

Aperfeiçoamento da produção de partículas de óxido de zinco para aplicação em células solares

(Improvement of production of zinc oxide particles for application in solar cells)

G. A. R. Maia^{1*}, L. F. G. Larsson^{2*}, A. Viomar^{3*}, E. C. R. Maia^{4**}, H. de Santana^{5**}, P. R. P. Rodrigues^{6*}

*Universidade Estadual do Centro-Oeste, Departamento de Química, Rua Simeão Camargo Varela de Sá, n. 03, Guarapuava, PR, Brasil 8504080

**Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Química, Rodovia Celso Garcia Cid s/n, CP 6001, Londrina, PR, Brasil 86051-990

¹guilherme.arielo@gmail.com, ²letlarsson@gmail.com, ³alineviomar@gmail.com, ⁴elainequimica@sercomtel.com.br, ⁵hensan@uel.br, ⁶prprodrigues@gmail.com

Resumo

O óxido de zinco (ZnO) nanoestruturado contém características físico-químicas de elevada importância para utilização em células solares. A padronização e regularidade das dimensões das partículas nanométricas é de difícil obtenção; fatores como natureza do ânion do sal precursor, temperatura de reação e quantidade de água podem interferir no tamanho das partículas. Este trabalho tem como objetivo estudar a influência das variáveis do processo de síntese das nanopartículas de ZnO, visando a aplicabilidade em células solares. Foi aplicado delineamento fatorial incompleto Box-Behnken (3³), de acordo com o método de coprecipitação, para as três variáveis: concentração de Zn(NO₃)₂ (mol.L⁻¹), temperatura do meio reacional (°C) e tempo de reação (h). Para caracterização das partículas foram feitas medidas de espalhamento de luz, análise por difração de raios X, caracterização por espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), aplicação do ZnO em célula solar com polímero (poli-3-hexiltiofeno - P3HT) e medidas de fotocronoamperometria. A otimização resultou em uma concentração de Zn(NO₃)₂ igual a 0,05 mol.L⁻¹, tempo de reação de 20 h e temperatura de 80 °C, onde o menor valor para o tamanho de partícula de ZnO mostrado pelo modelo foi de 367 nm. As nanopartículas apresentaram cristalito com dimensões de 20 nm, cristalinidade de 82,4% e fase hexagonal do tipo wurtzita. As imagens de MEV mostraram três tipos diferentes de estruturas devido à variação de concentração do Zn(NO₃)₂. A amostra de ZnO_{370nm} + P3HT + FTO apresentou valor de densidade de corrente (j) de 3,86 mA.cm⁻².

Palavras-chave: polímero, nanotecnologia, delineamento experimental.

Abstract

Nanostructured zinc oxide (ZnO) has physicochemical characteristics with high importance for use in solar cells. Standardization of the dimensions and regularity of the nanometric particles is hard to obtain, and some factors may interfere in particle size, as the nature of the anion salt precursor, reaction temperature and amount of water. The aim of this work is to study the variables that influence ZnO nanoparticles synthesis, in order to apply in solar cells. Incomplete factorial design Box-Behnken (3³) was applied, according to coprecipitation method, for three variables: concentration of Zn(NO₃)₂ (mol.L⁻¹), reaction medium temperature (°C) and reaction time (h). Particles characterization was made by light scattering measurement, analysis by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), application of ZnO in solar cell with polymer (poly-3-hexylthiophene - P3HT) and photochronoamperometry measurement. Optimization results showed the following conditions: concentration of Zn(NO₃)₂ = 0.05 mol.L⁻¹, reaction time 20 h and temperature of 80 °C; the lower value for ZnO particle size showed by the model was 367 nm. The nanoparticles had a crystallite with dimensions of 20 nm, 82.4% crystallinity and wurtzite-type hexagonal phase. The SEM images showed three different types of structures due to the variation of Zn(NO₃)₂ concentration. The sample ZnO_{370nm} + P3HT + FTO presented current density (j) of 3.86 mA.cm⁻².

Keywords: polymer, nanotechnology, experimental design.

INTRODUÇÃO

As células solares têm atraído cada vez mais a atenção

devido ao baixo custo e ao alto potencial de aplicação, além da capacidade de funcionamento em baixas intensidades de luz. Células solares sensibilizadas são dispositivos de

conversão de energia solar em energia elétrica que possuem várias interfaces e preferencialmente envolvem a presença de um óxido semicondutor: de acordo com [1, 2], o TiO_2 é o mais utilizado como eletrodo de trabalho em células solares; outros óxidos semicondutores aparecem como alternativa, entre eles o óxido de estanho, SnO_2 , e o óxido de zinco, ZnO [1-3]. O ZnO tem recebido grande destaque como um material promissor para diversas aplicações, devido à sua alta transparência óptica na faixa do visível e boa condutividade elétrica. É um óxido metálico utilizado na absorção da radiação UV, atua como fotocatalisador, é um semicondutor que possui uma gama de aplicações, entre elas estão fotônica, dispositivos eletrônicos, diodos emissores de luz azul (LED), transistores e células solares [4, 5]. O ZnO possui características físico-químicas que são alteradas de acordo com o método de síntese do óxido [6].

