

SÍNTESE DE ÓXIDO DE ZINCO PARA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

LUCAS ROBERTO DI SALVO MELLO¹; CAROLINA ELICKER²; SERGIO DA SILVA CAVA^{1,2}

¹Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas – lucas.mello@ufpel.edu.br

²Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas - carolinaelicker@yahoo.com.br; sergiocava@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O mundo vem enfrentando problemas econômicos e ambientais cruciais, tais como o esgotamento dos combustíveis fósseis e mudanças climáticas (JUNG et al., 2013). Entretanto, conforme salienta VALENTE (2010), os avanços tecnológicos das últimas décadas tornaram possível à humanidade a utilização de energias renováveis, dentre as quais se destaca a energia solar.

Como alternativa às células solares convencionais, constituídas de silício, em 1991, os pesquisadores O'Reagan e Grätzel propuseram um novo tipo de célula solar, denominada célula solar sensibilizada por corantes (CSSC). Esta célula solar era constituída de um ânodo de óxido semicondutor poroso (TiO_2), sensibilizado por um complexo de Ru fixado à sua superfície. Um filme de platina atuou como cátodo do dispositivo. Entre os eletrodos, está o eletrólito (formado pelo par redox I^-/I_3^-). Esta configuração alcançou eficiência de mais de 10%, a maior conseguida até os dias atuais. Neste contexto, muitos pesquisadores vem buscando composições alternativas de CSSCs visando à uma maior eficiência e tempo de vida útil do dispositivo (ELICKER, 2015).

O óxido de zinco (ZnO) quando puro, apresenta-se incolor. Na natureza, ocorre como o mineral chamado zincita e cristaliza preferencialmente na forma hexagonal (wurtzita) (GARCIA, 2011), podendo também cristalizar na forma cúbica (zinc blende ou rock salt) (MORKOÇ, 2009), embora não seja comum. Na estrutura wurtzita, cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro distorcido coordenado e quatro oxigênios vizinhos (KLINGSHIRN, 2007). Este material possui propriedades térmicas, elétricas e óticas atraentes para diversas aplicações, tais como: aditivo para borracha, sensores de gases, sonda ótica, indústria farmacêutica e de cosméticos, materiais bloqueadores de radiação UV, no processo de dessulfuração em plantas químicas e também como material semicondutor em células solares (GUAGLIANONI, 2012).

O emprego de ZnO (wurtzita) em células solares é possível devido ao seu *bandgap*, semelhante ao TiO_2 ($E_g \sim 3,37$ eV), com as vantagens de não toxicidade, baixo custo (KO et al., 2011; LIANG et al., 2014) e, sobretudo por apresentar maior mobilidade de elétrons e maior tempo de vida útil em comparação com o TiO_2 (JOSE, THAVASI e RANAKRISHNA, 2009; KARST et al., 2011; OMAR et al., 2013).

O ZnO pode ser obtido através de diversas rotas processuais, sendo que as propriedades químicas e microestruturais do óxido de zinco dependem da rota processual, das condições de processo, dos precursores utilizados e da concentração dos reagentes (GUAGLIANONI, 2012). A síntese por reação de combustão é uma técnica de processamento através da qual são usadas reações exotérmicas para produzir uma variedade de materiais cerâmicos. Sua principal característica é ser autosustentável após o início da reação, pois não é

necessária uma fonte externa para fornecer calor no decorrer do processo, uma vez que o calor é fornecido pela própria reação (ALVES et al., 2009). Este método de síntese destaca-se por ser um método simples que utiliza uma reação química muito rápida e exotérmica para formar o material, produzindo pós com elevado grau de pureza, homogeneidade química e partículas com tamanho em escala nanométrica em um curto período de tempo (BARROS, 2005; COSTA, 2006; ALVES et al., 2009).

O objetivo deste trabalho é a síntese de ZnO pelo método de combustão em solução, investigando a influência da razão combustível/oxidante na formação do produto e no tamanho de partícula obtidos.

2. METODOLOGIA

Óxido de zinco (ZnO) foi preparado através do método de combustão em solução, utilizando nitrato de zinco hexahidratado (Vetec) como oxidante e uréia (Proquímios) como combustível. As quantidades de combustível e oxidante foram calculadas de acordo com o determinado por JAIN et al. (1981). Foram testadas diferentes estequiometrias dos reagentes na reação (reação estequiométrica; subestequiométrica - 50% de deficiência de combustível; superestequiométrica - 50% de excesso de combustível).

