

Paulo Roberto Innocente

Fotocatodos de Cu₂O

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física

Orientador: Prof. Dr. André Avelino Pasa
Co-orientador: Dr. Iuri Stefani Brandt

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Innocente, Paulo Roberto
Fotocatodos de Cu_2O / Paulo Roberto Innocente ;
orientador, André Avelino Pasa, coorientador, Iuri
Stefani Brandt, 2017.
105 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis,
2017.

Inclui referências.

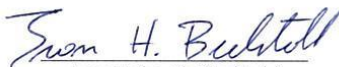
1. Física. 2. Eletrodeposição de Cu_2O . 3.
Revestimento com $\text{Ni}(\text{OH})_2$ por eletrodeposição. 4.
Produção Fotoeletroquímica de H_2 . I. Pasa, André
Avelino. II. Brandt, Iuri Stefani. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Física. IV. Título.

Paulo Roberto Innocente

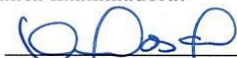
FOTOCATODOS DE Cu2O

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de DOUTOR EM FÍSICA, na área de concentração Física da Matéria Condensada e Mecânica Estatística e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.

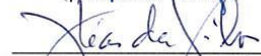
Florianópolis, 9 de agosto de 2017.

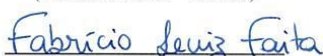

Ivan Helmuth Bechtold
(Coordenador do Programa)

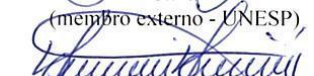
Banca Examinadora:

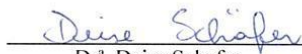

Prof. Dr. André Avelino Pasa
(presidente - UFSC)

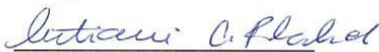

Dr. Sílvia Pelegrini
(membro titular - UFSC)


Prof. Dr. José Humberto Dias da
Silva
(membro externo - UNESP)


Dr. Fabricio Luiz Faixa
(membro titular - UFSC)


Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori
(membro externo -
UNOCHAPECÓ)


Dr. Deise Schäfer
(membro titular - UFSC)


Prof. Dr. Cristiani Campos Plá Cid
(membro titular) - UFSC/FSC

Agradecimentos

Ao professor André pela paciência, pelas correções, orientações e por ter colocado todo laboratório a minha disposição. Agradeço ao co-orientador Iuri, por ter ensinado desde a montagem de uma amostra na haste e pelas orientações em todas as etapas desse trabalho.

Aos colegas do LFFS pela amizade, paciência e prontidão em auxiliar quando necessário. Em especial ao Fabricio pelas discussões e pelas medidas de difração de raios X. Ao Luiz pela ajuda na preparação da solução e nas medidas de XPS. Agradeço também a Bruna pelo auxílio nas medidas de MEV e pela ajuda da Sílvia no tratamento térmico.

Aos diretores Jose Alexandre e Carlos Eduardo pela flexibilização dos horários na Unochapecó. Ao Marcelo, aluno da engenharia elétrica, pelo auxílio na construção do controle do modulador.

A minha esposa Ana Paula por toda paciência e apoio durante todos esses anos.

A Deus, pois sem a suas providências e encorajamento não teríamos finalizado esse trabalho.

A todos muito obrigado!

Resumo

Esta tese trata da síntese e caracterização de fotocátodos de óxido de cuproso (Cu_2O) com finalidade de aplicação na produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água. O Cu_2O é um semicondutor tipo 'p' com a energia do gap de 2,17 eV, o que torna favorável seu uso como fotocátodo para grande parte do espectro solar. Porém, muitos trabalhos tem mostrado a baixa eficiência e ocorrência de reações de oxidação e redução que degradam o fotocátodo de Cu_2O . Com objetivo de obter valores maiores para a fotocorrente e aumentar a estabilidade do Cu_2O em meio aquoso foram realizados tratamento térmico e revestimento com hidróxido de Níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$). Com esse objetivo, filmes de Cu_2O , foram obtidos por eletrodeposição com controle do pH do eletrólito ajustado de 9 a 12.

O teste fotoeletroquímico, realizado com filtro padrão AM1,5G, foi referência para esse trabalho, somado com as aplicações de técnicas de medidas de Difração de Raios X, Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Microscopia Eletrônica de Varredura, medidas Voltametria Cíclica e medições de massa pela balança de quartzo.

Os testes fotoeletroquímicos mostraram aumento significativo da fotocorrente com o tratamento térmico atingindo valores de eficiência comparáveis com trabalhos da literatura. Filmes eletrodepositados em pH 12 apresentam menor oxidação em potenciais positivos e maior fotocorrente catódica em potenciais negativos. O revestimento de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mostrou ser muito eficaz em reduzir a oxidação do Cu_2O e também em aumentar a fotocorrente catódica.

Palavras-chave: Eletrodeposição. Fotoeletroquímica. Hidrogênio.

Abstract

This thesis deals with the synthesis and characterization of cuprous oxide (Cu_2O) photocathodes for application in the production of hydrogen from the electrolysis of water. The Cu_2O is a 'p' type semiconductor with a band gap energy of 2.17 eV, which makes favorable its use as photocathode for great part of the solar spectrum. However, many studies have shown the low efficiency and occurrence of oxidation and reduction reactions that degrade the Cu_2O photocathode. In order to obtain higher values for the photocurrent and to increase the stability of Cu_2O in aqueous medium, a heat treatment and coating with nickel hydroxide ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) were carried out. With this objective, Cu_2O films were obtained by electrodeposition with electrolyte pH adjusted from 9 to 12.

The photoelectrochemical test, performed with AM1.5G standard filter, was a reference for this work, together with X-ray Diffraction measurements, X-ray Photoelectron Spectroscopy, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, Cyclic Voltammetry measurements and mass measurements using a quartz balance.

The photoelectrochemical tests showed a significant increase of the photocurrent with the thermal treatment reaching values of efficiency comparable with works in the literature. Electrodeposited films at pH 12 presented less oxidation in positive potentials and higher cathodic photocurrent at negative potencies. The coating with $\text{Ni}(\text{OH})_2$ showed to be very effective in reducing the oxidation of Cu_2O and also increasing cathodic photocurrent.

Key-words: Electrodeposition. Photoelectrochemistry. Hydrogen.

Símbolos e Siglas

AM	Massa de ar (<i>air mass</i>)
G	Global
AZO	Óxido de zinco dopado com alumínio
Cu ₂ O	Óxido de cuproso ou óxido de cobre I
CuO	Óxido cúprico ou óxido de cobre II
Ni(OH) ₂	Hidróxido de níquel
E _g	Largura da banda proibida (gap)
VB	Banda de valência
CB	Bande de condução
i _{TM}	Corrente elétrica teórica máxima
MoS _{2+X}	Dissulfeto de molibdênio
V _{ext}	Potencial externo
V _{ap}	Potencial aplicado
V _{oc}	Potencial de circuito aberto
V _{FB}	Potencial de onda plana (flat band)
η	Eficiência fotoeletroquímica
η _{TM}	Eficiência teórica máxima
TiO ₂	Óxido de titânio

SUMÁRIO

1. Introdução.....	15
2. Objetivo.....	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos específicos.....	19
3. Revisão Bibliográfica	21
3.1 Produção Fotoeletroquímica de H ₂	21
3.2 Propriedades do Cu ₂ O	25
3.3 Eficiência Fotoeletroquímica	26
3.4 Reações de degradação do Fotocatodo de Cu ₂ O	30
3.5 Revestimento de Fotocatodo de Cu ₂ O.....	32
3.6 Eletrodeposição de Filmes	35
3.6.1 Cálculo da espessura do depósito.....	37
3.7 Eletrodeposição de filmes de Cu ₂ O.....	38
3.8 Crescimento do Ni(OH) ₂ por eletrodeposição.....	40
3.9 Propriedades da Junção Semicondutor - Eletrólito	42
3.9.1 Propriedades do Semicondutor	42
3.9.2 Propriedades do Eletrólito.....	43
3.9.3 Propriedades da junção Semicondutor/eletrólito.....	44
3.9.4 Comportamento da Junção com Incidência de Luz	47
3.9.5 Estados superficiais.....	49
3.9.6 Posicionamento e Dobramento das bandas de energia do Cu ₂ O	50
3.9.7 Capacitância.....	52
3.9.8 Determinação do Flat Band (V _{FB}) e da densidade de portadores	53
3.10 Tratamento Térmico do Cu ₂ O	54
4. Procedimentos Experimentais	57
4.1 Preparação do Substrato.....	57
4.2 Eletrodeposição do Cu ₂ O.....	58
4.3 Tratamento Térmico	58
4.4 Eletrodeposição do filme de Ni(OH) ₂	58
4.5 Simulador Solar	60
4.6 Teste Fotoeletroquímico	62
4.7 Difração de raios X.....	63
4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	63
4.9 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> - XPS)	63
4.10 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> – EIS).....	64
4.11 Microbalança de Cristal de Quartzo.....	71
5. Resultados	73
5.1 Teste Fotoeletroquímico do Fotocatodo de Cu ₂ O	73
5.2 Fotodegradação.....	81
5.3 Cálculo da eficiência.....	84

5.4 Difração de raios X (DRX).....	84
5.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS)	87
5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	90
5.7 Impedância eletroquímica.....	91
6. Análise dos Resultados.....	99
7. Conclusão.....	105
Referências	107

1. Introdução

A produção mundial de energia é quase em sua totalidade baseada em combustíveis fósseis. Aproximadamente 85% da energia usada no mundo tem sua origem em fontes não renováveis como carvão, petróleo e gás natural [1]. Essas fontes de energia são naturalmente limitadas, em longo prazo a produção deve diminuir, aumentando dessa forma o custo da energia para a sociedade. Além do fator econômico, a produção e consumo implicam na liberação de toneladas de CO₂ para a atmosfera, aumentando o efeito estufa e a temperatura global. Em total contraste, as diferentes fontes de energia renováveis como solar, eólica, geotérmica, hidroelétrica e maremotriz não apresentam CO₂ como produto final.

Somente a energia solar tem capacidade de atender a demanda mundial em sua totalidade. Como exemplo, no ano de 2012, o consumo mundial de energia foi de aproximadamente $5,7 \times 10^{20}$ J [1,2] que equivale a potência média de 18 terawatt (TW), portanto 4 ordens de grandeza menor que a potência média da energia solar incidente, que de é de $1,76 \times 10^5$ TW [3]. Mesmo com a previsão do aumento do consumo (43 TW para o ano de 2100) [4] a energia solar é capaz de suprir as necessidades energéticas da sociedade atual e futura.

A energia solar pode ser usada para produzir gás hidrogênio (H₂) através de células fotoeletroquímicas. Esse gás apresenta alta capacidade energética e baixíssima nocividade ao meio ambiente. O hidrogênio é um estoque de combustível e energia valioso que pode ser armazenado com mais facilidade do que a eletricidade ou o calor [5]. A obtenção de gás hidrogênio a partir da redução fotoeletroquímica da água tem sido identificado como um potencial combustível para geração de energia que elimina por completo os compostos de carbono do ciclo global [6,7]. A figura 1 apresenta de forma simplificada a produção de energia a partir do H₂ obtido por um processo fotoeletroquímico usando a energia solar, seguida de armazenamento e a utilização em automóveis onde ocorre a combustão e liberação de água [6].

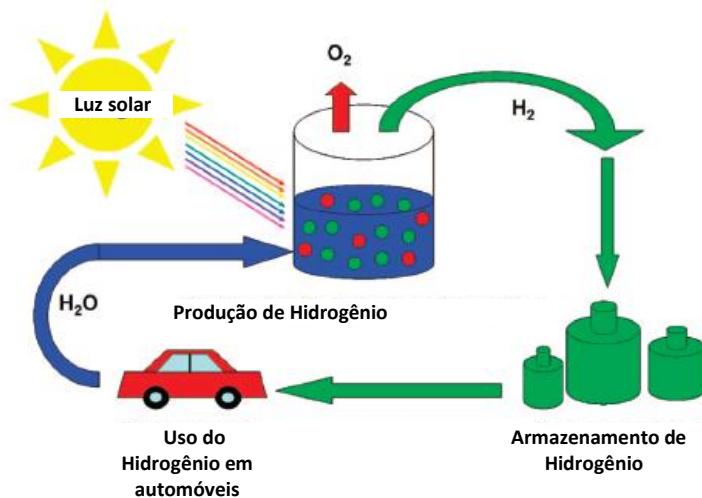


Figura 1: Esquema simplificado da produção e uso do H_2 . Fonte: figura adaptada da referência [6].

