

# **EXATAS E DA TERRA**

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOANODOS NANOESTRUTURADOS DE $\text{TiO}_2$ E $\text{ZnO}$ PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS

**Busti, Nathalie Danree**

Estudante do Curso de Engenharia de Energias Renováveis – ILATIT – UNILA;  
E-mail: [nathalie.busti@aluno.unila.edu.br](mailto:nathalie.busti@aluno.unila.edu.br)

**MARCHESI, Luis Fernando Q. Pereira**

Docente/pesquisador – UTFPR  
E-mail: [luisMarchesi@utfpr.edu.br](mailto:luisMarchesi@utfpr.edu.br)

**SOUSA GÓES, Marcio**

Docente/pesquisador CICN/ILACVN – UNILA.  
E-mail: [márcio.goes@unila.edu.br](mailto:márcio.goes@unila.edu.br)

## 1 Introdução

O presente trabalho surge num contexto de crescente demanda energética, na busca de soluções eficientes que permitam diminuir a dependência de combustíveis fósseis por meio do avanço das tecnologias associadas as fontes renováveis de energia. Este trabalho visa contribuir na área de pesquisa em materiais semicondutores desenvolvidos para aplicação em células fotoeletroquímicas mediante o entendimento de mecanismos cinéticos e termodinâmicos dos dispositivos que compõem esses dispositivos de conversão de energia.

## 2 Metodologia

A partir de pós de óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) dopados com íons de európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) – com concentrações molares variando entre 0 e 10% e sometidos a temperaturas de tratamento térmico entre 900 e 1100°C – prepararam-se pastas utilizando Polietilenoglicol (PEG), Acetilacetona e Triton-X. As suspensões ficaram sob agitação por períodos de 1 a 6 dias. A partir das suspensões foram preparados filmes sobre óxido condutor transparente (FTO, sigla em inglês – *Fluorine Tin Oxide*) e, em seguida, calcinados a 400°C por 30 minutos.

Com os filmes realizaram-se medidas eletroquímicas para o estudo dos processos de transferência de carga no potenciostato PGSTAT-30 com módulo de análise de frequência (FRA), AUTOLAB (METROHM). As medidas de voltametria e espectroscopia de impedância foram realizadas na configuração de dois e três eletrodos. Para as medidas com dois eletrodos os filmes foram colocados em corante N719 (Dyesol) durante 12 horas, e posteriormente, montaram-se as células utilizando como contra eletrodo um FTO recoberto com uma fina camada de platina, a montagem e feita de forma manual utilizando um termoplástico como espaçador. Após montagem, entre ambos os eletrodos foi inserida uma solução eletrolítica contendo o par redox ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) (Iodolyte AN-50, Solaronix). Para as medidas com três eletrodos, as partes expostas do FTO foram recobertas com uma resina epóxi, deixando unicamente a parte contendo o material semicondutor em contato com a solução eletrolítica. Como eletrodo de referência utilizou-se  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (3M, KCl) e platina como contra eletrodo.

