



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO – UNIFESP**

**Instituto do Mar  
Campus Baixada Santista**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE WO<sub>3</sub> PARA  
APLICAÇÃO EM FOTOELETRODO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS**

Aluno: Vinícius Tineu da Silva  
Orientadora: Profª. Dra. Tatiana Martelli Mazzo

**Santos / SP  
Julho – 2022**

**Vinícius Tineu da Silva**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE WO<sub>3</sub> PARA  
APLICAÇÃO EM FOTOELETRODO**

Pesquisa apresentada a Comissão do trabalho de Conclusão de curso graduação em Bacharelado em Engenharia de Petróleo da Universidade Federal de São Paulo, sob orientação da Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Tatiana Martelli Mazzo, como requisito à aprovação na unidade curricular de Trabalho de Conclusão de Curso 2.

**Santos / SP**

**Julho - 2022**

Ficha catalográfica elaborada por sistema automatizado  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

T588ss Silva, Vinicius .  
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE WO<sub>3</sub>  
PARA APLICAÇÃO EM FOTOELETRODO DE CÉLULAS  
FOTOVOLTAICAS. / Vinicius Silva; Orientadora Tatiana  
Mazzo. -- Santos, 2022.  
24 p. ; 30cm

TCC (Graduação - Engenharia de Petróleo) --  
Instituto do Mar, Universidade Federal de São Paulo,  
2022.

1. Nanoparticula. 2. Caracterização. 3.  
Nanomaterial. 4. WO<sub>3</sub>. 5. fotovoltaico. I. Mazzo,  
Tatiana , Orient. II. Título.

CDD 665.5

## Resumo

Devido as altas emissões de gases poluentes no meio ambiente, a ciência está trabalhando cada vez mais na criação de tecnologias baratas e sustentáveis destinadas a aplicação em energias renováveis. O Brasil tem um grande potencial para utilização de energia solar em sua matriz energética. Para o aproveitamento da energia solar são utilizados painéis solares para converter essa energia em energia elétrica. O material mais utilizado para a produção dos painéis solares é o silício, no entanto, busca-se a aplicação de outros semicondutores que possam apresentar uma maior eficiência e um custo mais baixo para sua produção e que ainda não agridam o meio ambiente. Os nanomateriais, como por exemplo o óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), destaca-se devido as suas propriedades físico-químicas. No presente projeto, nanopartículas de  $\text{WO}_3$  puras e de  $\text{WO}_3$  dopadas com prata foram sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas em temperatura de  $160^\circ\text{C}$  em diferentes tempos. Os pós obtidos foram caracterizados por Difractometria de Raio X (DRX), Microscopia Eletrônica de varredura com Emissão de Campo (MEV – FEG). Além disso, as nanopartículas de  $\text{WO}_3$  puras foram depositadas em um substrato de vidro condutor e foi produzido um eletrodo. Foi realizada caracterização fotoeletroquímica deste eletrodo utilizando uma célula eletroquímica na presença e na ausência de luz. Os resultados de DRX e de MEV-FEG mostraram que a prata causa distorções estruturais na estrutura do  $\text{WO}_3$  e também mudanças na morfologias das partículas. A caracterização fotoeletroquímica do eletrodo de  $\text{WO}_3$  mostrou que este material apresenta potencial para futura aplicação em células fotovoltaicas.

## Abstract

Due to the high emissions of polluting gases in the environment, science is increasingly working on the creation of cheap and sustainable technologies intended for application in renewable energies. In Brazil there is a great potential for using solar energy in its energy matrix solar panels are used to convert this energy into electrical energy to take solar energy. The material most used for the production of solar panels is silicon, however the scientists are looking for semiconductors application that can present greater efficiency and lower cost for their production, in addition still do not harm the environment. Nanomaterials, such as tungsten oxide ( $\text{WO}_3$ ), stand out due to their physicochemical properties. In the present project, pure  $\text{WO}_3$  and silver-doped  $\text{WO}_3$  nanoparticles synthesized by the microwave-assisted hydrothermal method. The nanoparticles were synthesized at a temperature of  $160^\circ\text{C}$  at different times. The materials obtained were characterized by X-Ray Diffractometry (XRD), Scanning Electron Microscopy with Field Emission (SEM-FEG). In addition, pure  $\text{WO}_3$  nanoparticles were deposited on a conductive glass substrate and an electrode was produced. The photoelectrochemical characterization of this electrode was performed using an electrochemical cell in the presence and absence of light. XRD and SEM-FEG results showed that silver causes structural distortions in the  $\text{WO}_3$  structure, also changes in particle morphology. The photoelectrochemical characterization of the  $\text{WO}_3$  electrode showed that this material has potential for future application in photovoltaic cells.

**Key-Words:** Characterization,  $\text{WO}_3$ , nanotechnology, photoelectrode; solar cell.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais pelo apoio incondicional em todos os momentos difíceis da minha trajetória acadêmica. Este trabalho é dedicado a eles.

.

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>6</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>12</b>
<b>3. METODOLOGIA .....</b>	<b>12</b>
<b>3.1 Síntese das partículas de WO<sub>3</sub> através do método hidrotérmico assistido por microondas.....</b>	<b>13</b>
<b>3.2 Preparação dos eletrodos.....</b>	<b>13</b>
<b>3.3 Caracterização estrutural, microestrutural e ótica.....</b>	<b>13</b>
<b>a) Difração de raios X (DRX)</b>	
<b>b) Microscopia eletrônica de varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) .....</b>	<b>14</b>
<b>c) Eficiência Fotovoltaica.....</b>	<b>14</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>a) Difração de raios X (DRX)</b>	
<b>b) Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG).....</b>	<b>16</b>
<b>c) Eficiência Fotovoltaica.....</b>	<b>20</b>
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>21</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>22</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A partir da revolução segunda industrial foi percebido um grande aumento no lançamento de gases do efeito estufa na atmosfera. Esse aumento ocasionou o problema do aquecimento global acima do normal, ou seja, o aumento da temperatura média do planeta e dos oceanos, decorrente de ações antrópicas. As principais fontes de emissão dos GEE (Gases do Efeito Estufa) são provenientes da geração de energia, atividades industriais, desmatamento e agricultura, construção civil, entre outros [1].

