovoltaicas.

5.2.2 Pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) pelo método de hidrotermal

A caracterização dos pós sintetizados foi realizada através da difração de raios - X (DRX), técnica estrutural que permite rastrear a evolução e identificar as fases cristalinas

formadas. Os resultados obtidos por difração de raios -X para o método hidrotermal assistido por micro-ondas (120°C/1h), estão representados na Figura 17.

Figura 17 – Difração de Raios X da amostra de Nb₂O₅ submetido ao tratamento hidrotermico por micro-ondas (120°C/1h) e tratamento térmico a 550 °C por 4 horas.



Fonte: Própria autora (2023).

Na Figura 17 (a), é possível notar a formação de alguns picos com pouca definição e base alargada, o que é indicativo de baixa cristalinidade ou presença de defeitos estruturais, devido a síntese ter ocorrido a baixa temperatura (Wang *et al.* 2012). O alargamento da base também é associado ao Nb₂O₅ hidratado, como já citado anteriormente, que é uma condição intermediária a formação da fase do Nb₂O₅ anidro. Embora observado essas características, o material se assemelha a fase hexagonal do óxido de nióbio, de acordo com o *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS nº 28-0317) com parâmetros de rede $a = 3,607 \text{ \AA}$, $c = 3,925 \text{ \AA}$, em que são observados dois picos de maior intensidade, localizados entre 22 e 28°, juntamente com aparecimento de picos de baixa intensidade.

Este mesmo material foi submetido a tratamento térmico a 550 °C com a finalidade de se observar o comportamento da estrutura cristalina. Nota-se na Figura 17 (b), que houve um rearranjo estrutural, com picos mais definidos, aumentando o grau de cristalinidade do material

correlacionado a eliminação dos componentes orgânicos e ao crescimento de cristais, apesar de ainda ser observado uma linha de base um pouco alargada mesmo após a calcinação, sugerindo que ainda existe alguma desordem estrutural ou presença de fração amorfa, típica da fase TT.

Ko e Weissman (1990), descrevem que, partindo de uma fase amorfa, o Nb_2O_5 passa a cristalizar em uma forma de baixa temperatura (TT ou T) em torno de 500 °C, uma forma de temperatura média (M ou B) por volta de 800 °C, e uma forma de alta temperatura (H) em aproximadamente 1000 °C. As fases TT e T possuem estrutura semelhantes, porém a fase TT é descrita como forma menos cristalina que a fase T, sendo estabilizada por impurezas, o que pode explicar a relativa amorficidade observada na linha de base do difratograma do material submetido a tratamento térmico.

A Tabela 4 informa que o tamanho médio do cristalito da amostra calcinada foi de 24,7 nm, valor obtido utilizando a equação de *Scherrer*, baseada na largura à meia altura do pico mais intenso – associado ao plano (100), localizado em torno de 28°.

Tabela 4 – Tamanho médio de cristalito utilizando equação de *Scherrer* para amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5_{\text{HT}_550}$.

Amostra	Tamanho médio do cristalito (nm)	FWHM
$\text{Nb}_2\text{O}_5_{\text{HT}_550}$	24,7	0,36919

Fonte: Própria autora (2023).

Esse valor confirma que o tratamento térmico promoveu não apenas a remoção de componentes orgânicos remanescentes, mas também favoreceu a coalescência e o crescimento dos picos cristalinos, aumentando a ordem estrutural do óxido.

A relação entre o difratograma e o valor de tamanho médio de cristalito calculado evidenciam picos mais afilados e intensos que resultam de estruturas mais ordenadas e cristalitos maiores. O aumento na definição e intensidade dos picos após a calcinação é um reflexo direto do crescimento dos cristalitos (24,7 nm) e do aumento da ordem estrutural do material. Essa correlação entre os dados qualitativos (padrão de DRX) e quantitativos (tamanho do cristalito) reforça a validade dos resultados e a eficiência do tratamento térmico na melhoria da estrutura cristalina do Nb_2O_5 .

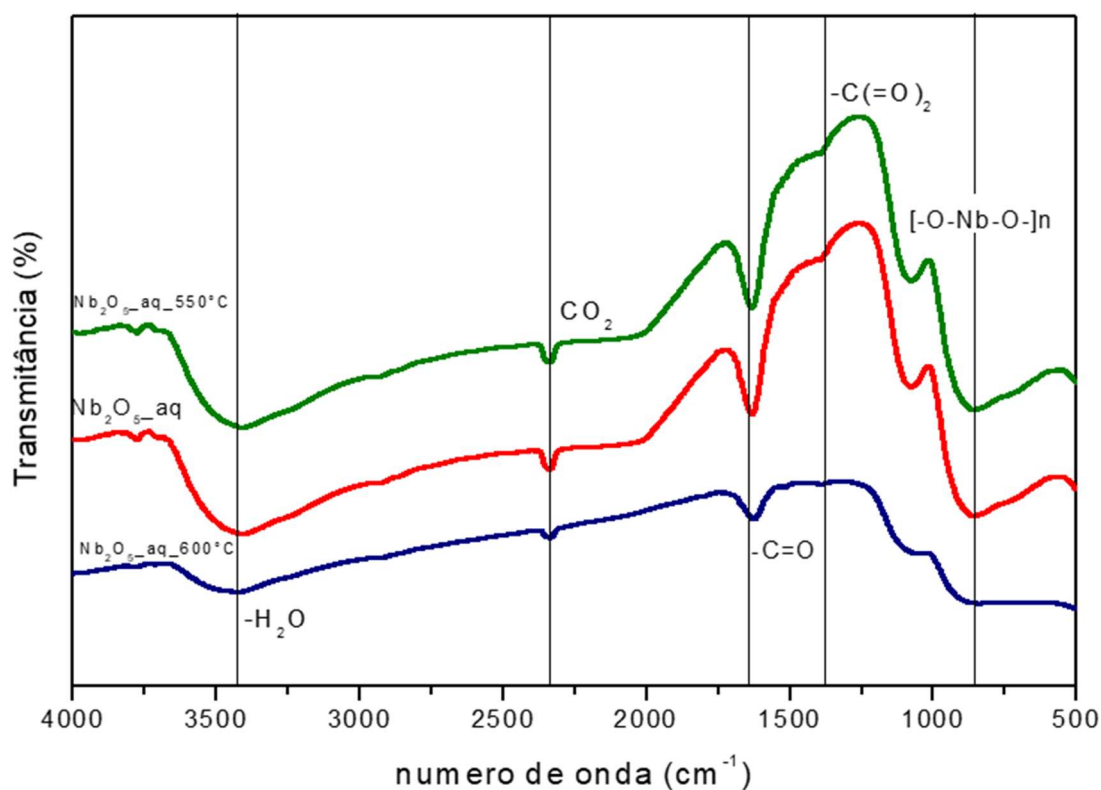
5.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

5.3.1 Nb₂O₅ pelo método de precipitação

O espectro Raman fornece uma medida direta das energias associadas aos modos normais de vibração de um material, os quais dependem intrinsecamente das interações entre seus átomos constituintes. Dessa forma, alterações composicionais e estruturais, como interdifusão atômica, tensões internas e efeitos de confinamento quântico, podem modificar significativamente o espectro vibracional. Tais características tornam a espectroscopia Raman uma ferramenta sensível e eficaz para o estudo dessas propriedades (Rodrigues e Galzerani, 2012).

Os grupos funcionais presentes no Nb₂O₅ obtido pelo método de precipitação com aquecimento e tratamentos térmicos de 550 °C e 600 °C, podem ser analisados por meio dos espectros de infravermelho da Figura 18.

Figura 18 – Espectros vibracionais de Infravermelho da amostra de Nb₂O₅ pelo método de precipitação, com tratamentos térmicos de 550 °C e 600 °C.



Fonte: Própria autora (2023).

Na Figura 18, pode-se notar que há uma banda de absorção de em torno de 3427 cm^{-1} , que é atribuída as vibrações de estiramento da água adsorvida no material ($\text{-H}_2\text{O}$), para os três espectros. Em sequência, também é possível observar em 2339 cm^{-1} , a presença de bandas de associadas ao CO_2 , e na região em 1379 cm^{-1} e 1644 cm^{-1} , a presença de carboxila superficial, que são bandas associadas a ligação de -C(=O)_2 e -C=O , respectivamente. As energias de ligação do $[\text{-O-Nb-O}]_n$ são identificadas nas regiões em 858 cm^{-1} , relacionadas ao estiramento assimétrico das ligações $[\text{-O-Nb-O}]$ (Castro *et al.*, 2015; Leite *et al.*, 2006; Lopes; Paris; Ribeiro, 2014; Romero, 2017). As regiões de absorção do Nb_2O_5 , com seus respectivos grupos funcionais, podem ser observadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Descrições das bandas de absorção do Nb_2O_5 pelo método de precipitação térmica a $90\text{ }^\circ\text{C}$, e calcinações de 550°C e 600°C , identificados por Infravermelho.

Grupos Funcionais	Número de onda (cm^{-1})	Número de onda (cm^{-1})
	Experimental	Romero (2017)
$\text{-H}_2\text{O}$	3427	3400
-OH	3134	3130
C(=O)_2	1379	1410
-C=O-	1644	1644
$[\text{-O-Nb-O}]_n$	858	867

Fonte: ROMERO, 2017. Adaptado.

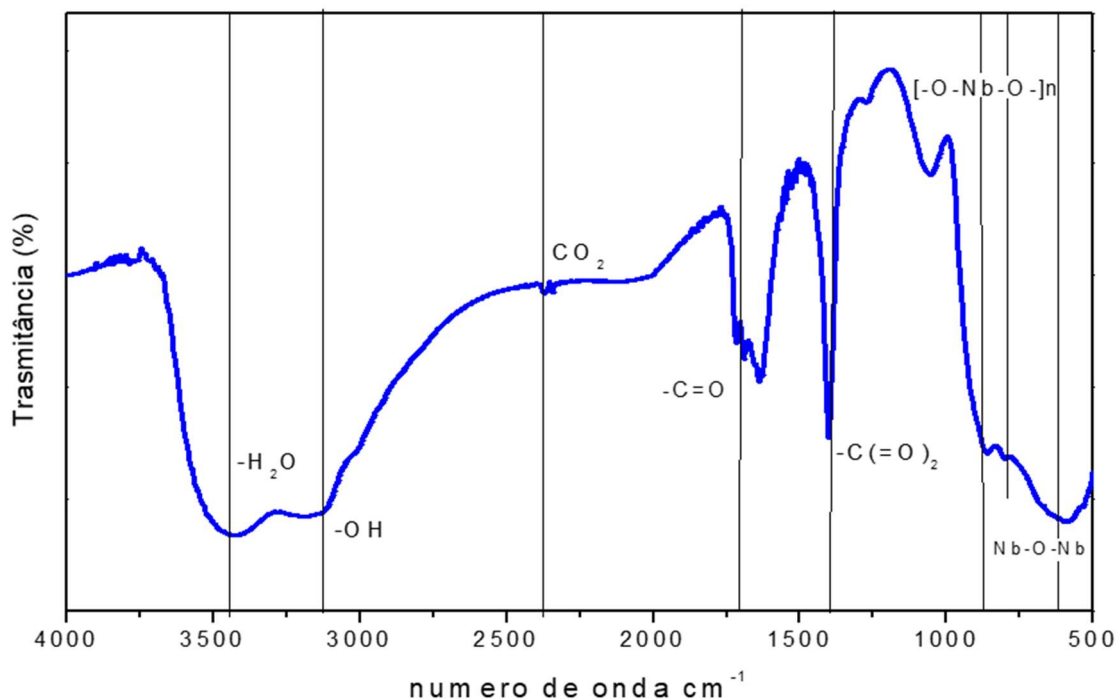
Analisando - se os três espectros, percebe-se que as amostras calcinadas apresentaram bandas de absorção com menor intensidade, com o aumento de temperatura de processamento, no caso $550\text{ }^\circ\text{C}$ e $600\text{ }^\circ\text{C}$, comparadas a amostra sintetizada por precipitação com aquecimento. Castro *et al.*, (2015) e Lopes, Paris e Ribeiro (2014), associam essa observação ao fato que, à medida que aumenta-se a temperatura de tratamento térmico, há a redução de moléculas de água e hidroxilas e também de matéria orgânica, adsorvidas na superfície do material.

Esse aumento da temperatura de calcinação também pode ser associado a um maior grau de cristalinidade, se comparar as perdas de grupos funcionais observados no Infravermelho com os picos de difração de raio X, que tornam-se mais definidos à medida que há aumento de temperatura.

5.3.2 Nb₂O₅ pelo método hidrotermal

A presença de grupos funcionais do Nb₂O₅ pelo método hidrotermal a 120 °C/1h podem ser analisados pelos espectros de Infravermelho na Figura 19.

Figura 19 – Espectro vibracional de Infravermelho da amostra de Nb₂O₅ pelo método hidrotermal 120 °C/1h.



Fonte: Própria autora (2023).

Como pode ser observado no espectro vibracional do Infravermelho, há duas bandas importantes em 3445 e 3134 cm⁻¹, que foram atribuídas ao estiramento da água adsorvida e à ligação Nb-OH (hidroxilação superficial), respectivamente. Na região de 2375 cm⁻¹, apresenta banda referente ao CO₂ (Lopes; Paris; Ribeiro, 2014; Romero, 2017). É possível observar no espectro também, a presença de carboxila superficial, que são bandas relacionadas a ligação -C(=O)₂ em 1406 cm⁻¹ e de -C=O na região de 1708 cm⁻¹ (Castro *et al.*, 2015; Leite *et al.*, 2006).

As bandas que identificam as energias de ligação do Nb-O-Nb, encontram-se nas regiões entre 500 – 1000 cm⁻¹. A formação de Nb₂O₅ é confirmada pela presença de uma banda forte e larga em torno de 617 cm⁻¹, atribuída ao estiramento simétrico das ligações Nb-O-Nb e bandas em torno de 810 e 867 cm⁻¹, relacionadas ao estiramento assimétrico das ligações [-O-Nb-O] (Castro *et al.*, 2015).

Nos espectros vibracionais do Infravermelho, é possível observar bandas semelhantes que foram descritas no espectro da amostra de Nb_2O_5 , sintetizada pelo método de precipitação e aquecimento a $90\text{ }^\circ\text{C}$, apresentada na Figura 19. Nota-se, que nos dois métodos de síntese aqui estudado, foi possível obter o mesmo material de interesse, com características estruturais muito próximas.

A Tabela 6, apresenta as bandas e os modos vibracionais presentes na amostra de Nb_2O_5 com método hidrotermal ($120\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$), sem tratamento térmico.

Tabela 6 – Descrições das bandas de absorção do Nb_2O_5 pelo método hidrotermal ($120\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$) identificados por Infravermelho.

Grupos Funcionais	Número de onda (cm^{-1})	Número de onda (cm^{-1})
	Experimental	Romero (2017)
$-\text{H}_2\text{O}$	3445	3400
$-\text{OH}$	3134	3130
$\text{C}(=\text{O})_2$	1406	1410
$-\text{C}=\text{O}-$	1708	1644
$[-\text{O}-\text{Nb}-\text{O}]_n$	802 e 862	810 e 867
$\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$	617	620

Fonte: Romero, (2017). Adaptado.