### 3 Fundamentação teórica

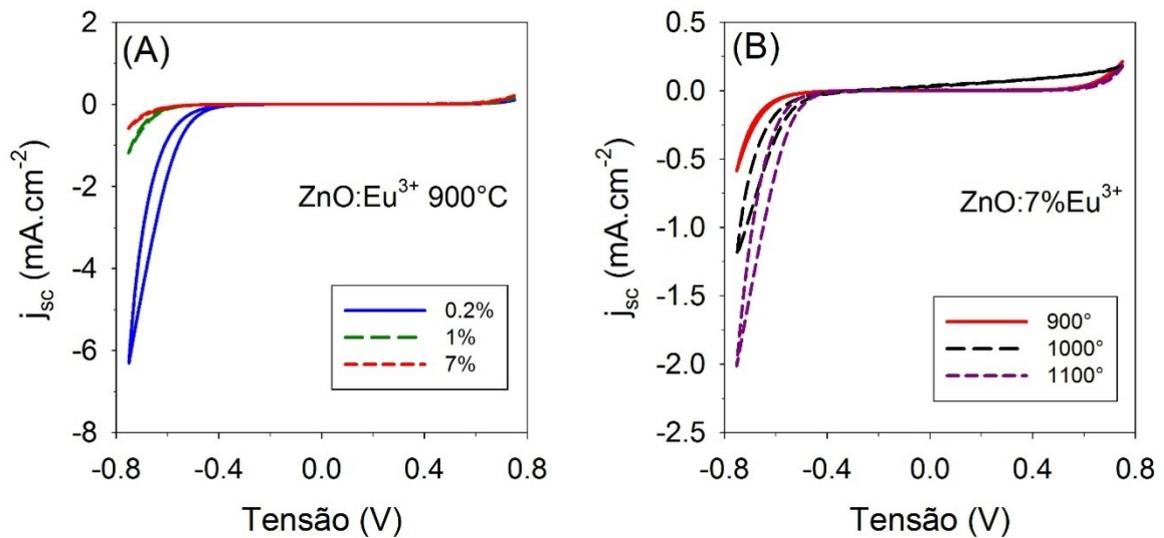
Desde que O'Regan & Grätzel (1991) desenvolveram as chamadas células solares sensibilizadas com corante (CSSC) – a partir de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), estas não tem sido foco de diversas pesquisas desenvolvidas pelo mundo em função de seu relativo baixo custo frente as células tradicionais à base silício. Basicamente, nas CSSC, os fótons incidentes excitam elétrons do corante que por sua vez são injetados na banda de condução do material semicondutor e transferidos ao FTO, passando pelo circuito externo. O corante oxidado é então regenerado pelo par redox ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) presente na solução eletrolítica completando, por tanto, o ciclo de conversão de energia. A eficiência é limitada nas CSSC em razão, entre outros fatores, da perda de carga na interface semicondutor/eletrolito. Assim, a análise e o entendimento no processo de transferência de carga nas interfaces são importantes para maximizar a eficiência do dispositivo (Tachibana et al., 2002).

Nos últimos anos, o ZnO tem sido utilizado buscando ser uma opção frente ao  $\text{TiO}_2$  em CSSC, este material desperta interesse na área de células fotoeletroquímicas por possuir uma estrutura cristalina relativamente aberta e um largo de banda de 3,4 eV que permite inserir íons de material dopante (p.e., “terras raras”) na sua estrutura para melhorar as suas propriedades (Reis et al., 2015) e também por apresentar alta mobilidade eletrônica (Martinson et al., 2012).

Em virtude disso, nessa etapa do trabalho objetiva-se analisar o processo de transferência de carga, via técnicas eletroquímicas, na interface de  $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ /eletrolito.

### 4 Resultados

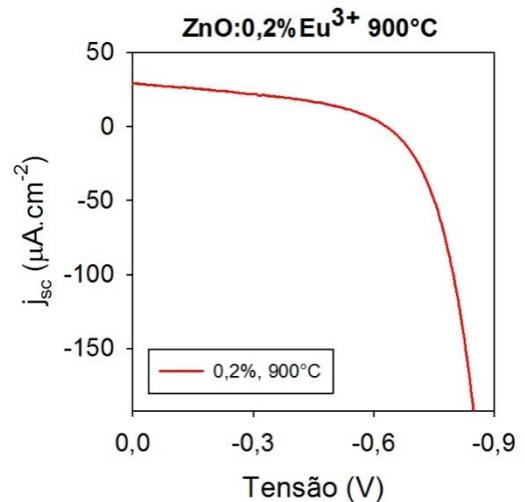
Na Figura 1A mostram-se os resultados obtidos a partir da voltametria cíclica realizada nas amostras de ZnO dopado com 0,2, 1, e 7 % mol de  $\text{Eu}^{3+}$  tratadas a  $900^\circ\text{C}$ . Observa-se que a amostra contendo maior porcentagem de  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta um menor valor de densidade de corrente e, por sua vez, conforme a porcentagem de  $\text{Eu}^{3+}$  diminui a passagem de corrente aumenta. Já na Figura 1B observa-se que conforme a temperatura do tratamento térmico aumenta a resistência à passagem de corrente diminui, para uma mesma porcentagem de  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura 1:** Voltametria Cíclica A) ZnO com diferentes porcentagens de európio (0,2%, 1% e 7%) tratado termicamente a 900°C, B) ZnO:7% Eu<sup>3+</sup> tratado termicamente a distintas temperaturas (900°C, 1000°C, 1100°C).