O procedimento experimental adotado seguiu as recomendações de GARCIA (2011). Primeiro, dissolveu-se o nitrato de zinco hexahidratado em água destilada a 60°C sob agitação constante. Após, a uréia foi adicionada e o sistema mantido sob aquecimento e agitação para garantir a homogeneização dos reagentes. A amostra foi então transferida para o forno mufla (Quimis, modelo Q318M21), previamente aquecido a 400°C. As reações de combustão foram executadas em capela para a exaustão dos produtos gasosos da reação.

Após o término da reação, o produto foi resfriado a temperatura ambiente e cominuído com auxílio de almofariz e pistilo, e então peneirado em malha #325 (abertura de 44 µm). A estrutura cristalina dos pós foi elucidada por Difração de Raios-X (Bruker D8 Advance) e comparada com ZnO adquirido comercialmente. A identificação das fases presentes foi feita por comparação com as fichas cristalográficas JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center of Diffraction Data*). A estimativa do tamanho médio de domínio cristalográfico (D_{DRX}) foi realizada com auxílio do software Fityk, através da equação:

$$D_{DRX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \Theta}$$

onde:

K é uma constante (0,9)

λ é o comprimento de onda (1,5406 Å),

β é a largura à meia altura do pico de maior intensidade na amostra, e

θ é o ângulo de difração do plano cristalino

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os Difrátogramas de Raios-X das amostras dos produtos de síntese do ZnO por combustão em solução em função da estequiometria dos reagentes na reação, bem como a estimativa do tamanho médio de domínio cristalográfico.

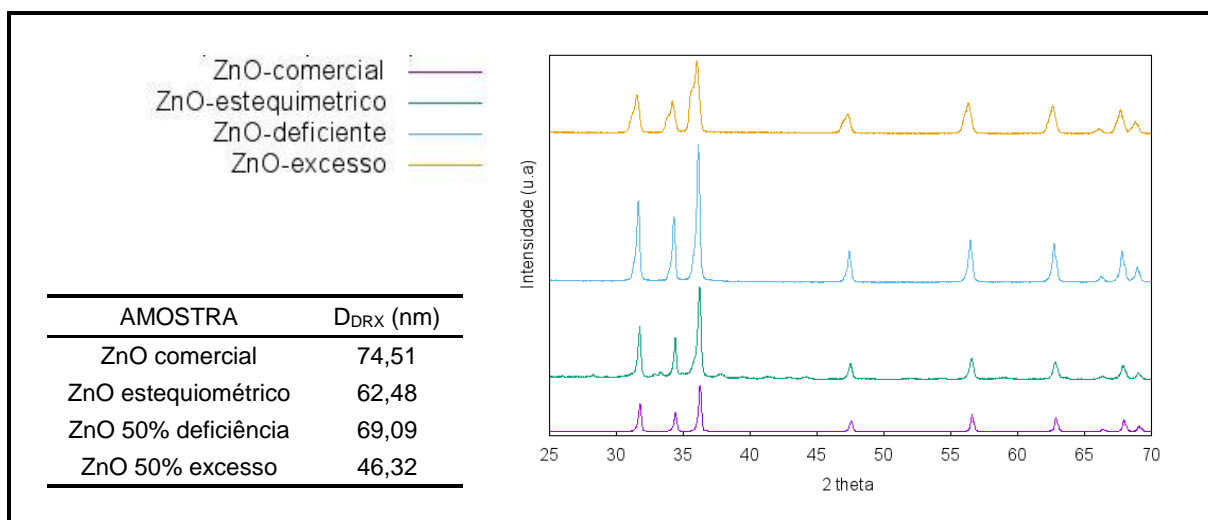


Figura 1 – Difratomogramas de raios-X e tamanho médio do domínio cristalográfico das amostras sintetizadas.

Todos os picos presentes nas amostras são característicos de óxido de zinco (zincita/wurtzita), indexados pela ficha JCPDS 36-1451. Observou-se, com o aumento da quantidade de combustível utilizado na reação, o pronunciamento de um ombro existente associado ao pico de difração em 36°, além de um leve deslocamento dos picos para a esquerda, em regiões com menores ângulos de difração. Este comportamento pode estar associado a distorções na rede cristalina do ZnO. A estimativa do tamanho médio do domínio cristalográfico revelou diminuição do tamanho de partícula conforme aumenta a quantidade de combustível.

