



## **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILME DE $\text{Cu}_2\text{O}$**

**Carla Pereira Ricardo<sup>1</sup>, Sâmella de Andrade Brum<sup>1</sup>, Patrícia Canazart Azzi<sup>2</sup>, Arno Heeren de Oliveira<sup>1</sup>, Antonella Lombardi Costa<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Nuclear, Av. Pres. Antônio Carlos, 6627, Campus Pampulha, Belo Horizonte, 31.270-901, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Comissão Nacional de Energia Nuclear Av. Pres. Antônio Carlos, 6627, Campus Pampulha, Belo Horizonte, 31.270-901, MG, Brasil. carlapr@ufmg.br

**Palavras-Chave:**  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Eletrodeposição, Caracterização de Filmes Finos.

### **ABSTRACT**

A produção de hidrogênio verde através da fotoeletrocatalise é uma alternativa promissora para geração de energia limpa. Os filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  são usados como catalisadores nesse processo, uma vez que possuem propriedades adequadas para a decomposição da água sob luz solar. A eletrodeposição foi realizada em um sistema com substrato de FTO, e os parâmetros, como pH, concentração dos reagentes e corrente elétrica, foram controlados para alcançar a morfologia desejada. Após a síntese, os filmes foram caracterizados por técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e difração de raios-X de incidência rasante (GIDRX). Os resultados mostraram que o filme depositado consistia exclusivamente de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com orientação policristalina, entretanto, apresentou maior intensidade para o plano cristalino (111). Os resultados também mostraram a presença de partículas com tamanhos entre 435 e 707 nm, com uma morfologia cúbica. A caracterização por EDS indicou a presença de Cu, corroborando a eficiência do processo de eletrodeposição para fins de produção de hidrogênio.

### **1. INTRODUÇÃO**

A transição energética é essencial para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e enfrentar as mudanças climáticas [1]. Nesse contexto, a produção de hidrogênio verde surge como uma solução promissora para essa transição, oferecendo o gás  $\text{H}_2$  como um combustível limpo e sustentável para a geração de energia [2].

O hidrogênio verde, produzido a partir de fontes renováveis, é um combustível eficaz para a produção de energia por meio de células de hidrogênio, contribuindo para a redução de emissões de gases de efeito estufa e a descarbonização de setores industriais e de transporte [2]. Seu uso pode transformar a matriz energética, tornando-a mais sustentável.

Os semicondutores são importantes para a produção de hidrogênio, especialmente através de processos fotoeletroquímicos (PECs). O  $\text{Cu}_2\text{O}$  é um semicondutor destacado devido à sua capacidade de absorver luz visível e gerar pares elétron-buraco, ou seja, funciona como um catalisador da reação de fotólise da água para a produção de hidrogênio [3][4].

A eletrodeposição é uma técnica amplamente utilizada na síntese de filmes finos, onde ocorre a deposição de um material sobre um substrato condutor por meio da aplicação de uma corrente elétrica em uma solução eletrolítica. Durante o processo, o substrato atua como o cátodo, enquanto os íons metálicos presentes na solução são reduzidos e depositados na superfície do substrato, formando um filme fino. Essa técnica é particularmente atrativa para a produção de filmes de alta pureza [5]. Além disso, a eletrodeposição permite a deposição uniforme de materiais em



substratos complexos, tornando-a uma técnica versátil para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos e fotocatalíticos [6]. na produção de filmes de semicondutores, como o  $\text{Cu}_2\text{O}$ , devido à sua simplicidade, baixo custo e capacidade de controle da cristalinidade e das propriedades ópticas dos filmes, a eletrodeposição tem sido amplamente utilizada [7]. Para otimizar a produção de hidrogênio, é necessário obter filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com orientação cristalina no plano (111), que oferece maior estabilidade e desempenho [8].

O objetivo deste estudo foi produzir filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e caracterizar sua estrutura morfológica e sua orientação cristalina. Os filmes foram sintetizados por eletrodeposição e pretende-se, no futuro, utilizá-los na produção de hidrogênio.

## 2. METODOLOGIA

Os filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  produzidos foram sintetizados por eletrodeposição, e posteriormente caracterizado por GIXRD, MEV e EDS. O pH, a densidade de corrente e a concentração dos reagentes da solução eletrolítica foram adaptados visando a produção de um filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  orientado no plano cristalino (111).