A partir dos resultados da voltametria cíclica observa-se que diferentes quantidades de Eu<sup>3+</sup> na matriz de ZnO assim como a temperatura a qual foram sintetizados os pós são fatores que influenciam na passagem de corrente entre o material semiconductor (ZnO:Eu<sup>3+</sup>) e o eletrólito contendo o par redox I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>. Conforme salientado, essa interface é um dos maiores problemas de perda (recombinação) de carga elétrica nas em CSSC. Assim, espera-se que valores menores de corrente representem menor perda de corrente durante o transporte de carga na banda de condução do semiconductor.

Na Figura 2, tem-se um resultado preliminar para uma CSSC completa à base de ZnO:0,2%Eu<sup>3+</sup>, 900°C. O fator de preenchimento foi de 0,42, fator determinante na baixa eficiência do dispositivo.



**Figura 1:** ZnO:0,2%Eu<sup>3+</sup>, 900°C, voltametria lineal de varredura, 100 mW/cm<sup>2</sup>.

## 5 Conclusões

Ao comparar as amostras de ZnO:Eu<sup>3+</sup> sintetizadas a distintas temperaturas se observa que os pós tratados 900 °C apresentaram maior resistência de transferência de carga e, portanto, menores perdas eletrônicas na interfase semiconductor/eletrólito. No que refere aos resultados obtidos para as distintas porcentagens de dopante nossos resultados mostram, até o presente momento, que há maior resistência à transferência de carga para filmes com maiores porcentagens do dopante Eu<sup>3+</sup>. Fato que pode vir a contribuir para um dispositivo com melhor eficiência, sendo isso objeto de análise na próxima etapa do trabalho.

### Agradecimentos:

N.D.B. agradece a bolsa de Iniciação Científica PIBIC - CNPq. Os autores agradecem ao Grupo de pesquisa em Química de Materiais – GPQM, UFSJ, São João del-Rei/MG, parceiros nesse trabalho. Em especial ao [Rafael V. Perrella](#), Patrícia M. dos Reis e ao Prof. Jefferson L. Ferrari. Ao Grupo de pesquisa e Desenvolvimento de Baterias (PTI) pela cooperação e parceria. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq. Universal. Processo: 446320/2014-5).

## 6 Principais referências bibliográficas

- GRATZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, p. 338-343, 2001.
- O'REGAN, B., GRATZEL, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, **Nature**, v. 353, p. 737-740, 1991.
- MARTINSON, A. B., GÓES, M. S., FABREGAT-SANTIAGO, F., BISQUERT, J., PELLIN, M. J., HUPP, J. T. Electron Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Based on ZnO Nanotubes: Evidence for Highly Efficient Charge Collection and Exceptionally Rapid Dynamics†. *Journal of Physical Chemistry A*, 113, 4015-4021, 2009.
- REIS, P.M. dos, OLIVEIRA, A. S. de, PERCORARO, E. , RIBEIRO, S. J. L., GÓES, M.S., NASCIMENTO, C. S., GONÇALVES, R. R., SANTOS, D. P. dos, SCHIAVON, M. A., FERRARI, J. L., Photoluminescent and structural properties of ZnO containing Eu<sup>3+</sup> using PEG as precursor. **Journal of Luminescence**, v. 167, p. 197-203, 2015.
- TACHIBANA, Y., HARA, K., TAKANO, S., SAYAMA, K. ARAKAWA, H., Investigations on anodic photocurrent loss processes in dye sensitized solar cells: comparison between nanocrystalline SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> films. *Chemical Physics Letters*, v. 364, p. 297-302, 2002.