

Aplicação de grafeno em fotoeletrodos de ZnS crescido em ZnO.

Thiago Kurz Pedra; Cristian Dias Fernandes; Mário Lúcio Moreira

¹Universidade Federal de Pelotas – thiagopedraa@outlook.com

²Universidade Federal de Pelotas – cristiandf2003@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas - mlucio3001@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A busca por formas alternativas de energia, principalmente de modo renovável, é amplamente discutida por diversos países, consequentemente o consumo de formas limpas de energia também é influenciado de modo positivo. Além de contribuírem para a diminuição da poluição do meio ambiente, as energias renováveis são acessíveis para áreas rurais e mais afastadas de grandes centros urbanos (PAO; FU, 2013).

Nesse contexto, existem diversos tipos de células solares que já estão estabelecidas no mercado, como células de primeira, segunda e também de terceira geração, essas se diferenciam em seu processo de fabricação (RAPHAEL *et al.*, 2018). Além dessas, também estão presentes as células que fazem o uso de corante, e as células de perovskitas e de filmes finos.

Existem na literatura diversos trabalhos que vem demonstrando a aplicação do grafeno em diferentes formas nos dispositivos fotovoltaicos. SHI *et al.* (2015) aplicou o grafeno com uma forma de “teia de aranha” de nanotubos de carbono em células solares CeG-Si e obteve um aumento do fator de conversão de energia de 15,2%, e além disso um aumento de 25% no fator de preenchimento (FF) em relação as células sem o grafeno. Em outro trabalho, se verificou o aumento do fator de conversão de energia (η) de 8,81% para 10,15% após a inserção do grafeno em uma célula solar de perovskita (Zhu *et al.*, 2014).

Com isso, foi selecionado para o estudo, um composto core-shell, que com o passar do tempo vem se solidificando na aplicação em células solares. Sendo assim, o ZnO/ZnS foi designado para o estudo, visto que o ZnO possui uma eficiente mobilidade de elétrons, além de possuir boas propriedades térmicas e óticas (FERNANDES *et al.*, 2020). Já o ZnS se destaca por apresentar boas propriedades físicas e química, além de também possuir uma excelente elevada absorção de fotos ultravioletas e visíveis. (FERNANDES *et al.*, 2020).

Em virtude do grande desenvolvimento na preparação/montagem de células solares com a aplicação do grafeno e os resultados obterem mudanças significativas (SINGH; NALWA, 2015) o trabalho tem como objetivo a aplicação do grafeno adicionado em diferentes quantidades de massa no processo de síntese do composto core-shell ZnO/Zns visando o aumento da eficiência de conversão solar em elétrica.

2.METODOLOGIA

A síntese do ZnO foi realizada através da dissolução de 2,6 mmol de acetato de Zinco dihidratado $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ em 45 ml de água destilada sob agitação magnética por 10 min à temperatura ambiente. Após, o soluto obtido foi adicionado a uma dissolução de 0,1 mol de NaOH com 45 ml de água destilada, também sob agitação magnética por 10 min à temperatura ambiente, até a origem de uma pasta homogênea. Depois desse processo, a combinação foi depositada em uma célula de

reação e foi aquecido em um forno micro-ondas de 2,45 GHz com uma potência de 800 W, a 403 K durante 40 min. Por sequência, o resultado obtido foi lavado com água destilada com o objetivo de tornar o seu pH neutro. Para finalizar, o material foi seco a 353 K por 5 horas.

A síntese do sistema core-shell ZnO/ZnS foi realizada utilizando o cloreto de zinco. Inicialmente foram utilizados 5 mmol do ZnO obtido anteriormente e realizado um banho ultrassônico por 10 min junto com 25 ml de água destilada. Após, foi realizada uma solução de 10 mmol de tioacetamida em 75 ml de água destilada, posterior a dissolução completa foi inserido 5 mmol de cloreto de zinco. O resultado obtido foi adicionado com o ZnO e água destilada preparados anteriormente, e então a combinação foi depositada em uma célula de reação e foi aquecido em um forno micro-ondas a 403 K por 40 min novamente. Para finalizar a síntese do ZnO/ZnS, o produto foi lavado com água destilada/deionizada e álcool isopropílico, e seco a 353 K por 5 horas.

Para a montagem do dispositivo fotovoltaico, foram limpos os substratos em banhos ultrassônicos com detergente neutro, água destilada e álcool etílico.

O foto-eletrodo da célula foi formado por um blocking layer de TiO₂ depositado com a técnica de spin-coating em uma área de 1 cm² em duas etapas: 1500 rpm durante 15 s e 3000 rpm por 30 s, após esse processo foram realizados tratamentos térmicos a 398 K por 10 min. Após, um filme espesso formado por 25 mg de (ZnO/ZnS, ZnO), 7,5 µL de TRITON X-100, 2,5 µL de etileno Glicol e 2,5 µL de etanol foi depositado com a técnica doctor blade para a obtenção do foto-eletrodo liso e uniforme, em sequência foram realizados dois tratamentos, 398 K por 10 min e outro de 723 K por 30 min.

