

## APRIMORAMENTO DA EFICIÊNCIA DE DSSC's DO COMPOSTO ZnO/ZnS:rGO

THIAGO KURZ PEDRA<sup>1</sup>; CRISTIAN DIAS FERNANDES<sup>2</sup>; RAMON DADALTO CARVALHO<sup>3</sup>; PEDRO LOVATO GOMES JARDIM<sup>4</sup>; MARIO LUCIO MOREIRA<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – thiagoopedraa @outlook.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – cristiandf2003@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de São Carlos – ramondadaltocarvalho@gmail.com

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – pedro.lovato@ufpel.edu.br

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

A busca por uma fonte alternativa de energia é extremamente importante quando levamos em consideração os impactos ambientais gerados pelas principais fontes energéticas utilizadas (FERREIRA et al., 2018). A energia solar é a fonte de energia que mais se desenvolve em nosso país (EPE, 2023). Sendo assim, se faz necessário o desenvolvimento de tecnologias relacionadas com a mesma, com o objetivo de aprimorar a eficiência dos dispositivos que realizam a conversão de energia solar em elétrica, de modo a obter um maior proveito da energia solar.

O óxido de grafeno reduzido (rGO) possui um grande potencial para aplicabilidade em DSSC's (Células Solares Sensibilizadas por Corante) devido suas características elétricas, eletrônicas, ópticas e estruturais que podem contribuir para um aumento da fotocorrente gerada pela célula solar (RAZAQ et al., 2022). Entretanto, por não ser um material semicondutor ele não pode ser aplicado de maneira isolada em uma DSSC, com isso, o composto ZnO/ZnS se demonstra promissor em virtude do seu alinhamento de bandas core-shell do tipo II, que contribui tanto na absorção da energia solar, bem como evitando processos de recombinação eletrônica (FERNANDES et al., 2020).

Sendo assim, esse estudo tem como objetivo a síntese e caracterização do composto ZnO/ZnS:rGO de modo a avaliar o impacto do rGO nos parâmetros fotovoltaicos, com o propósito de aumentar os valores de eficiência das células solares.

### 2. METODOLOGIA

Inicialmente é realizada a síntese dos compostos ZnO, ZnO/ZnS e ZnO/ZnS:rGO. Para isso, foi adotado o método hidrotérmico assistido por micro-ondas, de modo a obter menor tempo de síntese, menor temperatura para a formação dos cristais e maior homogeneidade da temperatura.

Para a síntese do ZnO é realizada uma solução de 2,6 mmol de acetato de zinco dihidratado, 0,1 mol de NaOH e água destilada. Após a solubilização dos precursores através da agitação magnética, a solução foi colocada em uma célula reacional e levada ao forno micro-ondas operando a 2,45 GHz, 800 W de potência e 130°C de temperatura durante 40 minutos.

Para a síntese do composto ZnO/ZnS o mesmo método e parâmetros de síntese foram utilizados. Para a realização da síntese, foram utilizados 5 mmol do ZnO previamente sintetizado, 10 mmol de tioacetamida e 5 mmol de cloreto de zinco, e novamente os precursores foram dispersos em água destilada e agitado magneticamente até ficar homogêneo, após, a solução foi levada ao forno micro-ondas. O composto ZnO/ZnS:rGO é formado de maneira análoga, substituindo parte dos precursores do ZnS por óxido de grafeno (GO) em 4 diferentes

quantidade (0,5%, 1%, 2% e 4%). Nesta etapa, o micro-ondas além de atuar na formação do ZnS, irá realizar o processo de redução do GO em rGO. Importante ressaltar, que o GO utilizado neste trabalho foi fornecido pelo GQMATE da UFSM.

Por final, foi realizada a montagem da DSSC, utilizando os materiais sintetizados como fotoeletrodos, uma solução de platina como contra-eletrodo e o complexo de rutênio N-719 como corante sensibilizador.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os picos de difração observados na Fig. 1(a) são relacionados ao composto ZnO/ZnS, onde é possível identificar os picos característicos da fase hexagonal wurtzita do ZnO e da fase cúbica blenda de zinco para o ZnS. Analisando as amostras com rGO na estrutura do sistema é possível observar a carência dos picos característicos do ZnO, sugerindo uma conversão desse material em ZnS, conforme proposto na literatura por FERNANDES et al. (2020).

Além disso, o aumento do pico localizado aproximadamente em  $32^\circ$  está relacionado com o plano (002) do rGO, sendo atribuído a remoção de grupos funcionais oxigenados durante o processo de síntese.

Os modos vibracionais Raman podem ser observados na Figura 2. Para o espectro do ZnO/ZnS (Fig. 2(a)) são observados modos vibracionais característicos do ZnO e do ZnS. Os modos em  $440\text{ cm}^{-1}$  e  $556\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados respectivamente com os movimentos das sub redes de zinco na estrutura hexagonal ( $E_2(H)$ ) e com defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio na estrutura do ZnO ( $E_1(LO)$ ). Os demais modos observados são característicos do ZnS, relacionados com as frequências vibracionais de primeira e segunda ordem.