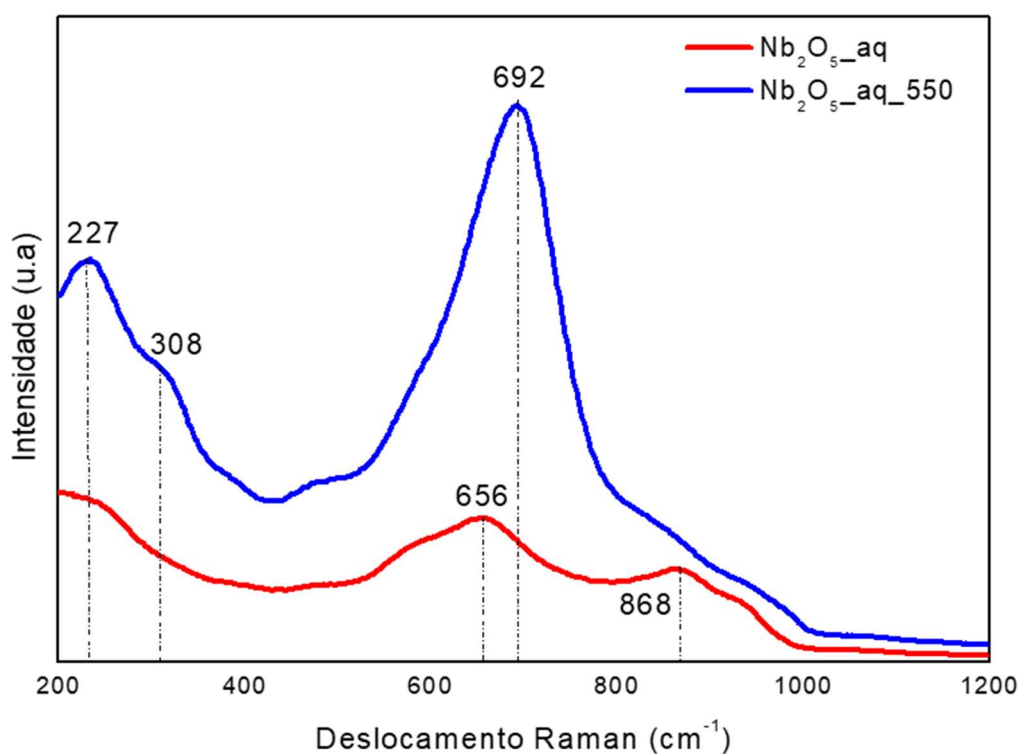
Os dados contidos na Tabela 6 corroboram com autores que realizaram a espectroscopia na região do Infravermelho e que encontraram modos vibracionais do Nb-O em regiões muito próximas. Romero (2015), sintetizou o pentóxido de nióbio pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, utilizando como precursor o pentacloreto de nióbio (NbCl_5 , 99%) e identificando na região entre $1700\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ é modos de vibrações da deformação angular da ligação Nb-OH. Já as bandas em torno de $810\text{ e }867\text{ cm}^{-1}$, correspondem a estiramentos assimétricos do $[-\text{O}-\text{Nb}-\text{O}]_n$. O autor identificou também, na região aproximada em 2300 cm^{-1} , uma banda que ele relaciona a CO_2 e modos de ligação do $-\text{C}(=\text{O})_2$ em 1410 cm^{-1} , valores esses, muito próximos dos resultados encontrados no estudo dessa Tese.

5.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman

5.4.1 Nb₂O₅ pelo método de precipitação

O gráfico de espectroscopia Raman apresentado na Figura 20 mostra os espectros do Nb₂O₅ sintetizado por precipitação a 90 °C e por precipitação térmica a 90 °C seguido de tratamento térmico a 550 °C.

Figura 20 – Espectro Raman dos materiais Nb₂O₅ obtidos pelo método de precipitação térmica a 90 °C e com tratamento térmico de 550 °C.



Fonte: Própria autora (2024).

Os principais deslocamentos Raman observados estão associados a modos vibracionais típicos do Nb₂O₅, sendo que a diferença entre os dois espectros evidencia rearranjos estruturais do material provocadas pelo tratamento térmico. É possível observar um aumento de intensidade após a calcinação mostrando uma maior definição da rede cristalina.

Os resultados de Raman obtidos para a amostra de Nb₂O₅ sintetizada por precipitação térmica a 90 °C indicam a presença de uma característica de um material que apresenta uma desordem estrutural. Isso é evidenciado por um pico de baixa intensidade em 656 cm⁻¹ no

espectro Raman, associado a modos vibracionais típicos de estruturas parcialmente organizadas, como já confirmados e discutidos nos resultados apresentados em difração e raios X e infravermelho. Esse comportamento sugere que o material encontra-se em uma fase intermediária, compatível com a presença de água estrutural ou de um arranjo incompleto de octaedros $[\text{NbO}_6]$, que tende a se reordenar progressivamente com o aumento da temperatura no tratamento térmico em $550\text{ }^\circ\text{C}$ (Jehng; Wachs, 1991). Observações semelhantes foram feitas por Lopes, Paris e Ribeiro (2014), que relataram um pico em 652 cm^{-1} característico do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ou seja, do óxido de nióbio hidratado, comumente obtido por rotas de síntese via úmida. A proximidade entre os valores encontrados em ambos os estudos reforça a consistência dos dados e corrobora a presença de uma fase hidratada ou amorfa nos estágios iniciais de obtenção do Nb_2O_5 , antes da cristalização induzida termicamente.

Neste material, também foi identificada uma banda em 866 cm^{-1} , atribuída à presença de Nb_2O_5 amorfo ou com baixo grau de cristalinidade, em concordância com os resultados de Raba, Bautista-Ruiz e Joya (2016). Esses autores relataram que o Nb_2O_5 calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ apresenta espectros Raman com picos pouco definidos, característica típica de materiais estruturalmente desordenados, o que também foi confirmado pelos difratogramas de raios X. Dentre as bandas identificadas, destaca-se um pico em 843 cm^{-1} , próximo ao valor observado no presente estudo, reforçando a associação da banda em 866 cm^{-1} a modos vibracionais de estruturas amorfas ou de baixa cristalinidade do Nb_2O_5 .

Os picos nas regiões em 227 cm^{-1} e 308 cm^{-1} do Nb_2O_5 sintetizado por precipitação a $90\text{ }^\circ\text{C}$ e por precipitação a $90\text{ }^\circ\text{C}$ seguido de tratamento térmico a $550\text{ }^\circ\text{C}$, são modos de baixa frequência estão associados a vibrações de rede (Al Marri; Janene; Moulahi, 2023). É possível notar que o aumento da intensidade do material calcinado nestas regiões evidencia o aumento do grau de cristalinidade do material, com picos mais definidos. Na região em 692 cm^{-1} , nota-se um pico intenso após tratamento térmico a $550\text{ }^\circ\text{C}$, sendo este um dos modos vibracionais mais característicos do Nb_2O_5 cristalino, associado a vibrações Nb–O–Nb em estruturas octaédricas (Al Marri; Janene; Moulahi, 2023). Esse pico evidencia um aumento da cristalinidade do material, comparado ao material de origem que foi aquecido, com formação da fase cristalina, como observado e já discutido com os resultados de difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho.

Os autores Al Marri, Janene e Moulahi (2023), obtiveram o pentóxido de nióbio utilizando como precursor o oxalato amoniacal de nióbio e utilizando como rota sintética o método hidrotermal. A espectroscopia Raman do Nb_2O_5 deste estudo apresentou bandas bem

definidas em 124, 233, 308 e 698 cm^{-1} , associadas às vibrações de estiramento dos octaedros $[\text{NbO}_6]$ e aos modos de flexão dos cátions no interior dessas unidades estruturais e à ligação em ponte Nb–O–Nb de octaedros distorcidos.

Os resultados obtidos para o material calcinado a 550 °C também estão em consonância com o estudo de Qu *et al.* (2020), que sintetizaram Nb_2O_5 a partir do oxalato amoniacal de nióbio por meio de um método solvotérmico seguido de calcinação. Nesse estudo, o material obtido apresentou a fase T- Nb_2O_5 , com deslocamentos Raman localizadas em 238, 301 e 695 cm^{-1} , valores bastante próximos aos observados neste trabalho, com a ocorrência da formação da fase cristalina.

Herval *et al.* (2015) sintetizaram Nb_2O_5 pelo método de Pechini. Os espectros Raman das amostras de Nb_2O_5 revelam três bandas características, localizadas em aproximadamente 690 cm^{-1} , 315 cm^{-1} e 227 cm^{-1} , denominadas como Pico 1, Pico 2 e Pico 3, respectivamente. O Pico 1, de maior frequência, é atribuído à vibração da ligação em ponte Nb–O–Nb em unidades NbO_6 distorcidas, característica das estruturas cristalinas do Nb_2O_5 . As demais bandas, situadas em regiões de menor energia, também estão associadas a modos vibracionais do Nb–O, refletindo o grau de organização estrutural do material. Esses dados são compatíveis com os espectros obtidos neste trabalho, indicando a presença de fases cristalinas de Nb_2O_5 formadas após os tratamentos térmicos, especialmente em temperaturas superiores a 500 °C.

A comparação com a literatura, apresentada na Tabela 7, mostra que os valores obtidos neste trabalho para o Nb_2O_5 calcinado a 550 °C estão em excelente concordância com aqueles reportados, especialmente para os modos vibracionais de estiramento Nb–O–Nb e o estiramento simétrico Nb=O, característicos da fase cristalina do pentóxido de nióbio.

Tabela 7 – Modos vibracionais do Nb₂O₅ sintetizado por precipitação a 90 °C seguido de tratamento térmico a 550 °C em comparação com a literatura selecionada.

Tipo de Vibração	DR (cm⁻¹) * Nb₂O₅_aq_550	Al Marri; Janene; Moulahe (2023)	Qu <i>et al.</i> (2020)	Herval <i>et al.</i> (2015)
Estiramento Nb – O - Nb	227	233	238	227
Estiramento Nb – O - Nb	308	308	301	315
Estiramento Simétrico Nb = O	692	698	695	690

*DR = Deslocamento Raman

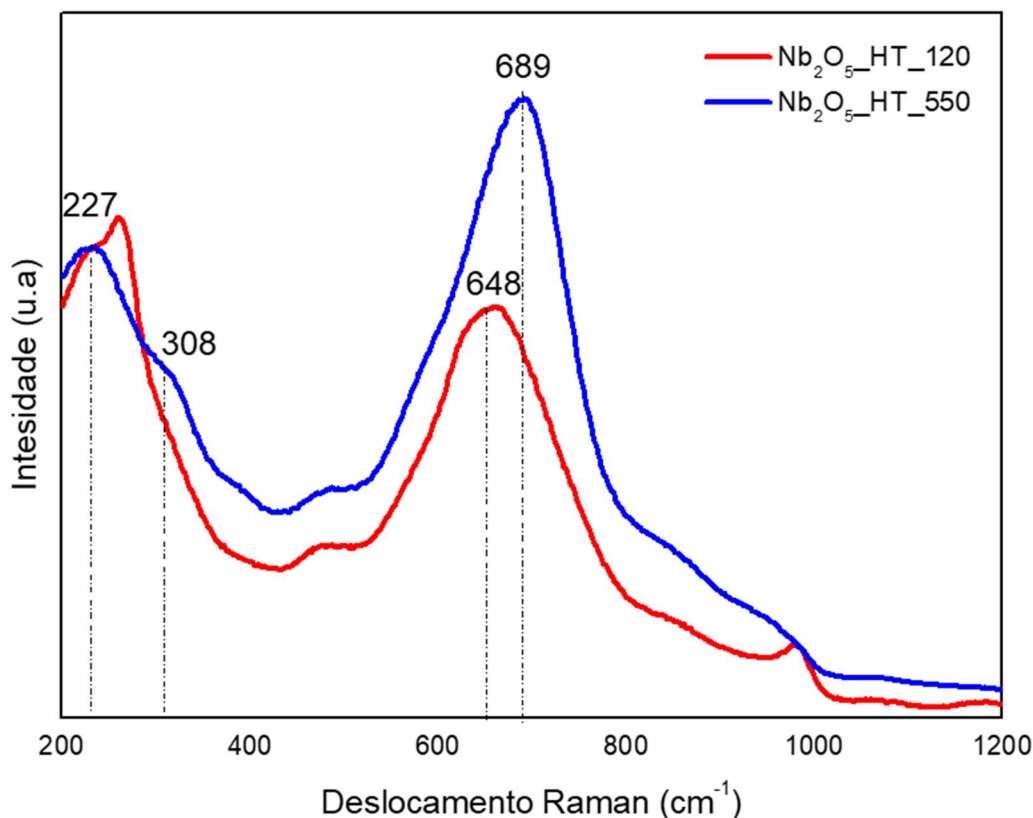
Fonte: Própria autora (2025)

Assim, os resultados obtidos neste estudo confirmam que a rota de síntese empregada, aliada ao tratamento térmico a 550 °C, favorece a formação de estruturas ordenadas de Nb₂O₅, cujos modos vibracionais se aproximam daquelas descritas para o material cristalino nas principais publicações da área.

5.4.2 Nb₂O₅ pelo método hidrotermal

A Figura 21 apresenta os espectros Raman do Nb₂O₅ obtido por síntese via precipitação com aquecimento térmico a 90 °C, seguido de tratamento hidrotérmico a 120 °C por 1 h e posterior tratamento térmico a 550 °C, permitindo a análise das características vibracionais resultantes de cada etapa do processo de síntese.

Figura 21 – Espectro Raman dos materiais Nb_2O_5 obtidos pelo método de precipitação térmica a 90 °C seguindo de tratamento hidrotermal a 120 °C/1h e com calcinação à 550 °C.



Fonte: Própria autora (2024).

O espectro Raman apresentado na Figura 21 mostra os padrões vibracionais característicos do Nb_2O_5 sintetizado por precipitação com aquecimento a 90 °C e com posterior calcinação a 550 °C. Observa-se que a amostra submetida apenas ao tratamento hidrotermal apresenta bandas amplas e menos definidas, com picos centrais em aproximadamente 227, 308 e 648 cm^{-1} , valores de deslocamento estes próximos ao Nb_2O_5 sintetizado por precipitação e aquecido a 90 °C. Tais bandas estão associadas às vibrações das ligações Nb–O–Nb e aos modos internos dos octaedros NbO_6 , sendo indicativas de uma estrutura ainda desordenada, com baixa cristalinidade e possível presença de fases amorfas.

Após o tratamento térmico a 550 °C, observa-se um aumento considerável na intensidade e estreitamento das bandas, bem como um deslocamento do principal pico para cerca de 689 cm^{-1} , sugerindo maior organização estrutural e aumento da cristalinidade. Essas modificações indicam que o tratamento térmico promoveu uma reorganização significativa da rede cristalina do Nb_2O_5 , favorecendo a formação de uma fase mais ordenada, possivelmente a fase pseudo-hexagonal (TT) (Pang *et al.* 2023).

Jehng e Wachs (1991) abordam em seus estudos que o tratamento térmico do óxido de nióbio afeta significativamente sua estrutura e propriedades físico-químicas. A área superficial do Nb_2O_5 diminui drasticamente com o aumento da temperatura de calcinação, em decorrência do crescimento dos cristais. Espectros Raman obtidos após tratamentos térmicos entre 120 °C e 1000 °C mostram uma clara evolução estrutural. Em amostras secas a 120 °C por 16 h, foram observadas bandas Raman amplas e pouco definidas, com destaque para uma banda fraca em 900 cm^{-1} e uma banda forte em 650 cm^{-1} , típicas de uma fase amorfa ou hidratada. Após aquecimento a 500 °C por 2 h, a banda em 900 cm^{-1} enfraquece ainda mais, enquanto a banda de 650 cm^{-1} sofre um deslocamento para 690 cm^{-1} , indicando reorganização estrutural e início de cristalização. Além disso, as bandas na região de 200–300 cm^{-1} tornam-se mais intensas. A 800 °C, essas características são mantidas e novas bandas fracas surgem entre 400 e 500 cm^{-1} , reforçando a evolução para uma fase mais ordenada. Para a amostra tratada a 1000 °C, observa-se a presença de bandas adicionais na região de 900–1000 cm^{-1} , sinalizando uma transformação de fase para uma estrutura cristalina mais estável.