O estudo da obtenção de H_2 pelo processo fotoeletroquímico da água iniciou-se com Fujishima e Honda em 1972 utilizando inicialmente radiação ultravioleta com o semicondutor TiO_2 [3]. Nessa época já era conhecida a possibilidade da produção de H_2 por eletrólise, porém é necessário aplicar uma diferença de potencial acima de 1,23 V nos eletrodos, o que torna o processo inviável. Usando esse semicondutor excitado com luz ultravioleta (UV), o processo de decomposição da água pode ocorrer com aplicação de potenciais muito abaixo dos 1,23 V, dessa forma torna-se viável a produção de H_2 a partir da água.

Com o passar dos anos outros materiais foram sendo aplicados como eletrodos e alguns óxidos semicondutores ganharam atenção diante da possibilidade de serem utilizados para absorção do espectro visível da luz. Dentre este óxidos destaca-se o óxido de cobre (I) ou óxido cuproso (Cu_2O) que possui gap de energia (E_g) de 2,17 eV e portanto absorve boa parte do espectro visível. Além disso, o Cu_2O ainda é um material de baixo custo, com baixa toxicidade e disponível em larga escala [8].

Nesta tese são sintetizados e caracterizados fotocátodos de Cu_2O para redução fotoeletroquímica de moléculas de hidrogênio. Estes fotocátodos são compostos por filmes de Cu_2O crescidos por

eletrodeposição. Contudo estes filmes estão suscetíveis a degradação em meio aquoso, portanto é necessário um revestimento para proteção do filme. Nesta tese o filme de Cu_2O foi revestido com hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) por eletrodeposição. Também foi realizado tratamento térmico do filme de Cu_2O com a finalidade de aumentar a eficiência e estabilidade do fotocátodo.

A estrutura desta tese está organizada da seguinte forma:

No capítulo 2 são apresentados os objetivos; no capítulo 3 é abordada a revisão bibliográfica com estudo da produção fotoeletroquímica de H_2 , propriedades do Cu_2O , reações de degradação, revestimentos dos fotocátodos de Cu_2O , parâmetros de eletrodeposição e propriedades da junção semicondutor/eletrólito.

O capítulo 4 é dedicado aos detalhes experimentais, onde é descrito o teste fotoeletroquímico, os parâmetros usados na eletrodeposição e tratamento térmico. Também são citadas as técnicas de caracterização e dada ênfase à Impedância eletroquímica (EIS).

No capítulo 5 são apresentados os resultados dos testes fotoeletroquímicos e das medidas para caracterização dos fotocátodos antes e após o teste fotoeletroquímico. A análise dos resultados é realizada no capítulo 6 e no capítulo 7 são apresentadas as principais conclusões do trabalho.

2. Objetivo

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver fotocátodos de Cu_2O para redução fotoeletroquímica de moléculas de hidrogênio.

2.2 Objetivos específicos

- Eletrodepositar filmes de Cu_2O em diferentes condições de pH com finalidade de reduzir as reações de degradação e aumentar o valor da corrente elétrica relacionada a produção de H_2 .

- Determinar os parâmetros (potencial, temperatura e espessura) de eletrodeposição do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para maior proteção do filme de Cu_2O contra as reações de degradação.

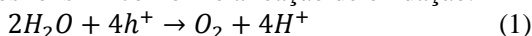
- Determinar os parâmetros de tratamento térmico (temperatura e tempo) do filme de Cu_2O com finalidade de aumentar a eficiência de geração de H_2 .

3. Revisão Bibliográfica

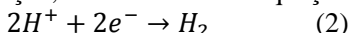
3.1 Produção Fotoeletroquímica de H₂

Uma célula fotoeletroquímica convencional é composta por dois eletrodos (um cátodo e um ânodo) e o eletrólito aquoso, conforme mostrado na figura 2. O ânodo é um semicondutor do tipo ‘n’ que chamaremos de fotoanodo e o cátodo é um semicondutor do tipo ‘p’ que chamaremos de fotocátodo. O eletrólito aquoso é geralmente composto de água e sal dissolvido para aumentar a concentração de íons H⁺ e OH⁻. Quando há incidência de luz com energia acima da energia do gap dos semicondutores ocorre a formação de pares elétron-buraco (e⁻, h⁺).

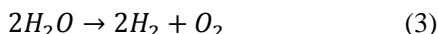
Na célula fotoeletroquímica, ocorrem as seguintes reações para a quebra da molécula de H₂O e geração de H₂. Primeiramente no fotoanodo o buraco migra para a superfície e reage com a água formando O₂ e os íons H⁺ conforme a reação de oxidação:



que ocorre no potencial padrão E^o = 1,23 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (*normal hydrogen electrode* – NHE). O elétron é conduzido na direção contrária do buraco e levado até o fotocátodo. Os elétrons fotogerados no fotocátodo reagem com os íons H⁺ promovendo sua redução, de acordo com a equação:



que ocorre em E^o = 0,0 V vs NHE. Assim, na célula fotoeletroquímica ocorreu a reação para a quebra da molécula de H₂O e geração de H₂.



Essa é uma reação não espontânea (ΔE^o=-1,23V) [9], portanto é necessário aplicar um potencial externo igual ou maior que 1,23 V, porém com o uso do semicondutor como eletrodo, a polarização que naturalmente ocorre devido a junção semicondutor/eletrólito, o posicionamento das bandas de valência e de condução e a incidência de luz podem promover a produção de H₂ aplicando potenciais menores que 1,23 V.

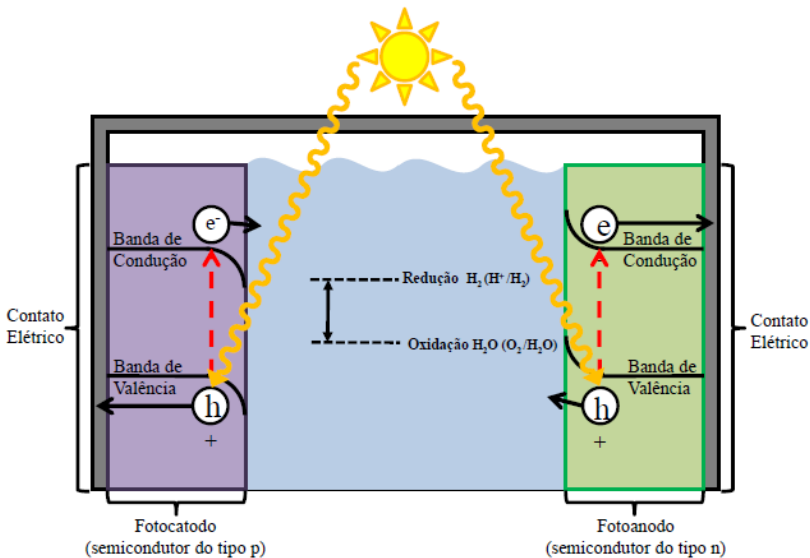


Figura 2: Ilustração de uma célula fotoeletroquímica convencional, formada por dois eletrodos semicondutores. A luz solar absorvida pelos eletrodos é convertida em portadores de carga (e^- , h^+) que possibilitam as reações de oxidação da água e redução de hidrogênio. Fonte: autor.

Para isso é necessário que os potenciais das meias reações (1) e (2) se encontrem entre a banda de valência e de condução do ânodo e do cátodo, respectivamente. O potencial do topo da banda de valência deve ser mais positivo que o potencial de evolução do O_2 e o potencial do início da banda de condução deve ser mais negativo que o potencial de redução do H_2 conforme a célula da figura 2.

Muitos trabalhos usam apenas um eletrodo construído de materiais semicondutores [9], segundo dois modelos de células eletroquímicas que seguem:

- (a) Modelo que usa o semicondutor tipo 'n' como anodo (fotoanodo) e o catodo é um metal conforme mostrado na figura 3(a). Nesse caso a reação (1) é promovida pelos buracos fotogerados no fotoanodos e no contra eletrodo de metal a

corrente de elétrons em direção ao eletrólito provocam a reação (2).

- (b) Modelo em que o catodo (fotocatodo) é um semiconductor tipo 'p' e o anodo é um metal, conforme é apresentado na figura 3(b). A reação (1) ocorre próximo ao contra eletrodo de metal e elétrons fotogerados no fotocatodo seguem em direção ao eletrólito e provocam a reação (2).

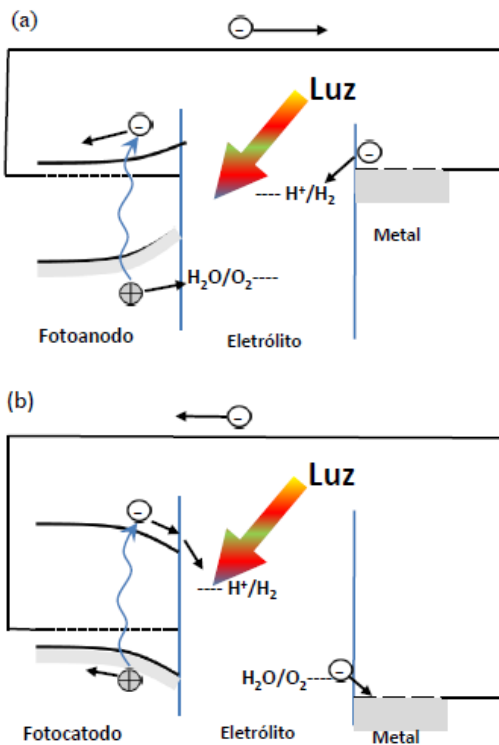


Figura 3: Modelos de células eletroquímicas que tem sido usados: (a) semiconductor tipo n como anodo e o catodo é um metal. (b) catodo é um semiconductor tipo 'p' e o anodo é um metal. Fonte: autor.

Na figura 4(a) é apresentada a célula com fotocatodo de Cu_2O em equilíbrio com o eletrólito e sem aplicação de um potencial externo.

Nesse estado, o potencial de oxidação O_2/H_2O pode estar abaixo do nível de energia de Fermi do metal ou contra eletrodo, então se faz necessário a aplicação de um potencial externo para ocorrer oxidação conforme a equação (1). Na figura 4(b) é mostrado a célula com aplicação de um potencial externo e incidência de luz. A incidência da luz provoca a formação de pares elétron-buraco (e^- , h^+), onde os elétrons no fotocátodo se deslocam em direção ao eletrólito e reagem com os íons H^+ promovendo sua redução conforme a equação (2).

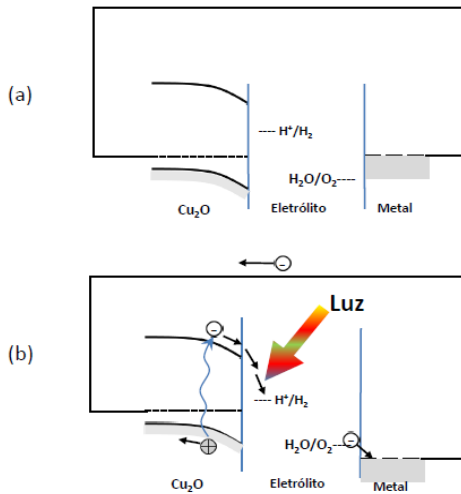


Figura 4: Esquema simplificado da Célula fotoeletroquímica usada nesse trabalho: (a) circuito em equilíbrio elétrico e (b) aplicação de um potencial externo e incidência de luz com geração da fotocorrente. Fonte: autor.

3.2 Propriedades do Cu₂O

Óxido de cobre (Cu₂O) é um óxido metálico com rede cúbica, pertence ao grupo espacial Pn3m (224) e seu parâmetro de rede é igual a 4,27 Å. A figura 5(a) mostra a célula unitária do Cu₂O, os átomos de oxigênio (O) representados pelas esferas maiores e os átomos de cobre (Cu) representados pelas esferas menores. Os átomos de O estão em uma sub célula de corpo centrado e cercados por um tetraedro de átomos de Cu. Esses últimos são dispostos em uma sub célula de face centrada e estão entre dois átomos de O (ver figura 5(b)) [10,11].

O gap de energia do Cu₂O é direto, com valor de 2,17 eV e está localizado no ponto Γ da zona de Brillouin. O Cu₂O, do tipo ‘p’, possui estados aceitadores dentro do gap, com origem nas vacâncias de Cu e também em átomos de O intersticial e geralmente estão localizados 0,4 eV acima da banda de valência [12–15].