De maneira análoga ao observado no DRX, os modos vibracionais relacionados ao ZnO foram atenuados em virtude da adição de rGO ao sistema. Ainda, foi possível identificar as bandas D e G, típicas de matérias a base de carbono, dessa forma através da determinação da relação  $I_D/I_G$ , foi possível analisar os níveis de deformação das folhas de grafeno, as amostras com maior quantidade de rGO (2% e 4%) apresentaram maiores defeitos em sua estrutura.

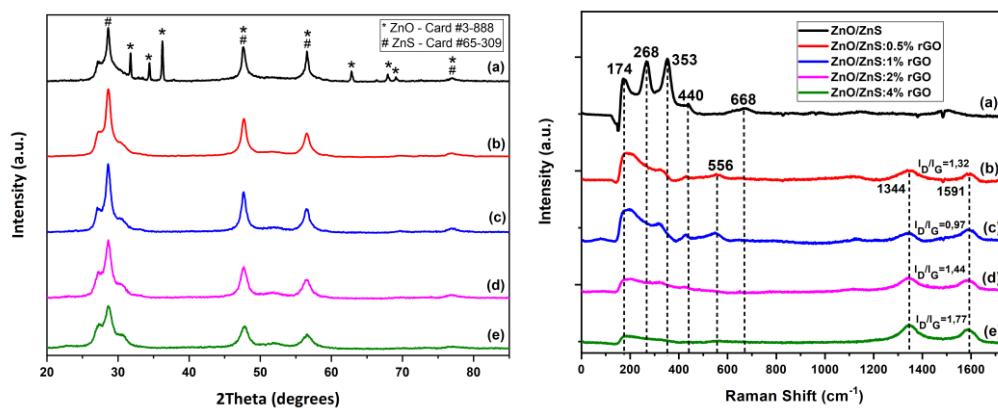


Figura 1: Difratograma de Raios-X das amostras. Figura 2: Espectroscopia Raman das amostras.

Na Figura 3 é observada a presença de grupos funcionais característicos do GO, indicados na imagem. Além disso, é observado na Figura 4 a diminuição da intensidade de alguns desses picos e até mesmo a extração dos grupos C=O e C-O-C, indicando a redução do GO em rGO. Entretanto, como é identificada a presença de outros grupos oxigenados o método empregado para realizar a redução do material não foi muito efetivo.

Ainda, na Figura 4 são analisados picos relacionados as ligação metal-oxigênio, indicando a ligação Zn-O ( $534.97\text{ cm}^{-1}$ ) e demonstrando que a mesma teve sua intensidade diminuída em função do aumento da quantidade de rGO.

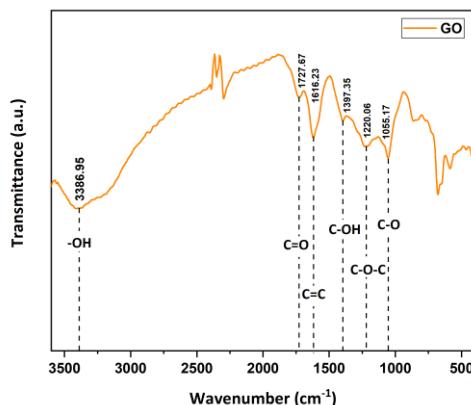


Figura 3: Espectro FTIR dos compostos.

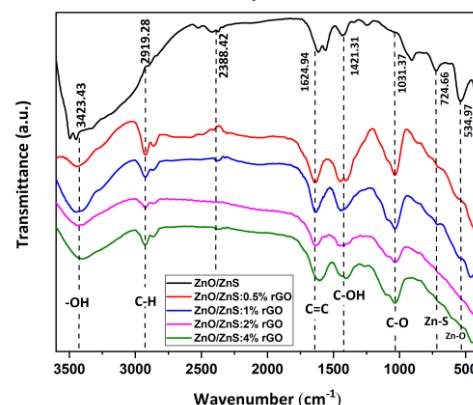


Figura 4: Espectro FTIR da amostra de GO.

Através das imagens de MEV-FEG (Figuras 5 e 6) é possível observar o crescimento dos bastões hexagonais de ZnO, com diâmetros da seção transversal na ordem de 500 nm. Além disso é observado o recobrimento desses bastões com nanopartículas de ZnS, conforme o proposto. Entretanto, é observada a carência das partículas de ZnO para as maiores concentrações de rGO, resultado que vai de acordo com o observado nas caracterizações já discutidas.