Para a utilização do ZnO em células solares é necessário que o tamanho de partícula seja em escala de ordem nanométrica [7]. Entre os diversos métodos de síntese que estão sendo apresentados na literatura para a preparação de nanopós de ZnO , pode-se citar o método sol-gel [8], síntese via deposição química [9] e física [10] de vapor, síntese hidrotérmica [11] e o método de precipitação ou coprecipitação [12]. A precipitação de óxidos de metais em solução aquosa é um processo realizado por inúmeras reações em laboratórios e indústrias; ela ocorre de maneira simples pela adição de uma base na solução aquosa do sal do metal [13]. A uniformidade das dimensões das partículas nanométricas esperada é muito exigente; fatores como natureza do ânion do sal precursor, razão de hidrólise, temperatura de reação e quantidade de água podem interferir na composição, morfologia e tamanho destas partículas [13]. Encontrar uma solução aperfeiçoada para um problema de processamento, através da otimização da seleção de um conjunto de fatores potencialmente importantes, nas várias etapas do processo, é tarefa difícil que exige um grande número de ensaios experimentais. Para aumentar a eficiência na busca do aperfeiçoamento de tais problemas, diversas técnicas estatísticas têm sido propostas, particularmente os planejamentos fatoriais. Entre esses, destaca-se a metodologia da superfície de resposta, MSR, que permite desenvolver modelos matemáticos que otimizam a qualidade dos processos [14-17]. Sendo assim, a principal finalidade deste trabalho é estudar a influência das variáveis do processo de síntese do ZnO : concentração de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, temperatura do meio reacional e tempo de reação, e caracterizar físico-quimicamente as nanopartículas de ZnO , visando a aplicabilidade em sistemas fotovoltaicos de células solares.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese de nanopartículas de ZnO

As nanopartículas de ZnO foram sintetizadas pelo método de coprecipitação [18], pela mistura de solução aquosa de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (P.A.) e de trietanolamina (TEA)

(P.A.) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, realizada a $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. A mistura foi deixada em repouso em temperatura e tempo da reação de acordo com o delineamento experimental aplicado (Tabela I). O pó obtido foi centrifugado na velocidade de 4500 rpm e seco em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Delineamento experimental: para otimizar as condições de controle de tamanho de partícula do ZnO , foi utilizado o delineamento fatorial incompleto Box-Behnken (3^3). Cada variável independente (X_1 , X_2 e X_3) foi transformada respectivamente em variável codificada (x_1 , x_2 e x_3). Foram realizados 13 experimentos entre estes o ponto central que foi repetido cinco vezes resultando um total de 18 experimentos. As variáveis independentes, concentração de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (X_1), temperatura da reação (X_2) e tempo de reação (X_3), foram analisadas em três níveis equidistantes de variação e codificadas com -1, 0 e +1 (Tabela I), sendo que o tamanho médio das partículas de ZnO foi escolhido como variável de resposta (Y).

Medidas de espalhamento de luz: as medidas de polidispersão e tamanho médio das partículas de ZnO foram obtidos via espalhamento de luz, empregando-se um equipamento 90PLUS Particle Size Analyzer, Bookhaven, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo a água o meio da suspensão, com viscosidade de $0,890 \text{ cp}$, ângulo da luz de $90,0^\circ$ e $\lambda = 659 \text{ nm}$.

Caracterização físico-química das nanopartículas de ZnO

Análise por difração de raios X (DRX): foi feita em um aparelho DRX D2 Phaser, Bruker, com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ de $1,54 \text{ \AA}$ em 30 kV , 10 mA e velocidade de varredura de $0,5 \text{ }^\circ.\text{s}^{-1}$ e detector LynxEye. Foi utilizada a equação de Scherrer [19] para calcular o tamanho do cristalito.

Caracterização por espectroscopia Raman: o espectrômetro Raman utilizado foi o Advantage 532®, DeltaNu, e software NuSpec, excitado em 532 nm com resolução de 8 cm^{-1} .

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): as imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com o MEV VEGA3 da Tescan com detector SE e filamento de tungstênio a 20 kV e WD de 10 mm .

Aplicação das partículas de ZnO: célula solar

Para a deposição das partículas de ZnO (eletrodo de trabalho), foi preparada uma pasta com 3 g de ZnO , $0,1 \text{ mL}$ de Triton-X (Vetec), $0,1 \text{ mL}$ acetilacetona (Vetec) $99,5\%$ e 4 mL H_2O bidestilada [20]; a deposição foi realizada sobre vidro condutor FTO (*fluor tin oxide*) pelo método de *spincoating* com velocidade de 3000 rpm . Após a deposição o filme foi levado a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Como contra eletrodo foi utilizada a platina, K_2PtCl_6 , eletrodepositada em FTO e o eletrólito foi uma solução de iodeto/triiodeto (I^-/I_3^-) [21]. Como sensibilizador (portador de elétrons) da célula solar foi utilizado o polímero poli-3-hexiltiofeno (P3HT) [22].

Medidas de fotocronoamperometria: foram realizadas para avaliar a aplicabilidade das partículas de ZnO em células solares em medidas de densidade de corrente (j) pelo

tempo (s). Foram realizadas em um potenciostato Zahner, Zennium Electrochemical Workstation, acoplado ao XPot e LOT Oriel - Quantum Design GmbH - simulador solar, com lâmpada de 150 W de xenônio e diâmetro do feixe de 25 mm. A luz foi ligada e desligada no intervalo de tempo de 60 s durante 750 s, em uma área da célula de 0,25 cm².