Na descrição mais simples do modelo iônico para o Cu₂O os níveis Cu 3*d* formam a parte superior da banda de valência do Cu₂O e os níveis vazios Cu 4*s* formam a parte inferior da banda de condução, portanto o gap refere-se a transições entre os orbitais Cu3*d* – Cu4*s* [16,17].

O Cu₂O, devido às suas propriedades eletrônicas e ópticas apresenta potencial de aplicação em diferentes tecnologias [10]. Na década de 1920, o Cu₂O foi um dos primeiros materiais a serem usados para fabricar células solares [18]. Mais tarde foram desenvolvidas aplicações em memórias [19] e dispositivos ópticos não lineares [20]. Mais recentemente, com o advento da spintrônica, o Cu₂O tem sido estudado em transistores de base metálica [21].

O uso de Cu₂O em células fotoeletroquímicas começou a ser investigado na década de 1970, os primeiros relatos indicaram ser um óxido de uso limitado devido instabilidade em meio aquoso [22–24]. Mais tarde, no final da década de 1990 foi publicado um trabalho por Hara et al, em que obtiveram um bom resultado da decomposição fotocatalítica de água em H₂ e O₂ com Cu₂O na forma de pó sob irradiação de luz visível [25]. Nessa época, um estudo de Jongh et al afirmou que o Cu₂O pode ser estável em condições adequadas [12].

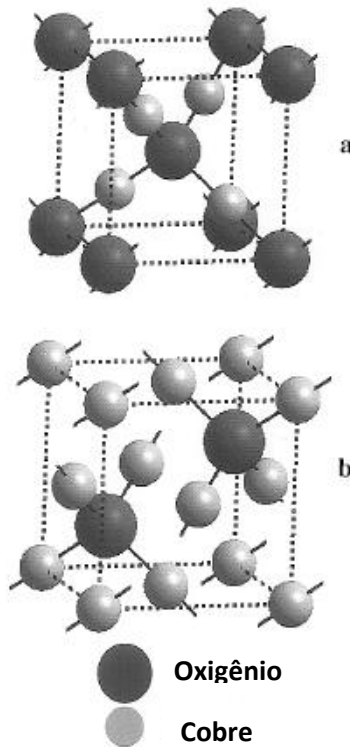


Figura 5: Célula unitária: cada átomo de cobre está entre dois átomos de oxigênio (a) e cada átomo de oxigênio cercado por um tetraedro de átomos de cobre (b). Fonte: figura adaptada da referência [11].

3.3 Eficiência Fotoeletroquímica

A eficiência de uma célula fotoeletroquímica (η) é definida como a energia química do hidrogênio produzido dividido pela energia solar incidente. A energia química do hidrogênio produzido pode ser calculada a partir da taxa de produção de hidrogênio ($\text{mmol H}_2/\text{s}$) multiplicada pela variação da energia livre de Gibbs por mol de H_2 ($\Delta G^\circ = 237 \text{ kJ/mol}$ a 25°C) [26], conforme a equação (4):

$$\eta = \frac{\left(\frac{\text{mmol H}_2}{\text{s}}\right) \times \left(\frac{237.000 \text{ J}}{\text{mol}}\right)}{P_{\text{total}} \left(\frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}\right) \times \text{Area}(\text{cm}^2)} \quad (4)$$

Os termos do numerador podem ser escritos de forma alternativa:

$$\text{taxa de formação de } H_2 \left(\frac{\text{mmol}}{\text{s}} \right) = \frac{i}{nF} \quad (5)$$

$$\frac{\Delta G^0(H_2O)}{nF} = 1,23V \quad (6)$$

onde n é igual a 2, pois são dois moles de elétrons necessários para produzir um mol de H_2 , F é a constante de Faraday ($F=N_a e = 96.485,34 \text{ C/mol}$). N_a é o número de Avogadro (número de átomos por mol igual $6,02 \times 10^{23}$). Com essas considerações e com a aplicação de um potencial externo (V_{ext}), a eficiência pode ser escrita de forma alternativa pela equação (7).

$$\eta = \frac{|i(\text{mA/cm}^2)| \times (1,23 - |V_{\text{ext}}|)(V)}{P_{\text{total}} \left(\frac{\text{mW}}{\text{cm}^2} \right)} \quad (7)$$

Nesse cálculo a eficiência Faradaica é considerada como 100%, isto é, dois elétrons fotogerados são usados somente para gerar uma molécula de H_2 , portanto não são consideradas outras possíveis reações faradaicas. Na célula de três eletrodos o valor de V_{ext} é determinado pela relação:

$$V_{\text{ext}} = V_{\text{ap}} - V_{\text{oc}} \quad (8)$$

onde V_{ap} é diferença de potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e V_{oc} é o potencial de circuito aberto com incidência de luz sobre o semiconductor [27].

Para determinar a eficiência teórica máxima (η_{TM}), tem sido consenso na literatura tomar como padrão o espectro AM1,5G (100 mW/cm^2). O cálculo é realizado usando o valor da corrente máxima teórica (i_{TM}) sem aplicação de potencial externo [26], conforme a equação (9):

$$\eta_{\text{TM}} = \left[\frac{|i_{\text{TM}}(\text{mA/cm}^2)| \times (1,23V)}{\left(\frac{100 \text{ mW}}{\text{cm}^2} \right)} \right]_{\text{A.M1,5G}} \quad (9)$$

Para determinar a fotocorrente teórica máxima (i_{TM}) para um fotoeletrodo é necessário calcular o número de fótons incidentes (f) a partir do espectro AM1,5G que é apresentado na figura 6. Nesse espectro foi determinado o número de fótons (f') para cada comprimento de onda, a partir da intensidade da luz. Para calcular f é necessário realizar a integral, conforme a equação (10):

$$f = \int_{\lambda_i}^{\lambda_F = \frac{hc}{E_g}} f'(\lambda) d\lambda \quad (10)$$

onde h é a constante de Planck ($h=4,136 \times 10^{-15} \text{ eV.s}$), c é a velocidade da luz no vácuo ($c=3,0 \times 10^8 \text{ m/s}$), λ_i é o menor comprimento de onda incidente ($\approx 300 \text{ nm}$) e λ_F é o comprimento de onda cuja energia

coincide com E_g . Fótons com energias menores que E_g não são incluídos nessa soma.

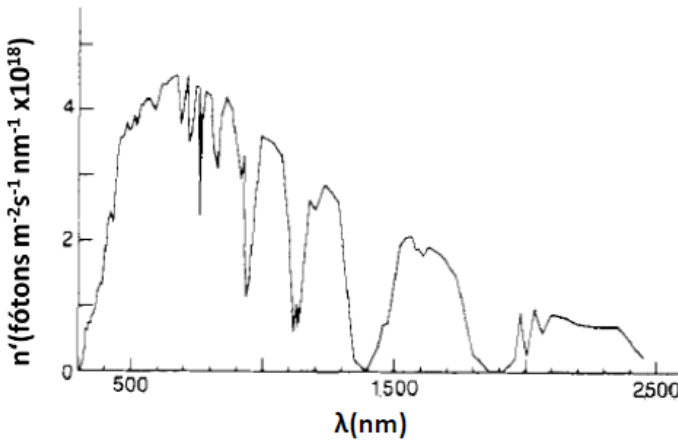


Figura 6: Número de fótons por comprimento de onda do espectro AM1,5G. Fonte: figura adaptada da referência [28].

Considerando que cada fóton incidente gera um par elétron-buraco (e^-, h^+), com o valor de n é possível calcular o número de elétrons fotogerados e com isso a fotocorrente teórica máxima (i_{TM}).

Espera-se que cada fóton incidente desencadeie a formação de um par (e^-, h^+), porém se o fóton incidente tiver energia abaixo do E_g não é aproveitado, e quando tem energia (E) maior que E_g , a diferença de energia ($E - E_g$) também não é aproveitada. Assim ocorre uma perda de energia que é transformada em calor.

Na figura 7 são apresentados os valores de η_{TM} e i_{TM} em função de E_g . Existe um valor inferior limite de E_g para que ocorra a geração de H_2 e este valor é igual a 1,23 eV. No gráfico são destacados alguns óxidos como exemplos: (i) o TiO_2 (anatase) possui $E_g = 3,2$ eV, os valores de η_{TM} e i_{TM} são respectivamente 1% e 1 mA/cm², o WO_3 possui $E_g = 2,6$ eV, os valores de η_{TM} e i_{TM} são respectivamente 6% e 4,9 mA/cm², o $\alpha-Fe_2O_3$ possui $E_g = 2,15$ eV e os valores de η_{TM} e i_{TM} são respectivamente 15,5% e 11,9 mA/cm².

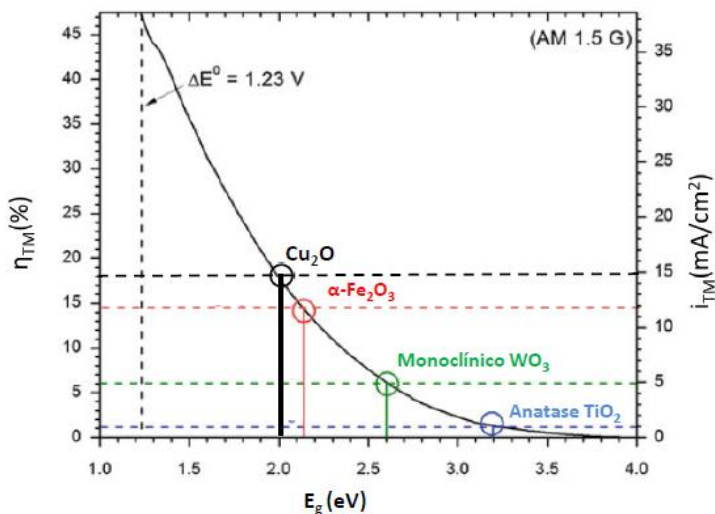


Figura 7: Representação dos valores de η_{TM} e i_{TM} em função de E_g para AM 1,5G. Está indicado especialmente os valores de η_{TM} e i_{TM} para os óxidos de TiO_2 (anatase), WO_3 , $\alpha-Fe_2O_3$ e Cu_2O . Fonte: figura adaptada da referência [26].

O Cu_2O com $E_g \approx 2$ eV, possui valores de η_{TM} e i_{TM} respectivamente iguais a 18% e 14,7 mA/cm² [26,29]. No entanto, muitos trabalhos tem apresentado eficiências muito baixas. Lin et al [30], por exemplo, mediram eficiências de 0,04% e 0,22% para potenciais de de -0,24 V e -0,84 V (vs SCE) respectivamente. Um dos fatores que reduzem a eficiência, são as reflexões e absorções de fótons pelo recipiente que contém a solução, pela própria solução e pela superfície do semiconductor.

Outra perda significativa é devido a recombinação, pois muitas vezes é gerado um par (e^- , h^+), mas ocorre recombinação antes do elétron chegar à superfície para interagir com o eletrólito. A distância que o par (e^- , h^+) percorre antes da recombinação, conhecido como comprimento de difusão (L), é de 10 a 100 nm para o Cu_2O [12,29], que é muito menor do que a profundidade de absorção da luz (d). O valor de d é determinado pelo inverso do coeficiente de absorção ($d \approx 1/\alpha$) e representa a profundidade em que 63% do número de fótons incidentes

são absorvidos, de acordo com a lei de Beer-Lambert [9]. Para Cu_2O eletrodepositado, o valor de d é aproximadamente $2,0 \mu\text{m}$ [12,29].

3.4 Reações de degradação do Fotocátodo de Cu_2O

Reações de oxidação e redução do Cu_2O dependem basicamente do potencial aplicado ao eletrodo de Cu_2O , pH e temperatura da solução (eletrólito) que compõe a célula fotoeletroquímica. O eletrólito geralmente é composto de água deionizada com acréscimo de um sal, que aumenta a condutividade da água pela divisão da molécula da água nos íons OH^- e H^+ .

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica utilizada para acompanhar as possíveis reações eletroquímicas que ocorrem no eletrodo de trabalho, e localizar os potenciais elétricos onde elas ocorrem. A técnica envolve o monitoramento da corrente elétrica que flui na célula mediante varredura de ida e volta do potencial elétrico.

