

## CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ZnO POR ELECTRODEPOSICIÓN USANDO SOLUCIONES DE Zn<sup>2+</sup> EXTRAÍDAS DE BATERÍAS ALCALINAS USADAS

L. F. Melia<sup>1</sup>, M.V. Gallegos\*<sup>2</sup>, L. Juncal<sup>1</sup>, S. Rabal<sup>1</sup>, M. Meyer<sup>1</sup>, F. J. Ibañez<sup>3</sup>, L. C. Damonte<sup>1</sup>

1. Instituto de Física La Plata (IFLP).

2. Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA).

3. Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA).

\* [mvgallegos@quimica.unlp.edu.ar](mailto:mvgallegos@quimica.unlp.edu.ar)

Palabras claves: ELECTRODEPOSICIÓN-ZnO –RECICLADO-PILAS AGOTADAS – SEMICONDUCTOR II-VI

### RESUMEN

En este trabajo se presenta una forma sostenible de obtener ZnO a partir de baterías alcalinas agotadas. Los residuos de las baterías se procesan mediante lixiviación para obtener soluciones de Zn<sup>2+</sup>, que luego se utilizan para realizar la electrodeposición de ZnO sobre un vidrio con ITO. Las propiedades optoelectrónicas del ZnO depositado se caracterizan mediante espectroscopía UV-Vis, y se realizan imágenes AFM para estudiar la morfología de la superficie. Se encontró que las propiedades obtenidas a partir de las soluciones recicladas son similares a las que se obtienen con soluciones de partida comerciales. Este proceso es importante ya que permite reciclar las baterías alcalinas agotadas y completar un ciclo verde, contribuyendo así a la sostenibilidad ambiental. La electrodeposición de ZnO sobre vidrio con ITO tiene aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, como células solares y LEDs. Además, el reciclaje de baterías alcalinas agotadas reduce el impacto ambiental y contribuye a la economía circular.

### Introducción

El ZnO es un semiconductor II-VI con una banda prohibida directa de 3,4 eV y una estructura cristalina tipo wurtzita, siendo un material termoestable a presión y temperatura ambiente. Sus características notables incluyen una buena transparencia, fuerte luminiscencia a temperatura ambiente y alta movilidad electrónica, lo que amplía su rango de aplicaciones en diversos campos como fotocatalisis, celdas solares, y tratamiento antibacterial, entre otros [1–3].

El crecimiento de películas de ZnO puede lograrse mediante diferentes métodos, como la pulverización catódica, deposición por haz de electrones o la electrodeposición. Esta última técnica se destaca por su simplicidad y bajo costo tanto en equipamiento como en materiales. Al no requerir altas temperaturas ni condiciones de vacío permite una variedad de sustratos utilizables resultando fácilmente escalable. También ofrece un alto grado de control sobre las características de la película deseada con la simple variación de los parámetros utilizados (voltaje, corriente, tiempo, etc.). Todo esto hace que la electrodeposición de ZnO sea una opción atractiva para diversas aplicaciones tecnológicas.

En un trabajo previo de Gallegos y col. [4], se estudió la viabilidad de obtener ZnO a partir de pilas alcalinas agotadas. El ánodo de estas pilas, que contiene una combinación de óxido e hidróxido de zinc, se puede utilizar como materia prima para la síntesis de ZnO. Dado el impacto ambiental a mediano y largo plazo de los residuos que contienen metales, la recuperación de estos elementos a partir de desechos no solo reduciría las consecuencias negativas para el medio ambiente, sino que también podría ofrecer beneficios económicos a través de actividades de reciclaje.

El objetivo general de esta investigación es preparar soluciones de  $Zn^{2+}$  a partir de la lixiviación ácida del ánodo de pilas alcalinas agotadas. Estas soluciones se utilizarán como material de partida para el crecimiento de películas de ZnO por electrodeposición (ED), con el fin de obtener propiedades optoelectrónicas similares a las que se encuentran en películas crecidas a partir de soluciones comerciales. Con este enfoque, se busca aprovechar los beneficios de esta técnica para obtener un material semiconductor con diversas aplicaciones, mientras se contribuye a la recuperación de metales y se reduce el impacto ambiental de los residuos.

