

## ZnO e ZnO dopado com enxofre: foto-estabilidade em meio aquoso

Everson T.S.G. Silva\* (PG), Gabriela Z. Bosshard (PG), Fernando A. Sigoli (PQ) e Cláudia Longo (PQ).  
\*e-mail: esilva@iqm.unicamp.br

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. C.Postal 6154, 13083-970, Campinas-SP.

Palavras Chave: ZnO, ZnO dopado com S, foto-estabilidade.

### Introdução

O óxido de zinco é um semicondutor tipo-*n* que tem sido investigado para aplicações relacionadas à conversão de energia solar, p.ex., em células solares e como fotocatalisador na degradação de poluentes orgânicos para tratamento da água. Como o intervalo de banda proibida, ou energia de *gap* ( $E_g$ ), corresponde a 3,2 eV, apresenta fotoatividade somente sob radiação UV. A sensibilização com corantes de rutênio, que absorvem radiação visível, possibilita sua aplicação em células solares. Outra estratégia interessante consiste na inserção de dopantes em sua estrutura; a presença de dopantes introduz níveis de energia intermediários, diminuindo o  $E_g$ , o que resulta em maior aproveitamento da energia solar. Nesta contribuição, relatamos as propriedades de amostras de ZnO e deste óxido dopado com enxofre, ZnO:S, e o estudo da sua fotoestabilidade em meio aquoso sob irradiação em um simulador solar.

### Resultados e Discussão

As amostras de ZnO e ZnO:S foram preparadas pela decomposição térmica de ZnS em atmosfera oxidante (ar). Após calcinação a 620 °C durante 30 ou 60 min, análises de difração de raios X revelaram apenas os picos característicos do ZnO, (fase cristalina wurtzita) e ausência dos sinais do precursor. Através de medidas de absorção no UV-Vis, a energia de *gap* foi estimada em 3,2 eV para a amostra de ZnO calcinada a 900 °C por 30 min; para as amostras mantidas a 620 °C por 30 e 60 min, os valores de  $E_g$  correspondem a 3,04 e 3,07 eV, indicando a provável dopagem do ZnO por enxofre.

Filmes porosos de ZnO e ZnO:S foram depositados em eletrodos de vidro-FTO ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) a partir de suspensões aquosas dos óxidos contendo polietilenoglicol, seguido por aquecimento (450 °C, 30 min). Sob irradiação com um simulador solar, os eletrodos apresentaram comportamento típico de eletrodo semicondutor tipo-*n*, com potencial de circuito aberto negativo e fotocorrente positiva. Os valores de potencial se mantiveram estáveis no decorrer do tempo; no entanto, as fotocorrentes diminuíram gradativamente, indicando a baixa estabilidade dos eletrodos de ZnO:S em meio aquoso ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M) sob irradiação policromática.

A fotocorrosão dos eletrodos foi confirmada por medidas de voltametria de redissolução anódica (VRA) com adição de padrão de  $\text{Zn}^{2+}$  (Fig. 1). Os resultados indicaram a presença de 6 mg L<sup>-1</sup> de  $\text{Zn}^{2+}$  no eletrólito no qual o eletrodo de vidro-FTO|ZnO:S foi irradiado durante 4 horas.

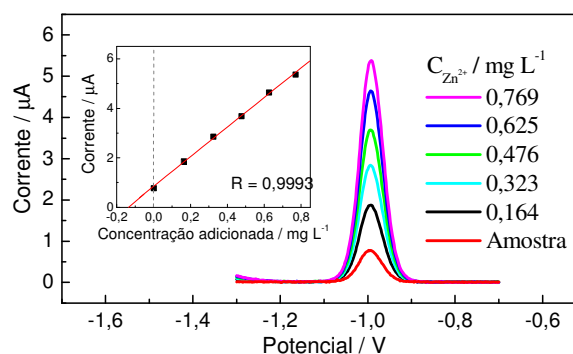


Figura 1. Voltamogramas obtidos por VRA para a determinação de Zn(II) com adição de padrão. Detalhe: curva de adição de padrão referente aos voltamogramas.

A presença de  $\text{Zn}^{2+}$  também foi identificada por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente – ICPOES, em soluções aquosas mantidas em contato com partículas dos semicondutores em suspensão, na ausência e na presença de luz. Os resultados obtidos sugerem que, de modo geral, a luz intensifica a dissolução dos óxidos em meio aquoso. Porém, o ZnO:S é mais suscetível à fotocorrosão que o ZnO.

### Conclusões

O aquecimento de ZnS em atmosfera oxidante possibilita obter ZnO dopado com S através de uma metodologia simples que permite modular o teor do dopante através do controle do tratamento térmico. Embora o óxido dopado apresente menor  $E_g$  e maior fotoatividade que o ZnO, é menos estável em meio aquoso sob irradiação. Portanto, visando a aplicação do ZnO:S como fotocatalisador em dispositivos para conversão de energia solar, sua fotoestabilidade deve ser tema de futuros estudos.

### Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPESP e INOMAT.

<sup>1</sup> N. Kislov, J. Lahiri, H. Verma, D. Y. Goswami, E. Stefanakos, M. Batzill, Langmuir 25 3310 (2009).

<sup>2</sup> M. Saito, S. Fujihara, Energy & environmental science 1 280 (2008).