

## Síntese por combustão em solução de fotoeletrodos de $Zn_{1-x}Co_xO$ , obtidos por Layer by Layer

Vanessa Rocha Liberatti<sup>1</sup> (IC), Adriana Campano Lucilha<sup>1</sup> (PG), Renata Afonso<sup>1</sup> (PG), Luiz Henrique Dall'Antonia<sup>1</sup> (PQ) \*[vanessaliberatti@hotmail.com](mailto:vanessaliberatti@hotmail.com)

<sup>1</sup>Departamento de Química, CCE, Universidade Estadual de Londrina, caixa postal 6001, 86051-990, Londrina, PR.

Palavras Chave:  $Zn_{1-x}Co_xO$ , Fotoeletrodos, Layer by Layer.

### Introdução

A dopagem de óxidos semicondutores com metais de transição tem atraído atenção significativa pela possibilidade de se alterar sua estrutura e, assim, modificar-lhes as propriedades.<sup>[1]</sup> O aumento da atividade catalítica de ZnO quando modificado com Co, por exemplo, ocorre devido a mudanças nas propriedades de superfície como vacâncias de oxigênio e defeitos no cristal, os quais viabilizam a incorporação de Co no sistema ZnO, tanto como substituinte de  $Zn^{2+}$  quanto como átomo intersticial.<sup>[1]</sup> O objetivo deste trabalho foi investigar a influência da percentagem de Co e da temperatura de tratamento térmico na síntese de ZnO, por combustão em solução, assim como analisar suas propriedades como fotoeletrodo preparado por Layer by Layer (LBL).

### Resultados e Discussão

Soluções de igual volume do combustível Glicina,  $1,64 \text{ mol L}^{-1}$ , e de  $0,76 \text{ mol L}^{-1}$  do oxidante (mistura entre  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , em que a percentagem de Co utilizada foi de 2% e 4% em termos de concentração molar), foram misturadas e homogeneizadas à temperatura ambiente e pH 7, mantendo a razão combustível/cátion igual à unidade. A solução resultante foi deixada na estufa a  $80^\circ\text{C}$  por 20 h, para que se obtivesse um gel e, em seguida, tratado termicamente a  $500^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$  por 2 h. Filmes de 5 camadas foram preparados por LBL, utilizando ITO como substrato e PSS como polieletrólito. As medidas eletroquímicas e fotoeletroquímicas dos filmes foram realizadas por voltametria cíclica, a  $5,0 \text{ mV s}^{-1}$  em  $Na_2SO_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .

Espectros EDX dos pós confirmaram tanto a presença apenas dos metais Zn e Co, quanto a percentagem desejada de Co para a dopagem, 2,06 e 4,18%; e, 2,07 e 4,02%, a  $500^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ , respectivamente. A análise termogravimétrica dos géis foi realizada em condição equivalente à de síntese das amostras e indicaram que a temperatura de formação do óxido é independente da percentagem de Co utilizado na síntese. Os difratogramas das amostras resultantes das sínteses, mostraram apenas os picos característicos

37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

da estrutura Wurtzita de ZnO, definidos em  $2\theta$   $31,7$ ;  $34,4$ ;  $36,2$ ;  $47,5$ ;  $56,6$ ;  $62,8$  e  $67,9^\circ$ . Isto indica que a modificação de ZnO ocorreu e que os íons  $Co^{2+}$  estão ocupando os sítios de  $Zn^{2+}$  da rede ao invés de interstícios. Sendo assim, o composto obtido apresenta fórmula molecular correspondente a  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Tabela 1. Valores obtidos de área ativa e densidade de corrente para os fotoeletrodos obtidos por LBL.

Fotoeletrodo	A <sub>ativa</sub> / $\text{cm}^{-2}$	j* / $\mu\text{A cm}^{-2}$
LBL_Zn <sub>0,98</sub> Co <sub>0,02</sub> O_500°C	0,77	7,20
LBL_Zn <sub>0,98</sub> Co <sub>0,02</sub> O_600°C	0,69	2,27
LBL_Zn <sub>0,96</sub> Co <sub>0,04</sub> O_500°C	0,87	11,7
LBL_Zn <sub>0,96</sub> Co <sub>0,04</sub> O_600°C	1,13	2.20

\* Normalizado pela área ativada.

A partir da voltametria cíclica foi calculado o valor da densidade de corrente normalizada pela área ativa (j\*). Assim, verificou-se que o ZnO modificado com 4% de Co e tratado termicamente a  $500^\circ\text{C}$  por 2 h (ITO/Zn<sub>0,96</sub>Co<sub>0,04</sub>O\_500°C), apresentou a melhor resposta ( $11,7 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) sob luz UV, Tabela 1. Este resultado indica o efeito positivo significativo do aumento da percentagem de Co na atividade fotoeletroquímica do semicondutor, assim como a influência negativa do aumento da temperatura de tratamento térmico, o que viabiliza a diminuição da área disponível devido à sinterização do material.

A eficiência fotoeletroativa dos materiais obtidos foi comprovada, pois experimentos realizados na ausência de luz UV não apresentaram resposta significativa.

### Conclusões

Dentre as condições de síntese de  $Zn_{1-x}Co_xO$  investigadas para o preparo de fotoeletrodos por LBL, a que proporcionou melhores respostas fotoeletroquímicas foi 4% de Co e  $500^\circ\text{C}$  de tratamento térmico ( $11,7 \mu\text{A cm}^{-2}$ ).

### Agradecimentos

CAPES, CNPq, Fundação Araucária.

<sup>1</sup> Heiba, Z. K.; Arda, L.; *J. Mol. Struct.*, **2012**, *1022*, 167.