## Experimental

Las pilas alcalinas agotadas se desmontaron manualmente y, a continuación, se separaron en ánodo y cátodo. La pasta anódica, una mezcla de Zn, ZnO y KOH, se lavó primero con agua destilada, se secó a 120°C durante 12 horas y se disolvió utilizando HCl y HNO<sub>3</sub> (pH = 0.8) durante 2 horas a temperatura ambiente en una relación sólido/líquido de 0.04 g mL<sup>-1</sup>.

En todos los casos las soluciones utilizadas consistieron en  $5 \times 10^{-3}$  M Zn<sup>2+</sup> en 0.1 M KCl. La celda electroquímica consistió en tres electrodos: un vidrio recubierto con ITO de 100 nm como electrodo de trabajo, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl sumergido en 3M KCl. Después de caracterizar el sistema con voltametría cíclica, se fijó un potencial de -800 mV a 70°C con agitación constante durante 2 horas.

Las películas obtenidas fueron caracterizadas por diversas técnicas fisicoquímicas tales como Difracción de Rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo de alta

resolución (HR-FESEM). Por otro lado, se obtuvieron imágenes topográficas y medidas de rugosidad utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM) NT-MDT SMENA Solver PRO en modo semicontacto.

Finalmente, las propiedades ópticas de las películas de ZnO obtenidas se caracterizaron midiendo la transmitancia total usando el espectrómetro Shimadzu UV-2600. De los gráficos de Tauc se obtuvieron los valores de *bandgap* para cada una de las películas obtenidas.

## Resultados y discusión

La pasta anódica puede ser totalmente lixiviada en medio ácido obteniendo soluciones 0.5 M de  $Zn^{2+}$ .

En la Tabla 1 se presenta la nomenclatura de las cuatro muestras obtenidas por electrodeposición junto con los valores del pH de la solución antes y después de la ED. Se evaluó la diferencia de masa observada, atribuida a la formación de ZnO, siendo mayor en las muestras crecidas a partir de las soluciones comerciales que en las de origen reciclado (Tabla 1).

Las medidas de transmitancia total arrojaron curvas similares a las reportadas en la bibliografía para el ZnO electrodepositado [5,6]. Como puede verse en la Figura 1, todas las películas mostraron una transmitancia superior al 70% para longitudes de onda mayores a 500 nm, permitiendo una gama de aplicaciones interesantes donde se necesite alta transparencia en el visible.

Los datos de transmitancia total se transformaron en absorbancia usando el software UV-Probe y de los gráficos de Tauc se obtuvieron las energías de *bandgap* óptico del material. Los valores obtenidos (del orden de 3.30 eV) son similares a los reportados para ZnO electrodepositado [7,8].

Por otro lado, las imágenes AFM también se encuentran en concordancia con la que reportan en otros trabajos para el ZnO electrodepositado [5,9]. El cálculo de rugosidad se realizó usando el software NOVA y pudo verse que las muestras

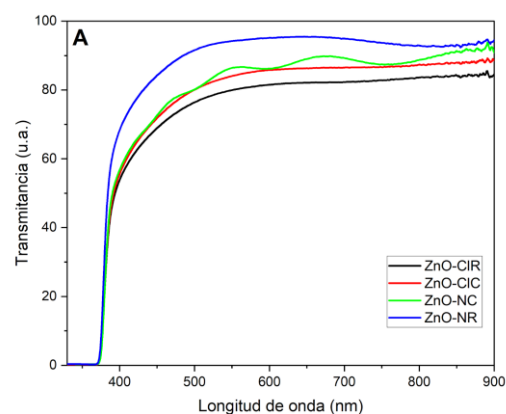


Figura 1 - Espectros de transmitancia de las películas de ZnO obtenidas.