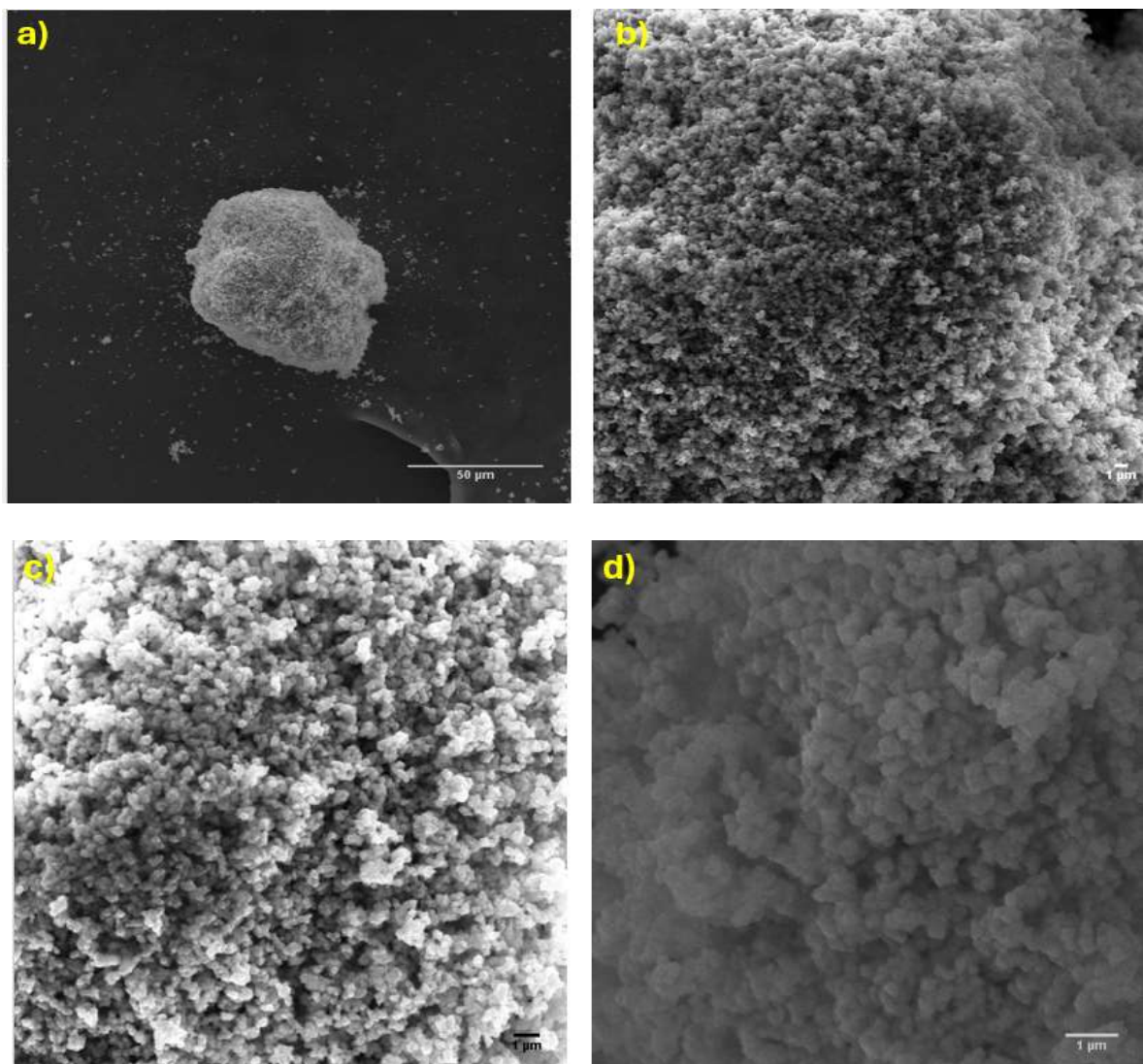
Esses resultados corroboram os dados obtidos neste trabalho, nos quais as análises TG/DSC evidenciaram a estabilidade térmica e as transições estruturais do Nb_2O_5 sintetizado, bem como os resultados observados por espectroscopia de Infravermelho, difração de raios X e análise do tamanho de cristalito, reforçando a eficácia dos tratamentos térmicos na indução da cristalinidade e obtenção do material de interesse.

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

5.5.1 Nb_2O_5 pelo método de precipitação

A observação da morfologia das nanopartículas de Nb_2O_5 por síntese de precipitação térmica e calcinação a 550°C sob um MEV (Figura 22), revela a presença de partículas esféricas, indicando uma certa uniformidade no tamanho e na forma das partículas.

Figura 22 – Imagens de Microscopia eletrônica de varredura da amostra de Nb_2O_5 por precipitação e tratamento térmico a 550°C , com aumento: a) 1 kx; b) 5 kx; c) 10 kx e d) 15 kx.



Fonte: Própria autora (2023).

Um tamanho uniforme e uma distribuição homogênea são desejáveis para garantir uma resposta à luz incidente e, portanto, uma eficiência fotovoltaica mais consistente. Jin *et al.*, (2014) realizaram um estudo de uma síntese solvotérmica, em que eles conseguiam controlar o tamanho das partículas de microesferas mesoporosas de Nb_2O_5 para ser empregado em células solares sensibilizadas por corantes. Esse controle de tamanho de partículas era realizado controlando a concentração do precursor empregado (NbCl_5), obtendo um material altamente cristalino após tratamento térmico ($550^\circ\text{C}/2\text{h}$) e de estrutura hexagonal (parâmetros de rede $a = 3,607 \text{ \AA}$, $c = 3,925 \text{ \AA}$) obtendo diâmetro de esferas de 200 a 900 nm, que foram utilizadas para fabricar as células. Os autores obtiveram uma eficiência de conversão de energia de 2,97%, utilizando o material com diâmetro em torno de 480 nm como fotoanodo.

Raba, Bautista-Ruiz e Joya (2016), descrevem em seu trabalho, que a microestrutura em tamanho nanométrico do pó de Nb_2O_5 , está vinculada aos dois métodos de síntese, uma vez que as propriedades dos óxidos de nióbio em pó dependem consideravelmente da matéria-prima e da rota de síntese utilizada. As rotas de síntese Pechini e Sol-gel empregadas no estudo, permitiram a preparação de pós de Nb_2O_5 em escala nanométrica. Após tratamento térmico em torno de 500 °C, o pó assume a fase T- Nb_2O_5 , sendo que esse processo termal, possibilita a formação de pós de Nb_2O_5 com estrutura ortorrômbica, confirmada por difração de raios X. No microscópio eletrônico de varredura (MEV), a amostra sintetizada pelo método Sol-gel mostra partículas esféricas, regulares e de formas e tamanhos bem definidos, assim como o obtido no estudo desta Tese. Observou-se que o tamanho de grão é menor e irregular para o método Pechini, enquanto para o método sol-gel, os grãos são mais uniformes.

Isso evidencia que o método de síntese, assim como os precursores utilizados e os tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, influenciam diretamente na cristalinidade, morfologia e estrutura do material, levando em consideração o polimorfismo do Nb_2O_5 . O método utilizado nesta tese demonstra eficiência na obtenção do material, além de promover a formação de partículas esféricas e uniformes, comparativamente a outras rotas de síntese mencionadas anteriormente.

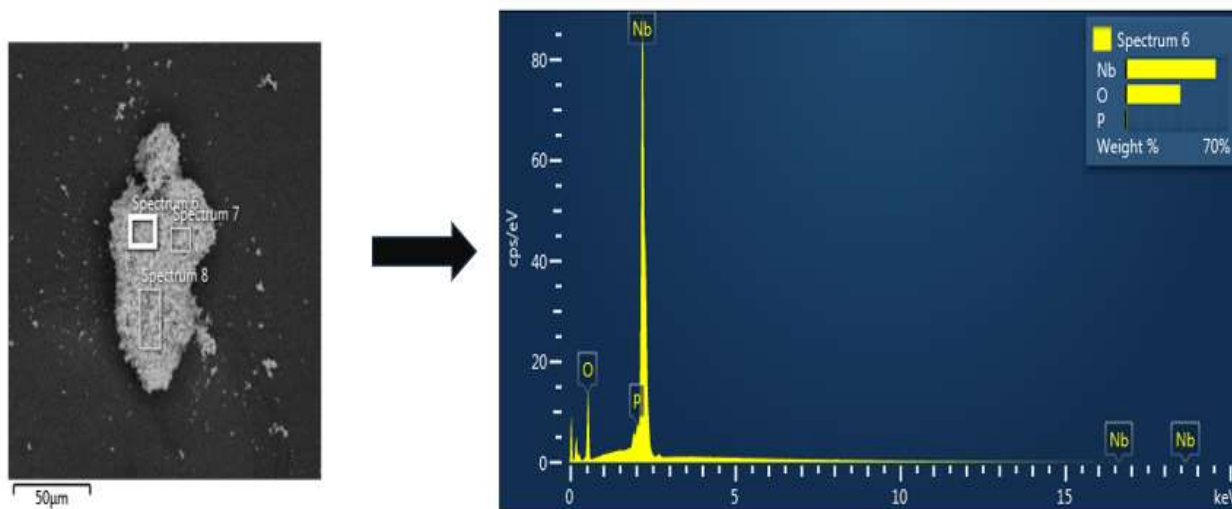
As análises de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), apresentadas na Figura 23, confirmam a presença de nióbio (Nb) e oxigênio (O) no material sintetizado, com seus respectivos valores semiquantitativos de cada elemento descritos na Tabela 8.

Tabela 8 – Percentual em massa dos elementos que compõe a amostra de Nb_2O_5 por síntese de precipitação e tratamento térmico a 550 °C por análise por energia dispersiva (EDS).

Amostra	Nb (%)	O (%)
$\text{Nb}_2\text{O}_5_{\text{HT}}$	61,61	37,37

Fonte: Própria autora (2023).

Figura 23 – Mapeamento dos elementos presentes por análise dispersiva (EDS) para a amostra de Nb₂O₅ por síntese de precipitação e tratamento térmico a 550 °C.



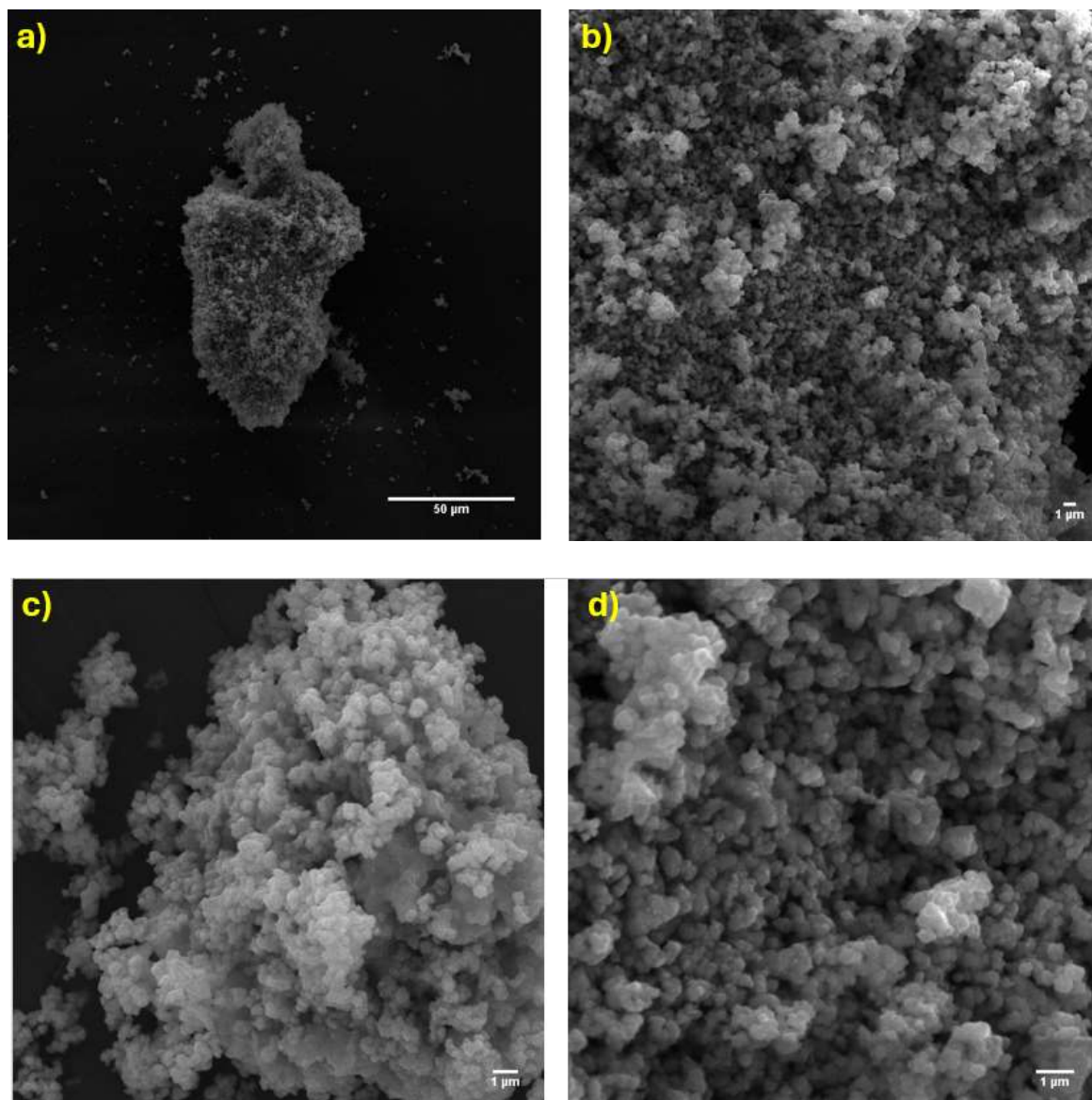
Fonte: Própria autora (2023).

5.5.2 Nb₂O₅ pelo método hidrotermal

A observação das nanopartículas de Nb₂O₅ sintetizada por precipitação e seguido de tratamento hidrotérmico e tratamento térmico a 550 °C sob o MEV, confirma a presença de partículas aglomeradas, pequenas e de tamanho uniformes, com morfologia esférica (Figura 24). Isso é particularmente importante, pois as partículas esféricas tendem a ter uma área superficial mais alta, o que pode favorecer a absorção de luz solar em células fotovoltaicas, maximizando assim a eficiência de conversão de energia.

Jin *et al.* (2014) produziram células sensibilizadas por corante, utilizando partículas microesferas mesoporosas de Nb₂O₅ como fotoanodo. Os autores observam neste estudo, que a alta área de superfície específica e a presença de poros, resultaram em uma maior capacidade de adsorção de corante e dispersão da luz, o que contribui para o aumento da eficiência na captação de luz, e consequentemente, melhorando a fotocorrente. Além disso, a fase H-Nb₂O₅, com sua estrutura pseudo-hexagonal caracterizada e identificada por difração de raio X, demonstra uma eficiência superior no transporte de elétrons, resultando em uma excelente eficiência na conversão de energia fotovoltaica (Taques *et al.* 2021).

