

## **MODIFICAÇÃO DE FOTOELETRODOS DE ZnO@ZnS ATRAVÉS DA INSERÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO**

**GUILHERME MELO FIGUEIREDO<sup>1</sup>; MARIO LUCIO MOREIRA<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas – guilhermemelofigueiredo@gmail.com*

<sup>3</sup>*Universidade Federal de Pelotas - mlucio3001@gmail.com*

### **1. INTRODUÇÃO**

Nos últimos anos, os estudos sobre os impactos ambientais das diferentes formas de geração de energia elétrica aumentaram significativamente, destacando como o uso de combustíveis fósseis e outras fontes não renováveis, como o carvão, prejudicado para o agravamento do aquecimento global. A emissão de gases como dióxido de carbono e metano foi identificada como a principal causa dessas especificações, especialmente no setor elétrico, que é um grande consumidor de fontes de energia elétrica

Nesse contexto, a transição para fontes de energia limpa e renovável, como a eólica e a solar, tem sido apontada como uma solução para reduzir os impactos ambientais negativos. Essas fontes são vistas como alternativas mais seguras, econômicas e menos danosas ao meio ambiente, especialmente quando comparadas às usinas termoeletricas e nucleares. Contudo, as substituições devem ser graduais e adequadas, de modo a garantir que a demanda seja energética.

Apesar de seus benefícios, como as energias renováveis ainda não são amplamente utilizadas devido aos altos custos de fabricação e implantação, além do desafio de descarte adequado dos materiais. A energia solar, por exemplo, é considerada uma das principais alternativas para substituir os combustíveis fósseis, graças à sua abundância e facilidade de acesso. No entanto, a competitividade dessa fonte de energia ainda enfrenta obstáculos, principalmente devido ao seu custo elevado e à baixa eficiência na conversão da radiação solar [1].

No Brasil, a energia solar fotovoltaica tem grande potencial, especialmente na região do semiárido, mas ainda está longe de alcançar o patamar dos países líderes no setor. Em 2023, representava apenas 16,1% da matriz elétrica brasileira. O país enfrenta dificuldades em competir internacionalmente devido ao alto custo de produção das células solares e à baixa eficiência dessas tecnologias.

As pesquisas atuais buscam aprimorar as células solares, aumentando sua eficiência e custos, como no caso das células do tipo core@shell. Estudos recentes revelaram que sistemas como o ZnO@ZnS apresentam propriedades ópticas promissoras para o uso em células fotovoltaicas. A pesquisa em questão pretende modificar esse sistema com dióxido de titânio para melhorar as propriedades fotoativas, utilizando métodos inovadores de síntese, com o objetivo de tornar essa tecnologia mais viável economicamente e competitiva no mercado de energia renovável [1,2].

### **2. METODOLOGIA**

O método de descrição escolhido para esta pesquisa é o Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (HAM), utilizado para a obtenção dos pós de ZnO, ZnS, ZnO/ZnS e para a modificação dos fotoeletrodos de ZnO@ZnS com a incorporação de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) em sua estrutura. Desde que Komarneni modificou o método HAM para a síntese de pós-cerâmicos, sua aplicação tem se expandido consideravelmente. A vantagem do HAM em relação ao aquecimento convencional é a redução do tempo

Com o uso do método HAM, os materiais investigados atingem a cristalização necessária em temperaturas inferiores a 250°C, o que é significativamente mais baixo quando comparado aos métodos tradicionais de síntese, como o sol-gel, que geralmente requerem maiores temperaturas e tempos mais longos para a cristalização. O método sol-gel, por exemplo, necessita de um período mais extenso e temperaturas elevadas para alcançar

Além disso, o HAM permite que, por meio de um ajuste simples na temperatura da ocorrência, juntamente com o tempo e a concentração do precursor, seja possível controlar as características das estruturas cristalinas resultantes, como a morfologia e o tamanho das partículas.

## **2.1 Síntese do ZnO**

Para a preparação do composto ZnO, será utilizada a metodologia descrita por Fernandes (2021). Esta metodologia envolve o uso de acetato de zinco e hidróxido de sódio (NaOH) como reagentes, tendo água destilada como solvente.

Inicialmente, serão distribuídos 7,8 mmols de acetato de zinco e 0,1 mol de NaOH, cada um em recipientes separados contendo 40 ml de água destilada. Em seguida, ambas as soluções serão aplicadas à agitação magnética por 10 minutos. Posteriormente, a solução de acetato de zinco será adicionada à solução de NaOH sob rotação constante por mais 10 minutos, com o objetivo de obter uma boa dissolução. Essa suspensão será levada para uma célula reacional e inserida ao micro-ondas, onde ocorrerá o crescimento do material.

