

APERFEIÇOAMENTO DE FOTOELETRODOS DE ZnO/ZnS ATRAVÉS DA INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO

THIAGO KURZ PEDRA¹; CRISTIAN DIAS FERNANDES²; RAMON DADALTO CARVALHO³; PEDRO LOVATO GOMES JARDIM⁴; MARIO LUCIO MOREIRA⁵

¹Universidade Federal de Pelotas – thiagoopedraa@outlook.com

²Universidade Federal de Pelotas – cristiandf2003@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – ramondadaltocarvalho@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – pedro.lovato@ufpel.edu.br

⁵Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Em setembro de 2015, a Organização das Nações Unidas propôs a diferentes líderes mundiais 17 metas para um desenvolvimento mais sustentável do planeta. Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) buscam desde a erradicação da pobreza e fome, até redução de desigualdades sociais (ONU, 2023). Entre essas metas, a serem alcançadas até o ano de 2030, podemos destacar a garantia ao acesso de fontes sustentáveis de energia para toda a população (ONU, 2023).

Assim sendo, é observado um crescimento na participação de fontes renováveis de energia na matriz energética do nosso país, onde a energia solar foi a que obteve um maior desenvolvimento adquirindo um aumento de 51,5% de oferta de energia do ano de 2021 para 2022 (EPE, 2023). Buscando obter avanços nas tecnologias relacionadas a energia fotovoltaica, não só em questão de eficiência, mas também em custo, as células solares sensibilizadas por corante (DSSC's) possuem um grande potencial, ainda que não sejam mais eficientes que as células comerciais, devido a utilização de materiais mais baratos em sua confecção e o aumento no número de pesquisas realizadas com essa geração de células solares (AGRAWAL et al., 2022).

Desse modo, é necessário o desenvolvimento de materiais com a capacidade de aumentar a eficiência das DSSC's, o grafeno se torna um excelente candidato em virtude das suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas, com uma enorme mobilidade eletrônica o que garante um melhor desempenho do fotoeletrodo da célula diminuindo o processo de recombinação (RAZAQ et al., 2022). Além do grafeno, o composto ZnO/ZnS mostrasse promissor como fotoeletrodo em DSSC's devido à grande área superficial e mobilidade de elétrons do Óxido de Zinco (ZnO), e ao alinhamento de bandas do tipo II que ocorre com a inserção do Sulfeto de Zinco (ZnS), que além de opor-se a recombinação dos elétrons, também contribui para uma maior absorção da luz emitida pelo sol (FERNANDES et al., 2020).

Portanto, este trabalho tem como objetivo a inserção de Óxido de Grafeno (GO) em diferentes quantidades no composto ZnO/ZnS visando estudar a influência do Grafeno no aumento da eficiência fotovoltaica do sistema quando utilizados como fotoeletródos em células solares sensibilizadas por corante.

2. METODOLOGIA

Como etapa inicial do processo é realizada a síntese do ZnO, onde o método de síntese utilizado é o hidrotérmico assistido por micro-ondas em virtude de algumas vantagens obtidas, como a redução do tempo de síntese e uma maior homogeneidade da temperatura durante o processo em relação a outros métodos.



Sendo assim, são realizadas soluções com os precursores do ZnO, onde são diluídos 2,6 mmol de Acetato de Zinco dihidratado $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 45 ml de água destilada, e 0,1 mol de NaOH em 45 ml de água destilada, as duas soluções são agitadas magneticamente durante 10 minutos, após esse processo as soluções são misturadas e agitadas magneticamente até se tornar homogênea. Em sequência, a solução foi colocada em uma célula reacional e aquecido em um forno micro-ondas de 2,45 GHz e uma potência de 800 W, a uma temperatura de 130°C durante 40 minutos. Para finalizar, o pó obtido foi centrifugado e lavado com água destilada e álcool isopropílico com o intuito de deixar o pH neutro.

Por sequência, foi realizado o recobrimento do ZnO com os precursores do ZnS e com o Óxido de Grafeno fornecido pelo grupo GQMat da Universidade Federal de Santa Maria sintetizado pelo método de Hummers, portanto foram utilizados 5 mmol do ZnO previamente sintetizado e realizado um banho ultrassônico com água destilada durante 10 min. Após, para a síntese da amostra ZnO/ZnS pura, sem o grafeno, foi realizada uma solução com 10 mmol de Tioacetamida ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) em 75 ml de água destilada e após o processo foi acrescentado 5 mmol de Cloreto de Zinco (ZnCl_2), após a homogeneização por agitação magnética, a solução foi levada ao micro-ondas com os mesmos parâmetros anteriores. As amostras com Óxido de Grafeno na estrutura seguiram as mesmas etapas anteriores, entretanto foi adicionado 0,5%, 1%, 2% e 4% de Óxido de Grafeno em relação as massas dos precursores do ZnS, obtendo no final 4 amostras com diferentes quantidades de grafeno, além da amostra ZnO/ZnS pura, todas essas amostras também passaram por um processo de lavagem com o objetivo de tornar o pH neutro.