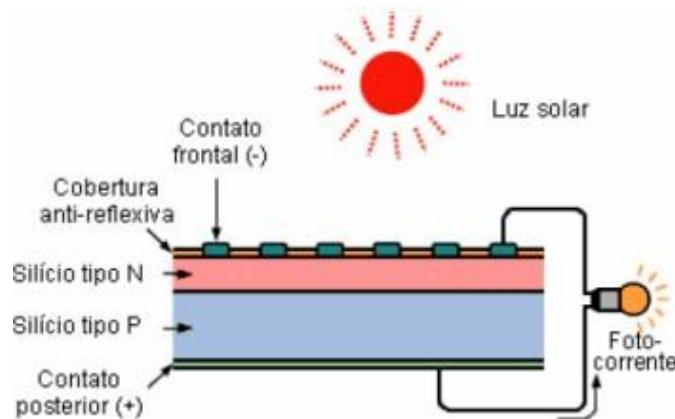
A ciência e o mercado estão em busca do desenvolvimento de novas tecnologias para diminuir a emissão dos GEE e com isso tem sido investido em energias renováveis, como por exemplo energia solar, energia eólica, energia a partir de biomassa, hidroelétricas, energia nuclear.

Existe um grande potencial brasileiro de geração de energia solar fotovoltaica, de acordo com Pereira et al. (2006), a média anual de irradiação global apresenta valores consideravelmente altos, além de uma boa uniformidade ao longo do ano em todo o território [2]. O Brasil tem maior potencial de desenvolvimento de energia solar que lugares como Alemanha, França e Espanha, que estão entre os 10 países com maior capacidade instalada de geração de energia fotovoltaica, segundo o *International Energy Agency (IEA)* [3].

São conhecidas diversas tecnologias desenvolvidas para a produção de células fotovoltaicas, no entanto uma menor eficiência e o alto custo quando comparada a outras matrizes energéticas é um problema que a ciência busca solucionar [4]. Além disso muitas dessas células utilizam de componentes altamente tóxicos (cádmio, selênio, telúrio) e muito raros (telúrio, selênio, gálio, cádmio, índio) [5]. Consequentemente, existe a necessidade do desenvolvimento de novos materiais para a aplicação nestes dispositivos, que não sejam tóxicos, sejam abundantes no planeta para diminuir o custo de produção e que tenham uma maior eficiência de conversão energética.

As células fotovoltaicas são dispositivos semicondutores com a capacidade de transformar a energia solar em corrente elétrica, assim produzindo energia elétrica. Elas são formadas por duas camadas de material semicondutor, um com carga positiva, tipo “p” e outro com carga negativa, tipo “n”. Esses dois semicondutores juntos, devido a diferença de potencial gerada, quando expostos a radiação solar produzirá corrente elétrica [6].





*Figura 1: Representação de uma célula fotovoltaica [7].*

Atualmente as células solares são diferenciadas basicamente em três tipos, de acordo com os materiais e tecnologia utilizadas, são elas: Células de 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> geração.

Nas células de 1<sup>a</sup> geração, é utilizado como semicondutor o silício cristalino de alta qualidade, em junções simples. É gerado um grande custo devido a qualidade do material empregado, para conseguir obter uma eficiência razoável [8].

Células de 2<sup>a</sup> geração conhecidas também como células de filmes finos comerciais, são constituídas de silício amorfo, CIGS (seleneto de cobre, índio, gálio), CdTe (telureto de cádmio) ou CZTS (sulfeto de cobre, zinco, estanho) e apresenta um custo menor quando comparadas a de silício cristalino. Passam por processos de tratamento térmico e pode apresentar uma eficiência inferior as de primeira geração [9].

As células de 3<sup>a</sup> geração, chamadas também de filmes finos emergentes, representam as tecnologias mais atuais. Elas são formadas a base de materiais orgânicos, corantes, nanomateriais, pontos quânticos, etc. Nessas células acontece a geração de múltiplos éxcitons, que ocasiona a possibilidade de ultrapassar os limites teóricos de eficiência de Shockley e Queisser, que significa a máxima eficiência teórica de uma célula fotovoltaica. Além disso elas estão associadas a um baixo custo de produção, apresentam menos danos ao meio ambiente quando comparadas as gerações anteriores [10,11,12,13].

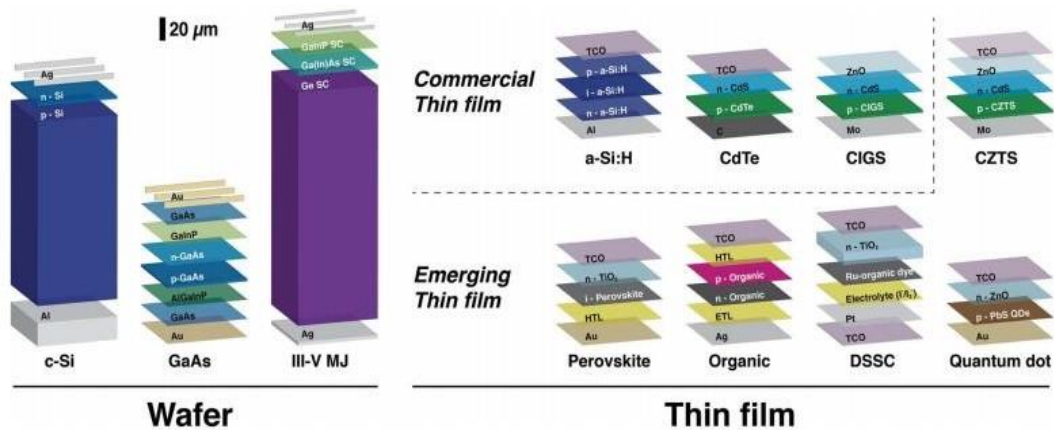


Figura 2: Representação das células solares que compõem as três gerações de células solares. Primeira geração (Wafer), segunda geração (Filmes finos comerciais) e terceira geração (Filmes finos emergentes) [11].

Existem células constituídas de diversos materiais diferentes, como por exemplo elementos simples (silício, germânio, selênio) e materiais compostos (arsenieto de gálio, sulfeto de cádmio, telureto de cádmio, disseleneto de cobre e índio, etc) [7].

Na última década o interesse no desenvolvimento de materiais óxidos nanoestruturados funcionais, ou seja, compostos que podem ser aplicados em tecnologias tem aumentado. Para este fim, os materiais na escala nanométrica tem se destacado por apresentarem propriedades diferentes e na maioria dos casos superiores aos materiais na escala micrométrica. Os materiais na escala nanométrica apresentam alguns benefícios quando comparados aos materiais convencionais, como por exemplo maior resistência, menor custo e materiais mais leves. Na literatura, pode-se encontrar diversos exemplos de como as propriedades químicas e físicas podem ser afetadas pelo tamanho das partículas. Como por exemplo as propriedades óticas, elétrica, magnéticas, catalíticas e de transporte estão relacionadas diretamente ao tamanho das partículas, sendo que existe um tamanho crítico que diferencia as propriedades comuns e as propriedades diferenciadas [14]. Outros aspectos decisivos para as propriedades do material é a razão de área/volume, características morfológicas como formato de grão, impactara significativamente na resposta do material [15]. E esses resultados dependem intimamente do método de preparação do material, rota de síntese e tratamento térmico, por exemplo. [16]

Dentro da ciência e engenharia de materiais nanoestruturados, outro ponto importante é a combinação de óxidos semicondutores com metais, para potencializar as propriedades óptica, catalíticas, magnéticas, etc. Por exemplo quando se adiciona prata ao  $\text{WO}_3$ , ocasiona uma melhoria na atividade fotocatalítica do  $\text{WO}_3$  [17].

O óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) tem sido amplamente estudado e suas propriedades ópticas depende da estrutura do cristal [18]. Há estudos na literatura que apresenta a transformação de fase de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ortorrômbico para  $\text{WO}_3$  monoclinico, que foi iniciado entre 200°C e 300°C como resultado do tratamento térmico [19].

O  $\text{WO}_3$  pode ser encontrados em diferentes fases cristalinas diferentes, como por exemplo: monoclinica, triclinica, ortorrômbica, tetragonal, cúbica, hexagonal. Sendo que a temperatura é um fator importante na estabilidade do  $\text{WO}_3$  é um fator importante na estabilidade do  $\text{WO}_3$ , dependendo da temperatura em que o material foi sintetizado e tratado termicamente. [20,21,22].

A tabela 1 apresenta as fases cristalinas do  $\text{WO}_3$  e suas temperaturas em que ele é estável.

Fase	Estrutura	Faixa de Temperatura (°C)
$\epsilon$ - $\text{WO}_3$	Monoclinica II	< -43
$\delta$ - $\text{WO}_3$	Triclinica	-43 a 17
$\gamma$ - $\text{WO}_3$	Monoclinica I	17 a 330
$\beta$ - $\text{WO}_3$	Ortorrômbica	330 a 740
$\alpha$ - $\text{WO}_3$	Tetragonal	> 740
h- $\text{WO}_3$	Hexagonal	ambiente

*Tabela 1: Estruturas cristalinas do óxido de tungstênio e faixas de temperatura de estabilidade a 1 atm [18].*

A figura 4 ilustra como são as células unitárias das diferentes fases do  $\text{WO}_3$ . As esferas vermelhas são os átomos de oxigênio, enquanto as cinzas são os átomos de tungstenio.

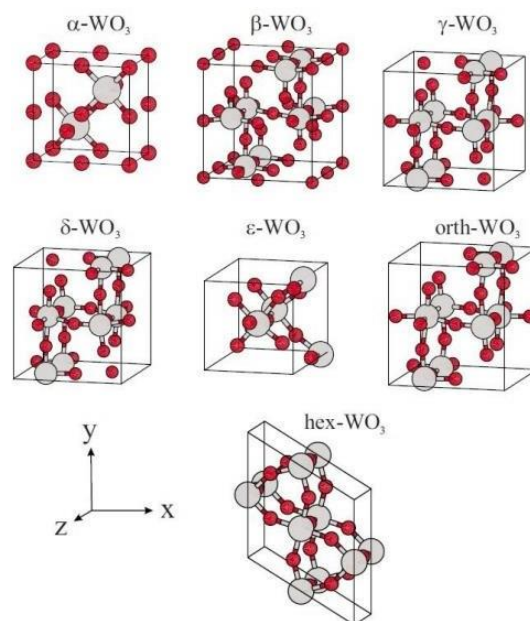


Figura 4: Células unitárias de diferentes fases do WO<sub>3</sub> [21].

A vantagem do óxido de tungstênio em relação à outros semicondutores, é que seu bandgap varia entre 2,6 a 3,5 eV, estende na faixa de absorção para a região visível do espectro eletromagnético, sendo assim, um ótimo candidato para ter uma boa eficiência na foto conversão solar. Ele captura aproximadamente 12% do espectro solar e pode absorver luzno espectro visível até 500 nm. Quando comparado com outro semicondutor que é amplamente utilizado para aplicação fotocatalítica, tem-se o TiO<sub>2</sub>, que tem um bandgap de 3,2 eV em sua melhor fase para processos fotocatalíticos, e pode ser excitado apenas em comprimentos de ondas inferiores a 400nm, capitando apenas 4% da irradiação solar [20, 23, 24]. Células solares foram fabricadas baseada em filmes porosos com o semicondutor WO<sub>3</sub> e obteve um desempenho significativo [25].

Diante do exposto, o presente trabalho tem o objetivo de produzir nanopartículas de WO<sub>3</sub>, através do método hidrotermal assistido por microondas, um método barato, não tóxico e espera-se alcançar uma eficiência significativa em sua propriedade fotovoltaica [26].

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho propôs como objetivo principal:

- Produzir eletrodos à base de nanopartículas de  $WO_3$  e  $WO_3$  dopado com Ag (prata) para futura aplicação em células fotovoltaicas.

Objetivos específicos:

- Sintetizar nanopartículas de  $WO_3$  puras e de  $WO_3$  dopadas com Ag (prata) pelo método hidrotérmico assistido por microondas;
- Preparar os eletrodos;
- Caracterizar as propriedades estruturais, microestruturais e ópticas dos eletrodos obtidos;

Avaliar a propriedade fotovoltaica dos eletrodos visando uma futura aplicação desses em células solares.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1 Síntese das partículas de $WO_3$ através do método hidrotérmico assistido por microondas.

Para a síntese das partículas de  $WO_3$  pelo método hidrotérmico assistido por microondas, foi utilizado 0,375 gramas de ácido tungstíco ( $H_2WO_4$ ) como precursor de tungstênio (W). Em seguida foi adicionado peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) para promover a oxidação do tungstênio junto com 30 ml de  $H_2O$  destilada e deionizada. A reação foi processada por 24 horas em agitação constante e temperatura ambiente. Após 24 horas foi adicionado  $H_2O$  destilada e deionizada até o volume atingir 90 ml. A solução reacional foi colocada no reator e em seguida levada ao microondas e a reação foi processada em uma temperatura de  $160^\circ$  por 45 minutos. O pó obtido foi lavado diversas vezes com  $H_2O$  destilada e deionizada, centrifugado e seco em estufa na temperatura de  $90^\circ C$  por 12 horas.