Em seguida, os filmes foram imersos em uma solução de 0,3 mol de um complexo a base de Rutênio (N3). O contra-eletrodo utilizado a platina, foi depositado utilizando uma solução de 5 mmol de H₂PtCl₆ e isopropanol por meio da técnica brushing, também seguido de dois tratamentos térmicos de 298 K a 658 K com uma taxa de 5 K.min⁻¹ e mantido na temperatura máxima por 10 min. O foto-ânodo e contra-eletrodo são fixados e selados para a introdução do eletrólito Z-150.

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados iniciais foram obtidos em colaboração com o grupo CCAF, devido às restrições que foram impostas durante a pandemia da Covid-19 não foi possível ainda a confecção das amostras com a aplicação do grafeno. Sendo assim, os resultados demonstrados são a respeito da amostra ZnO/ZnS ainda sem a inserção do mesmo.

Para a realização da difração de raios-X, com a finalidade de análise da estrutura cristalina do composto ZnO/ZnS (ZC+TAA), foi utilizada a radiação Cu-K α com uma varredura de 20 a 100° e passo de 0,02°, com uma contagem de 5s para cada ponto.

A amostra somente de ZnO tem sua cristalização na fase wurtzita, visto que os picos podem ser indexados pela ficha JCPDS: 3-888, já a amostra de ZnS tem seu crescimento na fase blenda de zinco, indexada pela ficha JCPDS: 65-309. No caso do ZnO/ZnS originado com o cloreto de zinco e a tioacetamida conseguimos observar através da difração um predomínio de ZnS, e conseqüentemente uma carência de ZnO.

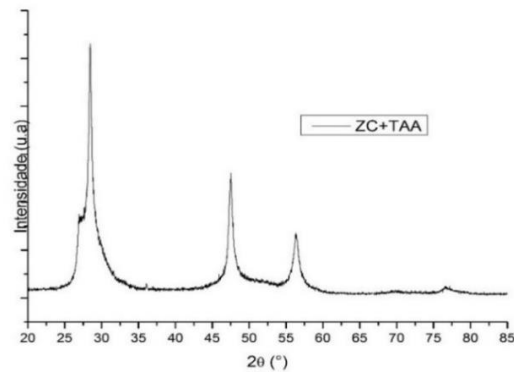


Fig. 1 - Difração de Raios-X da amostra ZnO/ZnS.

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura foi novamente observado o predomínio do ZnS de forma nanoesferas em relação ao ZnO o qual normalmente cresce em forma de bastões hexagonais, além disso foi observado uma variação do diâmetro das esferas de ZnS de 0,27 μm a 2,65 μm . Indicando a formação de grandes aglomerados de nanoesferas para as esferas de 2,65 μm .

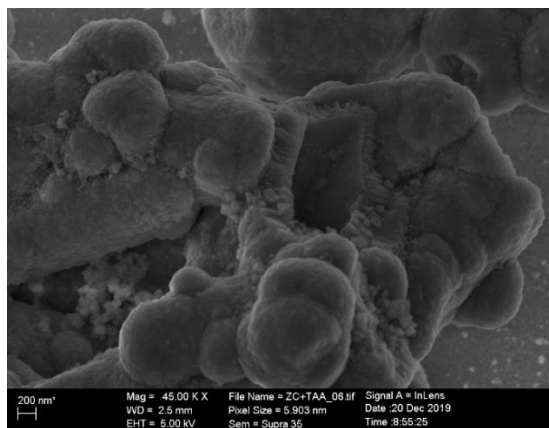


Fig 2 - Microscopia de varredura.

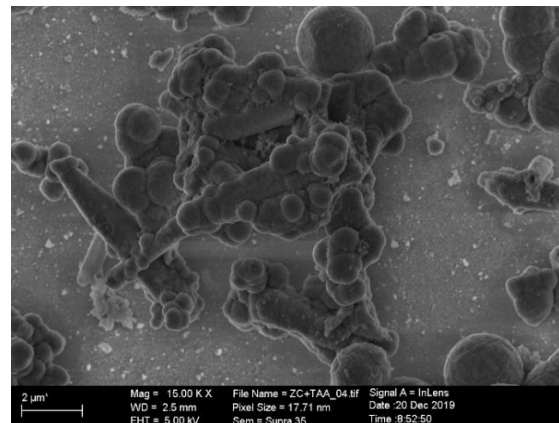


Fig. 3 - Microscopia de varredura.