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Polidispersão: as amostras obtidas possuem caráter monodisperso (Fig. 1), sendo o experimento 1 com a menor variação de tamanho das nanopartículas de ZnO. O índice de polidispersão (IP) médio é igual a 0,240, entretanto as amostras apresentaram uma variação de tamanho com valores de 100 a 1600 nm; quando se trabalha com partículas em escala nanométrica, independente da metodologia utilizada para a produção, o ideal é que todas as formulações apresentem-se monodispersas, com IP igual ou inferior a 0,2 e com diâmetro médio de partícula de 300 nm [23]; portanto o valor de IP encontra-se adequado considerando a diferença não significativa para o valor obtido; apenas os experimentos 4 e 13 apresentaram valores médios próximos de 300 nm.

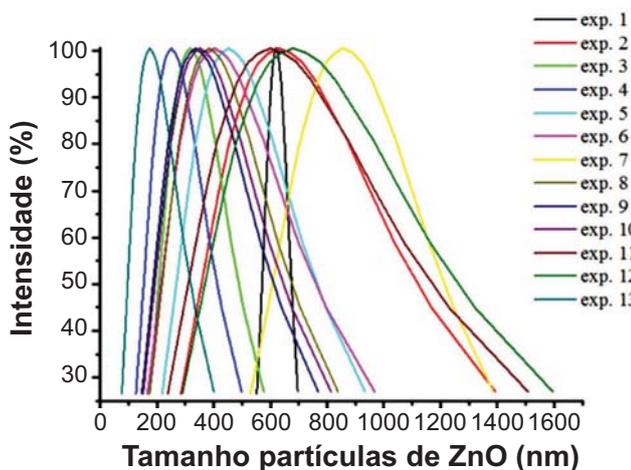


Figura 1: Distribuição de tamanho de partículas de ZnO por medições de espalhamento de luz.

[Figure 1: Size distributions of ZnO particles by light scattering measurements].

Delineamento experimental

Para um aperfeiçoamento do processo de produção das partículas de ZnO foram estudadas as variáveis: concentração de Zn(NO₃)₂, temperatura da reação e tempo de duração da reação até o processo de centrifugação e separação do precipitado. A Tabela I apresenta as variáveis independentes codificadas, os níveis de variação em valores originais e as respostas referentes ao tamanho médio de partículas de ZnO, expressas em valores médios de três repetições.

O modelo quadrático, contendo as variáveis independentes codificadas, está representado pela Equação A, onde os coeficientes de regressão foram obtidos por $\beta = (B'B)^{-1}B'Y$ [24], onde B é a matriz de delineamento

Tabela I - Nível de variação, variáveis independentes codificadas (x) e originais (X) e tamanho médio de partículas de ZnO (nm) (Y) e desvio padrão (σ).

[Table I - Variation level, coded (x) and originals (X) independent variables and average particle size of ZnO (nm)Y.]

Experimentos	Variáveis codificadas			Tamanho médio de partículas de ZnO (nm) $\pm \sigma$
	x ₁	x ₂	x ₃	Y
1	-1	-1	0	637 \pm 13
2	1	-1	0	2266 \pm 25
3	-1	1	0	656 \pm 8
4	1	1	0	654 \pm 21
5	-1	0	-1	1322 \pm 17
6	1	0	-1	1927 \pm 36
7	-1	0	1	1071 \pm 23
8	1	0	1	1937 \pm 46
9	0	-1	-1	2347 \pm 13
10	0	1	-1	1477 \pm 14
11	0	-1	1	3382 \pm 23
12	0	1	1	2188 \pm 23
13	0	0	0	608 \pm 11
14	0	0	0	545 \pm 17
15	0	0	0	450 \pm 13
16	0	0	0	600 \pm 13
17	0	0	0	551 \pm 21
18	0	0	0	460 \pm 9

Variáveis independentes	Níveis codificados		
	-1	0	1
X ₁ = [Zn(NO ₃) ₂] (mol.L ⁻¹)	0,05	0,10	0,15
X ₂ = temperatura (°C)	60	80	100
X ₃ = tempo de reação (h)	8	16	24

contendo os termos lineares, quadráticos e de interação, e Y é o vetor resposta.

$$Y = 535,67 + 387,34x_1 - 457,19x_2 + 188,07x_3 - 133,32x_1^2 + 650,98x_2^2 + 1161,85x_3^2 - 407,62x_1x_2 - 65,25x_1x_3 - 81,10x_2x_3 \quad (A)$$

A análise de variância, ANOVA (Tabela II), mostra que o modelo proposto foi significativo em nível de 5% para todos os termos da equação. Para o teste F, o F calculado (F_c) é superior ao F tabelado (F_t) mostrando que o modelo apresentou uma regressão significativa, com os respectivos graus de liberdade. Barros Neto *et al.* [25] afirmam que uma regressão pode ser significativa do ponto de vista do teste F, mas pode não servir para realizar previsões, uma vez que cobre uma faixa pequena da variação dos fatores estudados. O critério estabelecido por [26], citado em [25],

Tabela II - Análise de variância (ANOVA) para tamanho médio de partículas de ZnO (nm) usando o delineamento fatorial incompleto 3^3 .

[Table II - Analysis of variance (ANOVA) for average particle size of ZnO (nm) using the incomplete factorial design 3^3 .]