### **3.2 Síntese das partículas de WO<sub>3</sub> dopado com prata através do método hidrotérmico assistido por microondas.**

Foram realizadas as sínteses de 3 amostras diferentes para o WO<sub>3</sub> dopado com Ag. O mesmo procedimento da síntese de WO<sub>3</sub> puro foi repetido até a etapa de agitação por 24h. Após as 24 horas foram adicionados 75 gramas de Ag utilizando nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>). Esta solução ficou em agitação por 20 min e por fim o volume foi completado com H<sub>2</sub>O destilada e deionizada até atingir 90 ml. Em sequência a solução reacional foi colocada no reator e em seguida levada ao micro-ondas. A temperatura de reação foi fixada em 160°C. Para a primeira amostra de WO<sub>3</sub> dopado com Ag, o tempo de reação foi de 15 minutos, para a segunda amostra de 30 minutos e para a terceira amostra de 45 minutos.

### **3.3 Preparação dos eletrodos**

Foi preparado um eletrodo utilizando as partículas de WO<sub>3</sub> puras. Para tal, foi preparada uma pasta viscosa, contendo as partículas do WO<sub>3</sub>. A pasta foi preparada misturando o pó do óxido em etanol e esta mistura foi submetida ao ultrassom durante 30 minutos. Depois disso, foi adicionado água e deionizada. Depois disso, foi adicionado água deionizada e a suspensão foi mais uma vez submetida ao ultrassom por mais 30 min. A suspensão obtidas foi aplicada sobre o substrato de óxido de estanho dopado de flúor (FTO) utilizando uma área de 1cm<sup>2</sup>, com o auxílio de uma micropipeta. O filme foi seco em estufa em atmosfera de ar por 1 hora e em seguida calcinado em forno do tipo mufla a 400 °C durante 1h a uma taxa de aquecimento de 0,5 °C por minuto, tanto no aquecimento como no resfriamento, para evitar a formação de trincas nos filmes.

### **3.3 Caracterização estrutural, microestrutural e ótica**

#### **a) Difração de raios X (DRX)**

A caracterização estrutural dos materiais e a determinação de suas fases foi utilizada utilizando a técnica de difração de Raio X (DRX) com a finalidade de verificar a ordem estrutural a longa distância. Para isso, foi utilizado o equipamento da Marca Rigaku, utilizando radiação CuK $\alpha$  com comprimento de onda  $\lambda = 0.15406$  nm.

#### **b) Microscopia eletrônica de varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)**

Com o uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) foi analisado a forma, tamanho e distribuição dos nanocristais. Esse método essencial permite a observação de imagens de alta resolução e qualidades superiores. Auxiliando a determinação da natureza da forma dos cristais sintetizados, a qual somente é determinada com maior precisão no caso de nanopartículas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. O equipamento que foi utilizado é da marca/modelo ZEISS/105 DSM940A.

#### **c) Eficiência Fotovoltaica**

A eficiência fotovoltaica dos filmes foi caracterizada por intermédio de medidas fotoeletroquímicas, as quais foram realizadas utilizando um Autolab PGSTAT 302N. Foi montada uma célula eletroquímica composta por uma célula de vidro de quartzo com configuração de três eletrodos sendo as amostras preparadas o eletrodo de trabalho ( $\text{WO}_3$ ), um contra eletrodo de folha de Pt e o Ag/AgCl saturado como eletrodo de referência. A solução eletrolítica foi composta de acetonitrila com iodeto de lítio (LiI) 10mM, iodo ( $\text{I}_2$ ) 1 mM e perclorato de lítio ( $\text{LiClO}_4$ ) 0,1 M. A fonte de luz foi a luz solar simulada em um simulador solar de xenônio de 100 W, modelo Newport Sol3A Class AAA. As curvas de tensão (I-V) foram medidas sob a presença de luz e no escuro.

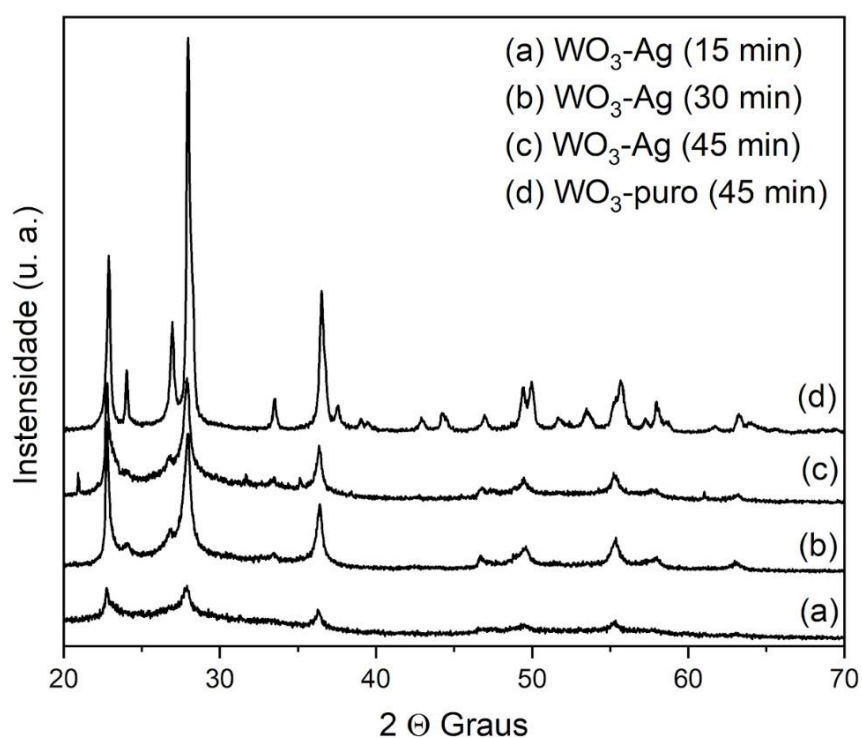
Todas as caracterizações foram realizadas no Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF) da UFSCar

### **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **a) Difração de raios X (DRX)**

Através da realização de ensaio de DRX, verifica-se a presença de ordem estrutural e a caracterização da fase obtida pela síntese de  $\text{WO}_3$  puro e dopado com Ag em diferentes temperaturas.

A figura 5 ilustra os difratogramas de todas as amostras de  $\text{WO}_3$  (pura e dopadas com Ag) sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Observa-se que a amostra  $\text{WO}_3$  pura apresenta fase hexagonal correspondente a base de dados de estruturas cristalinas (ICSD) card nº 71931. Observa-se ainda que a inserção da prata altera o grau de cristalinidade das amostras, porém não promove a mudança do tipo de estrutura do  $\text{WO}_3$  e nem a formação de fase secundária. Portanto é possível concluir que todas as amostras apresentam estrutura do tipo hexagonal. Além disso percebe-se que o  $\text{WO}_3$  puro é amostra que apresenta um maior grau de cristalinidade devido os picos serem mais finos e definidos [27]. É possível inferir ainda que o tempo de síntese tem influência na organização estrutural do  $\text{WO}_3$ . Observa-se que o tempo de síntese de 15 minutos não foi suficiente para promover a cristalização completa do material.