Figura 24 – Imagens de Microscopia eletrônica de varredura da amostra de Nb₂O₅ por síntese de precipitação seguido de tratamento hidrotérmico e tratamento térmico a 550 °C com aumento de: a) 1 kx; b) 5 kx; c) 10 kx e d) 15 kx.



Fonte: Própria autora (2023).

O tratamento hidrotérmico em micro-ondas pode influenciar significativamente as propriedades das nanopartículas, como tamanho, forma e cristalinidade. A micrografia MEV pode ser usada para comparar as características das nanopartículas antes e depois do tratamento hidrotérmico, avaliando assim os efeitos do processo na estrutura das nanopartículas e sua adequação para aplicação em células fotovoltaicas.

A Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) fornece informações sobre os elementos presentes na amostra, indicando a composição química relativa em termos de percentagem de massa, conforme observado na Tabela 9.

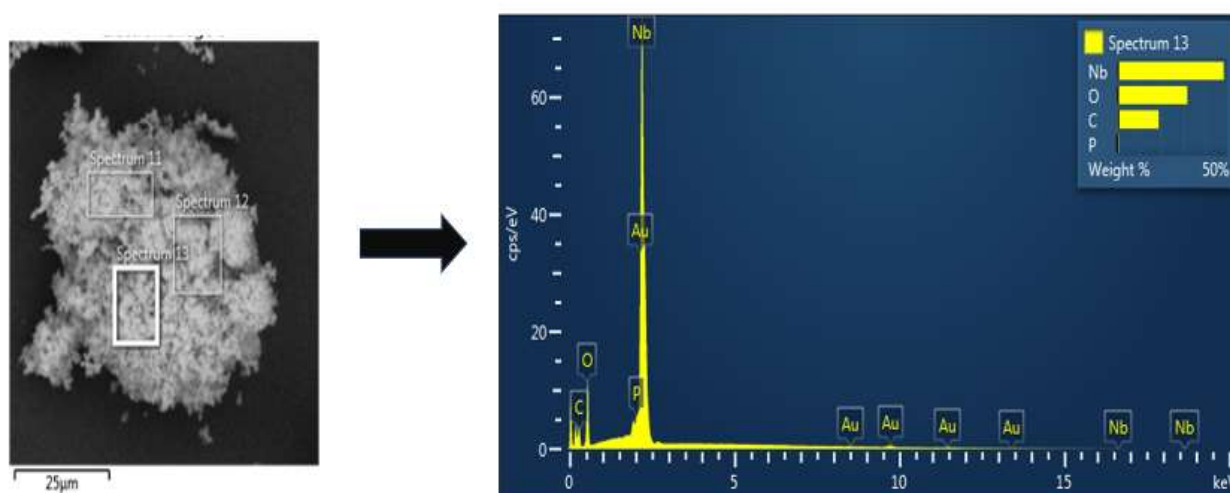
Tabela 9 – Percentual em massa dos elementos que compõe a amostra de Nb₂O₅ com tratamento hidrotérmico e tratamento térmico a 550 °C por análise por energia dispersiva (EDS).

Amostra	Nb (%)	O (%)
Nb ₂ O ₅ _HT	48,48	31,89

Fonte: Própria autora (2025).

O nióbio e o oxigênio são os principais elementos esperados na amostra (Figura 25), uma vez que o objetivo da síntese é produzir Nb₂O₅. A presença de carbono é consistente com a utilização do (NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)](H₂O)_n) como precursor na síntese. No entanto, a presença de carbono também pode indicar a presença de impurezas carbonáceas na amostra, que podem ter se formado durante o processo de síntese.

Figura 25 – Mapeamento dos elementos presentes por análise dispersiva (EDS) para a amostra de Nb₂O₅ com tratamento hidrotermal.



Fonte: Própria autora (2023).

A presença de uma pequena quantidade de carbono pode ser atribuída ao uso do oxalato amoniacal de nióbio como precursor na síntese, que contém átomos de carbono em sua composição. A presença de carbono em uma quantidade tão baixa sugere que ele pode estar

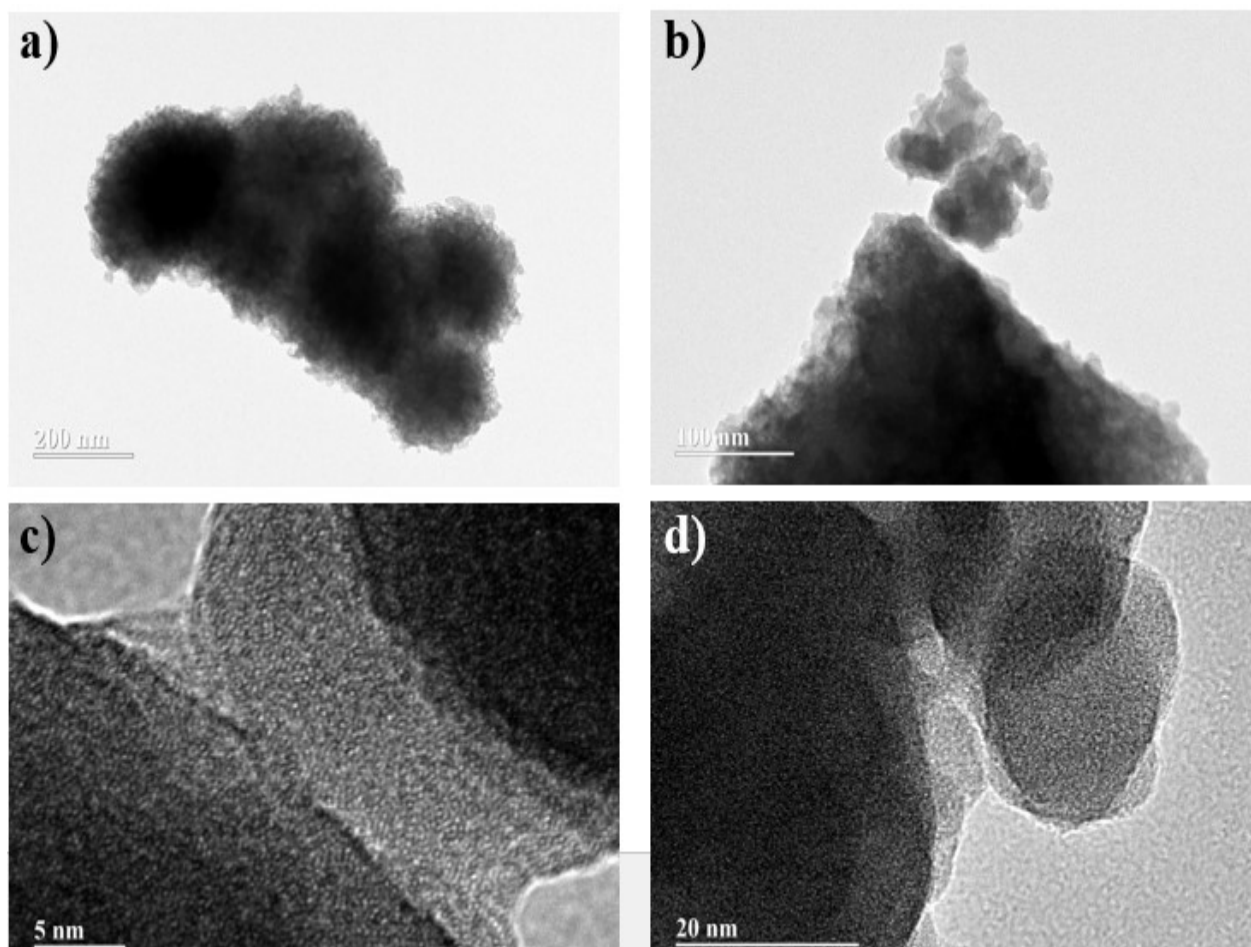
presente em impurezas residuais ou em traços de material orgânico que não foram completamente removidos durante o processo de síntese ou de calcinação da amostra (Figura 25).

5.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (MET) e Difração de Área Seleccionada (SAED)

5.6.1 Nb₂O₅ pelo método de precipitação térmica

A Figura 26 apresenta as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de Nb₂O₅ sintetizada por precipitação térmica a 90 °C, obtidas em diferentes ampliações.

Figura 26 – Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de Nb₂O₅ sintetizada por precipitação térmica a 90 °C.



Fonte: Própria autora (2025).

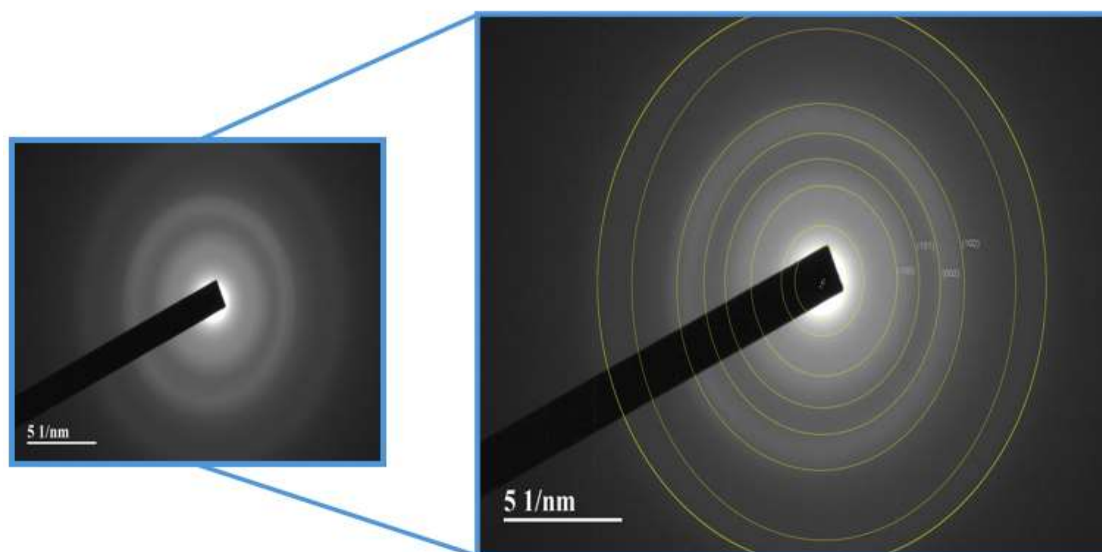
Na Figura 26 (a) com escala de 200 nm, observa-se que as partículas apresentam-se na forma de aglomerados irregulares, formados por partículas agregadas. Essa agregação pode estar associada às forças de interação entre as nanopartículas durante o processo de secagem, bem como à elevada área superficial característica de óxidos obtidos por métodos úmidos. Na Figura 25 (b), com maior ampliação (escala de 100 nm), é possível visualizar com mais clareza a presença de nanopartículas esféricas e aglomerados.

As Figuras 26 (c) e (d), com escalas de 5 nm e 20 nm, respectivamente, mostram com maior detalhe a estrutura das partículas. A Figura 26 (c) revela a ausência planos cristalográficos com direção/orientação atômica, o que confirma que este material possui baixo grau de cristalinidade, compatível com materiais que ainda não sofreram processos de calcinação. Já na Figura 26 (d) é possível identificar partículas isoladas com tamanhos na faixa de 18 nm. Essas partículas apresentam contornos definidos, mas não exibem planos de rede visíveis, o que indica uma estrutura com baixa cristalinidade. Observa-se ainda que as partículas estão fisicamente agrupadas, porém sem interfaces contínuas entre elas, o que sugere uma aglomeração sem ligações estruturais fortes entre os grãos.

Lopes, Paris e Ribeiro (2014) revelam em seu estudo que nanopartículas de Nb_2O_5 sintetizadas pelo método oxidante-peróxido (OPM) apresentam tendência à aglomeração, especialmente quando submetidas a tratamentos hidrotérmicos em temperaturas mais baixas (100–125 °C). Os autores explicam que esse comportamento é atribuído à baixa energia térmica disponível, que não é suficiente para promover a cristalização de longo alcance, resultando na formação de nanocristais esféricos embutidos em uma matriz amorfa. Essa morfologia esférica é favorecida termodinamicamente por minimizar a energia superficial total, levando à formação de aglomerados isotrópicos.

A Figura 27 apresenta a imagem de Difração de Elétrons por Área Seleccionada (SAED) da amostra de Nb_2O_5 sintetizada por precipitação térmica a 90 °C. A difração de elétrons de área seleccionada é uma técnica cristalográfica fundamental empregada na obtenção de padrões de difração no microscópio eletrônico de transmissão. Nessa técnica, um feixe de elétrons paralelo incide sobre a amostra e interage com uma região relativamente ampla, sendo que a área efetivamente analisada é delimitada por uma abertura posicionada em um plano abaixo da amostra. Os padrões obtidos podem apresentar-se como pontos discretos, característicos de monocristais, ou como anéis concêntricos, típicos de policristais ou materiais constituídos por múltiplos domínios cristalinos (Mitic et. al, 2017).

Figura 27 – Imagens de Difração de área selecionada da amostra de Nb_2O_5 por precipitação térmica a 90°C .



Fonte: Própria autora (2025).

A imagem de SAED revelou a presença de anéis concêntricos difusos, sem pontos de difração discretos ao longo dos anéis. Esse padrão é característico de materiais com baixo grau de cristalinidade, com baixa ordem estrutural de longo alcance.

Corroborando essa observação, o gráfico de DRX da mesma amostra apresentou picos largos e de baixa intensidade, sem definição clara dos planos cristalográficos. Esse comportamento é típico de materiais semicristalinos, nos quais a difração ocorre de forma incoerente devido à desordem estrutural. A ausência de picos nítidos reforça a conclusão obtida por SAED, confirmando que o material sintetizado a 90°C não possui estrutura cristalina bem desenvolvida. Além disso, a ausência de planos cristalográficos com direção/orientação atômica nas imagens de MET sugerem que este material possui cristalinidade a curto alcance.

Para confirmar essa observação na natureza cristalina do material, foram calculados os valores de espaçamento interplanar (d) com base nas distâncias entre pontos brilhantes na imagem de SAED e comparados com os dados teóricos da ficha JCPDS 28-0317. As distâncias interplanares (d) determinadas e descritas na Tabela 10 — 0,33; 0,25; 0,20 e 0,17 nm — apresentam correspondência aproximada com os valores descritos na ficha JCPDS nº 28-0317, atribuída à fase TT (pseudo-hexagonal) do Nb_2O_5 .

Tabela 10 – Análise de espaçamentos interplanares de SAED de Nb₂O₅ por precipitação térmica a 90 °C em comparação com pico equivalente 2 θ teórico da ficha JCPDS 28-0317.

Distância entre dois pontos brilhantes	D (nm)	Pico equivalente de DRX (2θ)	(2θ) teórico JCPDS 28-0317	h k l
6,282	0,33	26,7	28,610	1 0 0
8,215	0,25	35.9	36,742	1 0 1
10	0,20	45.3	46,272	0 0 2
12	0,17	55.1	55,234	1 0 2

Fonte: Própria autora (2025).