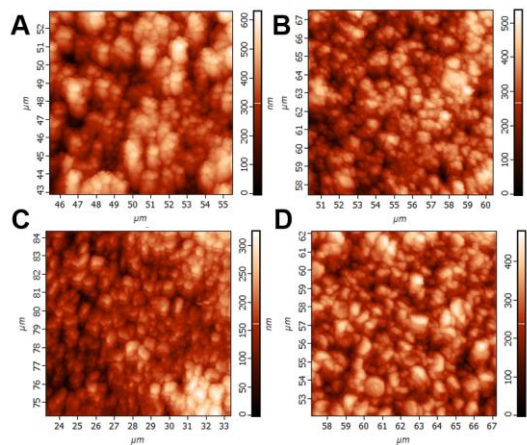


Figura 2 - Imágenes AFM de (A) ZnO-CIC (B) ZnO-CIR (C) ZnO-NC y (D) ZnO-NR.

crecidas a partir de soluciones recicladas arrojaban menores valores de rugosidad superficial (Sa): 54.8 nm para ZnO crecido a través de cloruro reciclado y 52.69 nm para ZnO crecido a través de nitrato reciclado.

Tabla 1 - pH de las soluciones y masa de las muestras antes y después de la ED

| Nombre muestra | Solución                                    | pH inicial | pH final | $\Delta$ masa [g] |
|----------------|---|------------|----------|-------------------|
| ZnO-CIC        | ZnCl <sub>2</sub> comercial                 | 6.31       | 3.75     | 0.0016            |
| ZnO-CIR        | ZnCl <sub>2</sub> reciclado                 | 3.90       | 3.69     | 0.0012            |
| ZnO-NC         | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> comercial | 5.17       | 3.70     | 0.0028            |
| ZnO-NR         | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> reciclado | 4.67       | 3.62     | 0.0009            |

## Conclusiones

En este estudio preliminar se logró crecer por ED películas de ZnO a partir de soluciones recicladas. Los materiales obtenidos muestran características y propiedades similares a las crecidas con soluciones de origen comercial.

Este enfoque busca aprovechar los beneficios de la técnica de electrodeposición para obtener un material semiconductor con diversas aplicaciones. Además, se persigue contribuir a la recuperación de metales y a la reducción del impacto ambiental de los residuos generados por las baterías agotadas. En última instancia, este estudio pretende fomentar la sostenibilidad y la conservación de recursos al reutilizar materiales y minimizar el impacto negativo en el medio ambiente.

## Referencias

- [1] S. Goktas, A. Goktas. Journal of Alloys and Compounds 863 (2021) 158734.
- [2] S. V. Gudkov, D.E. Burmistrov, D. A. Serov, M. B. Rebezov, A. A. Semenova, A. B. Lisitsyn. Front Phys 9 (2021) 641481.
- [3] A. Wibowo, M. A. Marsudi, M. I. Amal, M. B. Ananda, R. Stephanie, H. Ardy, et al. RSC Adv. 10 (2020) 42838-59.
- [4] M. V. Gallegos, F. Aparicio, M. A. Peluso, L. C. Damonte, J. E. Sambeth. Materials Research Bulletin. 103 (2018) 158-65.
- [5] M. Fahoume, O. Maghfoul, M. Aggour, B. Hartiti, F. Chraïbi, A. Ennaoui. Solar Energy Materials and Solar Cells. 90 (2006) 1437-44.
- [6] J. Herrero, C. Guillén. Thin Solid Films. 451-452 (2004) 630-3..
- [7] S. P. Anthony, J. I. Lee, J. K. Kim. Applied Physics Letters. 90 (2007) 103107..
- [8] A. Sáenz-Trevizo, P. Amézaga-Madrid, P. Pizá-Ruiz, W. Antúnez-Flores, M. Miki-Yoshida. Mat Res. 19 (2016) 33-8..
- [9] B. Marí, M. Mollar, A. Mechkour, B. Hartiti, M. Perales, J. Cembrero. Microelectronics Journal. 35 (2004) 79-82.