

**Óxido de zinco e biosílica de diatomáceas: potencias fotoeletrodos?****Zinc oxide and diatomaceous biosilycs: potentials of photoelectrodes?**

DOI:10.34117/bjdv6n10-477

Recebimento dos originais: 22/09/2020

Aceitação para publicação: 22/10/2020

**Gabriel Yuji Hata**

Mestrado em Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia do Mar  
Instituto do Mar (IMAR), Universidade Federal de São Paulo, Santos, Brasil  
Rua Carvalho de Mendonça, 144 - Santos/SP - CEP: 11070-100  
gabriel.hata@unifesp.br

**Leticia Guerreiro da Trindade**

Doutorado em Química  
Departamento de Química, Universidade Estadual Paulista - UNESP  
P.O. Box 473, Bauru/SP - CEP: 17033-360  
lgt.gtrindade@gmail.com

**Rafael Bichir Gomes de Lima Lourenço**

Bacharel em Ciência e Tecnologia do Mar  
Instituto do Mar (IMAR), Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), Santos, Brasil  
Rua Carvalho de Mendonça, 144 - Santos/SP - CEP: 11070-100  
rafael.bichir@unifesp.br

**José Juan Barrera-Alba**

Doutorado em Oceanografia  
Instituto do Mar (IMAR), Universidade Federal de São Paulo, Santos, Brasil  
Rua Carvalho de Mendonça, 144 - Santos/SP - CEP: 11070-100  
barrera.alba@unifesp.br

**Tatiana Martelli Mazzo**

Doutorado em Nanotecnologia  
Instituto do Mar (IMAR), Universidade Federal de São Paulo, Santos, Brasil  
Rua Carvalho de Mendonça, 144 - Santos/SP - CEP: 11070-100  
tatiana.mazzo@unifesp.br

**RESUMO**

O presente trabalho busca a inovação na tecnologia de células solares através da produção de fotoeletrodos utilizando um composto do semicondutor ZnO combinado com biosílica extraída de diatomáceas da espécie *Thalassiosira pseudonana* (BMAK 172). O potencial deste eletrodo foi comparado com o de ZnO puro e de biosílica pura por meio de caracterizações fotoeletroquímicas. Os resultados demonstraram que todos os fotoeletrodos apresentam potencial para aplicação em células fotovoltaicas com destaque para a biosílica pura.

**Palavras-chave:** energia,solar,ZnO,diatomácea,Thalassiosira

### **ABSTRACT**

The present work seeks innovation in the technology of solar cells through the production of photoelectrodes using a composite of the semiconductor ZnO combined with biosilica extracted from diatoms of the species *Thalassiosira pseudonana* (BMAK 172). The potential of this electrode was compared with that of pure ZnO and pure biosilica by means of photoelectrochemical characterizations. The results showed that all photoelectrodes have potential for application in photovoltaic cells, with emphasis on pure biosilica.

**Keywords:** energy, solar, ZnO, diatom, Thalassiosira

## **1 INTRODUÇÃO**

O desenvolvimento de materiais que apresentem a propriedade de converter a energia solar em energia elétrica é atual e pertinente (Ajayan et al., 2020). Dentre as diversas tecnologias de painéis solares de terceira geração, as células solares sensibilizadas por corante (DSSCs) se destacam devido a baixa complexidade de produção, custo e sua capacidade de operação em condições de luminosidade em que tecnologias de primeira e segunda geração não possuem (Gong et al., 2017). Esta tecnologia utiliza um eletrodo a base de um óxido semicondutor e o óxido de zinco (ZnO), por sua vez, mostra-se um material promissor a ser aplicado para este fim. Além dele ser extremamente abundante no planeta, é de fácil produção de nanoestruturas (Klingshirn, 2007; Hasim et al., 2009), não necessitando de tecnologia de alto custo para tal. Além disso, o ZnO apresenta uma capacidade de mobilidade eletrônica superior ao TiO<sub>2</sub>, composto esse que veio a ser utilizado na produção das primeiras células sensibilizadas por corante e que, até hoje, vem sendo aprimoradas e atingindo valores de conversão em torno de 12% (Mahmood et al., 2013).