Para a montagem da DSSC todos os substratos de FTO foram limpos em banhos ultrassônicos com detergente concentrado, água destilada e álcool etílico respectivamente. Após esse processo, foi realizada uma camada de blocking layer de TiO_2 depositado pela técnica de spin-coating em uma área de 1 cm^2 , por sequência, após a realização de um tratamento térmico, é formado um filme com 30 mg de (ZnO/ZnS+GO), 50 μL de TRITON X-100, 50 μL de etilenoglicol e a viscosidade foi ajustada adicionando álcool etílico para a deposição por doctor blade. Por sequência, os filmes foram imersos em uma solução de 0,3 mol de Rutênio (N-3). Além disso, os contraeletrodos foram confeccionados em uma solução de 5 mmol de H_2PtCl_6 e isopropanol depositado com a técnica brushing, com a realização de tratamento térmico, e para finalizar o fotoeletrodo e contraeletrodo são fixados com Meltonix para a inserção do eletrólito Z-150.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o intuito de obter informações a cerca do composto sintetizado algumas técnicas de caracterização serão utilizadas, entre elas: Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia UV-VIS, Espectroscopia no Infravermelho, Espectroscopia Raman, além das caracterizações relacionadas a célula solar, como a medida $J \times V$ e a impedância eletroquímica.

Através da Espectroscopia UV-VIS (Figura 1) foi possível determinar o band gap de cada uma das amostras e visualizar como a inserção do grafeno contribuiu no mesmo, é possível observar uma maior declinação na reta do band gap de acordo com a quantidade de óxido de grafeno no sistema, onde passou de 3,15 eV na amostra ZnO/ZnS sem grafeno para 2,32 eV na amostra ZnO/ZnS+4%GO. Sendo assim, conseguimos realizar um deslocamento no valor do band gap, justamente para o ponto de maior emissão de luz solar, na faixa de 535 nm, o que

implica na presença de mais fótons com energia suficiente para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução, aumento a fotocorrente gerada no processo.

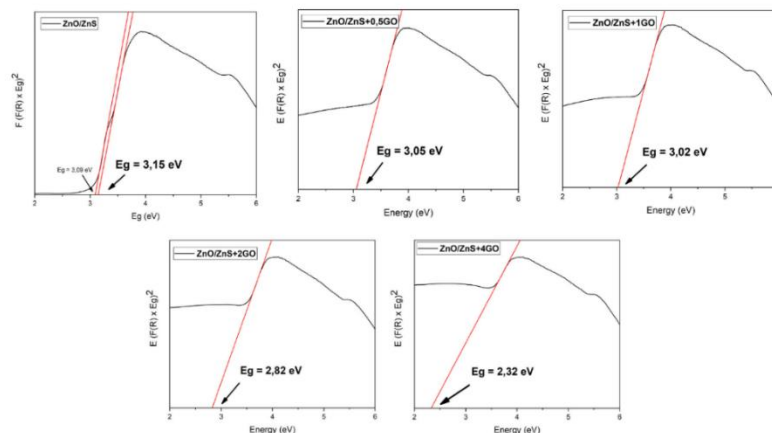


Figura 1: Espectroscopia UV-VIS.

Além da espectroscopia UV-VIS, também já foram obtidos os resultados referentes a Microscopia Eletrônica de Varredura, onde nas amostras puras foram identificados respectivamente os bastões hexagonais de ZnO (Figura 2), e as esferas de ZnS (Figura 3).



Figura 2: MEV ZnO puro.

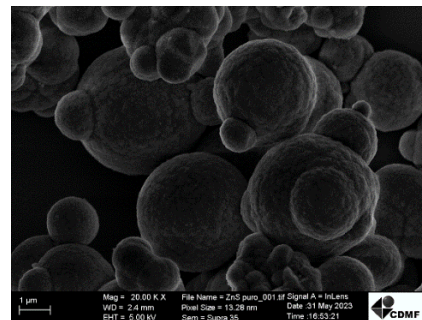


Figura 3: MEV ZnS puro.