Na figura 8 é apresentado o resultado de uma VC realizada com solução de sulfato/acetado/metanol com pH 7,28, numa janela de potencial de $-0,6\text{V}$ a $1,0 \text{V}$ [31]. Nessa referência o potencial é medido com eletrodo de calomelano saturado (*saturated calomel electrode* – SCE), que apresenta um potencial de $-0,24 \text{V}$ em relação ao NHE.

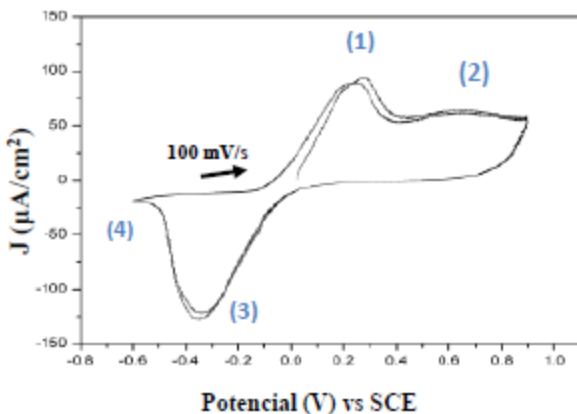
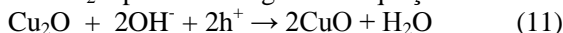


Figura 8: diagrama de CV: densidade de corrente em função do potencial vs SCE. Fonte: figura modificada da referência [31].

O pico (1) da figura 8 indica, conforme as referências [12,29,31–34], a oxidação do Cu_2O para CuO segundo a equação:

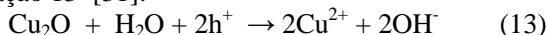


Essa reação deve ocorrer especialmente em potenciais positivos. O íon OH^- tem sua origem no eletrólito e h^+ na banda de valência do Cu_2O . Se considerar a temperatura de 25°

(298 K) e às pressões parciais do H_2 e O_2 iguais a 1 atm por simplificação, o potencial mais provável para ocorrer a oxidação pode ser calculado pela equação de Nernst, conforme expressão [34]:

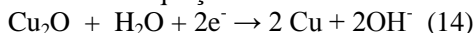
$$E^0 = 0,669 V_{NHE}(0,427 V_{SCE}) - 0,059pH \quad (12)$$

O pico (2) da figura 8 é referente a dissolução de Cu_2O em Cu^{2+} , segundo a equação 13 [31]:



O pico (3) da figura 8 é referente a redução de CuO para Cu_2O [31]. Esse pico também pode estar relacionado a redução do Cu^{2+} para o Cu^+ [35].

O pico (4) é referente a redução do Cu_2O diretamente para Cu [12,29,33,34], conforme a equação:



Fazendo as mesmas simplificações da equação (12), o potencial mais provável para ocorrer a reação (14), pode ser calculado pela equação 15 conforme referência [34]:

$$E^0 = 0,471 V_{NHE}(0,229V_{SCE}) - 0,059pH \quad (15)$$

A reação da equação 14 está ligada a um sinal de corrente catódica, pode ser intensificada com a incidência de luz no filme e deve ocorrer em potenciais negativos. Na referência [12] os autores afirmam a redução de Cu_2O para Cu em $-0,6$ V vs SCE. A referência [29] também relata a transformação do Cu_2O para Cu conforme a equação (14) num teste fotoeletroquímico com solução de Na_2SO_4 com pH 4,9, onde os autores observaram por XPS e raios X a formação de nanopartículas de Cu na superfície do Cu_2O .

O esquema mostrado na figura 9, representa de forma simplificada o potencial das equações (1), (2), (11) e (14) em relação aos potenciais das bandas de valência e condução do Cu_2O para um eletrólito em pH 7.

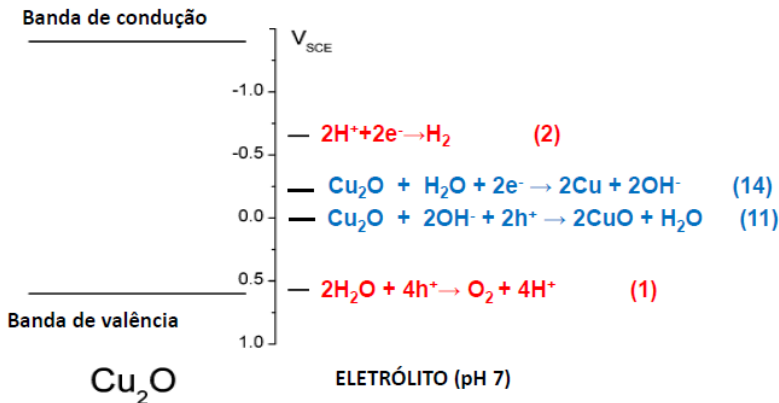


Figura 9: Potencial das equações (1), (2), (11) e (14) para um eletrólito em pH 7 e potencial das bandas de valência e condução do Cu_2O . Potenciais para redução e oxidação do Cu_2O se encontram dentro do band gap. Fonte: figura adaptada da referência [31].

Diante da possibilidade de ocorrerem essas reações de oxidação e redução citadas nesse texto, é necessário evitar o contato direto do eletrólito com o fotocátodo de Cu_2O , evitando o fluxo de íons entre eletrólito e o fotocátodo. Para isso, uma solução possível é utilizar uma camada protetora para a superfície do Cu_2O . O avanço das aplicações do Cu_2O se deu com o desenvolvimento de camadas protetoras.

3.5 Revestimento de Fotocátodo de Cu_2O

Um dos primeiros trabalhos de revestimento do fotocátodo de Cu_2O foi publicado no ano de 2003 por Siripala et al [8]. Eles revestiram o Cu_2O com uma camada de 100 nm de óxido de titânio (TiO_2). O fotocátodo foi construído eletrodepositando Cu_2O sobre substrato de titânio metálico, depois foi colocada uma camada de TiO_2 por evaporação térmica sobre o filme de Cu_2O . O resultado foi positivo, pois a fotocorrente não diminuiu com o revestimento que protegeu o eletrodo de Cu_2O das reações de degradação e foi obtida fotocorrente mesmo com luz visível, o que não era possível apenas com o eletrodo TiO_2 . Mediram um valor de $0,15 \text{ mA/cm}^2$ para $-0,39 \text{ V vs SCE}$ com iluminação de 700 W/m^2 (cerca de 70% do valor padrão de iluminação AM 1.5 G) e obtiveram eficiência de 0,05%.

As bandas desta camada de TiO_2 , também semicondutora, estão ilustradas na figura 10. Essa camada de proteção obedece os critérios

descritos na referência [29], de que a estrutura eletrônica da camada protetora do Cu_2O deve atender a alguns requisitos: a posição da banda de condução deve ser tal que permita a passagem de elétrons fotogerados no Cu_2O para o eletrólito; entre a banda de valência do Cu_2O e da camada protetora é necessária uma barreira de potencial que impeça correntes de elétrons da camada protetora para o Cu_2O ; não pode haver reações de degradação da camada protetora com potencial dentro do *band gap* e não absorver nem espalhar a radiação incidente.

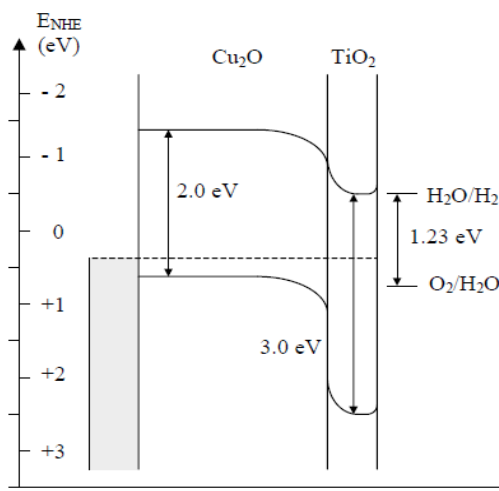


Figura 10: Diagrama de bandas de energia para o Cu_2O e camada protetora. Ocorre o encurvamento das bandas quando entram em equilíbrio. Fonte: figura adaptada da referência [8].

Outros trabalhos mais recentes obtiveram bons resultados, como de Paracchino et al [29], que fizeram uma integração de um eletro catalisador na superfície do semiconductor revestindo o filme de Cu_2O com uma camada de nanotubos de ZnO dopado com Al e uma segunda camada de TiO_2 . Em seguida foram eletrodepositadas nanopartículas de Pt como ativador para a evolução do hidrogênio conforme a figura 11 (a). Com isso a foto-resposta foi melhorada chegando a $-7,6 \text{ mA/cm}^2$ com iluminação AM 1.5 G e no potencial de 0 V vs RHE (eletrodo reversível de Hidrogênio) que é equivalente a $-0,53 \text{ V vs SCE}$ para a solução de Na_2SO_4 ajustada com $\text{pH } 4,9$. No teste de fotodegradação o fotocátodo apresentou uma taxa de estabilidade de 33% após 20 min de

iluminação AM 1.5 G periódica no potencial de $-0,53\text{V}$ vs SCE conforme a figura 11 (b). A taxa de estabilidade é calculada pelo quociente entre a fotocorrente final e inicial.

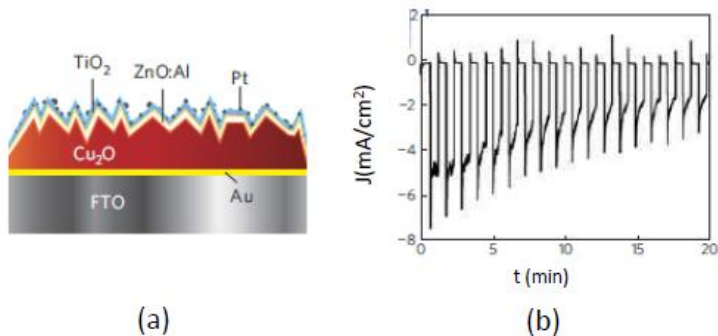


Figura 11: (a) camadas sobre Cu_2O : uma camada de nanotubos de ZnO dopado com Al e uma segunda camada de TiO_2 e em seguida foi eletrodepositado nanopartículas de Pt. (b) teste de fotodegradação. Fonte: figura modificada da referência [29].

Lin et al observaram que com iluminação AM 1.5 G, no potencial de $-0,34\text{ V}$ vs SCE ocorre um aumento da corrente de $-0,47\text{ mA/cm}^2$ para $-0,66\text{ mA/cm}^2$ com o revestimento do Cu_2O com camadas de NiO_x , ou seja, camadas de NiO e Ni(OH)_2 [30]. No teste de fotodegradação, após 20 min de iluminação AM 1.5 G periódica, no potencial de $-0,34\text{V}$ vs SCE, o fotocátodo apresentou um aumento da estabilidade de 21% para 53% com o revestimento. Os autores concluíram que a fase de Ni(OH)_2 foi a responsável pelo aumento da corrente elétrica.

Morales et al revestiram o filme de Cu_2O com camadas de AZO, TiO_2 e utilizaram MoS_{2+x} como catalisador para a reação de redução do H^+ . Os autores mediram uma corrente de $-5,7\text{ mA/cm}^2$ num potencial de $-0,3\text{V}$ vs SCE com iluminação AM 1.5 G. Para esse filme a eficiência chegou a 7% [36].

Hsu et al [37] prepararam um eletrodo de Cu_2O com morfologia de nanocoral obtido a partir da redução térmica do Cu(OH)_2 . Mediram uma densidade de corrente $-1,3\text{ mA/cm}^2$ num potencial de $-0,63\text{V}$ vs SCE com iluminação AM 1.5 G e obtiveram uma eficiência de 1,47%.

Trabalhos têm sido realizados na tentativa de reduzir a recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados, já que no Cu_2O o comprimento de difusão destes pares é pequeno se comparado ao

volume de Cu_2O necessário para absorver a radiação incidente. Até agora, várias nanoestruturas de Cu_2O foram desenvolvidas, incluindo nanofios, nanotubos, nanocubos, nanoesferas e foram fabricados com uma variedade de técnicas, como método hidrotérmico, deposição eletroquímica e banho químico [37].

Recentemente foram publicados trabalhos do revestimento do Cu_2O com óxido de cobre II ou óxido cúprico (CuO). No potencial de -0,5 V vs SCE a eficiência do Cu_2O passou de 0,12% para 0,55 % com uma camada de CuO [27]. Com revestimento mediram uma densidade de corrente -2,1 mA/cm^2 e estabilidade de 53,6 % com iluminação AM 1.5 G periódica, no potencial de -0,53V vs SCE [38].