Após o término da etapa anterior, o material obtido será lavado com água destilada até atingir um pH neutro (7,0). Em seguida, o material será colocado em uma estufa para secar a 80°C, por um período de 5 horas [2].

## **2.2 Síntese ZnO@ZnS**

Para a síntese do sistema core@shell ZnO@ZnS, será utilizada a metodologia descrita por Fernandes (2021). Inicialmente, 5 mmols de ZnO, obtidos na seção 2.1, serão adicionados a 25 ml de água destilada e submetidos a um banho de ultrassom por aproximadamente 20 minutos. Paralelamente, será preparada uma solução dissolvendo 10 mmols de Tioacetamida em 75 ml de água destilada e após sua dissolução será acrescentada 5 mmols de Cloreto de Zinco. Por fim, adicionaremos a suspensão de ZnO previamente diluída em água. Em seguida, a solução resultante será levada para a célula reacional do micro-ondas, onde será obtido o sistema core@shell ZnO@ZnS. Após o processo, o material resultante será lavado com água destilada até atingir um pH neutro (7,0), conforme procedimentos descritos na seção 2.1. Finalmente, o material ficará secando em uma estufa a 80°C e obteremos o pó desejado [2].

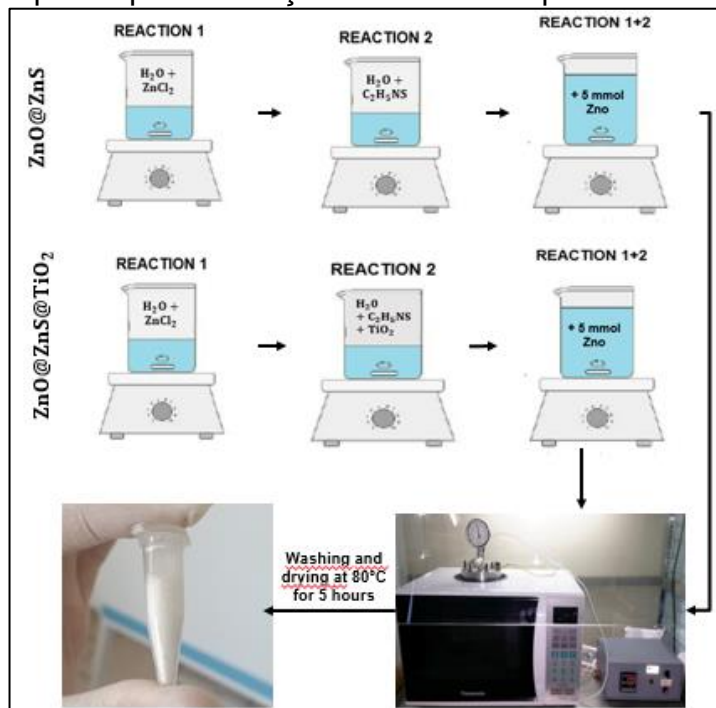
## **2.3 Síntese ZnO@ZnS modificado pelo dióxido de titânio**

Para a descrição do sistema core@shell modificado, faremos uma adaptação da metodologia proposta por Fernandes (2021). Manteremos a adição de 5 mmols de ZnO, obtido em 2.1, a 25 ml de água destilada, seguido de um banho ultrassom por cerca de 20 minutos. No entanto, ajustaremos a quantidade de tioacetamida na solução e, em paralelo, adicionaremos dióxido de titânio em concentrações de 1%, 2%, 4% e 8%, sem alterar a estequiometria da reação.

A solução modificada será então misturada com suspensão de ZnO previamente diluída em água. A partir desse ponto, o processo de descrição seguirá o mesmo procedimento adotado para o sistema core@shell ZnO@ZnS em 2.2.

A figura 01 abaixo mostra o fluxograma da rota de síntese HAM para a obtenção dos materiais desejados nesta pesquisa.

Figura 1 - Esquema para obtenção dos materiais pela síntese HAM.