Na figura 4 é observado aglomerados de partículas ZnO e ZnS, organizados conforme observados nas microscopias das amostras puras, além disso é possível identificar o recobrimento dos bastões de ZnO com ZnS o que pode influenciar o alinhamento de bandas do composto, diminuindo a taxa de recombinação no momento que for aplicado como fotoeletrodo. Ademais, são observados alguns bastões de ZnO “quebrados” e através disso é identificado que ele é oco por dentro, esse acontecimento geralmente ocorre através do crescimento reverso dos cristais, em virtude do método de síntese empregado.

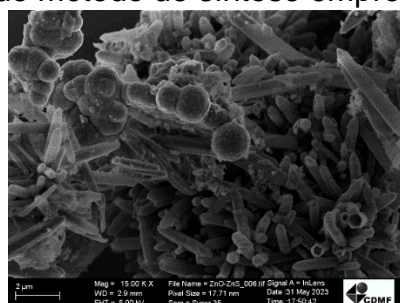


Figura 4: MEV ZnO/ZnS.

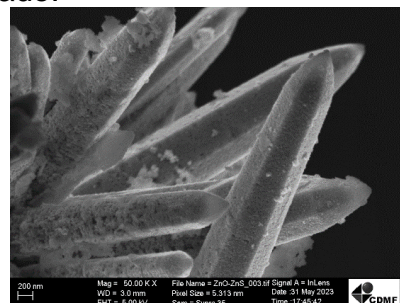


Figura 5: MEV ZnO/ZnS.

Nas amostras sintetizadas com a presença do óxido de grafeno (Figura 6), é identificado uma carência de ZnO, visto que o observado são as “folhas” de

grafeno recobertas com as esferas de ZnS sem a presença dos bastões vistos anteriormente. Somado a isso, as outras técnicas de caracterização citadas no início ainda estão sendo analisadas e por esse motivo ainda não serão apresentadas aqui, entretanto são de extrema importância para a obtenção de mais informações a respeito do trabalho.

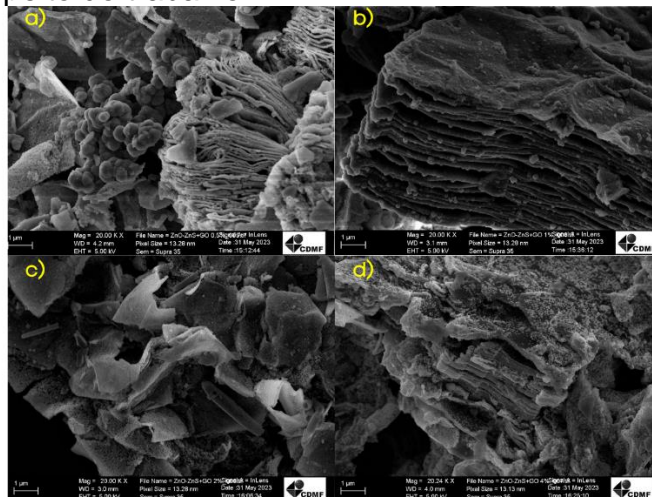


Figura 6: MEV amostras ZnO/ZnS (a) 0,5% de GO, (b) 1% de GO, (c) 2% de GO, (d) 4% de GO.

4. CONCLUSÕES

Com base no exposto, é possível afirmar que a quantidade de grafeno adicionada ao sistema implica em variações no mesmo, levando em conta os resultados observados na espectroscopia UV-VIS é esperado que essas mudanças sejam benéficas, entretanto só será confirmado após a análise de todas as caracterizações restantes, principalmente em relação a eficiência fotovoltaica das células conforme a diferente quantidade de óxido de grafeno adicionada ao composto.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, A. et al. Advancements, frontiers and analysis of metal oxide semiconductor, dye, electrolyte and counter electrode of dye sensitized solar cell. **Solar Energy**, v. 233, p. 378-407, 29 jan. 2022.

EPE. Balanço Energético Nacional (BEN) 2023: Ano base 2022, 2023. Empresa de Pesquisa Energética. Acessado em 06 set. 2023. Disponível em: <https://www.epe.gov.br>.

FERNANDES, C. D. et al. An investigation of the photovoltaic parameters of ZnS grown on ZnO(1011). **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 47, p. 20600–20609, 21 dez. 2020.

ONU. The Sustainable Development Goals Report. United Nations, 2023. Acessado em 06 set. 2023. Online. Disponível em: <https://www.undp.org/sustainable-development-goals>.

RAZAQ, A. et al. Review On Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications. **Materials**, v. 15, n. 3 p. 1012-1029, 28 jan. 2022.