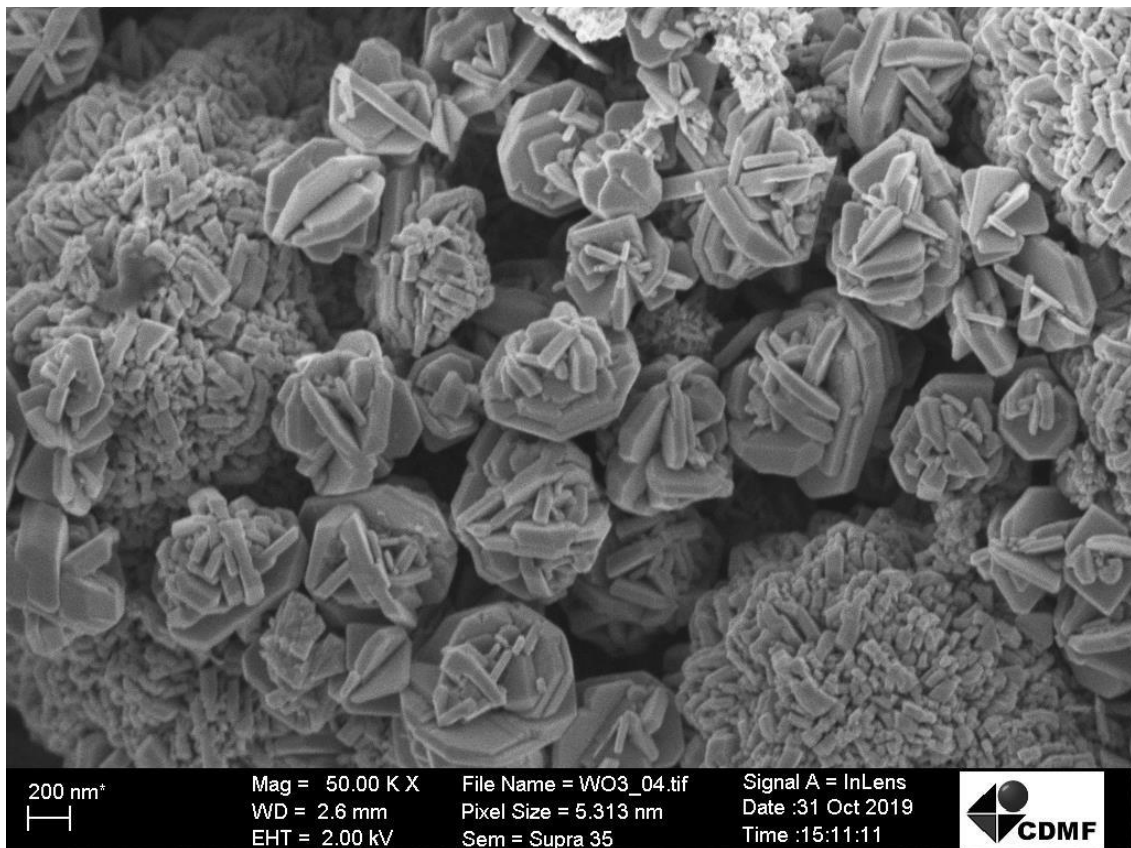


*Figura 5: Difratogramas de Raios-X das amostras sintetizadas por método hidrotérmico assistido por microondas do  $\text{WO}_3$  dopado com prata em  $160^\circ\text{C}$  por 15 minutos (a),  $\text{WO}_3$  dopado com prata em  $160^\circ\text{C}$  por 30 minutos,  $\text{WO}_3$  dopado com prata em  $160^\circ\text{C}$  por 45 minutos e  $\text{WO}_3$  puro em  $160^\circ\text{C}$  por 45 minutos.*



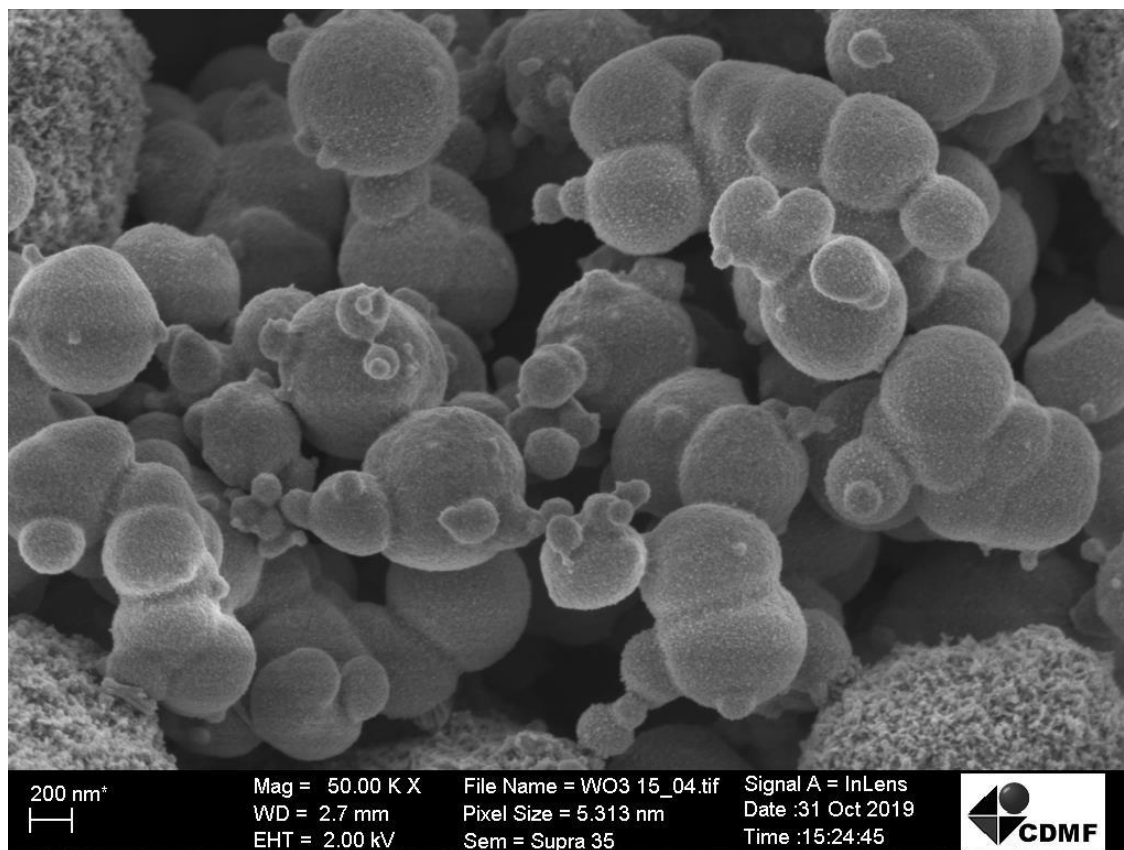
### b) Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)

As figuras 6, 7, 8 e 9 mostram as imagens de MEV-FEG das amostras obtidas nas diferentes condições de processamento. Observa-se na figura 6 que através do método de síntese utilizado as partículas de  $WO_3$  puro sintetizadas em  $160\text{ }^\circ\text{C}$  por 45 minutos, apresentam morfologia em formato de placas automontadas, conhecidas como “*flower-like*” [28].