Fonte de variação	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F_c
Regressão	9	11680606,60	1297845,17	284,48*
Linear	3	3155383,64	1051794,54	230,55*
Quadrática	3	7817251,31	2605750,43	571,17*
Interação	3	11680606,60	3893535,53	51,72*
Resíduos	8	547057,05	68382,13	
Total	17			

* Significativo em nível de 5%.

sugere que para uma regressão ser significativa não apenas estatisticamente, mas também para fins preditivos, o valor de F_c para a regressão deve ser maior que o valor de F_t ; como mostrado na tabela ANOVA (Tabela II) o valor de $F_c = 284,48$ para a regressão é significativo em nível de 5%, pois $F_t = 3,39$, então $F_c > F_t$. O valor do coeficiente total de determinação observado (R^2) foi de 95,74% e a percentagem de variância explicada pelo modelo foi de 90,94, que pode ser considerado adequado, pois, de acordo com [27], para se obter um bom ajuste do modelo aos dados experimentais o valor do R^2 deve ser superior a 80%, portanto o valor do R^2 e $F_c > F_t$ mostram que a equação obtida pode ser utilizada para fins preditivos.

A região de combinação binária entre as variáveis originais temperatura da reação ($^{\circ}\text{C}$) e tempo de reação (h) pode ser observada por meio das curvas de nível apresentadas na Fig. 2. A figura obtida pelo software Statistica[®] mostra as regiões de contorno da superfície de resposta para a variável dependente, tamanho médio de partículas de ZnO (nm),

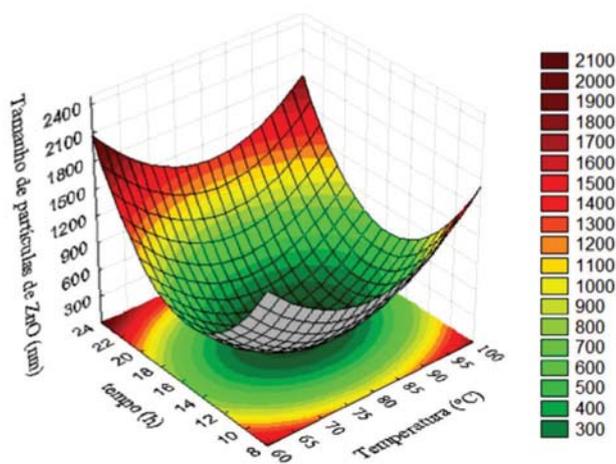


Figura 2: Superfície de resposta para o tamanho médio das partículas de ZnO (nm) fixando-se a variável $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ em $0,05 \text{ g.L}^{-1}$.

[Figure 2: Response surface for the average particle size of ZnO (nm) fixing the variable $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ in 0.05 g.L^{-1} .]

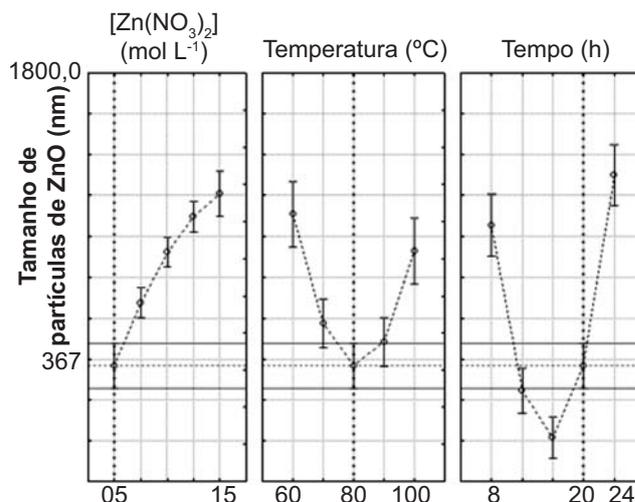


Figura 3: Gráfico das condições ótimas para as variáveis estudadas no processo.

[Figure 3: Chart of optimal conditions for the variables in the process.]

obtidas pelo modelo matemático, fixando-se a variável X_1 em $0,05 \text{ g.L}^{-1}$. Com base na Fig. 2 observa-se que a região onde se estabelece o menor valor de tamanho médio de partícula, situa-se próximo ao ponto central para as duas variáveis X_2 e X_3 , fornecendo como melhor resposta um valor próximo a 300 nm .

A Fig. 3 corresponde ao gráfico de otimização, a fim de minimizar a resposta do tamanho médio das partículas de ZnO (nm) e apresentar o resultado de cada variável envolvida no processo, onde se observa o nível ótimo para cada uma. Na Fig. 3 obtém-se a configuração de cada fator para a melhor resposta do processo de síntese, onde a concentração obtida de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ é $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, sendo este seu limite inferior do delineamento, para um tempo de 20 h e uma temperatura de $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, onde o menor valor pelo modelo foi um tamanho de partícula de ZnO de 367 nm .