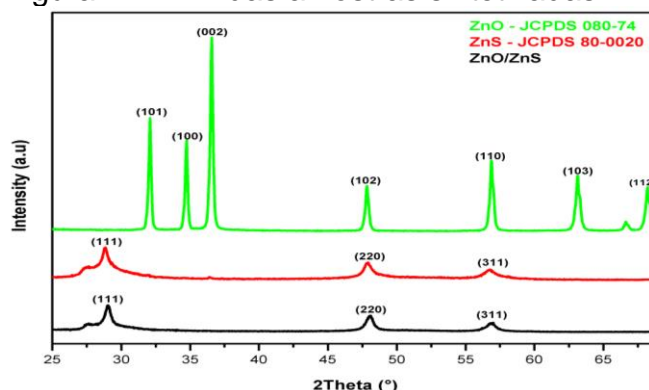
Fonte: O autor, 2024.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Resultados Parciais

Os resultados da difração de raios  $x$  (DRX) da figura 02, abaixo, mostram para o óxido de zinco (ZnO) os índices de miller característicos, (100), (002), (101), (102), (110), (103) e (112), ficando indexado pela ficha JCPDS 080-74 com uma fase hexagonal, wurtzita, o que é o esperado na literatura conforme o método de síntese utilizado. Ainda mais, o drx das nanopartículas de ZnS mostram que em valores de  $2\theta$  de 28,5°, 33,1°, 47,4°, 56,3°, 69,4° e 76,7°, coincide com os planos cristalinos dados pelos índices de Miller (111), (200), (220), (311), (400) e (331), o que caracteriza o ZnS como uma estrutura cúbica de face centrada, indexada pela ficha JCPDS 80-0020, possuindo parâmetros de rede de 5,41 Å e volume de célula de 158,4 Å<sup>3</sup>. Por fim, o drx do core@shell ZnO@ZnS observamos a predominância do material utilizado como shell, conforme podemos ver os picos difratados correspondentes ao material ZnS, o que nos permitem constatar um bom revestimento do ZnO pelas nanopartículas de ZnS [1,2].

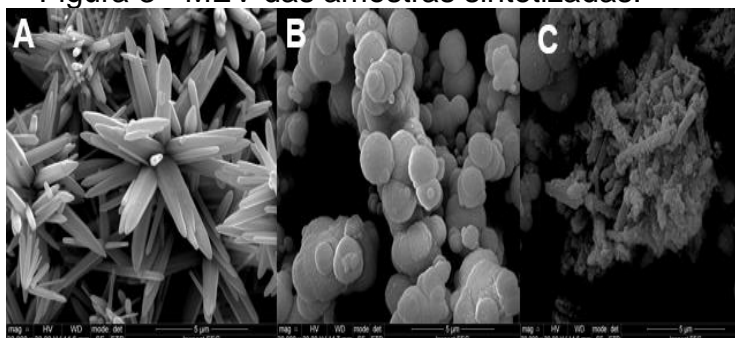
Figura 2 - DRX das amostras sintetizadas.



Fonte: O autor, 2024.

Foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras, e abaixo na figura 03 estão as imagens obtidas para o ZnO, ZnS e ZnO@ZnS. Conforme é observado em A, o ZnO possui forma de nanobastões hexagonais múltiplos, em geral crescendo a partir de um mesmo sítio formando aglomerados em forma de pétalas. Já para a imagem observada em B, o ZnS obtido via método HAM forma nanoesferas. No caso visto em C, o core@shell ZnO@ZnS é constatado o revestimento dos nanobastões de ZnO pelas nanoesferas de ZnS, o que corrobora com os dados de DRX do ZnO@ZnS obtidos na figura 02 [1,2].

Figura 3 - MEV das amostras sintetizadas.



Fonte: O autor, 2024.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados parciais confirmam que o ZnO sintetizado apresenta uma estrutura hexagonal, wurtzita, enquanto o ZnS possui uma estrutura cúbica de face centrada, de acordo com a literatura. A caracterização do sistema core@shell ZnO@ZnS demonstra um bom revestimento das nanopartículas de ZnO pelo ZnS, corroborado tanto pelos dados de DRX quanto pelas imagens de MEV. Esses resultados indicam a eficácia do método de síntese utilizado e a importância de investigação das propriedades elétricas e ópticas do compost para utilização em fotoeletrodos de células solares de Grätzel.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FLORES, E. M. et al. **Optical and structural investigation of ZnO@ZnS core-shell nanostructures**. Materials Chemistry and Physics, v. 173, p. 347–354, 2016.
- [2] Fernandes, C.D, et al., **New J. Chem.**, 2020,44, 20600-20609