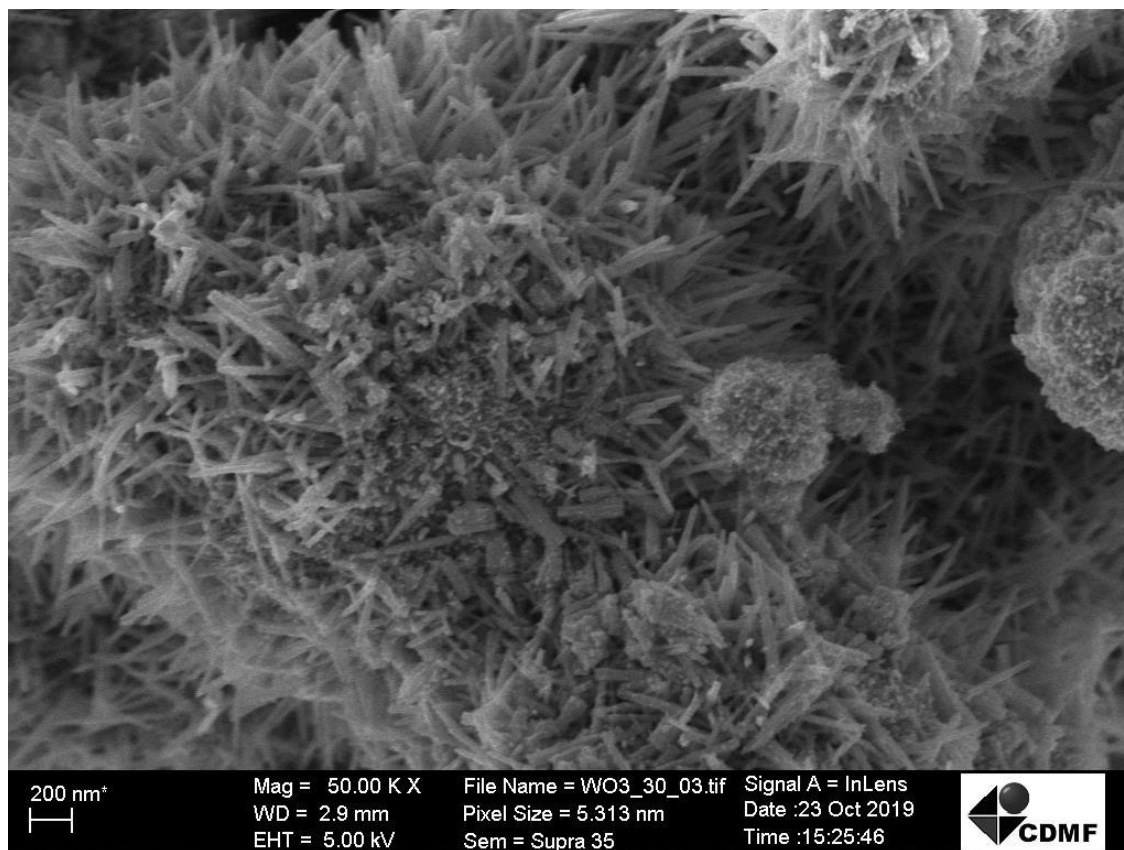
*Figura 6: Microscopia eletrônica de Varredura com emissão de campo da amostra de  $WO_3$  pura obtida pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas em  $160\text{ }^\circ\text{C}$  por 45 minutos.*

Na figura 7, observa-se a imagem das partículas de  $WO_3$  dopado com Ag sintetizadas em  $160^\circ C$  por um tempo de 15 minutos. Percebe-se que houve uma mudança na morfologia possivelmente causada tanto pela inserção da Ag como também pelo tempo de síntese. A amostra obtida nestas condições de síntese apresenta partículas aglomeradas com formato esférico.



*Figura 7: Microscopia eletrônica de Varredura com emissão de campo da amostra de  $WO_3$  dopada com Ag obtida pelo método hidrotérmal assistido por microondas em  $160^\circ C$  por 15 minutos.*