3.6 Eletrodeposição de Filmes

Eletrodeposição é um método eletroquímico que permite a preparação de filmes sólidos a partir de uma solução precursora. O crescimento de camadas ocorre sobre um substrato condutor ou semicondutor e o processo ocorre normalmente em baixas temperaturas entre 25 e 70 $^{\circ}\text{C}$ [39].

A descoberta desse método é atribuída ao professor italiano Luigi V. Brugnatelli, que em 1805 eletrodepositou um metal na superfície de um substrato metálico. Quatro décadas depois, John Wright, de Birmingham (Inglaterra) descobriu que a solução aquosa de cianeto de potássio é um eletrólito adequado para eletrodepositar ouro e prata, através de uma corrente elétrica [39], então se desenvolveu o revestimentos de materiais a partir da eletrólise. A partir de 1940 com o advento de dispositivos eletrônicos formados por estruturas nanométricas, a técnica de eletrodeposição se tornou uma ótima alternativa para a fabricação destas estruturas, se destacando na obtenção de multicamadas magnéticas e na deposição de metais sobre semicondutores, sendo amplamente empregada na indústria de eletrônica [21].

A técnica de eletrodeposição tem uma grande vantagem em relação a outros métodos de produção de filmes finos, como a possibilidade de se realizar a deposição em condições normais de pressão e temperatura, o que requer um equipamento relativamente barato [40]. Outros pontos positivos são o controle das taxas de deposição e não necessidade de posterior tratamento térmico.

No processo de eletrodeposição é estabelecida uma corrente elétrica na célula eletroquímica através de dois eletrodos condutores ou semicondutores imersos no eletrólito. Eletrólitos para eletrodeposição

são geralmente soluções aquosas contendo íons positivos e negativos, preparados pela dissolução de sais metálicos. O eletrodo que suporta a amostra que receberá deposição é chamado de eletrodo de trabalho e é ligado ao polo negativo do potenciostato, também chamado de cátodo. O eletrodo ligado ao potencial positivo do potenciostato é o contra eletrodo (CE). Esse eletrodo é o ânodo, ele é inerte, geralmente de platina. O potencial elétrico imposto pelo potenciostato entre o ET e o CE é monitorado por um terceiro eletrodo denominado de eletrodo de referência (ER). O monitoramento ocorre medindo o potencial entre os eletrodos ET e ER.

O eletrodo de referência (ER) deve estar na posição de acordo com a figura 12 e seu uso se deve a necessidade de controlar o potencial sobre o ET, independentemente do eletrólito utilizado. Para desempenhar essa função esse eletrodo possui uma alta resistência interna impedindo quase que totalmente a passagem de carga.

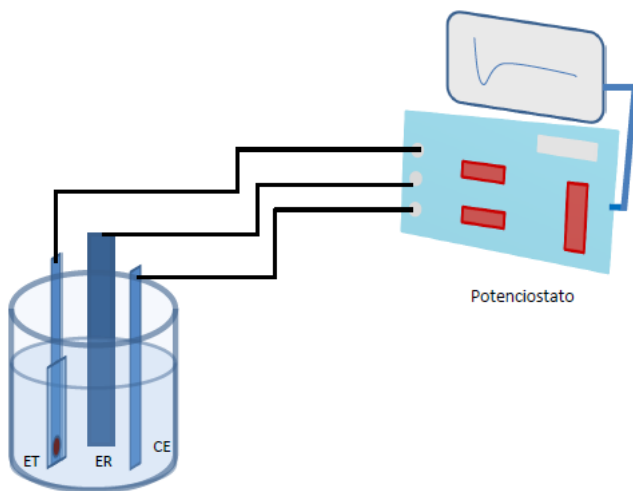


Figura 12: Esquema da montagem da célula eletroquímica. Fonte: autor.

Durante a eletrodeposição, é possível usar o potenciostato de forma que a deposição seja potenciostática, onde as reações de oxidação e redução são promovidas mantendo constante a diferença de potencial elétrico entre o ET e o ER, enquanto se registra os valores de corrente elétrica entre o ET e o CE. A curva que representa o comportamento da corrente de deposição em função do tempo é denominada transiente de

corrente. Outra forma é a deposição galvanostática que cresce o material mantendo fixo o valor da corrente elétrica que flui através do ET e do CE, independente dos valores observados para o potencial elétrico entre os ER e o ET.

3.6.1 Cálculo da espessura do depósito

Assumindo que todos os íons metálicos reduzidos na superfície do eletrodo de trabalho estarão revestindo a superfície, a quantidade total de material eletrodepositado pode ser calculada a partir da carga Q (em coulombs), que representa o produto do número total N de átomos eletrodepositados vezes a carga de n elétrons [39], dado pela expressão conhecida como lei de Faraday:

$$Q = Nne \quad (16)$$

onde e é a carga do elétron ($e=1,6 \times 10^{-19}$ C). A quantidade N pode ser expressa por:

$$N = \frac{mN_a}{M} \quad (17)$$

onde m é a massa eletrodepositada (g) e M é o peso atômico (g/mol). A carga é calculada a partir da corrente elétrica i e o tempo t :

$$Q = \int i dt \quad (18)$$

Na sequência, conhecendo a área A (m^2) da superfície que recebeu a eletrodeposição é possível calcular a espessura h do depósito. Para isso é necessário saber a densidade d (g/m^3) onde $d=m/V$ e $V=Ah$. Assim, a equação (17) pode ser reescrita como:

$$N = \frac{dAhN_a}{M} \quad (19)$$

e a equação (18) pode ser reescrita como:

$$Q = \frac{ndAhN_a e}{M} = \frac{ndAhF}{M} \quad (20)$$

Finalmente é possível calcular a espessura h pela equação:

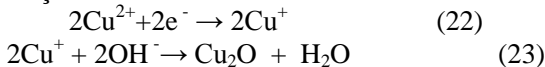
$$h = \frac{MQ}{ndAF} \quad (21)$$

Para eletrodeposição do Cu_2O os valores dos parâmetros são: $M = 143,1$ g/mol, $n = 2$, $d = 6$ g/cm³, $A = 0,5$ cm² e $F = 96.485,34$ C/mol, portanto pode-se esperar uma espessura de 300 nm para o filme, quando uma carga 0,12C é depositada.

Esse é um cálculo em que se considera 100% de eficiência eletroquímica, porém num processo de deposição, pode ocorrer que parte da corrente não seja utilizada para a eletrodeposição do material de interesse. Uma fração desta corrente pode ser utilizada por algum outro processo (em paralelo) como, por exemplo, redução do H_2 .

3.7 Eletrodeposição de filmes de Cu₂O

Para formação do Cu₂O ocorre redução de Cu²⁺ para Cu⁺, seguida pela precipitação de Cu⁺ para Cu₂O, devido à baixa solubilidade do cobre monovalente em água [11]. As reações eletroquímicas que devem ocorrer para formação de óxido de cobre estão descritas abaixo [16]:



Se realizada uma medida de voltametria num eletrólito aquoso contendo algum sal de Cu²⁺, então é possível aferir a faixa de potenciais em que ocorre a formação do Cu₂O. Por exemplo, para um eletrólito com pH 9 composto por CuSO₄ é observado por voltametria a formação do Cu₂O na faixa de potenciais de entre -0.35 e -0.55 V [11] conforme mostrado na figura 13.

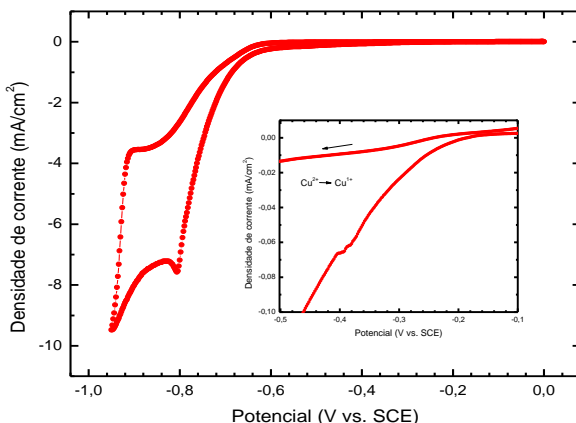


Figura 13: Voltametria cíclica num eletrólito aquoso contendo algum sal de Cu²⁺. No inset destaca a faixa de potenciais em que ocorre a formação do Cu₂O. Fonte: figura extraída da referência [41].

Aplicando-se potenciais muito negativos da ordem de -0,8 V, terá a redução de íons Cu²⁺ para cobre metálico e o crescimento de uma camada de cobre [42].

O Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) já realizou vários trabalhos envolvendo eletrodeposição de Cu₂O [13,16,41,42]. Frequentemente é empregada uma solução aquosa contendo o sal sulfato de cobre (CuSO₄), ácido láctico (C₃H₆O₃) e hidróxido de sódio (NaOH)

onde cada constituinte tem uma função específica para auxiliar no bom desempenho do processo. O primeiro deles, sulfato de cobre, é um sal do elemento cobre necessário para fornecer os íons do metal. O ácido láctico complexa os íons Cu^{2+} , atuando como inibidor na formação de precipitados do tipo $\text{Cu}(\text{OH})_2$ em ambientes básicos. Por fim, uma solução básica de hidróxido de sódio, reagente adicionado para controlar o pH da solução.

A orientação de crescimento do Cu_2O é influenciada especialmente pelo pH do eletrólito e pelo substrato. Filmes eletrodepositados sobre substratos In_2O_3 indicaram que a orientação (100) é preferencial para pH 8,2 e 9,1; a orientação (110) é preferencial para a faixa de pHs de 9,4 a 9,9 e acima de pH 10,2 predomina a orientação (111) [43]. Esta dependência está relacionada com densidade de átomos de oxigênio nos planos (100), (110) e (111) que é respectivamente, 2,78, 5,89 e 8,83 nm^{-2} [43].

Com alteração do pH para valores menores é possível obter Cu_2O tipo 'n' conforme a referência [42], onde a eletrodeposição foi realizada com pH 4,9 e obtido Cu_2O tipo n, para eletrodeposição com pH 7 foi obtido Cu_2O tipo 'p'.

Brandt et al [13] observaram que o crescimento do Cu_2O com substrato de Ni(111) com a solução em pH 10,00 é inicialmente na direção [111] e depois de determinada espessura (~900 nm) muda para [100]. Por outro lado, para pH10,10 a direção de crescimento é [111] para todas as espessuras. Isto indica que o pH 10,00 inicialmente o crescimento é na direção [111] por influência do substrato e depois de certa espessura a influencia do pH da solução passa a prevalecer, o qual induz crescimento na direção [100]. Já em pH 10,10 ambos, pH e substrato, induzem crescimento na direção [111] e por isso para todas as espessura a direção de crescimento é [111]. Para comprovar este comportamento, foram depositados filmes de Cu_2O em pH 10,00 e 10,10 sobre Si(100). O descasamento de rede do plano (100) do Si é igual para o plano (100) do Cu_2O e para o (111) do Cu_2O . Portanto, em relação ao substrato Si(100) é indiferente se o Cu_2O cresce na direção [111] ou [100]. Sendo o Si(100) é um substrato adequado para testar a influencia do pH 10.00 e 10.10. A referência 13 então mostra que em pH 10,00 os filmes de Cu_2O crescidos sobre Si(100) apresentam direção de crescimento [100] para todas as espessuras e em pH10,10 direção [111] para todas as espessuras. Isto demonstra que uma variação de 1% no pH (de 10,00 para 10,10) é capaz de alterar a direção de [100] para [111].

As propriedades elétrica do Cu_2O também dependem do pH do eletrólito utilizado para sua deposição. Filmes de Cu_2O eletrodepositado com pH maiores tem apresentado uma maior concentração de portadores de carga. A concentração foi calculada em $3,62 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $1,89 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, e $5,51 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ para pHs 7, 8 e 9 respectivamente [44]. Na referência [45] foi alterado o pH da solução de 9 a 13, as medidas mostraram uma redução da resistividade de $2,0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ para $3,2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ respectivamente.

Quanto ao potencial de eletrodeposição de óxido de cobre, trabalhos realizados no LFFS asseguram a formação do Cu_2O tipo 'p' para pH maiores que 9 e potenciais entre -0,4 e -0,5 V com eletrólito em temperatura ambiente [16,42]. Para eletrodeposição na forma galvanostática são usadas densidades de corrente entre 0,05 a 3,0 mA/cm^2 [46]. Para densidades de correntes mais altas o potencial de eletrodeposição pode atingir valores negativos de módulo demasiadamente alto e instável podendo não ocorrer somente eletrodeposição de Cu_2O , mas de Cu também.