### 2.1. Síntese de Filmes de $\text{Cu}_2\text{O}$ por Eletrodeposição

Para a produção dos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , foi utilizada uma solução eletrolítica em um sistema de eletrodeposição com as seguintes configurações: o substrato de vidro condutor FTO (*Fluorine Doped Tin Oxide*) atuou como eletrodo de trabalho, a platina como contra eletrodo, e o eletrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  como eletrodo de referência. Os filmes de óxido de cobre (I) foram então depositados. A primeira etapa consistiu na higienização do FTO com os seguintes passos:

- a. Banho de ultrassom em solução de sabão alcalino por 20 minutos, seguido de enxágue em água destilada ( $\text{dH}_2\text{O}$ ).
- b. Banho de ultrassom em álcool isopropílico por 20 minutos, seguido de enxágue em  $\text{dH}_2\text{O}$ .
- c. Banho de ultrassom em acetona por 20 minutos, seguido de enxágue em  $\text{dH}_2\text{O}$ .
- d. Secagem em estufa a  $30^\circ\text{C}$ .

Em seguida, foi preparado 30 mL de solução eletrolítica com 0,2 M de  $\text{CuSO}_4$  e 3 M de ácido láctico ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ) em água destilada. Uma solução de  $\text{NaOH}$  6 M foi adicionada para ajustar o pH da solução eletrolítica para 12 [7, 8]. O sistema de eletrodos foi imerso na solução eletrolítica e foi utilizado o potenciostato PGSTAT101 (Metrohm) para aplicar uma corrente de -1,2 mA durante 1260 segundos neste sistema. Após a eletrodeposição, o FTO foi enxaguado com  $\text{dH}_2\text{O}$  e seco em estufa a  $30^\circ\text{C}$ .

### 2.2. Caracterização dos Filmes

A análise morfológica foi realizada utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Hitachi FlexSEM 1000. As amostras foram fixadas no centro do porta amostras com fitas de carbono. O mesmo foi calibrado conforme as diretrizes do fabricante, com tensão de aceleração ajustada para 15 kV, foco para 5,6 e magnitude para 13.000 vezes. As imagens foram obtidas com o detector secundário (SE).

A análise de EDS foi realizada no microscópio MEV Hitachi S-4000 Plus e software AztecOne. O sistema EDS foi calibrado e configurado com um tempo de aquisição de 300 segundos e resolução espectral de aproximadamente 130 eV.

Na difração de raios X de incidência rasante (GIXRD) utilizou-se o equipamento Rigaku, modelo Ultima IV. O ângulo de incidência rasante foi fixado em  $0,1^\circ$ . As condições para a obtenção dos difratogramas foram: tubo de cobre com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, varredura em  $2\theta$  na faixa de  $25^\circ$  a  $120^\circ$ , velocidade de varredura de  $0,53^\circ$  por minuto e passo de  $0,02^\circ$ .

### 3. RESULTADOS

Após o processo de eletrodeposição, obteve-se um filme de coloração marrom alaranjado, de área igual a  $1\text{ cm}^2$ , como o mostrado na Fig. 1.

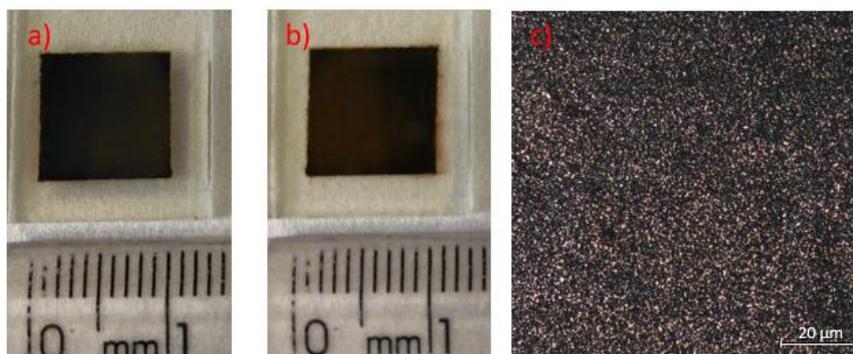


Fig. 1. Filme sintetizado: (a) imagem fotográfica de frente; (b) imagem fotográfica do verso, (c) imagem obtida no microscópio óptico Nikon ECLIPSE LV 100ND com objetiva de 5 x.

Observou-se que o filme obtido é de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , visto que na identificação dos picos de difração de raios X com incidência rasante, os valores de  $2\theta$  igual a  $29,57^\circ$ ;  $36,43^\circ$ ;  $42,31^\circ$ ;  $61,38^\circ$ ;  $73,52^\circ$  e  $77,38^\circ$  correspondem, respectivamente, aos picos do  $\text{Cu}_2\text{O}$  nos planos (110), (111), (200), (220), (311) e (222), conforme reportado na literatura [9,10] e pode ser observado na Fig. 2.