Com os resultados obtidos foram montados dois histogramas referentes ao diâmetro horizontal e verticais de 77 partículas esféricas de ZnS da figura 3;

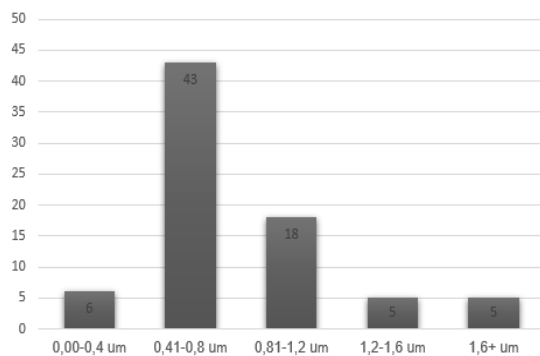


Fig. 4 - Histograma diâmetros verticais.

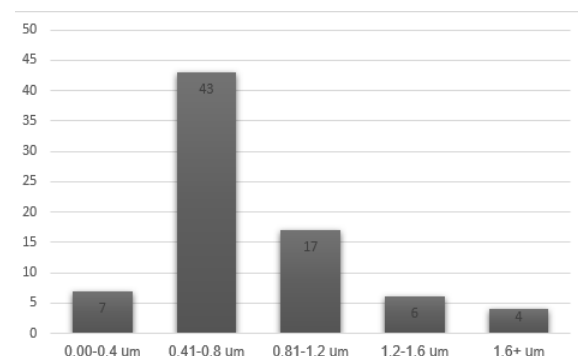


Fig. 5 - Histograma diâmetros horizontais.

Após a montagem da célula fotovoltaica foram realizadas as medidas de densidade de corrente pela diferença de potencial ($J \times V$), observando o gráfico verificamos o valor de 1,2 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ para a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), e para a fotovoltagem 0,63 V. Além disso, também foram determinados os

valores do fator de preenchimento (FF), a qual pode ser calculada através da razão entre a potência efetiva e a potência teórica, sendo obtido um resultado de 0,65. Somado a isso, foi constatada uma eficiência de conversão de energia de 0,49%.

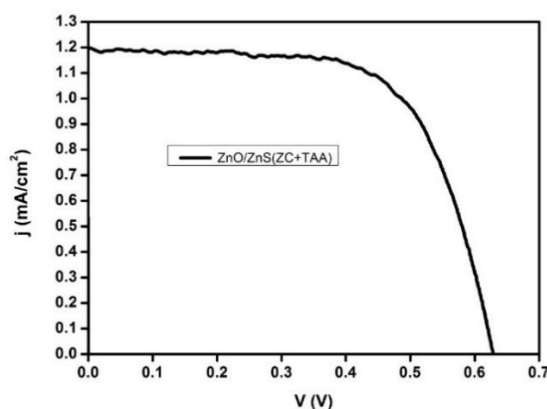


Fig. 6 - Curva foto-voltaica da amostra.

4. CONCLUSÕES

Mesmo que o valor de eficiência de conversão de energia não seja um valor elevado, devemos considerar a simplicidade na preparação do dispositivo e resultado semelhantes a outros já obtidos. Além disso, existem outras formas de buscar um aumento nesse valor, como por exemplo com a inserção do grafeno no sistema.

Com isso, verificando as melhoras significativas que sistemas obtiveram com a aplicação do grafeno na literatura, a célula ZnO/ZnS se torna muito promissora para a realização desse trabalho.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FERNANDES, C. D.; FERRER, M. M.; RAUBACH, C. W.; MOREIRA, E. C.; GULARTE, L. T.; CAVA, S.; PIOTROWSKI, M. J.; JARDIM, P. L. G.; CARVALHO, R. D.; MOREIRA, M. L. An investigation of the photovoltaic parameters of ZnS grown on ZnO(1011). **New Journal of Chemistry**, vol. 44, no. 47, p. 20600–20609, 2020.
- PAO, H. T.; FU, H. C. Renewable energy, non-renewable energy and economic growth in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 25, p. 381–392, 2013.
- 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, p. 61–74, 2018.
- SHI, E.; LI, H.; XU, W.; WU, S.; WEI, J.; FANG, Y.; CAO, A. Improvement of graphene-Si solar cells by embroidering graphene with a carbon nanotube spider-web. **Nano Energy**, vol. 17, p. 216–223, 2015.
- SINGH, E.; NALWA, H. S. Graphene-based bulk-heterojunction solar cells: A review. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, vol. 15, no. 9, p. 6237–6278, 2015.
- ZHU, Z.; MA, J.; WANG, Z.; MU, C.; FAN, Z.; DU, L.; BAI, Y.; FAN, L.; YAN, H.; PHILLIPS, D. L.; YANG, S. Efficiency enhancement of perovskite solar cells through fast electron extraction: The role of graphene quantum dots. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 136, no. 10, p. 3760–3763, 2014.