3.8 Crescimento do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ por eletrodeposição

Hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) possui dois poliformos bem caracterizados, as fases α e β . A fase α possui as suas camadas intercaladas com ânions ou moléculas de água. Nessa fase a célula unitária é hexagonal com parâmetros de rede $a=3,08\text{\AA}$ e $c=8,05\text{\AA}$ [47]. Para a fase β os parâmetros de rede são $a=3,126\text{\AA}$ e $c=4,605\text{\AA}$ [48]. Pode ocorrer a conversão da fase α para fase β , conforme prevê a literatura, através de processos de envelhecimento [49].

Há registros na literatura dos valores do gap de energia de 3,8 eV para fase α [50] e de 2,9 eV para fase β [47]. Estes valores podem variar dependendo das características estruturais e do processo de preparação [51,52].

Na figura 14 são apresentadas as células unitárias das fases α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ conforme a referência [47].

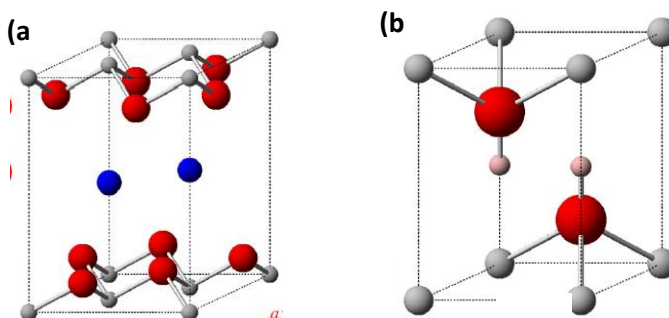
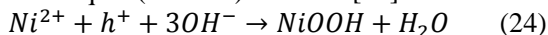


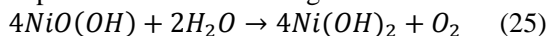
Figura 14: (a) Célula unitária da fase α -Ni(OH)₂ e em (b) célula unitária da fase β -Ni(OH)₂. Esferas cinzas, vermelhas pequenas, vermelhas grandes, rosas e azuis representam íons de Ni²⁺, OH⁻, O²⁻, H⁺ e moléculas H₂O, respectivamente. Fonte: figura adaptada da referência [47].

O Ni(OH)₂ pode ser preparado por vários métodos, a escolha da técnica mais adequada depende das características desejadas do material, como fase (α ou β), cristalinidade, morfologia (nano-estrutura, porosidade, etc) e forma (pó, filme fino, etc). Os principais métodos de obtenção são: precipitação química, precipitação eletroquímica (eletrodeposição anódica e catódica), sol-gel, envelhecimento químico, síntese hidrotérmica e solvotérmica [47].

Nesse trabalho o Ni(OH)₂ foi obtido por eletrodeposição anódica sobre substrato de Cu₂O, usando uma solução de sulfato de níquel, que contém íons Ni²⁺. O eletrodo de trabalho é submetido a um potencial positivo, que produzirá a oxidação dos íons Ni²⁺, que conduz à formação de oxi-hidróxido de níquel (NiOOH) instável [53]:



O processo de conversão de NiOOH para Ni(OH)₂ se dá através de um processo espontâneo de auto descarga.



3.9 Propriedades da Junção Semicondutor - Eletrólito

3.9.1 Propriedades do Semicondutor

A posição do nível de Fermi (E_F) em um semicondutor influencia diretamente nas propriedades deste semicondutor. Num semicondutor intrínseco o nível de Fermi fica próximo do centro da banda proibida. Nesse caso $E_i = E_F$ onde E_i é o nível de Fermi para o semicondutor intrínseco. Para esse semicondutor a concentração (n) de portadores de carga negativa (elétrons) por unidade de volume na banda de condução é igual a concentração (p) de portadores de cargas positivas (buracos) por unidade de volume na banda de valência. Sendo assim, pode-se escrever a seguinte equação para a concentração de portadores (n_i) do condutor intrínseco quando este se encontra em equilíbrio [54]:

$$n = p = n_i \quad (26)$$

O semicondutor extrínseco do tipo ‘n’ possui uma concentração maior de portadores negativos do que de positivos ($n \gg p$) e possui uma concentração de estados doadores (N_D) logo abaixo da banda de condução. E o semicondutor do tipo ‘p’ apresenta uma concentração maior de buracos do que de elétrons ($p \gg n$) e possui uma concentração de estados aceitadores (N_A) logo acima da banda de valência.

A concentração de estados doadores ionizados (N_D^+) é referente a estados doadores que perderam elétron para banda de condução e a concentração de estados aceitadores ionizados (N_A^-) é referente a estados aceitadores que receberam elétrons da banda de valência.

A condição para que o material seja eletricamente neutro é:

$$n + N_A^- = p + N_D^+ \quad (27)$$

Assim, para um semicondutor tipo ‘n’:

$$n \cong p + N_D^+ \quad (28)$$

Com a condição $n \gg p$ e considerando que todos os estados doadores sejam ionizados ($N_D \cong N_D^+$), pode ser escrito que:

$$n \approx N_d \quad (29)$$

De forma análoga, para o semicondutor tipo ‘p’:

$$p \approx N_a \quad (30)$$

Portando, N_A e N_D podem ser nomeados de concentração de portadores de carga no semicondutor tipo ‘n’ e tipo ‘p’ respectivamente.

A posição do nível de Fermi (E_F) depende da concentração de cada portador. Para o semicondutor tipo “n”, E_F pode ser calculado por [55,56]

$$E_F = E_c + k_B T \ln \frac{n}{N_c} \quad (31)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann ($8,62 \times 10^{-5}$ eV/K), T a temperatura, N_C é a concentração efetiva de estados no fundo da banda de condução e E_C é energia do fundo da banda de condução. Para o semiconductor tipo “p”, E_F pode ser calculado por:

$$E_F = E_V - k_B T \ln \frac{p}{N_V} \quad (32)$$

onde N_V é a concentração efetiva de estado no topo da banda de valência e E_C é energia do topo da banda de valência. Assim, o nível de Fermi (E_F) está próximo da banda valência para o semiconductor tipo ‘p’ e próximo da banda de condução para o semiconductor tipo ‘n’.

3.9.2 Propriedades do Eletrólito

Os potenciais de redução e oxidação do eletrólito diferem dos valores padrões especialmente devido às variações do pH. Para prever esses valores, é usada a equação de Nernst, que leva em conta o potencial padrão e o pH do eletrólito.

Dessa forma, o potencial de redução de hidrogênio (E_1) em função do pH da solução, pode ser determinado pela equação [34].

$$E_1 = 0,000 V_{vs NHE} (-0,242 V_{vs SCE}) - 0,059 pH \quad (33)$$

onde é considerada a temperatura de 25°C (298 K) e para simplificação do cálculo foram consideradas as pressões parciais do H_2 e O_2 iguais a 1 atm. De forma semelhante, o potencial de oxidação (E_2), pode ser calculado pela equação:

$$E_2 = 1,228 V_{vs NHE} (0,986 V_{vs SCE}) - 0,059 pH \quad (34)$$

Através dos valores de E_1 e E_2 é possível calcular o potencial eletroquímico da solução (E_{redox}). Na figura 15 é apresentado o potencial E_{redox} entre a representação da densidade de níveis de energia aceitadores de elétrons (OX) e densidade de níveis de energia doadores de elétrons (RED) [55]. O comportamento da densidade de probabilidade ($W(\epsilon)$) é representada por uma distribuição gaussiana, onde E_1 representa o nível de energia mais provável para ocorrer a “aceitação” de elétron pelo agente oxidante. O valor de E_2 representa nível de energia mais provável para ocorrer a “doação” do elétron pelo agente redutor.

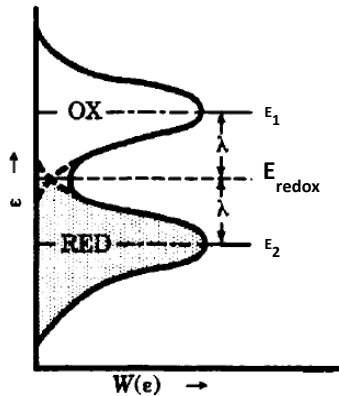


Figura 15: Representação da energia ε em função da densidade de probabilidade ($W(\varepsilon)$). O potencial E_{redox} entre os níveis de energia aceitadores de elétrons (OX) e densidade de níveis de energia doadores de elétrons (RED). Fonte: figura modificada da referência [55].

A diferença de potencial entre E_1 ou E_2 do potencial E_{redox} é denominada pela letra grega λ e pode ser calculada pela equação [57]:

$$\lambda = \frac{E_1 - E_2}{2}, \quad (35)$$

e o valor de E_{redox} pela equação:

$$E_{\text{redox}} = E_1 - \lambda. \quad (36)$$

3.9.3 Propriedades da junção Semicondutor/eletrólito

Um eletrólito e um semicondutor separados eletricamente possuem seus níveis de referência E_F e E_{redox} deslocados conforme a figura 16, onde é apresentado o semicondutor tipo 'n' para exemplo. Com relação ao nível de energia do vácuo, E_F está na posição ϕ , chamada de função trabalho e o fundo da banda de condução está na posição χ chamada de afinidade eletrônica do condutor. O potencial 0,0 V vs NHE está numa posição de aproximadamente -4,5 eV em relação ao nível de energia de vácuo [58].

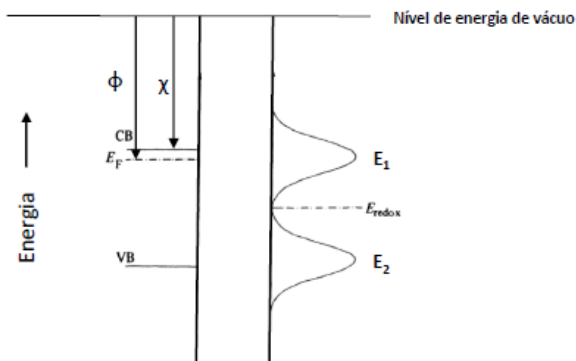


Figura 16: Representação de E_F , CB e VB com relação ao nível de energia do vácuo, onde ϕ e χ representam a função trabalho e a afinidade eletrônica do semicondutor com relação ao nível de energia do vácuo, respectivamente. Fonte: figura adaptada da referência [57].

Quando o semicondutor é colocado em contato com o eletrólito, ocorre movimentação e transferência de cargas (e^- , h^+) entre o semicondutor e o eletrólito, semelhante a uma junção p-n. No equilíbrio, se o semicondutor é do tipo 'n', a transferência de carga promove uma concentração de cargas positivas na região do semicondutor próxima ao eletrólito e negativa na região do eletrólito próximo ao semicondutor, e se for um semicondutor tipo 'p', ocorre o inverso. Com isso ocorre a formação de um campo elétrico interfacial e consequentemente uma variação de potencial elétrico [9]. De outro ponto de vista, pode-se afirmar que o nível de Fermi (E_F) do semicondutor se iguala ao nível de potencial E_{redox} no equilíbrio [58].

$$E_F = E_{redox} \quad (\text{no equilíbrio}) \quad (37)$$

Na figura 17 (a) é apresentado o contato do eletrólito com um semicondutor do tipo 'n' e na figura 17 (b) com um semicondutor do tipo 'p'.