Em paralelo a isso, há uma constante busca por inovação de materiais utilizados na indústria e neste contexto, os organismos do fitoplâncton, tais quais as diatomáceas, apresentam potenciais para aplicação na área de nanotecnologia (Losic et al., 2009; Mao et al., 2014; Rea et al., 2016). As diatomáceas além de facilmente cultiváveis (Rea et al., 2016), possuem uma estrutura periférica de biosílica [SiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O] amorfa denominada frústula, que apresenta resistência térmica e mecânica. Além disso, esse exoesqueleto é formado por uma rede complexa de nanoporos “hierarquicamente organizados”, tornando-se um potencial substrato biológico cerâmico (Mao et al., 2014).

Portanto, a utilização da biosilica para produção de eletrodos fotovoltaicos introduz o uso de um recurso renovável e que, devido suas características, poderá em conjunto com o ZnO oferecer uma alta eficiência fotovoltaica e ainda reduzir o custo de produção destes dispositivos.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar a estrutura, a microestrutura e a propriedade fotoeletroquímica de eletrodos preparados a base de biosilica pura, ZnO puro e um compósito de biosilica e ZnO visando a aplicação destes em células solares.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Para a síntese das partículas de ZnO, utilizou-se o método da co-precipitação a temperatura ambiente no qual os sais de nitrato de zinco [ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ], precursores de Zn, foram diluídos em água destilada e em seguida adicionou-se o hidróxido de sódio (NaOH) para promover a precipitação das partículas. O produto obtido foi centrifugado e lavado diversas vezes com água destilada e deionizada até o pH chegar em torno de 7 e então, por fim, foram secas em estufa durante 12h a 60°C.

Foi realizado o cultivo das microalgas a partir de cepas da diatomácea *Thalassiosira pseudonana* (BMAK 172), cedidas pelo Banco de Microorganismos Marinhos Aidar & Kutner do Instituto Oceanográfico da USP. As culturas foram mantidas inoculadas em meio F/2 Guillard a uma temperatura de 20°C e fotoperíodo 14:10 Luz:Escuridão. Para a obtenção das frústulas, concentrou-se as culturas após as mesmas atingirem a fase de crescimento exponencial (~15 dias) através de gravidade em malha de 5 µm. Elas foram fixadas com ácido formaldeído a 2% (f.c.) e depois adicionou-se 5 ml de solução de peróxido de hidrogênio a 30% por 24 h. Posteriormente, as amostras foram lavadas diversas vezes e secadas em estufa para obter a biosilica pura.

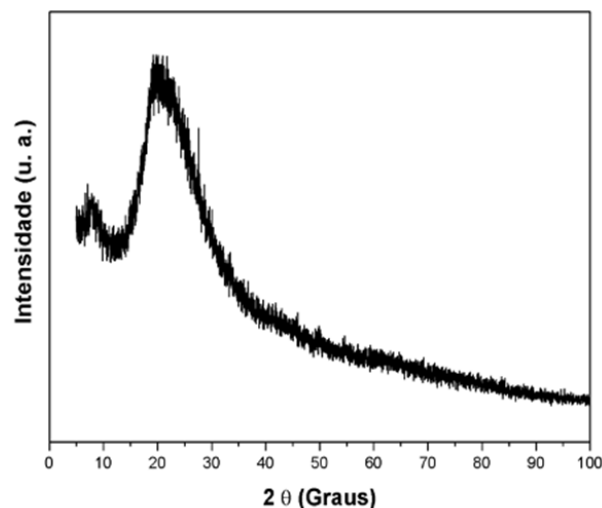
Já para a produção dos fotoeletrodos, foram preparadas pastas viscosas contendo as nanopartículas de ZnO e da biosilica em etanol. Para serem aplicadas sobre os substratos de óxido de estanho dopado de flúor (FTO) utilizando uma área de 1cm<sup>2</sup>, foram realizados dois tratamentos de ultrassom de 30 minutos intercalados com adição de água deionizada. Os filmes foram calcinados, em forno do tipo mufla, a 400°C durante 1 hora a uma taxa de aquecimento de 0,5°C por minuto. Preparou-se 3 eletrodos sendo um de biosilica pura, um de ZnO puro e outro do compósito biosilica e ZnO contendo 50/50% em massa de cada um dos materiais. Todos os materiais desenvolvidos foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX) para