Caracterização físico-química das nanopartículas de ZnO

Análise por difração de raios X (DRX): a DRX foi realizada para investigar a fase do cristal e o tamanho do cristalito da amostra obtida pela otimização das variáveis do delineamento. Com o resultado de DRX (Fig. 4) é possível afirmar a formação de nanopartículas com fase cristalina do tipo wurtzita, com picos de difração intensos em 2θ de $31,55^{\circ}$, $34,24^{\circ}$ e $36,03^{\circ}$, correspondendo respectivamente aos planos (100), (002) e (101), e picos em 2θ de $47,27^{\circ}$, $56,33^{\circ}$, $62,70^{\circ}$, $66,20^{\circ}$, $67,69^{\circ}$ e $68,88^{\circ}$, correspondendo respectivamente aos planos (102), (110), (103), (200), (112) e (201), que representam célula unitária no sistema hexagonal compacto característica do ZnO. Os parâmetros de rede obtidos na amostra são $a = 3,242 \text{ \AA}$ e $c = 5,195 \text{ \AA}$, que estão de acordo com [28], referentes ao ZnO que tem uma célula unitária com dois parâmetros de retículo cristalino a e c na proporção de $c/a = 1,633$ (em uma estrutura ideal de wurtzita) e pertence ao grupo de espaço na notação

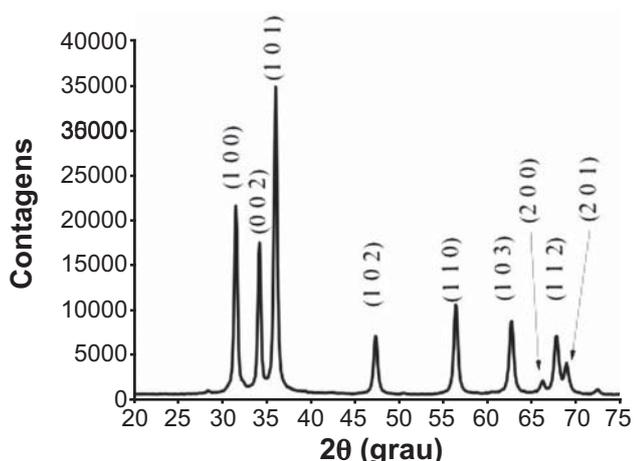


Figura 4: Difratoograma de raios X para as partículas de ZnO.
[Figure 4: X-ray diffraction pattern of ZnO particles.]

Schoenflis e $P6_3mc$ na notação de Hermann-Mauguin. Esta afirmação bem como a catalogação dos picos com os índices de Müller foram feitos utilizando-se de comparação os dados cristalográficos JCPDS 01-075-0576 do software EVA[®], referente ao ZnO puro. Utilizando-se da equação de Scherrer [19], foi calculado o tamanho do cristalito que possui tamanho médio de 20 nm, valor esse que se encontra de acordo com a literatura, que apresenta valores entre 10 e 50 nm [8, 29, 30]. Não foram detectados picos que não pertencessem ao ZnO, o que indica que estes cristais são de elevada cristalinidade; a amostra apresentou cristalinidade de 82,4% e livres de impurezas.

Caracterização por espectroscopia Raman: para avaliar parâmetros como ligação, estrutura e os desvios da idealidade cristalina foram realizadas as medidas das frequências dos fônons e a intensidade de espalhamento determinados pela espectroscopia Raman (Fig. 5). Os sinais de Raman são geralmente muito sensíveis à estrutura do cristal, bem como a defeitos na estrutura do cristal. O espectro Raman obtido mostra que o pico principal dominante é o E_{2High} em 437 cm^{-1} , conhecido como o modo de fônons ópticos de Raman ativo, que é o modo característico da fase hexagonal wurtzita do ZnO, sendo o pico relativo à movimentação de Zn na rede [31-33]. Este pico é descrito por meio de um processo multifônon associado a três modos diferentes: um modo A_1 dominante, além de uma componente E_2 fraca e uma componente ainda mais fraca E_1 [34, 35]. O pico em 232 cm^{-1} é associado ao modo B_{1g} , $\nu(B_{2g})$ (ZnO_4), os modos $E_{2High} - E_{2Low}$ em 332 cm^{-1} e $TA + LO$ em 662 cm^{-1} são modos característicos do óxido de zinco segundo a literatura [36, 37]. Os picos de vibração em torno de $537-584\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos aos modos E_{1Low} envolvidos com defeitos estruturais formados por vacâncias de oxigênio, Zn e portadores de carga livres [31, 32, 35]; a baixa intensidade desses picos mostra uma pequena densidade de vacâncias de oxigênio. Esse fato é confirmado pela presença de um modo E_2 mais forte e de um modo E_{1Low} mais fraco. Na região de maior energia, é possível observar a presença de picos de $1047-1153\text{ cm}^{-1}$ atribuídos ao modo E_{1Low} associado a *overtones* e/ou combinação de bandas [31].

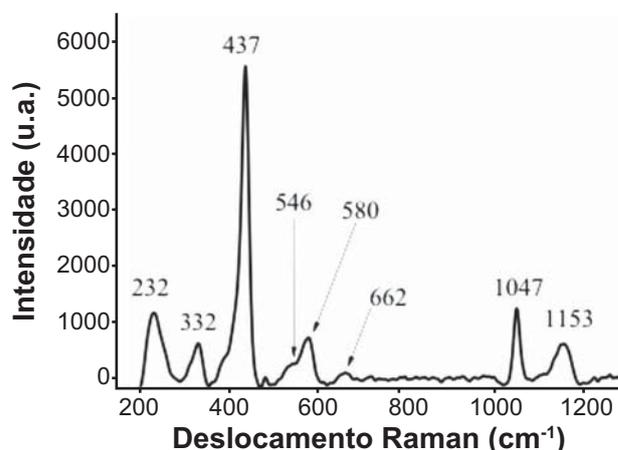


Figura 5: Espectro Raman para as partículas de ZnO.
[Figure 5: Raman spectrum of ZnO particles.]