Para um dado semicondutor e eletrólito em contato, existe um potencial único para o qual a queda de potencial no volume do semicondutor é zero e não existe a região de carga espacial. Este valor de potencial é conhecido como potencial de banda plana ou flat band (V_{FB}) [59]. Na figura 17 foi representado V_{FB} para um semicondutor

tipo 'n' e tipo 'p'. Para geração de H_2 com semiconductor tipo 'n' como fotoanodo, é recomendável que V_{FB} seja grande e negativo, mas para o semiconductor tipo 'p' como fotocátodo, é recomendável que V_{FB} seja grande e positivo

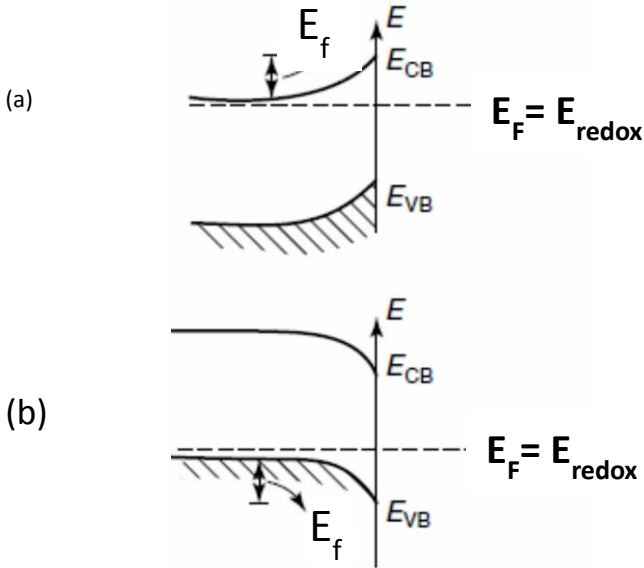


Figura 17: (a) contato do eletrólito com o semiconductor tipo 'n' e (b) com o semiconductor tipo 'p'. V_{FB} é o valor do flat band. Fonte: figura modificada da referência [58].

Conhecendo os valores de E_F e E_{redox} e assumindo a condição de equilíbrio, é possível prever o dobramento das bandas mostrados na figura 17. Como valor de E_{redox} depende do pH do eletrólito, conseqüentemente o dobramento das bandas do Cu_2O tipo 'p' por exemplo, será mais intenso para eletrólito com pHs maiores (veja figura 18 (a) e (b)).

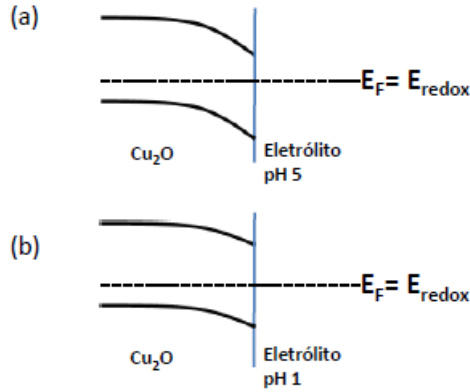


Figura 18: Dependência do dobramento das bandas com o pH do eletrólito e E_F . Fonte: autor.

Para geração de H_2 com fotocátodo de Cu_2O o campo elétrico interfacial que surge na região de carga espacial é indispensável para a movimentação de elétrons em direção a solução para serem absorvidos pelos íons H^+ e promoverem a geração de H_2 diminuindo a probabilidade de recombinação.

3.9.4 Comportamento da Junção com Incidência de Luz

Com incidência de luz ocorre a criação dos pares (e^-, h^+), com isso aumenta a concentração de portadores de carga. O novo valor da concentração de elétrons (n^*) e de buracos (p^*) terá adição dos portadores fotogerados pela luz incidente, conforme as equações a seguir [55,56]:

$$n^* = n + \Delta n^* \quad (38)$$

$$p^* = p + \Delta p^* \quad (39)$$

onde Δn^* e Δp^* representam a variação na concentração de elétrons e buracos respectivamente, com incidência da luz. Essas variações são equivalentes:

$$\Delta n^* = \Delta p^* \quad (40)$$

portanto, terão mais significado na concentração dos portadores minoritários. Como o nível de Fermi depende da concentração de portadores de carga, com a incidência da luz haverá alteração para um novo nível de Fermi, chamado de Quase Nível de Fermi. Nessa configuração de quase no equilíbrio, é mais adequada a representação

com dois níveis de energia, o Quase Nível de Fermi para elétrons (E_{Fn}) e Quase Nível de Fermi para buracos (E_{Fp}).

$$E_{Fn} = E_c + k_B T \ln \frac{n^*}{N_C} \quad (41)$$

$$E_{Fp} = E_v + k_B T \ln \frac{p^*}{N_V} \quad (42)$$

No escuro, o equilíbrio térmico é estabelecido entre os elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência, de tal forma que: $E_{Fn} = E_{Fp} = E_F$. Mas com a incidência de luz é provocada a desigualdade, de tal forma que $E_{Fn} > E_F > E_{Fp}$. Na figura 19 são representados E_F , E_{Fn} e E_{Fp} para o semiconductor tipo 'n' e tipo 'p' com luz incidente. Como os pares de elétrons-buracos fotoexcitados são formados apenas dentro de uma profundidade limitada, a partir da superfície semicondutora à qual os fótons irradiadores podem penetrar, a divisão induzida por fótons do E_F nos E_{Fn} e E_{Fp} ocorre somente em uma camada superficial de profundidade limitada, conforme a figura 19.

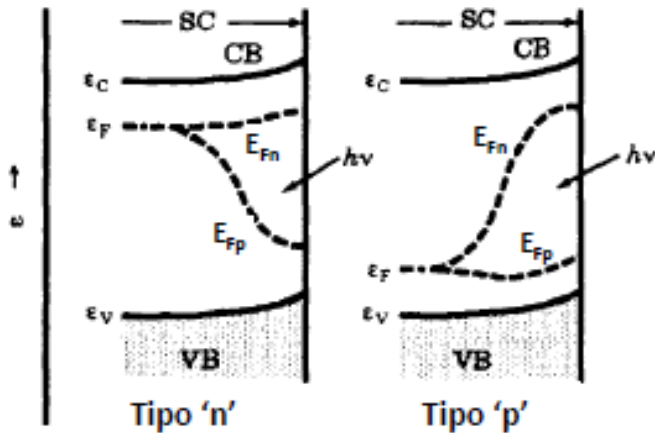


Figura 19: Representação dos estados E_F , E_{Fn} e E_{Fp} para o semiconductor tipo 'n' e tipo 'p' com luz incidente. Fonte: figura adaptada da referência [55].

3.9.5 Estados superficiais

Os estados superficiais (E_{ss}) surgem devido à terminação abrupta da rede cristalina na superfície, que conduz a um arranjo de ligação diferente daquele existente na porção volumétrica do material. De forma natural, o fim da rede torna incompleta as ligações entre átomos, se o efeito é restrito à rede do semiconductor, sem ligação química com o ambiente, esses estados superficiais são chamados de intrínsecos. Átomos superficiais também podem completar suas ligações com o eletrólito ou com o próprio ar – os estados criados com essas ligações são chamados de extrínsecos. Os estados criados, semelhante a dopagem de semicondutores, podem ser doadores e aceptadores [55,60]. Geralmente estão entre a banda de valência e condução conforme a figura 20, podendo assumir energias diferentes ou pertencerem a um mesmo nível energético.

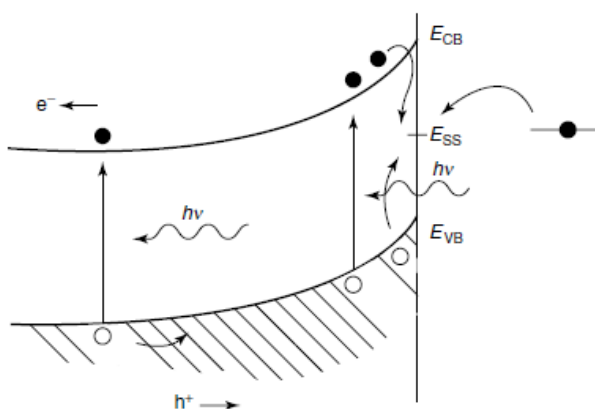


Figura 20: Estados superficiais (E_{ss}) estão entre a banda de valência e condução. Fonte: figura adaptada da referência [58]

Impurezas e rugosidade da superfície aumentam a concentração de estados superficiais, que possivelmente irão interferir no processo fotoeletroquímico [58]. Os estados superficiais produzem efeitos recombinação e geração de pares (e^- , h^+) e em alta concentração podem aumentar o dobramento das bandas de energia e alterar o nível de Fermi. A figura 21 (a) mostra um semiconductor do tipo n e seu nível de Fermi (E_F) e também é representada a densidade de um estado superficial e o

respectivo nível de Fermi (E_F^*). De forma semelhante a junção p-n, estes dois níveis (E_F^* e E_F) se igualam e com isso ocorre dobramento das bandas de energia [55], conforme mostrado na figura 21(b).

Os estados superficiais, devido a movimentação de carga, formam uma camada de carga espacial, que é responsável pela formação de uma capacitância de estado superficial (C_{SS}), que é muito significativa nas medidas de impedância eletroquímica.

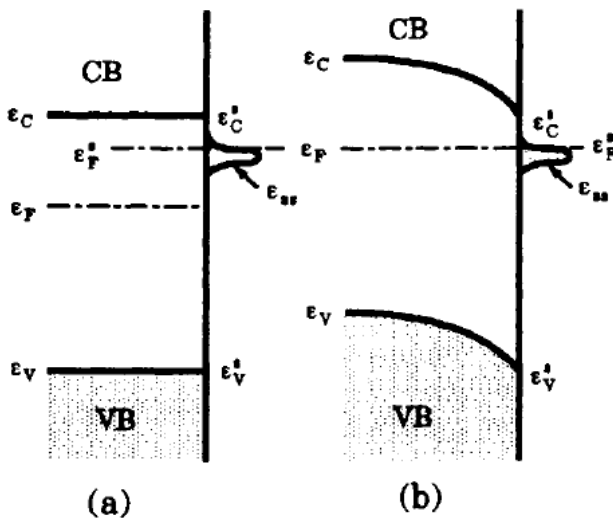


Figura 21: (a) Semicondutor tipo 'n' e seu nível de Fermi (E_F) e também é representado a concentração de estado superficial e o respectivo nível de Fermi (E_F^*). (b) Os dois níveis (E_F^* e E_F) se igualam e com isso ocorre dobramento das bandas de energia. Fonte: figura adaptada da referência [55].

3.9.6 Posicionamento e Dobramento das bandas de energia do Cu_2O

Na figura 22 é apresentado um esquema localizando E_{redox} do eletrólito. Também está representado E_F , VB e CB do filme de Cu_2O nas escalas de potenciais vs SHE e SCE e de energia com relação ao nível de vácuo. O potencial 0,0V vs SHE está a -4,5 eV em relação ao vácuo [58]. Para pH 4,9, E_{redox} foi calculado pela equações (38) e está a -4,8V com relação ao vácuo. O valor da função trabalho para o Cu_2O é de 4,9 eV [61,62] e da eletroafinidade é de 3,2 eV [63]. Com estes

valores foi possível representar a BV e BC e seu dobramento no equilíbrio. Nessa figura 22 foi considerado E_F igual a 0,6 eV acima da BV, mas podem haver variações nesse valor dependendo de processo de síntese.

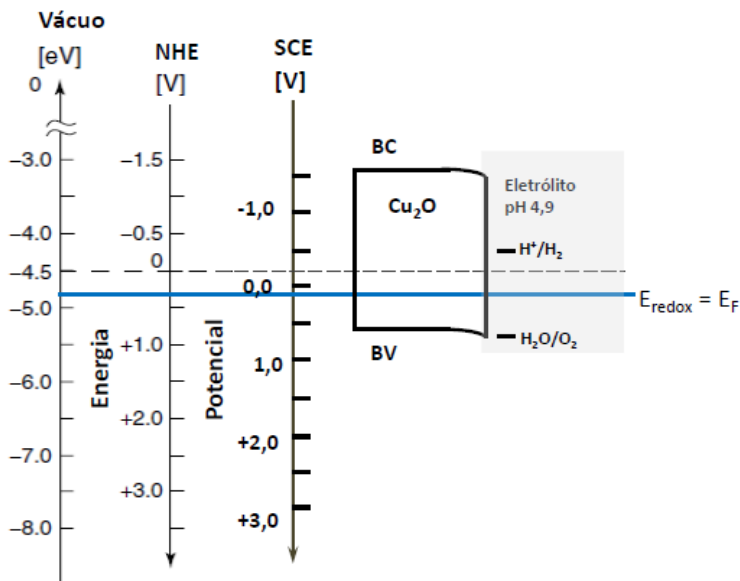


Figura 22: Esquema localizando E_{redox} , E_F , BV e BC do filme de Cu_2O nas escalas de potenciais vs NHE e vs SCE e de energia com relação ao nível de vácuo. Fonte: autor.

O dobramento das bandas é alterado com mudanças no nível de Fermi, com variações do pH do eletrólito e com a aplicação de potencial externo na célula fotoeletroquímica. Na figura 23 são mostrados as alterações que ocorrem com aplicação de potenciais externos V_1 e V_2 , sendo que $V_1 > V_2$.