determinação das fases e a caracterização estrutural dos materiais e Microscopia Eletrônica de Alta Resolução com Emissão de Campo (MEV-FEG) para a determinação de forma, tamanho e distribuição dos cristais assim como para verificação da formação dos compósitos. A eficiência fotoeletroquímica dos filmes foi caracterizada através da montagem de uma célula eletroquímica formada por um eletrodo de trabalho (filmes preparados), um contra eletrodo (folha de Pt), o eletrodo de referência (Ag/AgCl saturado) e a solução eletrolítica (10mM de acetonitrila com iodeto de lítio) aplicando a técnica de Voltametria Linear. Para este experimento, foi utilizado um Autolab PGSTAT 302N e a medida realizada com a presença de um simulador solar de xenônio de 100W, modelo LCS-100 da Marca Oriel.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 ilustra o Difratoograma de Raios X da biosilica extraída da espécie *Thalassiosira pseudonana* (BMAK 172). Pode-se observar que o perfil apresentado é de um material amorfo devido a ausência de picos de difração definidos. Esse resultado está em concordância com a literatura (Saad et al., 2020) confirmando, assim, a obtenção de biosilica a partir do processo de extração por gravidade.

Figura 1. Difração de Raio X da biosilica extraída da espécie *Thalassiosira pseudonana* (BMAK 172).

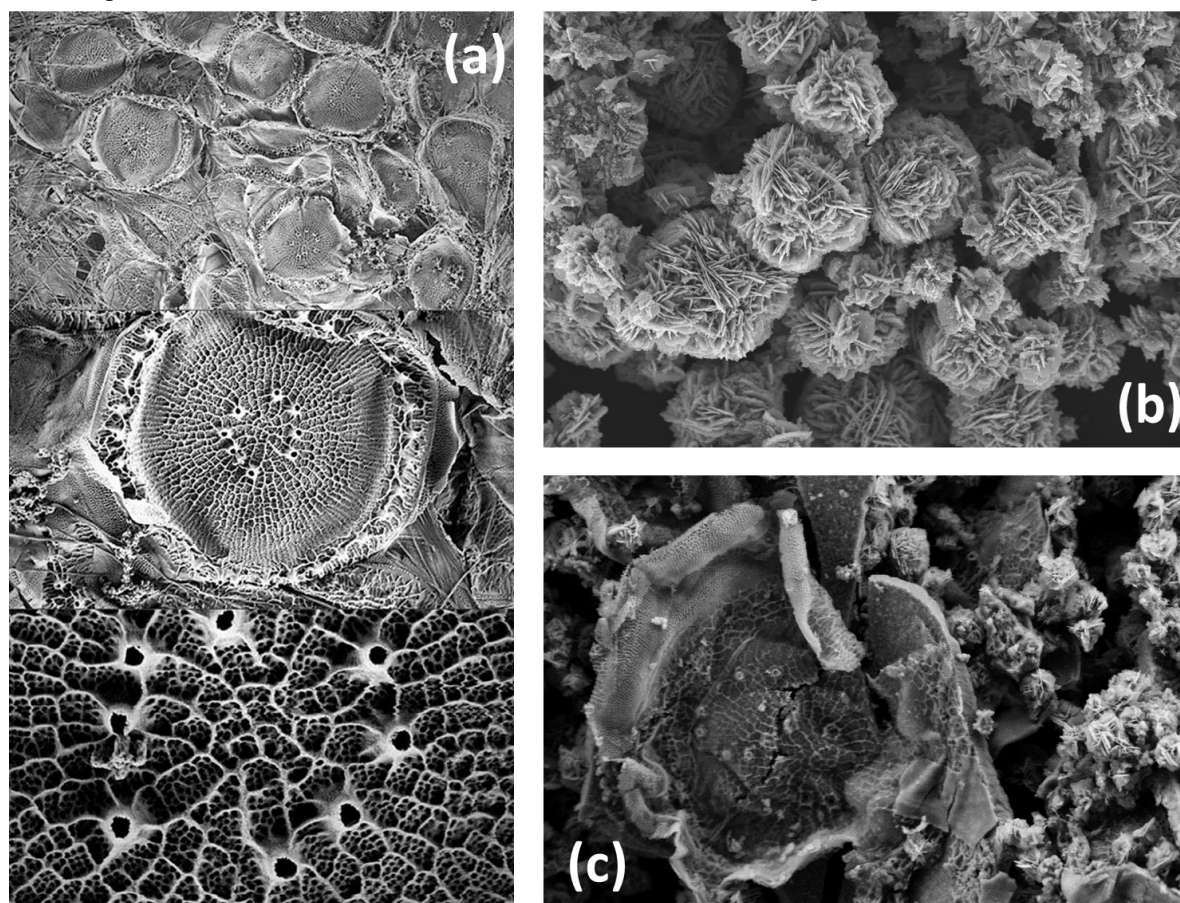


A Figura 2 ilustra as imagens de FEG dos três materiais obtidos. Pelas imagens é possível observar que o ZnO puro (Figura 2b) apresenta uma estrutura do tipo flores constituída de

nanopétalas. Essa morfologia é caracterizada por possuir uma alta superfície de contato devido a presença das nanopétalas que compõem essa estrutura (Jiang et al., 2007).