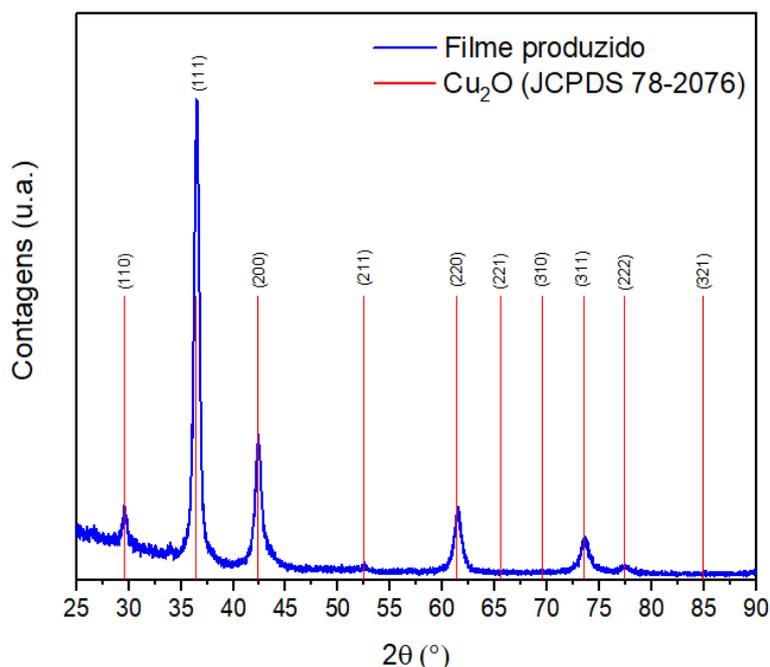


Fig. 2. Gráfico de GIXRD

Na análise por EDS, as contagens observadas correspondem aos elementos cobre (Cu) e oxigênio (O) do filme eletrodepositado, conforme outros resultados reportados na literatura [10]; estanho (Sn) e oxigênio (O) do substrato de FTO; além do carbono (C), proveniente do fixador de amostras, como mostrado na Fig. 3. As caracterizações são fundamentais para identificar que o filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  produzido apresenta as propriedades morfológicas e estruturais desejadas, que são essenciais para seu desempenho em aplicações como a produção de hidrogênio verde por fotoeletrocatalise. É importante ressaltar que a análise de EDS apresentada é qualitativa e se refere ao ponto da amostra onde a medida Point ID ocorreu. Os resultados mostram que a concentração de cobre é bem maior que a concentração de oxigênio, o que demonstra maior probabilidade de formação de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ao invés de  $\text{CuO}$  ou  $\text{Cu}$  metálico, fato que foi comprovado na difração de raios X.

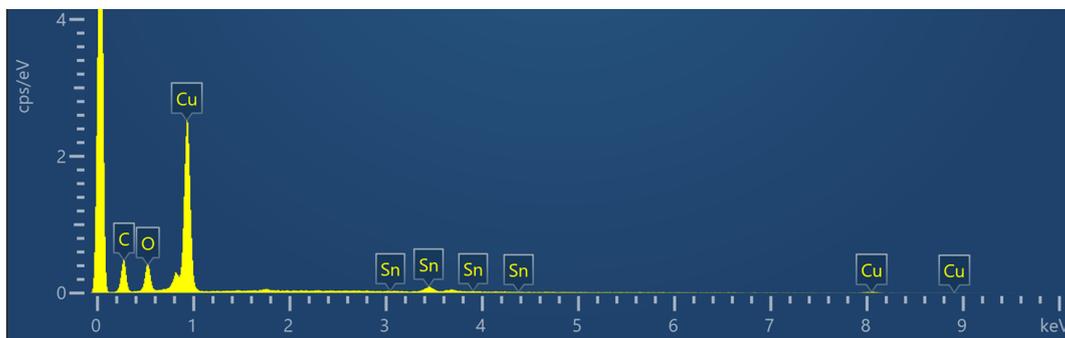


Fig. 3. Espectro EDS da amostra estudada.

A Fig. 4A refere-se à uma imagem obtida por MEV, que revela a morfologia do filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  crescido sobre substrato de FTO, permitindo observar os tamanhos das partículas, que variaram entre 435 nm a 707 nm. Comparando a imagem obtida neste trabalho (Fig. 4A) com a imagem de referência (Fig. 4B [8]), observa-se que a morfologia dos cristais obtidos é similar à da referência citada, com os vértices e arestas das partículas voltadas para mesma direção, majoritariamente orientadas no plano (111), como pirâmides. Entretanto, a amostra obtida não é homogênea, pois há formações de cristais desordenadas, como visto nas bordas da Fig. 4A, na qual partículas são da ordem de 4 a 8 vezes maior que as da Fig. 4B [8]. Isso se deve a densidade de corrente aplicada ( $-1,2 \text{ mA/cm}^2$ ), que foi da ordem de 10 vezes maior que a aplicada por Paracchino ( $-0,1 \text{ mA/cm}^2$ ) [8]. Quando se usa uma densidade de corrente maior, o transporte de cargas na solução eletrolítica é aumentado, isso permite obter cristais maiores em menos tempo de eletrodeposição. Entretanto, é possível que se tenha crescimento de cristais desordenados, criando superfícies irregulares [7-10].