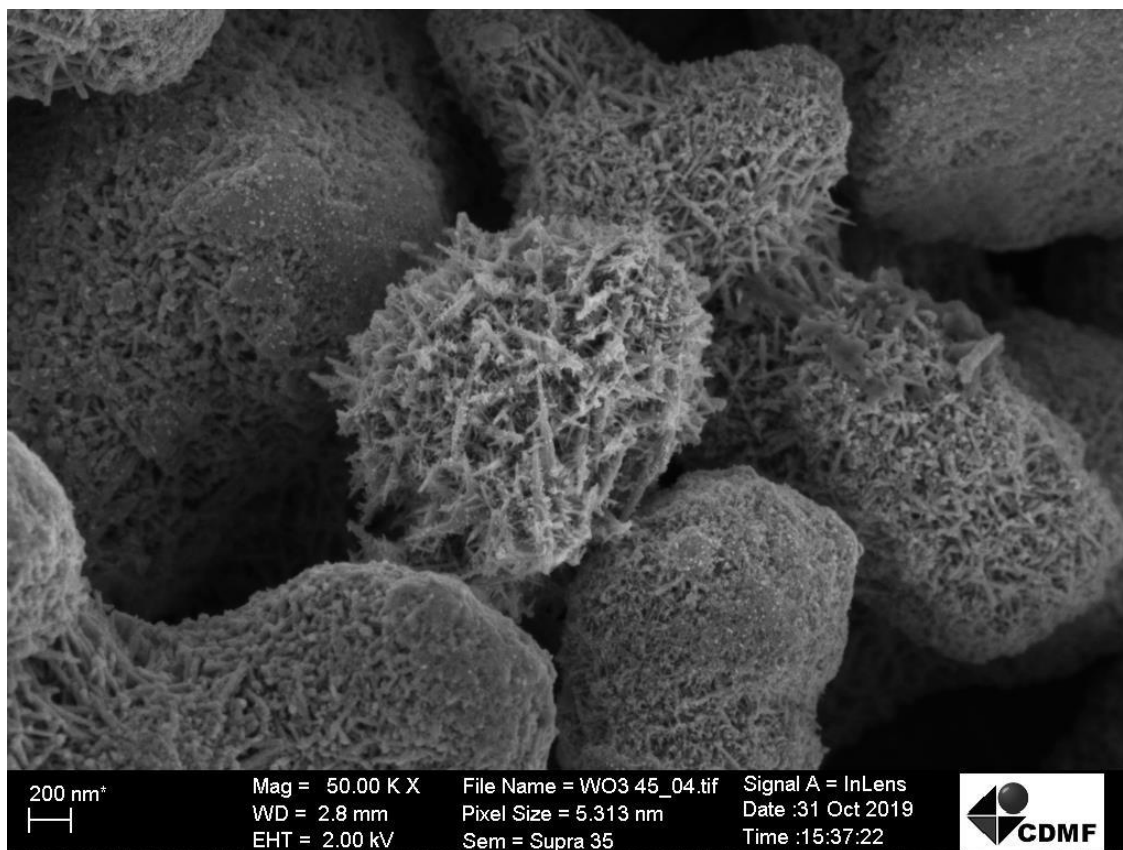
A figura 8 apresenta a imagem das partículas  $WO_3$  dopado com Ag, sintetizadas em  $160^\circ C$  por um tempo de 30 minutos. Também é possível observar que neste tempo de síntese houve a formação de partículas com uma morfologia diferente em relação as outras amostras (Fig. 6 e 7). Para esta amostra as partículas apresentam uma morfologia de hastes alongadas, semelhantes às encontradas na literatura utilizando o mesmo método de síntese e temperaturas na faixa de  $150$  a  $210^\circ C$  exposta a radiação do microondas durante 5 minutos. [29].



*Figura 8: Microscopia eletrônica de Varredura com emissão de campo da amostra de  $WO_3$  dopada com Ag obtida pelo método hidrotermal assistido por microondas em  $160^\circ C$  por 30 minutos.*

Por fim, na figura 9, observa-se as partículas de  $WO_3$  dopado com Ag sintetizadas em  $160^\circ C$  por um tempo de 45 minutos. Estas partículas apresentam uma morfologia parecida com a amostra dopada com Ag obtida em 30 min, porém completamente diferente da amostra de  $WO_3$  pura obtida no mesmo tempo de síntese.

A figura apresenta outra morfologia, com uma área superficial maior quando comparada a outras morfologias encontradas. Os aglomerados estão formados em uma espécie de rede, onde possuem uma maior área de contato.



*Figura 9: Microscopia eletrônica de Varredura com emissão de campo da amostra de WO<sub>3</sub> dopada com Ag obtida pelo método hidrotermal assistido por microondas em 160°C por 45 minutos.*

### **c) Eficiência Fotovoltaica**

A Figura 10 mostra as curvas de voltametria linear para o filme de WO<sub>3</sub> puro que foram medidas no escuro e sob irradiação do simulador solar. Esta técnica permite avaliar a densidade de corrente gerada por um material em um determinado intervalo de potencial. É possível observar que o eletrodo de WO<sub>3</sub> apresenta propriedade fotoeletroquímica na faixa de potencial de 0 a 2,2 eV tanto no escuro quanto na presença de luz sendo superior quando estimulado pela luz. Percebe-se que em um potencial de 2,2 eV, o WO<sub>3</sub> apresentou uma densidade de corrente em torno de 3,25 mA cm<sup>-2</sup> na presença de luz. Enquanto no escuro apresentou a densidade de corrente aproximadamente 3 mA cm<sup>-2</sup>.

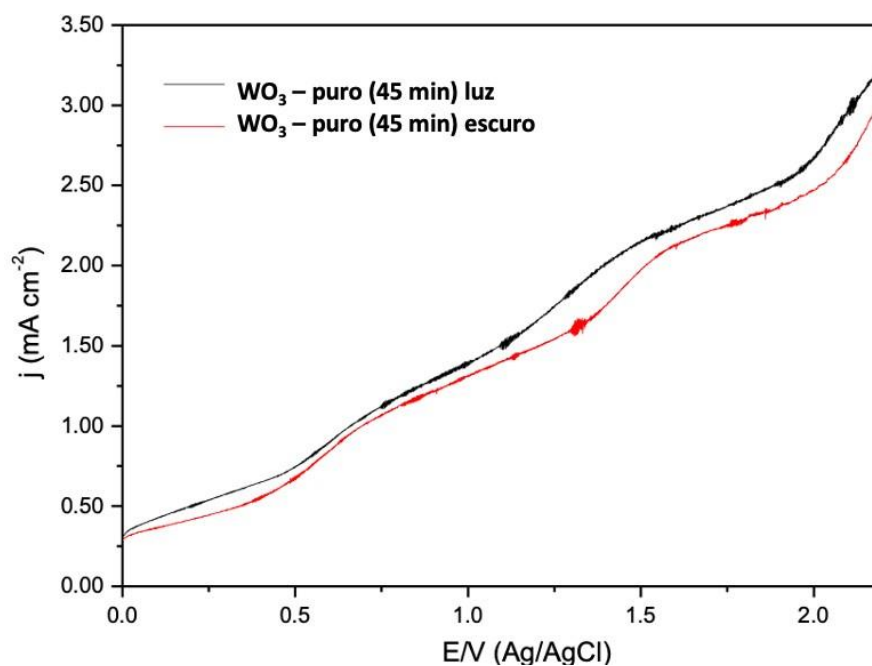


Figura 10: Voltametria Linear amostra de  $WO_3$  puro, no escuro e na presença de luz.