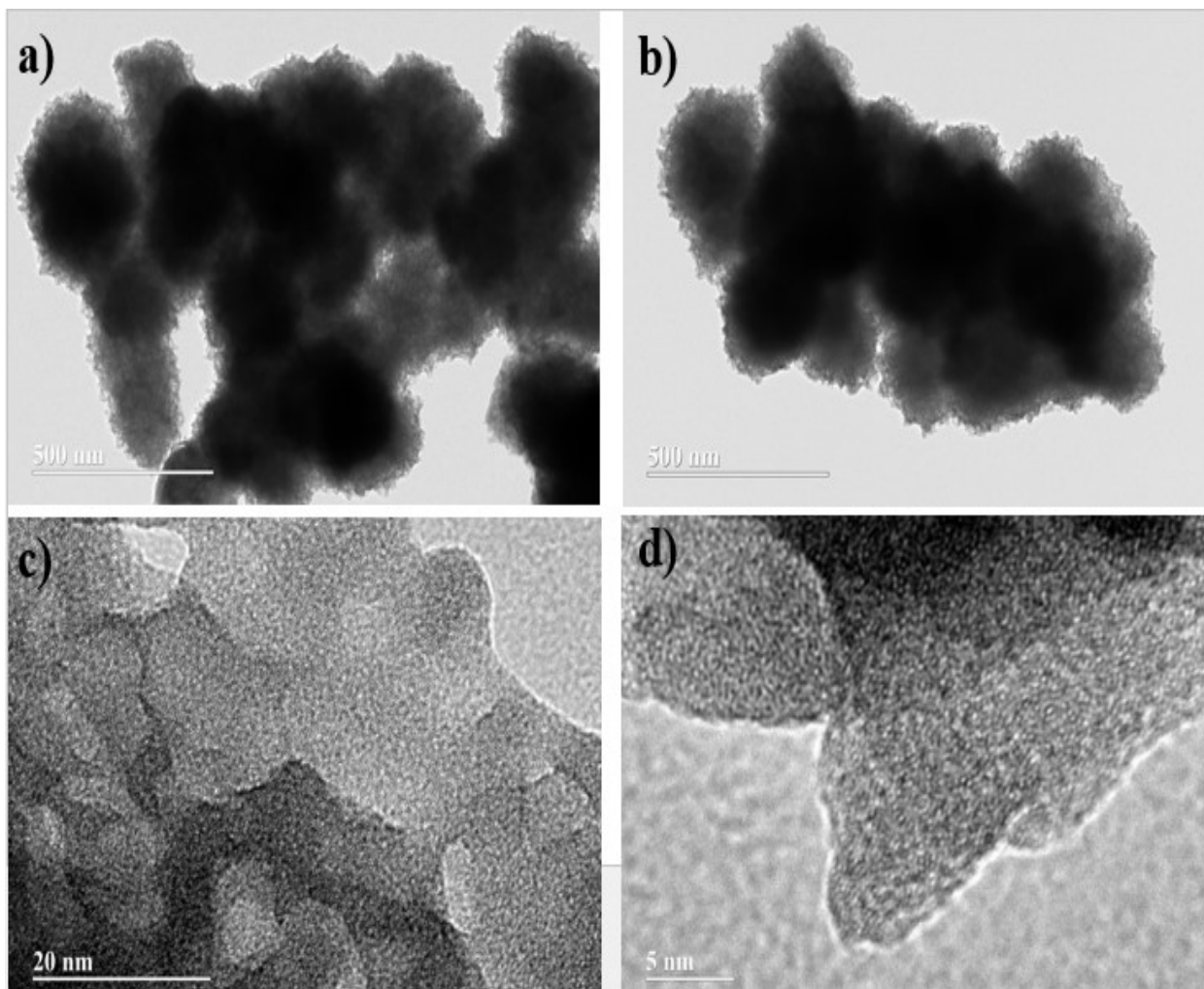
A tabela comparativa mostra que os valores de 2 θ experimental obtidos por SAED estão em concordância com os valores teóricos de DRX e que a correspondência dos planos (hkl) indica que a estrutura observada por SAED está de acordo com a fase esperada de Nb₂O₅. Apesar da baixa definição dos picos, a correspondência entre os valores de d e os planos cristalográficos teóricos indicam o início da formação de domínios ordenados, ainda que de forma incipiente.

Liang *et al.*, (2024) explicam em seu estudo que a análise por difração de elétrons por área selecionada (SAED) realizada nos filmes de Nb₂O₅ tratados termicamente a 500 °C revelou padrões de difração característicos da fase TT (pseudo-hexagonal). Esses padrões indicam a transição da estrutura amorfa para uma estrutura parcialmente cristalina, evidenciada pela presença de anéis de difração bem definidos. Essa transição é interpretada como um indicativo de "cristalinidade emergente", ou seja, a formação de domínios nanocristalinos dentro de uma matriz anteriormente amorfa. A presença de espaçamentos interplanares de 0,39 nm e 0,31 nm, atribuídos aos planos (001) e (100) da fase TT, respectivamente, confirma a nucleação e o crescimento inicial de regiões ordenadas. Tais resultados são consistentes com os dados obtidos por HRTEM e XRD, reforçando que a cristalização do Nb₂O₅ ocorre de forma significativa apenas acima de 400 °C.

Assim, o Nb₂O₅ sintetizado por precipitação térmica a 90 °C é caracterizada por baixa ordem estrutural de longo alcance, o que torna necessário um tratamento térmico posterior para promover a cristalização completa e a obtenção das fases desejadas. Esses resultados reforçam a importância da etapa de calcinação como procedimento essencial para a evolução estrutural do material.

As micrografias de MET apresentadas na Figura 28 (a- d) correspondem à amostra de Nb_2O_5 previamente obtida por precipitação térmica, seguida de tratamento térmico a 550 °C. Após a calcinação, observa-se uma mudança morfológica significativa em comparação com o material precursor, evidenciando o efeito da temperatura na organização estrutural das partículas.

Figura 28 – Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de Nb_2O_5 por precipitação térmica e tratamento térmico a 550 °C.



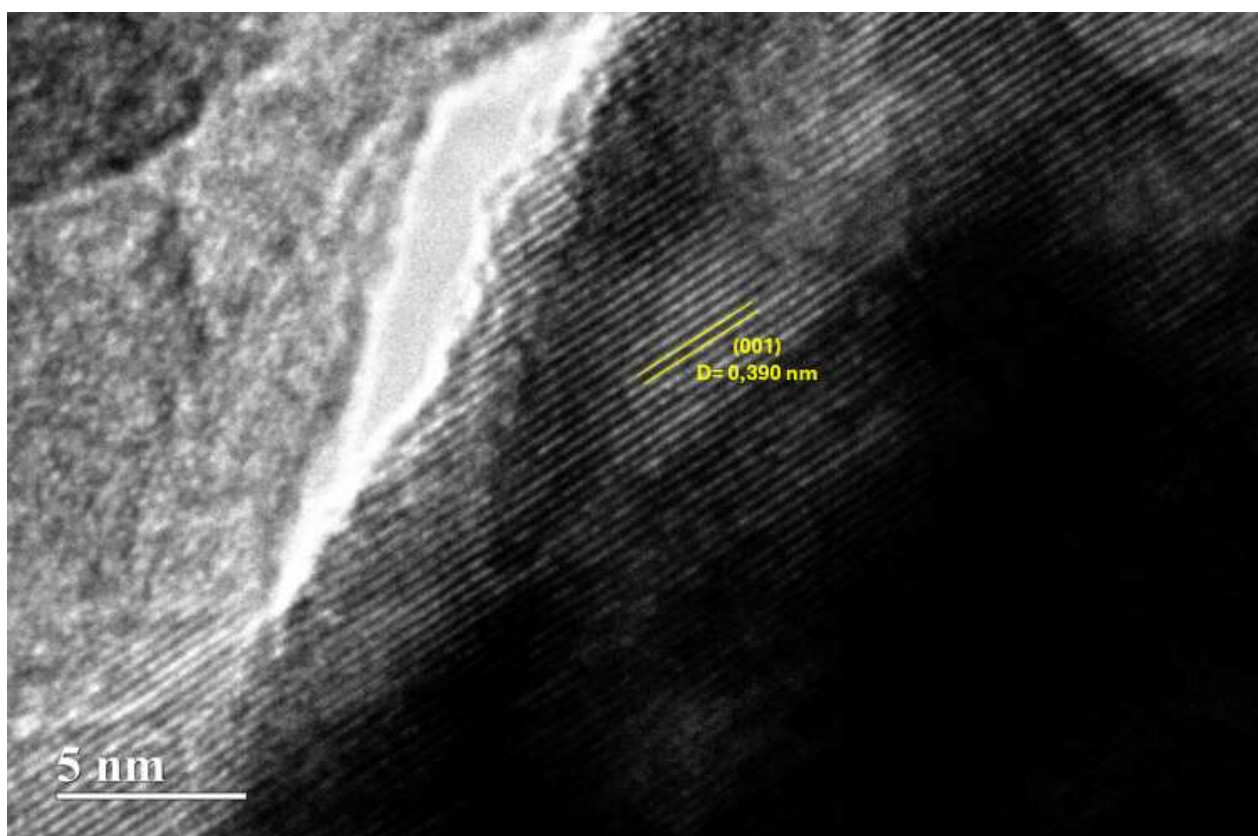
Fonte: Própria autora (2025).

Nas Figuras 28 de menor aumento (a e b), nota-se que o material ainda mantém um aspecto aglomerado mesmo após tratamento térmico, porém os aglomerados encontram-se mais densos e compactos, em comparação com o observado anteriormente na amostra não calcinada. Este comportamento sugere um aumento na coesão entre os grãos e possível sinterização superficial, promovida pela calcinação. Embora seja observado ainda partículas aglomeradas, a nova morfologia apresenta contornos mais bem definidos, refletindo um avanço na

organização estrutural do material. Esses resultados corroboram as evidências estruturais obtidas por DRX e espectroscopia Raman, indicando maior cristalinidade e reorganização da estrutura após o tratamento térmico.

Na Figura 29, a imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de Nb_2O_5 submetida à calcinação a 550°C revela uma estrutura altamente ordenada, com franjas bem definidas que indicam a presença de planos cristalográficos regulares. O espaçamento interplanar observado é de $0,390\text{ nm}$, correspondente ao plano (001), típico da fase pseudohexagonal do Nb_2O_5 .

Figura 29 – Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de Nb_2O_5 por precipitação a 90°C e tratamento térmico de 550°C ilustrando a direção dos cristais e os espaços interplanares.



Fonte: Própria autora (2025).

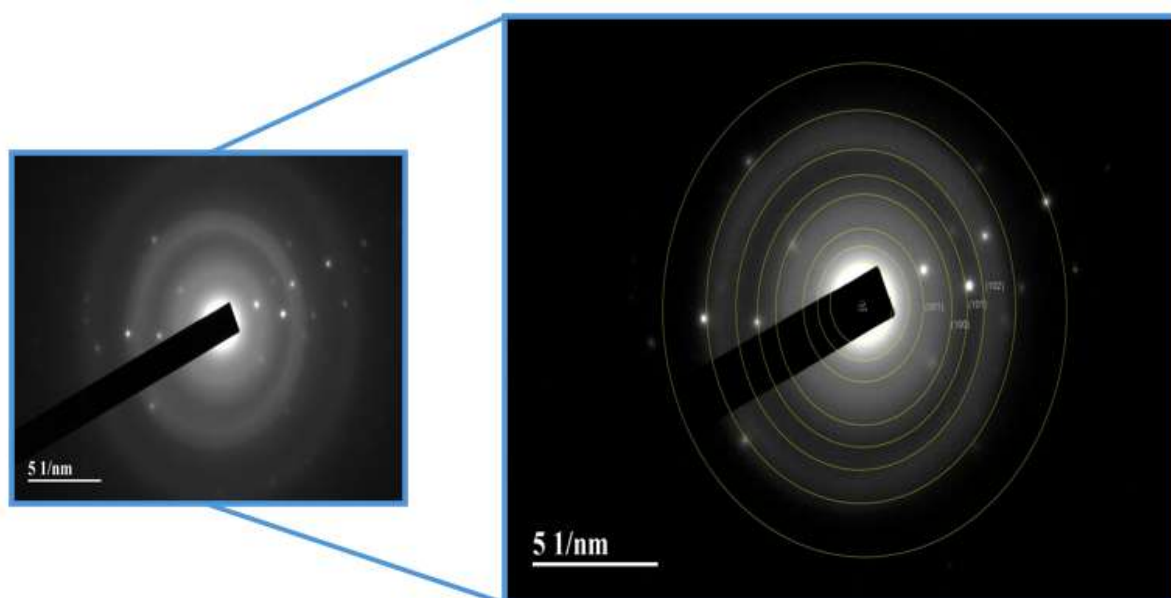
Essa organização estrutural contrasta significativamente com a morfologia observada na amostra não calcinada, sintetizada apenas a 90°C . Naquela condição, as imagens de MET mostraram aglomerados de partículas com bordas pouco definidas, ausência de planos

cristalográficos visíveis e variações de contraste que indicam desordem estrutural. Tais características são compatíveis com uma estrutura com baixo grau de ordenamento atômico.

A presença de planos cristalográficos bem definidos após a calcinação confirma que o tratamento térmico foi eficaz em promover a reorganização estrutural do material, favorecendo o crescimento de domínios cristalinos e a transição para uma fase cristalina. Esse resultado é coerente com os dados obtidos por DRX e SAED, que também indicam aumento significativo na cristalinidade da amostra após o tratamento térmico.

A análise de difração de elétrons por área selecionada (SAED) foi realizada com o objetivo de investigar a estrutura cristalina da amostra de Nb_2O_5 após o processo de calcinação, como observado na Figura 30.

Figura 30 – Imagens de Difração de área selecionada da amostra de Nb_2O_5 por precipitação e aquecimento a 90 °C e tratamento térmico a 550 °C.



Fonte: Própria autora (2025).

A imagem revela um padrão de difração composto por anéis concêntricos bem definidos, acompanhados de pontos brilhantes distribuídos ao longo dos anéis. Essa configuração é típica de materiais cristalinos policristalinos, nos quais múltiplos domínios cristalinos estão presentes com diferentes orientações. A nitidez dos anéis e a intensidade dos pontos de difração indicam que o material passou por uma reorganização estrutural significativa durante o processo de calcinação, promovendo o crescimento de cristalitos e o aumento da ordem estrutural.

Esse comportamento contrasta com o padrão de SAED observado na amostra não calcinada, sintetizada a 90 °C, que apresentava anéis difusos e ausência de pontos de difração discretos. A comparação entre as duas imagens confirma que a calcinação foi eficaz em transformar o Nb₂O₅ de uma fase desordenada para uma fase cristalina policristalina, como também evidenciado pelas análises de MET e DRX.

O estudo realizado por Zhou *et al.* (2008) apresenta uma rota sintética eficiente para a obtenção de nanopartículas porosas de Nb₂O₅. A análise de SAED, realizada na mesma amostra, mostrou padrões de difração característicos de materiais policristalinos, evidenciados por múltiplos anéis concêntricos. Esses padrões confirmam que as partículas possuem múltiplos domínios cristalinos orientados aleatoriamente, o que é típico de materiais policristalinos, assim como o observado neste material em estudo.

A tabela 9 apresenta as distâncias interplanares, revelando valores de *d* que se correlacionam fortemente com os dados teóricos da ficha JCPDS 28-0317, destacando planos como (001), (100), (101) e (102).

Tabela 9 – Análise de espaçamentos interplanares de SAED de Nb₂O₅ por precipitação térmica a 90 °C e calcinação a 550 °C em comparação com pico equivalente 2 θ teórico da ficha JCPDS 28-0317.