A biosilica, por sua vez (Figura 2a), apresenta a estrutura das frústulas que são compostas de um material nanoporoso altamente ordenado. Este resultado em conjunto com o observado pelo DRX comprova o sucesso da extração da biosilica da microalga da espécie *Thalassiosira pseudonana* (BMAK 172). Já a imagem do composto (Figura 2c) revela a presença de ambos os materiais, comprovando assim, a formação do composto.

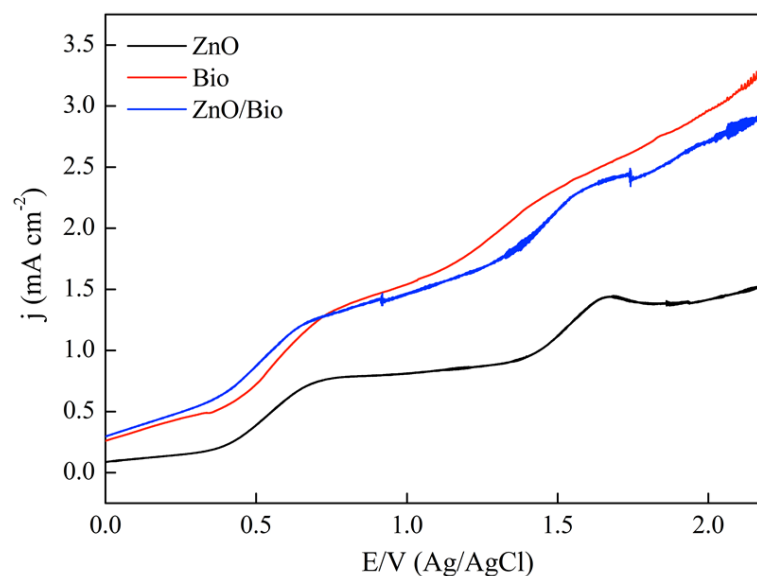
Figura 2. Microscopia Eletrônica de Varredura do ZnO puro (a); Microscopia Eletrônica de Varredura da biosilica da diatomácea *Thalassiosira pseudonana* (BMAK 172) (b) e Microscopia Eletrônica de Varredura do composto formado por óxido de zinco (ZnO) e biosilica da diatomácea *Thalassiosira pseudonana* (BMAK 172) (c).



A Figura 3 mostra as curvas de voltametria linear para todos os filmes que foram medidas sob irradiação do simulador solar. Esta técnica permite avaliar a densidade de corrente gerada por um material em um determinado intervalo de potencial. É possível observar que os 3 (três) filmes apresentaram propriedade fotoeletroquímica na faixa de potencial de 0 a 2,2eV na presença de luz. A biosilica pura apresentou uma densidade de corrente de aproximadamente o

dobro do valor do ZnO puro em potencial de 2.2.eV. Já o compósito apresentou um aumento de cerca de 83% na densidade de corrente em relação ao ZnO puro. Este resultado revela que a biosilica pura apresentou a maior densidade de corrente sendo esta em torno de 3.3mA em potencial de 2.2eV e quando ela foi acrescentada ao ZnO intensificou a propriedade do mesmo. Este é um resultado promissor que revela o potencial do uso de um fotoeletrodo preparado com biosilica extraída de microalgas diatomáceas, um recurso renovável, de fácil cultivo e extração. o que demonstra que a presença da biosílica no óxido de zinco aumentou a densidade de corrente.

Figura 3. Voltametria Linear do ZnO puro, da biosílica da diatomácea *Thalassiosira pseudonana* (BMAK 172) e do compósito formado por esses 2 dois materiais.



Como as frústulas da biosílica apresentam uma estrutura nanoporosa, esses nanoporos facilitam o transporte de elétrons dentro do sistema (Huang et al, 2015) e provavelmente esse fator foi determinante para que houvesse maior densidade de corrente no compósito em relação ao ZnO puro. Isso porque em estruturas amorfas, a não linearidade ou a falta de hierarquia estrutural faz com que haja uma dificuldade dos elétrons fóton-excitados percorrerem o caminho até o contraeletrodo para geração de corrente, acarretando em diversas recombinações que diminuem essa capacidade elétrica. Por outro lado, uma estrutura organizada e cristalina facilita esse processo (Omar et al, 2020).