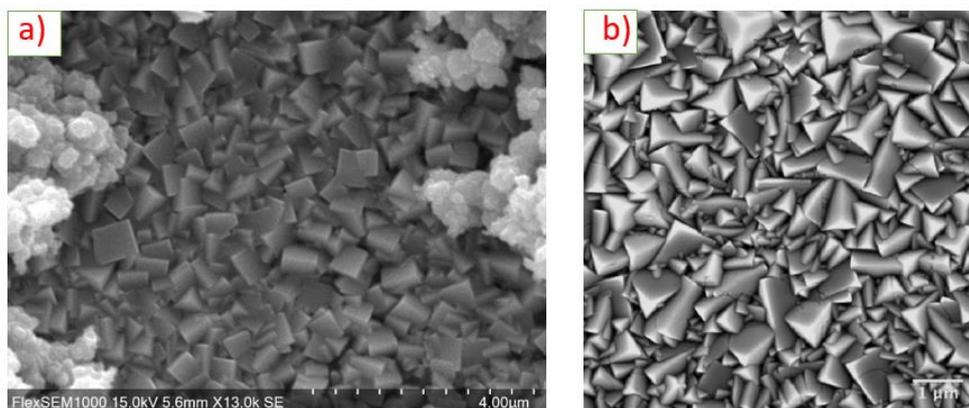


Fig. 4. Imagem SEM (a) Filme estudado; (b) Filme de referência [7]



#### 4. CONCLUSÃO

Este estudo mostrou que a eletrodeposição é uma técnica eficiente para síntese de filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com propriedades morfológicas e cristalinas adequadas para aplicação em fotoeletrocatalise, visando a produção de hidrogênio verde. Ao controlar os fatores como temperatura, pH, concentração dos reagentes e corrente aplicada é possível variar a morfologia e orientação preferencial do filme. Os parâmetros controlados durante o processo foram essenciais para obter filmes finos com orientação cristalina (111). As caracterizações realizadas por MEV, EDS e GIXRD mostraram que o filme depositado consistia exclusivamente de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , com partículas entre 435 e 707 nm, com orientação preferencial no plano cristalino (111). As caracterizações são de extrema importância para analisar a qualidade dos materiais produzidos, a eficiência do processo de eletrodeposição e permitir futuras correlações entre morfologia e resposta fotocatalítica do  $\text{Cu}_2\text{O}$  na produção de hidrogênio.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais), à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo suporte financeiro. Pelas medidas de GIXRD, agradecem ao Laboratório de Física Aplicada – LFA do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN. Pelo uso da infraestrutura de pesquisa, agradecem ao Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais da UFMG – LCP Nano da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IPCC. Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Ed. Cambridge University Press (2021).
- [2] A. Paracchino *et al.*, A Highly Active Oxide Photocathode for Photoelectrochemical Water Reduction, *Nature Materials*, Vol. 10, no. 1, pp. 456-461 (2011).
- [3] A. Kudo and Y. Miseki, Semiconductors for Photocatalytic Water Splitting, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 38, pp. 253-278 (2009).
- [4] R. J. D. Tilley, Defects in Solids, Ed. John Wiley & Sons, Inc. (2008).
- [5] Y. D. Gamburg and G. Zangari, Theory and Practice of Metal Electrodeposition, New York, Ed. Springer New York (2011).
- [6] Z. Zhang and P. Wang, Highly Stable Copper Oxide Composite as an Effective Photocathode for Water Splitting via a Facile Electrochemical Synthesis Strategy, *J. Mater. Chem.*, Vol. 22, pp. 2456-2464 (2012).
- [7] A. Paracchino *et al.*, Ultrathin Films on Copper (I) Oxide Water Splitting Photocathodes: A Study On Performance And Stability, *Energy Environ. Sci.*, Vol. 5, pp. 8673-8681 (2012).
- [8] A. Paracchino *et al.*, Synthesis and Characterization of High-Photoactivity Electrodeposited  $\text{Cu}_2\text{O}$  Solar Absorber by Photoelectrochemistry and Ultrafast Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, pp. 7341-7350 (2012).
- [9] A. A. Hssi *et al.*, Structural and Optical Properties of Electrodeposited  $\text{Cu}_2\text{O}$  Thin Films. *Materials Today: Proceedings*, Vol. 22, pp. 89-92 (2020).
- [10] L. Na *et al.*, Photo-induced In-situ Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{O}@C$  Nanocomposite for Efficient Photocatalytic Evolution of Hydrogen, *J Fuel Chem Technol*, Vol. 52, no. 5, pp. 698-706 (2024).