4. CONCLUSÕES

Foi possível obter ZnO impregando a metodologia de combustão em solução. A amostra sintetizada com deficiência de combustível apresentou estrutura cristalina semelhante às amostras com diferentes composições estequiométricas e ao óxido de zinco adquirido comercialmente, sugerindo a possibilidade de obtenção deste produto com economia de reagentes. Entretanto, caracterizações adicionais são necessárias para a aplicação deste material em células solares.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, C. T.; BASTOS, L. S.; MACÊDO, L. S.; ANDRADE, H. M. C. Síntese através do método de combustão do aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) como catalisador heterogêneo da produção de biodiesel. In: **VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. Uberlândia, 2009.
- BARROS, B. S.; MELO, P.S.; GAMA, L.; ALVES JR, S.; FAGURY-NETO, E.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M., 2005. Caracterização morfológica e luminescente de nanopartículas de aluminato de zinco dopadas com Eu^{3+} . **Cerâmica**, 51, 63 - 69.
- COSTA, A. C. F. M.; VIEIRA, D. A.; LULA, R. P. T.; ANDRADE, H. M. C.; SOUZA, E. C.; VIEIRA, L. G.; SANTOS, P. T. A.. 2006. **Preparação do Suporte ZnAl_2O_4 via Reação de Combustão e sua Caracterização**. REMAP, 37 – 45.

ELICKER, C. **Célula solar sensibilizada com pigmentos fotossintéticos de cianobactérias**. 2015. 41f. Qualificação (Doutorado em ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFPel.

GARCIA, A.P. **Síntese de óxido de zinco nanoestruturado por combustão em solução e caracterização de propriedades microestruturais e atividade fotocatalítica**, Dissertação (Mestrado em engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, 2011.

GUAGLIANONI, W. C. **Síntese de óxido de zinco nanoestruturado através do método de combustão em solução e sua caracterização microestrutural**. 2012. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais) – UFRGS.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, n. 40, p. 71-79, 1981.

JOSE, R., THAVASI, V., RAMAKRISHNA, S. Metal oxides for dye-sensitized solar cells. **J. Am. Ceramic Soc.**, v. 92, n. 2, p. 289-301, 2009.

JUNG, K. A., LIM, S-R., KIM, Y., PARK, J. M. Potentials of macroalgae as feedstocks for biorefinery. **Biores. Tech.**, n. 135, p. 182-190. 2013.

KARST, N., REY, G., DOISNEAU, B., ROUSSEL, H., DESHAYES, R., CONSONNI, V., TERNON, C., BELLET, D. Fabrication and characterization of a composite ZnO semiconductor as electron transporting layer in dye-sensitized solar cells. **Mat. Sci. Eng.: B**, v. 176, n. 8, p. 653–659, 2011.

KLINGSHIRN, C. ZnO: From basics towards applications. **Phys. Stat. Sol. (b)**, v. 244, n. 9, p. 3027-3073, 2007.

KO, S. H., LEE, D., KANG, H. W., NAM, K. H., YEO, J. Y., HONG, S. J., GRIGOROPOULOS, C. P., SUNG, H. J. Nanoforest of hydrothermally grown hierarchical ZnO nanowires for a high efficiency dye-sensitized solar cell, **Nano Letters**, v. 11, n. 2, p. 666–671, 2011.

LIANG, S., ZHU, L., GAI, G., YAO, Y., HUANG, J., JI, X., ZHOU, X., ZHANG, D., ZHANG, P. Synthesis of morphology-controlled ZnO microstructures via a microwave-assisted hydrothermal method and their gas-sensing property. **Ultrasonics Sonochemistry**, n. 21, p. 1335-1342, 2012.

MORKOÇ, H., ÖZGÜR, Ü. **Zinc oxide: fundamentals materials on device technology**. Weinheim: WILEY-VHC, 2009.

OMAR, A., ABDULLAH, H., SHAARI, S., TAHA, M. R. Morphological and electron transport studies in ZnO dye-sensitized solar cell incorporating multi- and single-walled carbon nanotubes. **J. Phys. D: Applied Physics**, v. 46, n. 16, 2013.

VALENTE, J. M. A. **Compostos Pirrólicos para células foto-voltaicas**. 2010. 43f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Coimbra.