#### 4 CONCLUSÃO

O presente estudo teve como objetivo produzir filmes de biosilica extraída de diatomáceas pura e na presença de partículas de ZnO, através de um processo de síntese sustentável visando a aplicação como fotoeletrodo de célula solar de terceira geração. As propriedades estruturais, microestruturais e fotoeletroquímicas dos filmes obtidos foram caracterizadas. Nesse contexto, o filme que apresentou a maior densidade de corrente foi o que continha a biosilica pura em torno de 3,3mA em potencial de 2,2eV.

Este é um resultado promissor que revela o potencial do uso de um fotoeletrodo preparado com biosilica extraída de microalgas marinhas, um recurso renovável, de fácil cultivo e extração e que foi produzido por meio de processos simples de fabricação, pouco onerosos e não tóxicos ao meio ambiente.

Diante do exposto, conclui-se que a biosilica extraída de microalgas marinhas, um biomaterial, de estrutura hierárquica, nanoporosa e de baixo custo fornece uma alternativa para a fabricação de fotoeletródos que possam ser aplicados em dispositivos de células solares através de métodos simples e utilizando materiais que, em conjunto do óxido de zinco, são ambientalmente amigáveis e não tóxicos.

#### REFERÊNCIAS

AJAYAN J.; NIRMAL D.; MOHANKUMAR P.; SARAVANAN M.; JAGADESH M.; ARIVAZHAGAN L. A review of photovoltaic performance of organic/inorganic solar cells for future renewable and sustainable energy technologies. **Superlattices and Microstructures**, v. 143, n. April, p. 106549, 2020.

GONG J.; SUMATHY K.; QIAO Q.; ZHOU Z. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, n. July 2016, p. 234–246, 2017.

HASIM S. N. F.; HAMID M. A. A.; SHAMSUDIN R.; JALAR A. Synthesis and characterization of ZnO thin films by thermal evaporation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, n. 12, p. 1501–1504, 2009.

HUANG D. R.; JIANG Y. J.; LIOU R. L.; CHEN C. H.; CHEN Y. A.; TSAI C. H. Enhancing the efficiency of dye-sensitized solar cells by adding diatom frustules into TiO<sub>2</sub> working electrodes. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 64–72, 2015.

JIANG, C. Y., SUN, X. W., LO, G. Q., KWONG, D. L., WANG, J. X. Improved dye-sensitized solar cells with a ZnO-nanoflower photoanode. **Applied Physics Letters**, 90(26), 263501, 2007

KLINGSHIRN, C. ZnO: Material, physics and applications. **ChemPhysChem**, v. 8, n. 6, p. 782–803, 2007.

LOSIC, D.; MITCHELL, J. G.; VOELCKER, N. H. Diatomaceous lessons in nanotechnology and advanced materials. **Advanced Materials**, v. 21, p. 2947-2958, 2009.

MAHMOOD, K.; KANG, H. W.; MUNIR, R.; SUNG, H. J. A dual-functional double-layer film with indium-doped ZnO nanosheets/nanoparticles structured photoanodes for dye-sensitized solar cells. **RSC Advances**, v. 3(47), 25136–25144, 2013.

MAO L.; LIU J.; ZHU S.; ZHANG D.; CHEN Z.; CHEN C. Sonochemical fabrication of mesoporous TiO<sub>2</sub> inside diatom frustules for photocatalyst. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 527–534, 2014.

OMAR, A.; ALI, M. S.; RAHIM N. A. Electron transport properties analysis of titanium dioxide dye-sensitized solar cells (TiO<sub>2</sub>-DSSCs) based natural dyes using electrochemical impedance spectroscopy concept: A review. **Solar Energy**, v. 207, p. 1088–1121, 2020.

REA I.; TERRACCIANO M.; CHANDRASEKARAN S.; VOELCKER N. H.; DARDANO P.; MARTUCCI N. M.; LAMBERTI A.; DE STEFANO L. Bioengineered Silicon Diatoms: Adding Photonic Features to a Nanostructured Semiconductive Material for Biomolecular Sensing. **Nanoscale Research Letters**, v.11, 2016.

SAAD E. M.; PICKERING R. A.; SHOJI K.; HOSSAIN M. I.; GLOVER T. G.; KRAUSE J. W.; TANG Y. Effect of cleaning methods on the dissolution of diatom frustules. **Marine Chemistry**, v. 224, p. 103826, 2020.