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): foram realizadas as imagens de MEV para todas as amostras de partículas de ZnO do delineamento e estas apresentaram em geral três morfologias diferentes (Fig. 6). A co-precipitação utilizada no presente trabalho refere-se às reações de precipitação que ocorrem em sistemas complexos, onde múltiplas espécies devem ser precipitadas simultaneamente. Na precipitação, o método mais comum para a síntese de nanopartículas é via reações químicas, quando o produto contém apenas um ou dois elementos. No início da precipitação, numerosos cristalitos pequenos se formam (nucleação), mas tendem a se agregar rapidamente (crescimento) para formar partículas maiores e mais estáveis termodinamicamente [38]. As amostras apresentaram variação de suas estruturas de acordo com a concentração do precursor $Zn(NO_3)_2$, conforme [39, 40] que dizem que vários fatores podem afetar o tamanho, a morfologia e as propriedades dos produtos, e que a precipitação pode ser induzida pela modificação de parâmetros relacionados com as condições de tempo de reação, concentração e temperatura da síntese. Para as amostras com menor concentração de $Zn(NO_3)_2$ ($0,05\text{ mol.L}^{-1}$) a estrutura gerada foi em forma de esferas, para a concentração de $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ a estrutura apresentou cristais com uma estrutura não definida, e para a maior concentração de $0,15\text{ mol.L}^{-1}$ do precursor a estrutura dos cristais foi de prisma-hexagonal (Fig. 6). De acordo com [41], o ZnO é um cristal com polo positivo (Zn^{2+}) e um polo negativo (O^{2-}); quando a razão molar é de 1:7,5 as partículas buscam a minimização da energia de superfície e assim as nanopartículas formadas se rearranjam na superfície dos núcleos de ZnO, de modo que as nanoestruturas fiquem com formato de esferas (Fig. 6A). Já quando a razão molar de cátions e ânions é de 1:6 (maior concentração de $Zn(NO_3)_2$), o complexo $[Zn(OH)_4]^{2-}$ é formado e tem um caráter preferencial de se adsorver no plano carregado positivamente, o que leva à formação de um prisma-hexagonal alongado ao longo da direção de um só eixo (eixo c), devido à anisotropia particular do seu crescimento (Fig. 6B) [41].

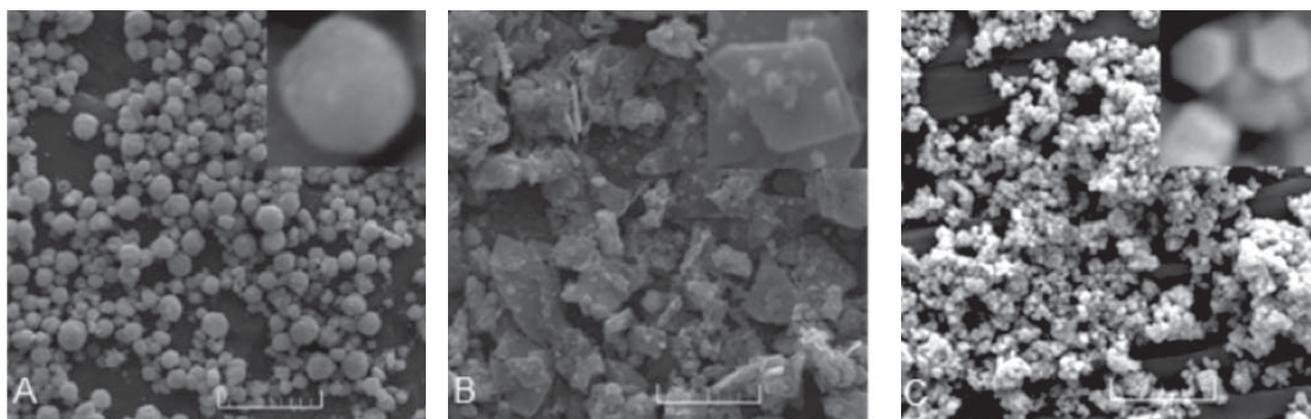


Figura 6: Imagens de MEV para as amostras de ZnO em forma de esferas (A), sem estrutura definida (B) e de prisma-hexagonal (escala de 10 μm).

[Figure 6: SEM images of ZnO for samples in the form of spheres (A), with no defined structure (B), and hexagonal - prism (10 μm scale).]