Distância entre dois pontos brilhantes	D (nm)	Pico equivalente de DRX (2θ)	(2θ) teórico JCPDS 28-0317	h k l
5,039	0.40	22.2	22,625	0 0 1
6,978	0.33	26.7	28,610	1 0 0
8,25	0.25	35.9	36,742	1 0 1
12,193	0.17	55.1	55,234	1 0 2

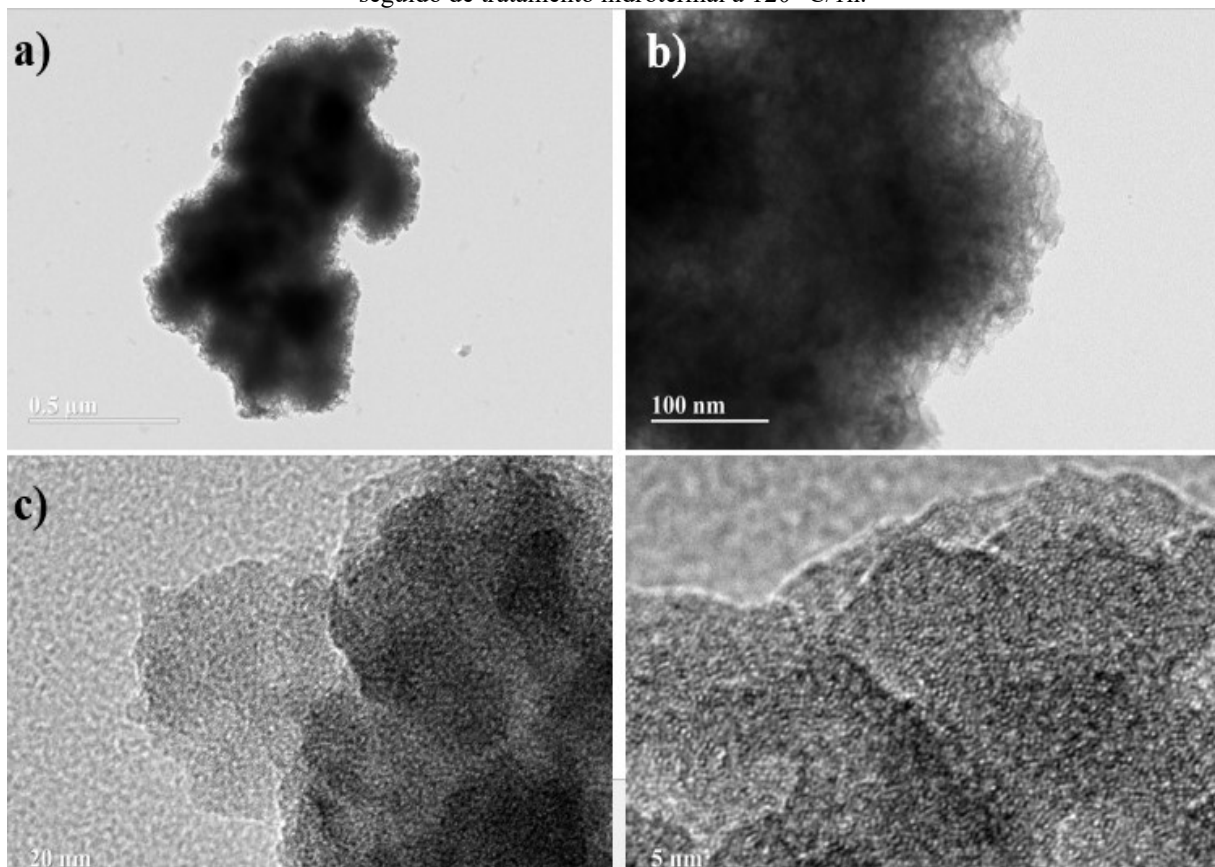
Fonte: Própria autora (2025).

A amostra calcinada a 550 °C apresenta os mesmos planos identificados na amostra não calcinada, além do plano (001) com espaçamento de 0,40 nm. A nitidez dos padrões e a correspondência precisa com os dados teóricos confirmam a formação de uma estrutura cristalina policristalina bem desenvolvida. Essa evolução demonstra que a calcinação é essencial para promover o crescimento de domínios cristalinos e a organização estrutural do Nb₂O₅.

5.6.2 Nb₂O₅ pelo método hidrotermal

A Figura 31 apresenta micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de Nb₂O₅ sintetizada por precipitação térmica a 90 °C e submetida a tratamento hidrotermal a 120 °C por 1 hora e que revelam alterações morfológicas significativas em relação ao material não tratado termicamente.

Figura 31 – Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de Nb₂O₅ por precipitação térmica seguido de tratamento hidrotermal a 120 °C/1h.



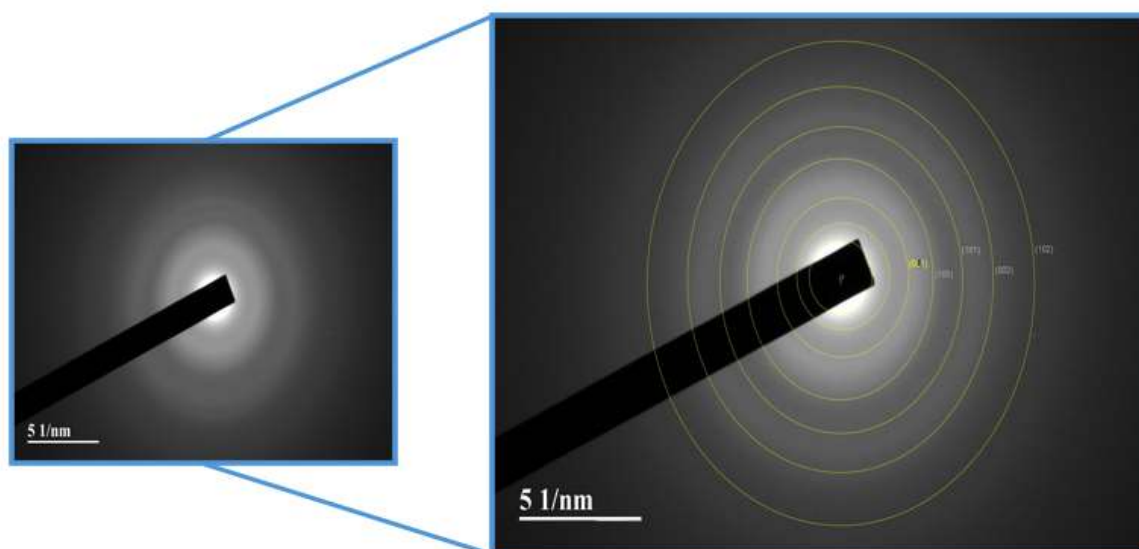
Fonte: Própria autora (2025).

Nas imagens de menor aumento (a e b), observa-se a formação de aglomerados de partículas com morfologia irregular e contornos pouco definidos. Já nas imagens de maior aumento (c e d), é possível identificar partículas nanométricas com textura mais homogênea e superfícies mais densas, embora ainda sem a presença clara de planos cristalográficos.

Esses resultados sugerem que o tratamento hidrotermal promoveu o início da formação de domínios ordenados, caracterizando o material como semicristalino, com grau de cristalinidade superior ao da amostra apenas precipitada termicamente, mas ainda inferior ao observado após calcinação. A reorganização estrutural observada é compatível com os efeitos esperados do tratamento hidrotermal, que favorece o crescimento de núcleos cristalinos e a compactação das partículas.

A imagem obtida por difração de elétrons (SAED) (Figura 32) revela anéis de difração concêntricos bem definidos, indicando a presença de regiões com ordenamento cristalino no material. A nitidez e o número de anéis visíveis sugerem um aumento significativo na cristalinidade da amostra em comparação com a amostra obtida apenas por precipitação. Esse resultado é coerente com a etapa de tratamento hidrotermal aplicada, a qual promove reorganização estrutural e favorece o crescimento de domínios cristalinos.

Figura 32 – Imagens de Difração de área selecionada da amostra de Nb_2O_5 por precipitação seguido de tratamento hidrotermal a 120 °C/1h.



Fonte: Própria autora (2025).

A análise dos espaçamentos interplanares (d), calculados a partir das distâncias entre os pontos brilhantes nos anéis de difração (Tabela 10), permitiu a identificação de planos cristalográficos específicos. Esses valores foram correlacionados com os ângulos de difração equivalentes de DRX (2θ) e comparados com os dados teóricos do padrão JCPDS 28-0317. A boa concordância observada para os planos (001), (100), (101) e (002) confirma a formação da fase hexagonal de Nb_2O_5 , evidenciando a eficácia do tratamento hidrotermal na promoção da cristalinidade do material.

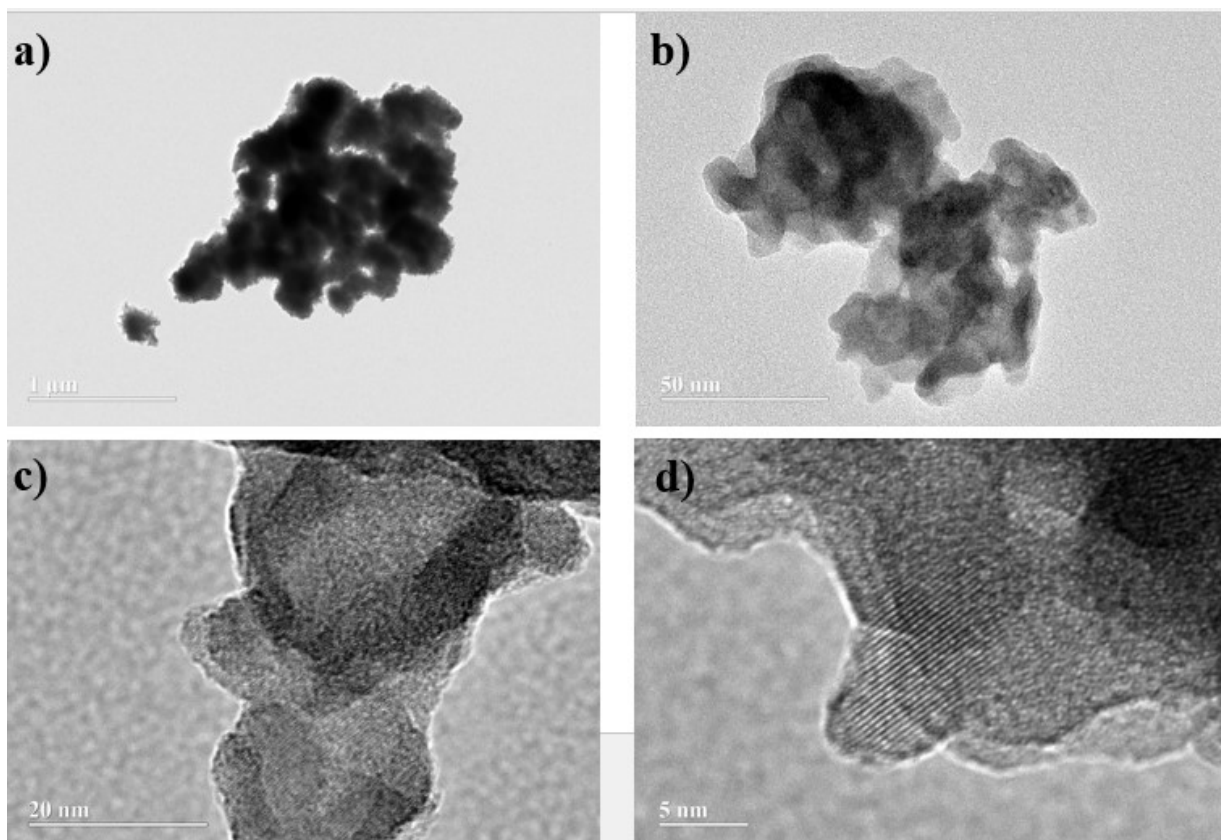
Tabela 10 – Análise de espaçamentos interplanares de SAED de Nb₂O₅ por precipitação térmica a 90 °C seguido de tratamento hidrotermal a 120 °C/1h em comparação com pico equivalente 2 θ teórico da ficha JCPDS 28-0317.

Distância entre dois pontos brilhantes	D (nm)	Pico equivalente de DRX (2 θ)	(2 θ) teórico JCPDS 28-0317	h k l
5,403	0.40	22.2	22,625	0 0 1
6,978	0.33	26.7	28,610	1 0 0
8,010	0.25	35.9	36,742	1 0 1
10,188	0.20	45.3	46,272	0 0 2
12,822	0.17	55.1	55,234	1 0 2

Fonte: Própria autora (2025).

NA Figura 33, as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) do Nb₂O₅ calcinado a 550 °C revelam importantes transformações morfológicas e estruturais induzidas pelo tratamento térmico. Na imagem de menor ampliação (1 μ m), observa-se a formação de aglomerados de partículas, o que indica que o processo de calcinação promoveu a sinterização parcial do material. Essa aglomeração pode reduzir a área superficial específica, mas também contribui para a estabilidade térmica e mecânica do composto.

Figura 33 – Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de Nb₂O₅ por precipitação seguido de tratamento hidrotermal a 120 °C/1h e tratamento térmico de 550 °C.

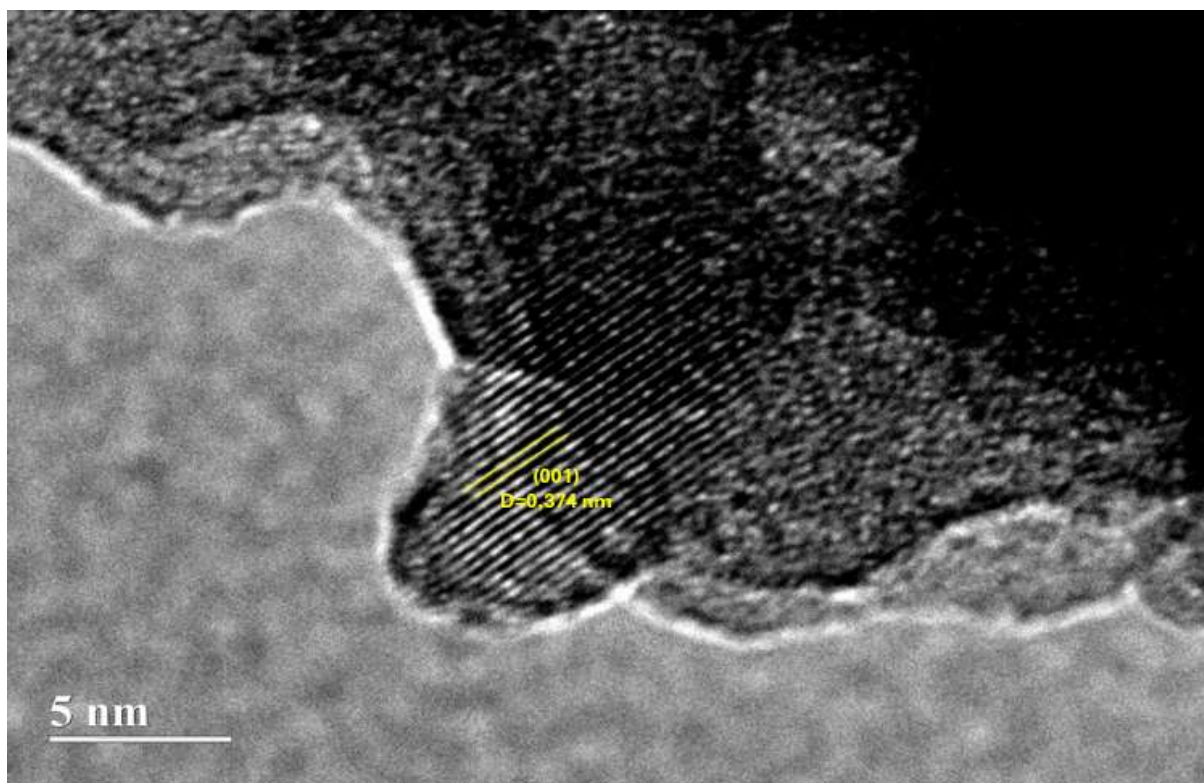


Fonte: Própria autora (2025).