## 5. CONCLUSÃO

Através do método hidrotérmico assistido por microondas foi possível sintetizar com sucesso as partículas de  $WO_3$  puras e de  $WO_3$  dopadas com Ag. Além disso, foi verificado através da técnica de DRX que todas as amostras apresentam estrutura do tipo hexagonal. Além disso foi possível verificar que a inserção da Ag e o tempo de síntese provocaram alterações na organização estrutural do  $WO_3$ . Através da técnica de MEV-FEG foi observado que as amostras apresentaram diferentes morfologias. Portanto, através dos resultados de DRX e MEV-FEG é possível concluir que a inserção de Ag e o tempo de síntese influenciam diretamente na organização estrutural e na forma das partículas do  $WO_3$ . Por fim, através do teste fotovoltaico, foi possível observar que o  $WO_3$  apresenta potencial para aplicação como eletrodo de célula de vidro de quartzo onde poderá ser testado seu potencial fotoelétrico.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.
- (2) PEREIRA, E. B.; MARTINS, F.R.; ABREU, S. L. de; RÜTHER, R. Atlas Brasileiro de Energia Solar. São José dos Campos: INPE, 2006.
- (3) MASSON, G.; BRUNISHOLZ, M.; International Energy Agency (IEA). Snapshot of global photovoltaic markets., IEA PVPS, 2016.
- (4) SHAYANI R. A., OLIVEIRA M. A. G. DE, CAMARGO I.M. DE T., Comparação do Custo entre Energia Solar Fotovoltaica e Fontes Convencionais, V Congresso brasileiro de planejamento energético (2006) 16.
- (5) RUTHER, R.; Edifícios Solares Fotovoltaicos, O potencial da geração solar fotovoltaica integrada a edificações urbanas e interligada à rede elétrica pública no Brasil. Editora UFSC/ LABSOLAR. Florianópolis, 2004.
- (6) DIENSTMANN G., Energia solar, uma comparação de tecnologias Projeto de diplomação apresentado no departamento de engenharia elétrica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pag.15, Porto alegre 2009.
- (7) PRIEB, C., Desenvolvimento de um sistema de ensaio de módulos fotovoltaicos. Dissertação para a obtenção do título de Mestre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de pós-graduação em engenhariamecânica. Porto Alegre, junho de 2002.
- (8) ASSUNÇÃO, H. D., Degradação de módulos fotovoltaicos de silício cristalino instalados no DEE-UFC. Fortaleza, 2014.
- (9) SAMPAIO, P. G. V., & GONZÁLES, M. O. A. (2017), Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 590–601. doi:10.1016/j.rser.2017.02.081]
- (10) MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S.; Energia Solar Fotovoltaica: Uma Breve Revisão. *Rev. Virtual Quim.* 2015, 7, 126.
- (11) JEAN, J., BROWN, P. R., JAFFE, R. L., BUONASSISI, T., & BULOVIC, V. (2015). Pathways for solar photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, 8(4),

1200–1219. doi:10.1039/c4ee04073b.

(12) POLMAN, A., KNIGHT, M., GARNETT, E. C., EHRLER, B., & SINKE, W. C. (2016). Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science*, 352(6283), aad4424–aad4424. doi:10.1126/science.aad4424

(13) O'REGAN, B., & GRATZEL M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*, 353(6346), 737–740. doi:10.1038/353737a0

(14) ZARBIN, A. J. G. Química de (nano) materiais. *Química Nova*, v. 30, n. 6, p. 1469, 2007.

(15) SOUNDERYA, N.; ZHANG, Y. Use of core/shell structured nanoparticles for biomedical applications. *Recent Patents on Biomedical Engineering*, v. 1, n. 1, p. 34–42, 2008.

(16) NOGUEIRA, H. I. S. et al. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids. *Materials Research Bulletin*, v. 39, n. 4, p. 683–693, 2004.

(17) HARSHULKHAN, S. M. et al. Structural and optical properties of Ag doped tungsten oxide (WO<sub>3</sub>) by microwave-assisted chemical route. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 27, n. 4, p. 3158–3163, 2016.]

(18) ZHENG, Jin You et al. Tuning of the crystal engineering and photoelectrochemical properties of crystalline tungsten oxide for optoelectronic device applications. *CrystEngComm*, v. 17, n. 32, p. 6070–6093, 2015.

(19) AHMADI, Majid; YOUNESI, Reza; GUINEL, Maxime JF. Synthesis of tungsten oxide nanoparticles using a hydrothermal method at ambient pressure. *Journal of Materials Research*, v. 29, n. 13, p. 1424–1430, 2014.

(20) EL-NOUBY, M. S. Structure Control and Characterization of Tungsten Oxide Nanoparticles by Aqueous Solution Methods, *Dissertação (Doutorado) – Divisão de Materiais e Ciências da Manufatura, Escola de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade de Osaka*, 2014.

(21) MIGAS, D. B. et al. Tungsten oxides. I. Effects of oxygen vacancies and doping on electronic and optical properties of different phases of WO<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics*, v. 108, n. 9, p. 93713, 2010.

(22) MOURA, D. S. DE., Obtenção de filmes de óxido de tungstênio tendo como



agente estruturante o surfactante catiônico cloreto de dodeciltrimetilamônio. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

(23) CASTRO, ISABELA ALVES. Síntese de WO<sub>3</sub> e de heteroestruturas WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> pelo método de oxidação por peróxido e avaliação do potencial como fotocatalisadores 2016. 144 p. Dissertação (Doutorado em Ciências – FísicoQuímica) - Universidade Federal de São Carlos, 2015.

(24) DISMUKES, G. C. et al. Development of bioinspired Mn<sub>4</sub>O<sub>4</sub>– cubane water oxidation catalysts: lessons from photosynthesis. *Accounts of Chemical Research*, v. 42, n. 12, p. 1935–1943, 2009.

(25) ZHENG, H., TACHIBANA, Y., & KALANTAR-ZADEH, K.(2010). Dye-Sensitized Solar Cells Based on WO<sub>3</sub>. *Langmuir*, 26(24), 19148– 19152. doi:10.1021/la103692y

(26) LEE, D. (1999). Nitrogen oxides-sensing characteristics of WO<sub>3</sub>-based nanocrystalline thick film gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 60(1),57–63. doi:10.1016/s0925-4005(99)00244-0

(27) YUAN, Hua-Jun; CHEN, Ya-Qi; YU, Fang; PENG, Yue-Hua; HE, Xiong-Wu; ZHAO, Ding; TANG, Dong-Sheng. Hydrothermal synthesis and chromic properties of hexagonal WO<sub>3</sub> nanowires. *Chinese Physics B*, [S.L.], v. 20, n. 3, p. 036103, mar. 2011. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1674-1056/20/3/036103>

(28) LOPES, Luis Fernando da Silva. SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DO WO<sub>3</sub>-Ag PREPARADO VIA ROTA HIDROTÉRMICA. 2014. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia dos Materiais, Química, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2017.

(29) RYU, Seung-Myung; NAM, Chunghee. Adsorption Characteristics of Methylene Blue on WO<sub>3</sub> Nanorods Prepared by Microwave-Assisted Hydrothermal Methods. *Physica Status Solidi (A)*, [S.L.], v. 215, n. 20, p. 1700996, 21 maio 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201700996>.