Aplicação das partículas de ZnO: célula solar

Fotocronoamperometria: os resultados das medidas de fotocronoamperometria estão apresentados da Fig. 7. Os resultados mostraram que a presença do polímero (P3HT) nos filmes de ZnO possibilita a passagem de corrente elétrica e auxilia o material a desenvolver suas propriedades fotovoltaicas na presença de luz e que a diferença do tamanho das partículas proporciona resultados de fotocorrente distintos. A fotoexcitação do polímero adsorvido leva à injeção de elétrons do P3HT no estado excitado para a banda de condução do ZnO. O polímero oxidado é consecutivamente reduzido pelo iodeto (eletrólito), que regenera o P3HT. O fluxo de elétrons injetados no ZnO segue até o FTO e chega ao contra eletrodo (Pt). Na Pt a redução do triiodeto (eletrólito) fecha o circuito elétrico [20]. As amostras $\text{ZnO}_{1600\text{nm}} + \text{P3HT} + \text{FTO}$ e $\text{ZnO}_{370\text{nm}} + \text{P3HT} + \text{FTO}$ apresentaram valores de densidade de corrente de 2,15 e 3,86 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, na presença de luz; esse aumento do valor de j entre as duas amostras é explicado pela diferença de tamanho das partículas de ZnO, pois segundo [20, 42, 43], com menor tamanho da partícula novas propriedades mecânicas, elétricas, químicas e ópticas surgem, devido ao aumento da área superficial das partículas, o que possibilita uma maior quantidade do P3HT adsorvido no ZnO; fato este já mostrado por [44], onde para uma célula solar de TiO_2 o rendimento aumentou em aproximadamente 8% em relação ao menor tamanho das partículas do semiconductor. As amostras $\text{ZnO}_{370\text{nm}} + \text{FTO}$ e FTO, que não receberam o P3HT, não apresentaram mudanças significativas de comportamento elétrico na ausência ou presença de luz; isso foi decorrente ausência do portador de elétrons (P3HT) o que impossibilita o processo de transferência de carga elétrica.

CONCLUSÕES

O delineamento experimental empregado neste trabalho mostrou que a melhor resposta para o aperfeiçoamento das

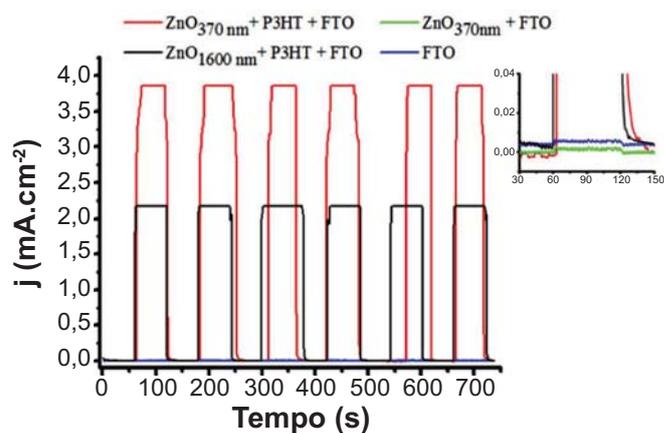


Figura 7: Medidas de fotocronoamperometria para as amostras com luz ligada e desligada no intervalo de tempo de 60 s (em destaque o aumento da escala).

[Figure 7: Photochronamperometry measurements for samples with light on and off within 60 s time interval (highlighted the increasing scale).]

variáveis do processo de síntese das nanopartículas de ZnO foram: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ de $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, tempo de 20 h e temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$; e o tamanho das partículas de ZnO obtido pela otimização foi de 367 nm. A análise de difração de raios X apontou que as nanopartículas apresentam elevada pureza, cristalinidade com valor de 82,4% e tamanho de cristalito de 20 nm. A espectroscopia Raman mostrou os defeitos na estrutura do cristal e a fase característica hexagonal wurtzita do ZnO. As imagens de MEV apresentaram a agregação das nanopartículas e as suas diferentes estruturas. Por meio dos resultados obtidos de DRX, Raman e MEV, é possível afirmar que o método de coprecipitação se mostrou um método de síntese química eficiente na preparação do ZnO nanométrico e cristalino. Os resultados de fotocronoamperometria mostraram que quanto menor o tamanho das partículas de ZnO maior será a sua efetividade em conduzir corrente elétrica, podendo aumentar a significativamente a eficiência de células solares. A modelagem utilizando a superfície de

resposta mostrou ser eficiente e relativamente simples como estratégia de otimização podendo ser considerado de grande utilidade na pesquisa e desenvolvimento de processos de produção e controle de tamanho de partículas para o óxido de zinco para aplicação em células solares.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, ao CNPq, à Finep, à Fundação Araucária e ao Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuários da PROPPG da UEL.