Nas Figuras 33 de maior aumento (c e d), é possível observar a presença de nanopartículas unidas por interfaces bem definidas, com destaque para as linhas de planos cristalográficos visíveis na micrografia (d), que indicam alto grau de cristalinidade local. A regularidade e o espaçamento uniforme entre essas franjas demonstram que o tratamento térmico a 550 °C foi eficaz em promover crescimento e organização cristalina dos domínios previamente nucleados durante a etapa hidrotermal.

A Figura 34 apresenta uma imagem de MET em alta resolução (HRTEM) da amostra de Nb₂O₅ calcinada a 550 °C, com escala de 5 nm, revela detalhes estruturais de alta resolução que complementam as análises morfológicas anteriores. A presença de franjas de rede bem definidas indica uma estrutura altamente cristalina, com baixo grau de desordem. O plano cristalográfico (001), com espaçamento interplanar de 0,374 nm identificado é compatível com a fase hexagonal do Nb₂O₅ descrita no padrão JCPDS 28-0317.

Figura 34 – Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de Nb₂O₅ por precipitação seguido de tratamento hidrotermal a 120 °C/1h e tratamento térmico de 550 °C ilustrando a direção dos cristais e os espaços interplanares.

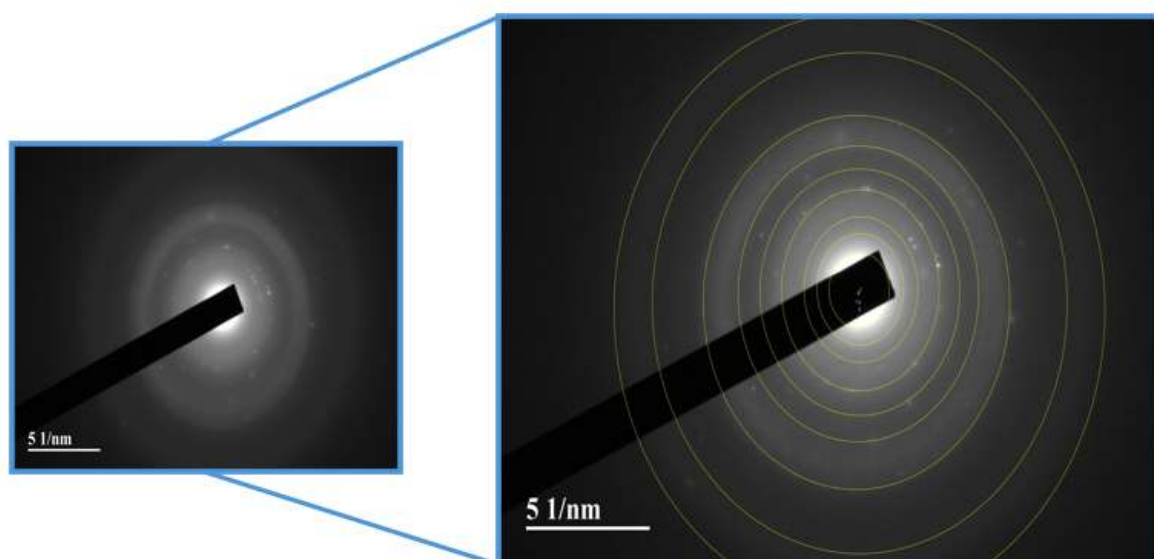


Fonte: Própria autora (2025).

A clara definição das franjas indica um alto grau de ordenação estrutural local, confirmando a presença de regiões cristalinas bem desenvolvidas dentro das partículas.

A análise por difração de elétrons em área selecionada (SAED), obtida via microscopia eletrônica de transmissão (TEM), fornece evidências claras da estrutura cristalina do Nb_2O_5 seguido de tratamento hidrotermal após calcinação a 550 °C (Figura 35). A imagem apresenta padrões de difração compostos por anéis concêntricos bem definidos, o que é característico de materiais policristalinos. A presença desses anéis indica que o material é composto por múltiplos domínios cristalinos orientados aleatoriamente, confirmando a recristalização promovida pelo tratamento térmico.

Figura 35 – Imagens de Difração de área selecionada da amostra de Nb_2O_5 por precipitação e aquecimento seguido de tratamento hidrotermal a $120\text{ °C}/1\text{h}$ e tratamento térmico de 550 °C .



Fonte: Própria autora (2025).

Na ampliação à direita, os anéis foram destacados com círculos amarelos, facilitando a identificação dos planos cristalográficos correspondentes. A escala de 5 1/nm permite calcular os espaçamentos interplanares (d), que podem ser comparados com os valores teóricos da fase hexagonal de Nb_2O_5 (JCPDS 28-0317).

Os valores de espaçamento interplanar (d) foram obtidos a partir das distâncias entre os pontos brilhantes nos anéis de difração e correlacionados com os ângulos de difração equivalentes de DRX (2θ). A Tabela 11 mostra boa concordância entre os valores experimentais e os dados teóricos do padrão JCPDS 28-0317 para os planos (100), (101) e (102), com espaçamentos de $0,33\text{ nm}$, $0,25\text{ nm}$ e $0,17\text{ nm}$, respectivamente. Essa correspondência reforça a identificação da fase ortorrômbica de Nb_2O_5 , já observada nas imagens de HRTEM.

Tabela 11 – Análise de espaçamentos interplanares de SAED de Nb₂O₅ por precipitação térmica a 90 °C seguido de tratamento hidrotermal a 120 °C/1h e calcinação a 550 °C em comparação com pico equivalente 2 θ teórico da ficha JCPDS 28-0317.

Distância entre dois pontos brilhantes	D (nm)	Pico equivalente de DRX (2θ)	(2θ) teórico JCPDS 28-0317	h k l
6,537	0.33	26.7	28,610	1 0 0
8,010	0.25	35.9	36,742	1 0 1
12,822	0.17	55.1	55,234	1 0 2

Fonte: Própria autora (2025).

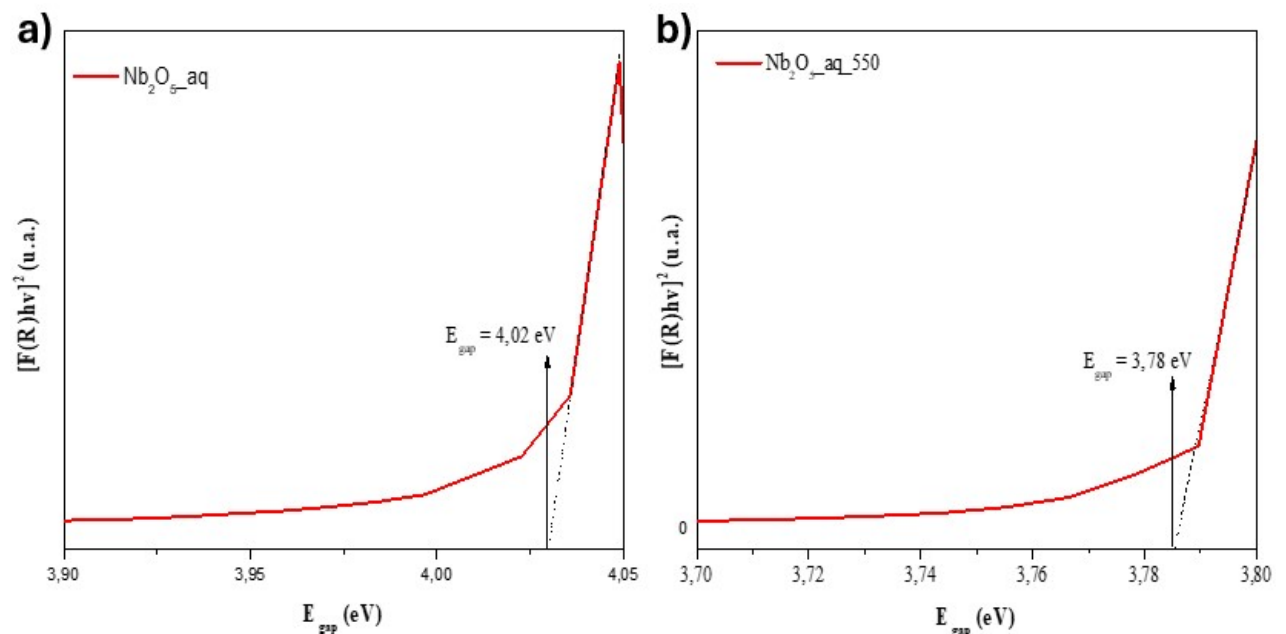
Falk et. al, (2017) abordam um método eficiente e de baixo consumo energético para a síntese de nanopartículas e filmes finos de Nb₂O₅, utilizando a técnica hidrotérmica assistida por micro-ondas. A reação conduzida a 180 °C por apenas 20 minutos resultou em nanopartículas amorfas com tamanho médio de 40 nm. A posterior calcinação permitiu a formação de fases cristalinas distintas (TT e T), com estruturas pseudo-hexagonal e ortorrômbica, respectivamente, que, em temperaturas mais elevadas, evoluíram para uma mistura de fases ortorrômbicas e monoclinicas.

Neste estudo de Falk et. al (2017), os autores destacam que as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) revelam que, em amostras secas a 100 °C, as nanopartículas apresentam tamanhos inferiores a 20 nm e características amorfas, conforme indicado pelos padrões de difração de elétrons (SAED). Após a calcinação a 500 °C e 600 °C por 1 h, foi observado o crescimento de aglomerados com tamanhos variando entre 20 e 100 nm, como é esperado em decorrência da sinterização térmica. A análise de difração de elétrons da amostra calcinada a 500 °C indica a presença de um estado intermediário de cristalinidade, com formação de pequenos cristais associados à fase pseudo-hexagonal do Nb₂O₅, identificada pela ficha JCPDS No. 00-007-0061. Esses resultados evidenciam a transição gradual de um material com baixo grau de cristalinidade para fases cristalinas com o aumento da temperatura de tratamento térmico, assim como o observado neste estudo.

5.7 Espectroscopia Óptica na região do Ultravioleta -Visível

A análise dos espectros de reflectância difusa permitiu estimar a energia de band gap (E_{gap}) dos materiais Nb_2O_5 sintetizados sob diferentes condições térmicas. Os valores de band gap foram determinado segundo o método proposto por Wood e Tauc, apresentado na seção 4.3.7. A determinação foi realizada por meio de ajuste e extrapolação linear, utilizando regressão com coeficiente de correlação (r) igual a 0,99. Os resultados foram obtidos traçando-se uma linha tangente ao eixo horizontal, estando representados na Figura 36.

Figura 36 – Espectros de reflectância difusa (energia de band gap) para a) Nb_2O_5 sintetizado por precipitação e aquecimento a 90 °C e b) Nb_2O_5 sintetizado por precipitação e aquecimento a 90 °C e tratamento térmico a 550 °C.



Fonte: Própria autora (2025).

Observou-se que o Nb_2O_5 obtido por precipitação e aquecido a 90 °C apresentou uma energia de band gap de aproximadamente 4,02 eV, característica de materiais com baixa cristalinidade. Após tratamento térmico a 550 °C, esse valor diminuiu para cerca de 3,78 eV, indicando aumento da cristalinidade e reorganização estrutural, conforme também evidenciado por técnicas complementares como DRX, TEM e SAED.

Esses resultados estão em consonância com os dados apresentados por Romero (2017), que investigou nanoestruturas de Nb_2O_5 obtidas por síntese hidrotermal assistida por microondas. Naquele estudo, os valores de band gap variaram de 3,13 a 3,90 eV, dependendo da temperatura de tratamento térmico (600 °C a 1000 °C). A tendência de redução da energia de band gap com o aumento da temperatura foi atribuída à transição de fases cristalinas e ao

crescimento dos cristalitos, o que favorece a absorção de luz em regiões mais amplas do espectro.

A convergência entre os resultados reforça que o Nb_2O_5 , mesmo quando sintetizado por rotas distintas, apresenta comportamento óptico semelhante, sendo um material semiconductor promissor para aplicações em fotocatalise, sensores ópticos e dispositivos eletrônicos. A faixa de band gap observada é compatível com a literatura, como nos estudos de Qi *et al.* (2013), Raba *et al.* (2016) e Verma *et al.*

. (2013), que também reportam valores entre 3,2 e 3,9 eV para materiais tratados termicamente.

Rathnasamy *et al.* (2019) demonstraram a síntese de nanoestruturas esféricas de Nb_2O_5 por meio de um método solvotermal, utilizando oxalato de amônio e nióbio como precursor e octadecylamina como agente surfactante. As nanoesferas obtidas apresentaram alta área superficial, estrutura porosa e banda gap de 3,14 eV, características que favoreceram sua aplicação como fotocatalisador. O material mostrou excelente desempenho na degradação de corantes orgânicos sob luz UV, atingindo 87% de eficiência para azul de metileno em 90 minutos e 62% para rosa bengala (RB) em 180 minutos. A elevada atividade fotocatalítica foi atribuída à morfologia esférica, à porosidade e à capacidade de adsorção dos corantes, além da estabilidade estrutural e reutilização eficiente em múltiplos ciclos. Este resultado revela que o material em estudo dessa tese também pode ser aplicado em fotocatalise na degradação de corantes.

Jin *et al.* (2014) investigaram a aplicação de microsferas mesoporosas de Nb_2O_5 como fotoanodo em células solares sensibilizadas por corante (DSSCs). As microsferas foram sintetizadas por um método solvotermal simples, seguido de tratamento térmico, resultando em estruturas com diâmetros controlados entre 200 e 900 nm e elevada área superficial. O estudo demonstrou que as microsferas com diâmetro de aproximadamente 480 nm apresentaram o melhor desempenho fotovoltaico, alcançando uma eficiência de conversão de energia de 2,97%. Esse desempenho foi atribuído à maior capacidade de adsorção de corante, à eficiente dispersão da luz e à estrutura porosa hierárquica, que favorecem a coleta de luz e a geração de corrente. Os autores destacam que, embora o Nb_2O_5 apresente eficiência inferior ao TiO_2 , seu potencial como fotoanodo pode ser aprimorado com otimizações estruturais e compatibilidade com corantes adequados.

Viomar *et al.* (2016) avaliaram o desempenho de células solares sensibilizadas por corante (CSSC) compostas por $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, utilizando partículas de Nb_2O_5 obtidas por dois métodos distintos: Pechini e síntese hidrotermal. As partículas obtidas por síntese hidrotermal apresentaram menor diâmetro hidrodinâmico (850 ± 55 nm) e melhor homogeneidade de tamanho em comparação ao método Pechini (2020 ± 1135 nm), resultando em filmes mais uniformes e melhor distribuição do nióbio. A célula contendo Nb_2O_5 hidrotermal apresentou eficiência de conversão de 1,23%, superior àquela com Nb_2O_5 Pechini (1,06%) e próxima à célula com apenas TiO_2 (1,93%). O aumento da eficiência foi atribuído à maior área de contato e à redução dos processos de recombinação de cargas, favorecida pelo maior band gap do Nb_2O_5 , que atua como barreira energética. Os resultados indicam que, embora a incorporação de Nb_2O_5 melhore o desempenho, ainda há necessidade de otimização para superar a eficiência das células baseadas exclusivamente em TiO_2 .

Diante dos resultados apresentados e da análise comparativa com a literatura, é possível afirmar que o Nb_2O_5 apresenta propriedades ópticas ajustáveis por meio de tratamento térmico, com redução significativa da energia de band gap associada ao aumento da cristalinidade. Essa característica, aliada à morfologia controlada e à elevada área superficial observada em diferentes estudos, evidencia o potencial do Nb_2O_5 como material semicondutor para aplicações em células solares sensibilizadas por corante. Além disso, os dados de desempenho fotocatalítico reportados por Rathnasamy *et al.* (2019) demonstram que o Nb_2O_5 também é eficaz na degradação de corantes orgânicos sob luz UV, reforçando sua versatilidade funcional. Portanto, os resultados desta tese indicam que o material em estudo é promissor não apenas para aplicações fotovoltaicas, como também para processos de fotocatalise, ampliando seu campo de aplicação em tecnologias sustentáveis de conversão e aproveitamento de energia solar.