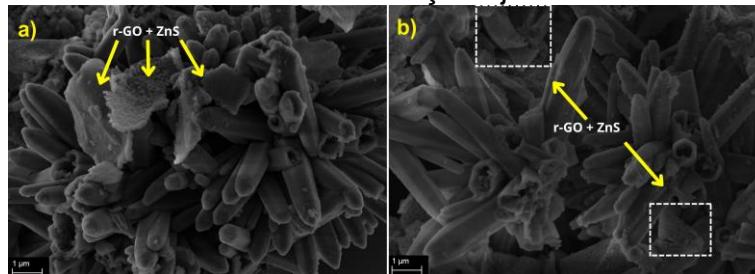


Figura 5: MEV-FEG das amostras: (a) 0,5% rGO; (b) 1% rGO.

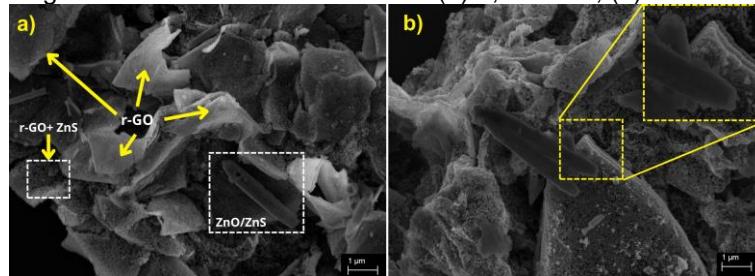


Figura 6: MEV-FEG das amostras: (a) 2% rGO; (b) 4% rGO.

Na Figura 7 é observado o espectro UV-VIS das amostras, onde através da função de Kubelka-Munk foi possível determinar o *bandgap* óptico das amostras. O *bandgap* teve uma diminuição em função da quantidade de rGO, para a amostra pura de ZnO/ZnS foi determinado um *bandgap* de 3,14 eV, enquanto o menor *bandgap* foi da amostra com 4% de rGO, 2,3 eV. As curvas J-V (Figura 9) foram realizadas com o objetivo de determinar os parâmetros fotovoltaicos das DSSC's. Dessa forma, apesar de nenhuma das amostras com rGO apresentarem uma photocorrente superior a amostra pura, outros parâmetros como fator de preenchimento e potência máxima foram superiores para as DSSC's com quantidade intermediária de rGO (0,5% e 1%). A amostra com melhor resultado (1% rGO) apresentou uma eficiência de 0,24%, um aumento de 14,2% em relação a amostra de ZnO/ZnS pura.

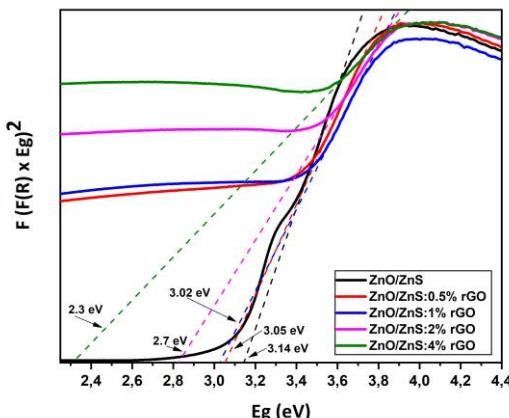


Figura 8: Bandgap das amostras.

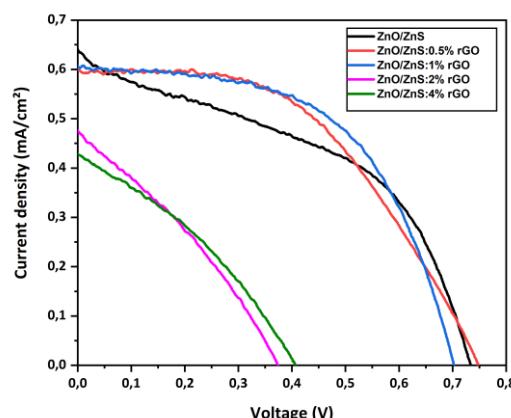


Figura 8: Curvas J-V das amostras.

Nesse sentido, as amostras que demonstraram a permanência do semicondutor ZnO em sua estrutura foram as que, consequentemente, obtiveram melhor resposta fotovoltaica. Além disso, em virtude da alta taxa de defeitos da estrutura do rGO para amostras com maior quantidade, determinadas através da espectroscopia Raman, o material deixa de se comportar como um facilitador do fluxo de elétrons e começa a gerar centros de recombinação que influenciam diretamente na photocorrente gerada na DSSC.

#### 4. CONCLUSÕES

Com base no exposto, o estudo demonstrou a potencialidade da inserção de rGO em células solares DSSC's com fotoeletrodos de ZnO/ZnS. Por mais que nenhuma das células tenham eficiências superiores a 1%, ficou evidente a contribuição do rGO no que diz respeito a aumento do fator de preenchimento, potência máxima e eficiência das células solares.

Sendo assim, mais estudos são necessários para avaliar a melhor maneira de inserção do rGO na estrutura do ZnO/ZnS de modo a garantir a presença do alinhamento de bandas dos semicondutores, como também a realização mais efetiva da redução do GO.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

FERREIRA, A. et al. Economic overview of the use and production of photovoltaic solar energy in brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, 2018.

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.