REFERÊNCIAS

- [1] A.B. Djurisic, A.M.C. Ng, X.Y. Chen, *Prog. Quantum Electron.* **34** (2010) 191-259.
- [2] Y. Tian, C. Hu, X. Wu, Q. Wu, C. Cao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **98** (2012) 83-87.
- [3] N.K. Hassan, M.R. Hashim, Y. Al-Douri, *Optic - Intern. J. Light Electron Opt.* **11** (2014) 2560-2564.
- [4] W.L. Suchanek, *J. Cryst. Growth* **312** (2009) 100-108.
- [5] M. Giannouli, F. Spiliopoulou, *Renewable Energy* **41** (2012) 115- 122.
- [6] S.M. All-Hilli, M. Willander, *J. Nanopart. Res.* **8** (2006) 79-97.
- [7] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 11-13.
- [8] X. Zhao, M. Li, X. Lou, *Adv. Powder Tech.* **25** (2013) 372.
- [9] P. Chang, Z. Fan, D. Wang, W. Tseng, W. Chiou, J. Hong, J.G. Lu, *Chem. Mater.* **16** (2004) 5133.
- [10] S.C. Lyu, Y. Zhang, C.J. Lee, *Chem. Mater.* **15** (2003) 3294.
- [11] K. Joon-Yub, W.C. Jin, H.K. Sung, *Mater. Lett.* **65** (2011) 1161.
- [12] M. Fan, Y. Jing, D. Yue-Qin, Y. Zhi-Hao, B. Li-Jian, *Sens. Actuators B: Chem.* **156** (2011) 703.
- [13] C. Mayrinck, E. Raphael, J.L. Ferrari, M. A. Schiavon, *Revista Virtual Química* **6**, 5 (2014) 1185-1204.
- [14] A.M. Barbosa, E.C. Giese, R.F.H. Dekker, D. Borsato, A. Briones, J. Úbeda, *New Biotechnol.* **27** (2010) 374-381.
- [15] M. Aguirre-Ganzáles, G. Taborda-Ocampo, C. Dussan-Lubert, C. Nerin, M. Rosero-Moreno, *J. Braz. Chem. Soc.* **22**, 12 (2011) 2330-2336.
- [16] G.A.R. Maia, S.R.M. Antunes, P.H. Weirich-Neto, S. Borba, R.L. Coppo, D. Borsato, *Acta Scientiarum Technol.* **36**, 4 (2014) 699-705.
- [17] M. Tussolini, T. Ichikawa, A.L. Gallina, A. Viomar, A.C. Antunes, M.T. Cunha, E.P. Banczek, P.R.P. Rodrigues, *Cerâmica* **60** (2014) 417-424.
- [18] A.B. Kashyout, M. Soliman, M. El Gamal, M. Fathy, *Mater. Chem. Phys.* (2005) 230-233.
- [19] P. Scherrer, *G. Nachrichten, Math. Phys.* **2** (1918) 98-100.
- [20] A.L.A. Parussolo, B.A. Iglesias, H.E. Toma, K. Araki, *Chem. Commun.* **48** (2012) 6939-6941.
- [21] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **110**, 11 (2010) 6595-6663.
- [22] T.N.M. Cervantes, D.C. Bento, E.C.R. Maia, D.A.M. Zaia, E. Laureto, M.A.T. Da Silva, G.J. Moore, H. Santana, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **23**, 10 (2012) 1916-1921.
- [23] C. Silva, E. Martini, G. Tavares, T. Silveira, M.C. Oliveira, H. Teixeira, *Acta Farmacêutica Bonaerense* **25** (2006) 17-21.
- [24] E. Bona, D. Borsato, R.S.S.F. Silva, R. Herrerra, *Acta Scientiarum Tech.* **22**, 5 (2000) 1201-1206.
- [25] B. Barros Neto, I.S. Scarmínio, R.E. Bruns, *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Campinas: Editora da UNICAMP, SP, (2003) 299.
- [26] G.E.P. Box, J. Wetz, "Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function", Wisconsin: University of Wisconsin, Tec. Report. (1973) 9.
- [27] D. Bisht, S.K. Yadav, N.S. Darmwal, *Brazilian J. Microbiol.* **44**, 1 (2013) 245-252.
- [28] T.M. Sabine, S. Hogg, *Acta Crystallogr. Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. Detail* **25** (1969) 2254.
- [29] S.S. Silva, F. Magalhães, M.T.C. Sansiviero, *Quim. Nova* **33**, 1 (2010) 85-89.
- [30] M.R. Quirino, M.J.C. de Oliveira, D. Keyson, L. Gama, *Revista Eletrônica Mater. Processos* **9**, 2 (2014) 106-111.
- [31] R.C. Lima, L.R. Macario, J.W.M. Espinosa, V.M. Longo, R. Erlo, N.L. Marana, J.R. Sambrano, M.L. dos Santos, A.P. Moura, P.S. Pizani, J. Andrés, E. Longo, J.A. Varela, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 8970-8978.
- [32] M.S. Mohajerani, M. Mazloumi, A. Lak, A. Kajbafvala, S. Zanganeh, S.K. Sadmezhaad, *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 3621.
- [33] S. Gao, H. Zhang, X. Wang, R. Deng, D. Sun, G. Zheng, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 15847.
- [34] N. Ashkenov, B.N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E.M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wagner, H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin, B. Monemar, *J. Appl. Phys.* **93** (2003)126.
- [35] C.F. Windisch-Jr., G.J. Exarhos, C. Yao, L. Wang, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 123711.
- [36] R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artus, J. Jiménez, B. Wang, M. J. Callahan, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 165202.
- [37] K.A.J. Pak, *Mater. Soc.* **4**, 1 (2010) 5-9.
- [38] Y. Huang, M. Liu, Z. Li, Y. Zeng, S. Liu, *Mater. Sci. Eng. B* **97** (2003) 111-116.
- [39] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor, *Chem. Rev.* **104** (2004) 3893.
- [40] U. Manzoor, M. Islam, L. Tabassam, S.U. Rahaman, *Phys. E: Low dimensional Systems Nanostructures* **41** (2009) 1669.
- [41] X. Zhao, M. Li, X. Lou, *Adv. Powder Technol.* **25** (2013) 372.
- [42] G.C. Yi, C. Wang, W.I. Park, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 4 (2005) 22-34.
- [43] X. Wang, Y. Ding, C.J. Summers, Z.L. Wang, *J. Phys. Chem. B.* **108** (2004) 8773-8777.
- [44] B. O'regan, M. Grätzel, *Nature* **353** (1991) 737-740. (*Rec. 02/07/2015, Rev. 10/08/2015, Ac. 10/08/2015*)