6 CONCLUSÃO

Por meio dos resultados apresentados, conclui-se que este trabalho apresentou com êxito a síntese e caracterização do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) por meio de uma metodologia inovadora e acessível, baseada na precipitação térmica a 90°C , com ou sem tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas. A simplicidade do processo, aliada ao uso de reagentes de alta pureza e condições experimentais moderadas, demonstra que é possível obter materiais com estrutura cristalina definida, morfologia controlada e pureza, sem a necessidade de técnicas complexas ou de alto custo energético.

A principal inovação deste estudo reside na demonstração de que, mesmo com um método de baixo processamento, é possível alcançar a fase cristalina pseudo-hexagonal TT- Nb_2O_5 a uma temperatura de 550°C para as duas vias sintéticas, conforme confirmado pelas análises de DRX, Raman, MET e SAED. Essa fase é altamente desejável para aplicações fotovoltaicas, devido à sua organização estrutural e propriedades ópticas favoráveis.

Além disso, as caracterizações morfológicas e espectroscópicas revelaram partículas nanométricas ($<25\text{ nm}$), com morfologia esférica e estrutura policristalina, características que favorecem a atuação do Nb_2O_5 como camada transportadora de elétrons (ETL) ou camada bloqueadora de buracos (HBL) em células solares de perovskita e sensibilizadas por corante (DSSC). A estabilidade térmica, a transparência à luz visível e o band gap ajustável reforçam o potencial deste material como componente estratégico em dispositivos fotovoltaicos de alta eficiência e baixo custo.

Dessa forma, este estudo contribui significativamente para o avanço da química de materiais voltada à energia solar, propondo uma rota sintética eficiente, sustentável e compatível com a produção em escala, além de valorizar um recurso mineral abundante no Brasil. Os resultados obtidos abrem caminho para futuras investigações e aplicações do Nb_2O_5 em tecnologias limpas e renováveis, alinhadas aos desafios energéticos contemporâneos.

7 **PERSPECTIVAS FUTURAS**

- Explorar diferentes agentes oxidantes e condições de síntese para melhorar ainda mais a cristalinidade e morfologia.
- Investigar a dopagem com elementos que visem modificar o band gap, aumentar a condutividade elétrica ou melhorar a eficiência fotovoltaica.
- Fabricar e testar células solares completas utilizando o Nb_2O_5 como ETL ou HBL, comparando com materiais comerciais como TiO_2 .
- Investigar o desempenho do Nb_2O_5 na degradação de poluentes orgânicos (como corantes e pesticidas) sob luz UV e visível.

8 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

8.1 Artigos publicados

Borges, A. P. A. Determinação de Vitamina C em Extratos de Frutas: Uma Proposta Pedagógica para Trabalhar Conceitos Químicos e Bioquímicos no Ensino Médio. Revista Processos Químicos. 20. 129-134. 10.19142/rpq.v20i37.788. (2025).

8.2 Capítulos de livros publicados

Oliveira, R. M. C. P; Borges, A. P. A. O ensino remoto durante a pandemia: enfrentamentos e reflexões sobre a prática docente. Revista Educação do Campo: diferentes campos, diversos contextos. Pag 147, 2022.

8.3 Artigos em processo de submissão

Efeito do método de preparação na formação do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) pelos métodos de precipitação térmica e hidrotermal – Revista Virtual da Química

9 REFERÊNCIAS

_____. Ministério de Minas e Energia (MME). **Relatório Síntese 2023** – ano base 2022: relatório final. Brasília, 2023. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-748/topico-681/BEN_S%C3%ADntese_2023_PT.pdf. Acesso em: 15 de abril de 2024.

AL-MARRI, A. *et al.* Enhanced photocatalytic properties of the Nb₂O₅/rGO for the degradation of methylene blue. **Ionics**, v. 29, p. 1–11, 2023.

BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, São Paulo, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2018.

BEEDRI, N. I., BAVISKAR, P. K., SUPEKAR, A. T., INAMUDDIN, JADKAR, S. R., & PATHAN, H. M. (2018). Bilayered ZnO/Nb₂O₅ photoanode for dye sensitized solar cell. **International Journal of Modern Physics B**, 32(19), 1840046. doi:10.1142/s0217979218400465.

BERNAL, Cláudia *et al.* Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais-DSC. **Química Nova**, v. 25, p. 849-855, 2002.

BORGES, A. P. A. Síntese e caracterização de estanato/tungstato/molibidato de estrôncio pelo método de coprecipitação assistido e não assistido por micro-ondas. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2016.

BRANCO, P DE M. **Nióbio Brasileiro**. Serviço Geológico do Brasil (SGB), 2016. Disponível em: <https://www.sgb.gov.br/publique/SGB-Divulga/Canal-Escola/Niobio-Brasileiro-2616.html>. Acesso em 23 de out. de 2023.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME). **Balanço energético nacional 2023** – ano base 2017: relatório final. Brasília, 2018. Disponível em: file:///C:/Users/jsbor/Downloads/BEN2023.pdf. Acessado em: 15 de abril de 2024.

BRAUER, Georg. Die oxyde des niobs. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 248, n. 1, p. 1-31, 1941.

BÜHLER, A. J.; SANTOS, F. H. DOS; GABE, I. J. **Uma revisão sobre as tecnologias fotovoltaicas atuais**. Anais de evento. VII Congresso Brasileiro de Energia Solar. Gramado, 2018.

CALLISTER JR. W.D.; RETHWISH, D.G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 9ª Ed., Rio de Janeiro, RJ: LTC Editora, 2016.

CALVO-VILLOSLADA, A. *et al.* Phase-Dependent Photocatalytic Activity of Nb₂O₅ Nanomaterials for Rhodamine B Degradation: The Role of Surface Chemistry and Crystal Structure. **Nanomaterials**, v. 15, n. 11, p. 846, 2025.

CARVALHO, J. V. R. DE. **Sistema fotovoltaico e seus fundamentos**. 2021. Disponível em: <https://oakenergia.com.br/sistema-fotovoltaico-guia-completo-energia-solar/>. Acessado em: 20 de abril de 2024.

CASTRO, Douclasse C. *et al.* Synthesis and characterization of mesoporous Nb₂O₅ and its application for photocatalytic degradation of the herbicide methylviologen. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 2, p. 303-313, 2016.

CASTRO, J. A. P. Células solares de perovskita com camadas transportadoras de elétrons à base de óxido de nióbio e anodização de titânio em meios contendo Li⁺. 2018. Tese (Doutorado

em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Porto Alegre, 2018

CBMM. Relatório de sustentabilidade. [S. l.], 2018. Disponível em: <https://www.cbmm.com/pt/sustentabilidade>. Acesso em: 10 ago. 2024.

COMETTA, Emilio. **Energia Solar: utilização e empregos práticos**. Tradução: Norberto de Paula Lima. São Paulo: Hemus Livraria Editora Limitada, 1978.

CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. 2. ed. Reading, MA: Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials, 1978.

DIMITRIJEV, Sima. Principles of semiconductor devices. **IEEE Circuits and Devices Magazine**, v. 22, n. 5, p. 58-59, 2006.

DIAS, C. A. de A. *et al.* Synthesis and Application of SiO₂/NbO_x Composites for Environmental Remediation by Adsorption. **Materials Research**, v. 27, e20240342, 2024.

FALK, G. *et al.* Microwave-assisted synthesis of Nb₂O₅ for photocatalytic application of nanopowders and thin films. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 17, p. 3271–3278, 2017.

FERNANDES, S. L. *et al.* Exploring the properties of niobium oxide films for electron transport layers in perovskite solar cells. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 50, 2019.

GUERRA, Noemi *et al.* Operation and physics of photovoltaic solar cells: an overview. **I+ D Tecnológico**, v. 14, n. 2, p. 84-95, 2018.

GUO, Y. *et al.* Low temperature solution deposited niobium oxide films as efficient electron transport layer for planar perovskite solar cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 188, p. 66-72, 2018.

HAACK, M. de S. Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

HERVAL, Leonilson KS *et al.* The role of defects on the structural and magnetic properties of Nb₂O₅. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 653, p. 358-362, 2015.

INSTANANO. SAED d value and XRD peak position calculator. 2024. Disponível em: <https://instanano.com/all/characterization/tem/saed-d-value/>. Acesso em: 10 ago. 2025.

JEHNG, J.-M.; WACHS, I. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxide. **Chemistry of Materials**, v. 3, p. 100–107, 1991.

JIN, Xiujuan *et al.* Size-controlled synthesis of mesoporous Nb₂O₅ microspheres for dye sensitized solar cells. **RSC Advances**, v. 4, n. 67, p. 35546-35553, 2014.

JÚNIOR, R. F. P. **Nióbio**. Sumário Mineral, 2014. Disponível em: [https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/dnpm/sumarios/niobio-sumario-mineral-2014#:~:text=As%20reservas%20lavr%C3%A1veis%20de%20ni%C3%B3bio,2Nb2O6\(OH%2CF\)%5D](https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/dnpm/sumarios/niobio-sumario-mineral-2014#:~:text=As%20reservas%20lavr%C3%A1veis%20de%20ni%C3%B3bio,2Nb2O6(OH%2CF)%5D). Acesso em 23 de out. de 2023.

KITTEL, C. Introduction to solid state physics. 8. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2004.

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.

LI, Tongtong *et al.* A niobium oxide with a shear structure and planar defects for high-power lithium ion batteries. **Energy & Environmental Science**, v. 15, n. 1, p. 254-264, 2022.

LIANG, Xianpeng *et al.* Fine Control of Optical Properties of Nb₂O₅ Film by Thermal Treatment. **Micromachines**, v. 15, n. 12, p. 1453, 2024.

LIMA, G. A. Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas de nanopartículas de pentóxido de nióbio e sua dopagem com lantânio. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

LOPES, Osmando F.; PARIS, Elaine C.; RIBEIRO, Caue. 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.

LU, Hsin-Che *et al.* Synthesis and dual-mode electrochromism of anisotropic monoclinic Nb₁₂O₂₉ colloidal nanoplatelets. **ACS nano**, v. 14, n. 8, p. 10068-10082, 2020.

MARIANO, J. D'A., JUNIOR, J. U. **Energia solar fotovoltaica: princípios fundamentais**. Ponta Grossa - PR: Editora Atena, 2022.

MARINHO, J. Z. Influência dos íons Ce⁴⁺, Sm³⁺ e Gd³⁺ nas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas do óxido de zinco. 2017. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

MATAVELLI, A. C. **Energia solar: geração de energia elétrica utilizando células fotovoltaicas.** Monografia apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena - São Paulo, 2013.

MAZZO, T. M. Propriedade fotoluminescente dos materiais CaTiO_3 e $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$. 2011. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, 2011.

MEDEIROS, F. F. P. *et al.* The thermal decomposition of monohydrated ammonium oxotris (oxalate) niobate. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 531-538, 2006.

MIKHAILIK, V. B. *et al.* Structure, luminescence and scintillation properties of the MgWO_4 – MgMoO_4 system. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 36, p. 365219, 2008.

MITIĆ, Ž. *et al.* Instrumental methods and techniques for structural and physicochemical characterization of biomaterials and bone tissue: a review. **Materials Science and Engineering: C**, v. 79, p. 930–949, 2017.

NICO, Claudio; MONTEIRO, T.; GRAÇA, Manuel PF. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1-37, 2016.

NOWAK, Izabela; ZIOLEK, Maria. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, 1999.

OK, Myoung-Ryul *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.

OU, Jian Zhen *et al.* Elevated temperature anodized Nb₂O₅: a photoanode material with exceptionally large photoconversion efficiencies. **ACS nano**, v. 6, n. 5, p. 4045-4053, 2012.

PANG, Rui *et al.* Polymorphs of Nb₂O₅ compound and their electrical energy storage applications. **Materials**, v. 16, n. 21, p. 6956, 2023.

PEDROSO, C. C. S. Investigação da luminescência persistente dos materiais Lu₂O₃: TR³⁺, M (TR, M: Pr, Hf⁴⁺; Eu, Ca²⁺ ou Tb, Ca²⁺) preparados pelo método de estado sólido assistido por micro-ondas. 2016. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

PINHO, J.T.; GALDINO, M.A. **Manual de Engenharia para sistemas fotovoltaicos**. CEPEL-CRESESB – Edição Revisada e Atualizada. Rio de Janeiro, 2014.

PINTO, R. J.; DOS SANTOS, V. M. L. Energia eólica no Brasil: Evolução, desafios e perspectivas. **Journal on Innovation and Sustainability RISUS**, v. 10, n. 1, p. 124-142, 2019.

RABA, Angela M.; BAUTISTA-RUÍZ, Jorge; JOYA, Miryam R. Synthesis and structural properties of niobium pentoxide powders: a comparative study of the growth process. **Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 1381-1387, 2016.

RANI, R. A. *et al.* Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 38, p. 15683-15703, 2014.

RAPHAEL, E.; SILVA, M.N.; SZOSTAK, R.; SCHIAVON, M.A.; NOGUEIRA, A. F. Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente. **Química Nova**, Vol. 41, No. 1, 61-74, 2018.

RATHNASAMY, R. *et al.* Facile one-pot solvothermal-assisted synthesis of uniform sphere-like Nb₂O₅ nanostructures for photocatalytic applications. **Research on Chemical Intermediates**, v. 45, p. 3625–3645, 2019.

RODRIGUES, A. DE G.; GALZERANI J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, 4309, 2012.

ROMERO, R. P. P. Obtenção de óxido de nióbio nanoestruturado por método hidrotermal assistido por micro-ondas e sua caracterização quanto à morfologia, cristalinidade e às propriedades ópticas. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

SANSEVERINO, Antonio Manzanillo. Microondas em síntese orgânica. **Química nova**, v. 25, p. 660-667, 2002.

SCHÄFER, Harald; GRUEHN, R.; SCHULTE, F. The modifications of niobium pentoxide. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 5, n. 1, p. 40-52, 1966.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2003.

SMETS, A. *et al.* **Solar Energy: The physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems**. Bloomsbury Publishing, 2016.

TRACTZ, G. T. *et al.* Nb₂O₅ synthesis and characterization by Pechini method to the application as electron transport material in a solar device. **Solar Energy**, v. 216, p. 1-6, 2021.

VANDENABEELE, Peter. **Practical Raman spectroscopy: an introduction**. John Wiley & Sons, 2013.

VASCONCELOS, Y.O **polêmico nióbio**. Revista Pesquisa FAPESP. Edição 277, p. 64 – 69

VIOMAR, A. *et al.* 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, n. 3, p. 889–900, 2016.

VOLANTI, D. P. *et al.* Materiais nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. **Metalurgia e Materiais**, 2007.

WANG, Xu *et al.* N-Doped Nb₂O₅ Sensitized by Carbon Nitride Polymer–Synthesis and High Photocatalytic Activity under Visible Light. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2012, n. 11, p. 1742-1749, 2012.

WOOD, D. L.;TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.

WRIGHT, H.K.; EDWARDS, G.V. **PhotoluminescenceResearchProgress**. Nova Science Publishers, 2008.

ZHOU, Y. *et al.* Preparation and characterization of porous Nb₂O₅ nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 6, p. 1363–1368, 2008.