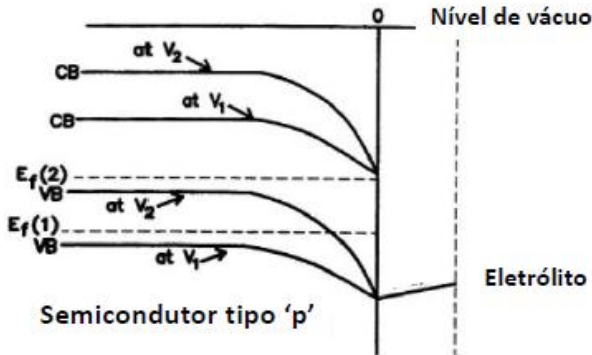


Figura 23: Alteração do nível de Fermi e dobramento das bandas com a aplicação de potencial externo. Fonte: figura adaptada da referência [64].

3.9.7 Capacitância

O contato do eletrólito com o semiconductor, conduz a existência de regiões com gradiente de potencial também na região do eletrólito, conforme mostrado na figura 24. É possível afirmar a formação de três regiões: (D) camada difusa, em que o potencial varia através do eletrólito; (H) ainda no eletrólito ocorre a formação da camada de Helmholtz e uma camada de depleção dentro do semiconductor (SC). No lado do semiconductor ocorre a formação de uma camada de carga espacial difusa, em que o potencial varia lentamente desde um valor que se estabelece na superfície até ao seu interior.

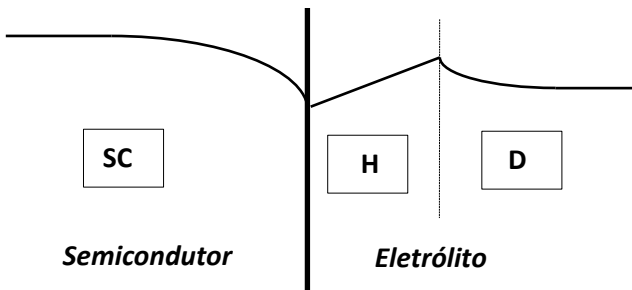


Figura 24: Variação do potencial nas três regiões: (D) camada difusa, em que o potencial varia através do eletrólito; (H) ainda no eletrólito ocorre a formação da camada de Helmholtz e (SC) no lado do

semicondutor ocorre a formação de uma camada de carga espacial difusa. Fonte: autor.

A variação do potencial na camada (H) é muito dependente da composição do eletrólito. No caso em que o eletrodo é um óxido semicondutor, devido a interação com os íons H^- e OH^+ , a queda de potencial na camada de Helmholtz depende fortemente do pH do eletrólito [56]. Em geral, a camada de Helmholtz tem uma espessura em média de 0,2 a 0,5 nm, onde o potencial pode variar de 0,1 a 0,5 V e a capacitância pode ser modelada como um capacitor de 10 a 20 $\mu F/cm^2$. A camada (D) possui espessura média de 1 a 10 nm e a camada (SC) a espessura fica entre 10 a 100 nm e seu valor de capacitância deve estar entre 10 a 1.000 nF/cm^2 [9,57,59].

Estas três regiões podem ser modeladas com três capacitores em série. Dessa forma a capacitância será dada por:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D} \quad (43)$$

Nessa soma, a camada de menor capacitância é a determinante, que geralmente é C_{SC} . A capacitância C_D pode ser desprezada afim de simplificar. A capacitância total (C_T) também é conhecida como capacitância da dupla camada (C_{dl}). Portanto podemos escrever com aproximação que:

$$C_T = C_{dl} \approx C_{SC} \quad (44)$$

3.9.8 Determinação do Flat Band (V_{FB}) e da densidade de portadores

A partir da equação de Mott-Schottky é possível determinar a concentração de portadores e valor do potencial V_{FB} através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

A equação de Mott-Schottky é descrita nas referências [55,59,65,66]. Para o semicondutor tipo 'n' tem a forma:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{AN_d e \epsilon \epsilon_0} \left[V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right] \quad (45)$$

onde V é potencial aplicado, A é a área do eletrodo, ϵ a permissividade elétrica relativa do semicondutor, ϵ_0 a permissividade elétrica do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m), k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K) e o termo $\frac{kT}{e} = 0,026V$ para uma temperatura de $25^{\circ}C$ (298K).

A equação de Mott-Schottky para o semicondutor tipo 'p' tem a forma:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{AN_a e \epsilon \epsilon_0} \left[-V + V_{FB} - \frac{kT}{e} \right] \quad (46)$$

Na equação acima observa-se uma linearidade entre as quantidades $\frac{1}{C_{SC}^2}$ e $\left[-V + V_{FB} - \frac{kT}{e} \right]$ de tal forma que no limite, $\frac{1}{C_{SC}^2} \rightarrow 0$, teremos:

$$V_{FB} = V + \frac{kT}{e} \quad (47)$$

Lembrando que na determinação de V_{FB} , V é o valor do potencial extrapolando a curva a zero [65,67].

A inclinação da curva $\frac{1}{C_{SC}^2}$ vs potencial, está relacionada com a concentração de portadores de carga. Para um semiconductor do tipo ‘p’, isso pode ser expresso por.

$$N_A = \frac{2}{A^2 e \epsilon \epsilon_0} \left[\frac{dV}{dC^{-2}} \right] \quad (48)$$

3.10 Tratamento Térmico do Cu_2O

O tratamento térmico dos filmes de Cu_2O pode ser utilizado para diminuir a concentração de defeitos formados durante a eletrodeposição e alterar a concentração de portadores. O tratamento geralmente é realizado em temperaturas em torno de 200 °C por cerca de 1h em atmosfera ambiente (de ar).

Siripala et al realizaram tratamento do Cu_2O eletrodepositado, na temperatura de 150 °C por 30 min em atmosfera de ar [8]. Wijesundera tratou termicamente um filme de Cu_2O tipo ‘n’ na temperatura de 300 °C em atmosfera de ar, e observou mudança na condutividade do óxido, sendo transformado em tipo ‘p’, indicando que ocorre difusão de oxigênio para o filme, aumentando assim a concentração de oxigênio intersticial consideravelmente [68]. A mesma referência relata que através de tratamento a 500 °C por 30 minutos em atmosfera de ar é possível obter CuO a partir do Cu_2O eletrodepositado, por isso é necessário o cuidado de realizar o tratamento em temperaturas mais baixas, caso o óxido de CuO não seja desejável.

Paracchino et al realizaram tratamento térmico a 200 °C por 45 min de um filme de Cu_2O com 1,3 μm de espessura, revestido com camadas de proteção de ZnO e TiO_2 . No teste de fotodegradação o fotocátodo apresentou um aumento da taxa de estabilidade de 33% 78% [29].

Outros pesquisadores também obtiveram mudança nas propriedade elétricas como redução da resistividade, indicando que pode

haver uma relação entre o tratamento térmico com aumento da mobilidade dos portadores e aumento da concentração de portadores [69].

A concentração de portadores de carga pode sofrer alterações com o tratamento térmico. Wang et al encontraram os valores de $8,9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para o Cu_2O eletrodepositado e $1,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para o Cu_2O após o tratamento térmico em 400°C por 1 h [70].

4. Procedimentos Experimentais

Os procedimentos experimentais consistiram no preparo de amostras, na realização dos testes fotoeletroquímicos e caracterização. No texto a seguir é descrito como se deu o preparo do substrato, os parâmetros de eletrodeposição do Cu_2O , do tratamento térmico e revestimento com $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Para caracterização foram utilizadas as técnicas de DRX, XPS, SEM, balança de quartzo e medidas de impedância eletroquímica.

4.1 Preparação do Substrato

O substrato foi preparado utilizando lâminas de vidro alcalino que normalmente são empregadas em microscopia ótica. As lâminas possuem espessura de 1,0 a 1,2 mm e foram cortadas nas dimensões de 1,0 cm x 1,0 cm. A limpeza do vidro foi realizada com detergente, água deionizada e jato de nitrogênio (N_2). O processo de revestimento do vidro com Cr e Au ocorreu por evaporação por feixe de elétrons, com pressão média na ordem de 10^{-7} Torr, corrente de 100 mA e taxa de deposição de $0,5 \text{ \AA/s}$. As camadas de Cr e Au tiveram espessuras de 10 e 100 nm, respectivamente.

O substrato foi montado em uma haste metálica conforme a figura 25. Através desta haste é feita a conexão elétrica com o potenciostato. O contato elétrico entre a camada de Au e a haste foi realizado com cola prata.

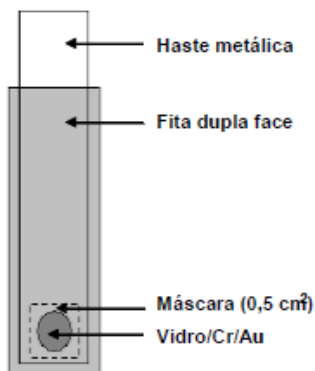


Figura 25: Substrato montado na haste metálica. Fonte: autor.

4.2 Eletrodeposição do Cu_2O

O preparo do eletrólito para eletrodeposição de Cu_2O foi realizado com 0,4 M sulfato de cobre (CuSO_4) e 0,3 M de ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$). O pH do eletrólito foi ajustado nos valores de 9, 10,11 e 12 pela adição de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 5,0 M.

A eletrodeposição foi conduzida pelo potenciostato Autolab PGSTAT30. Foi utilizada como contra eletrodo uma folha de platina, como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado.

A eletrodeposição no eletrólito em pH 9, foi realizada em modo potenciostático, com potencial de -0,45 V e para pHs de 10 à 12 a corrente foi mantida constante (modo galvanostático) com valor de -25 μA . Foi controlada a carga eletrodepositada para obtenção de filmes com 300 nm de espessura. A eletrodeposição foi realizada em banho térmico para manter a temperatura do eletrólito em 26 °C.

4.3 Tratamento Térmico

Com objetivo de diminuir a concentração de defeitos formados durante a eletrodeposição foi realizado o tratamento térmico. Foram conduzidos tratamentos térmicos com atmosfera de ar, nas temperaturas de 150 °C, 200 °C e 250 °C. Os tempos de tratamento foram de 1,0 h, 2,0 h e 3,0 h. Nesse trabalho as amostras foram tratadas dentro de um tubo de quartzo com livre entrada de ar, foi utilizado um forno tubular marca Jung modelo LT6.2012.

4.4 Eletrodeposição do filme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

O filme de Cu_2O com e sem tratamento térmico foi revestido por um filme fino de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. O eletrólito utilizado para eletrodeposição de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ é constituído de sulfato de níquel hexa-hidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), dodecil sulfato de sódio (SDS: sodium dodecyl sulfate) como surfactante aniônico e 1,0 M de hidróxido de potássio (KOH) como agente tampão. O eletrólito foi preparado com concentração de 0,75 M de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,5% Wt. de SDS e 12,0 ml de 1,0 M de KOH (para 100 ml de eletrólito) [53].

Durante a preparação do eletrólito, ao adicionar a solução de KOH , é formado um precipitado (figura 26 (a)), que após três dias é

filtrado, tendo como resultado uma solução límpida (figura 26(b)). A formação do precipitado altera a concentração de íons Ni^{2+} no eletrólito, logo, a concentração antes mencionada se refere à concentração antes do processo de filtragem. A concentração após a filtragem foi mensurada por absorção atômica e é igual a 0,08 M.

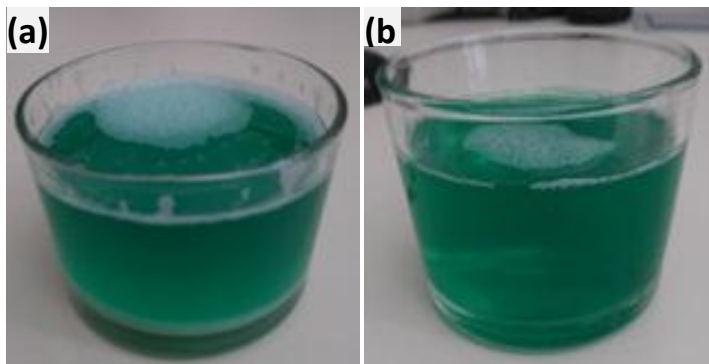


Figura 26: eletrólito para eletrodeposição de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. (a) Eletrólito com formação de precipitado no fundo do béquer e (b) mostra o eletrólito após ser filtrado. Fonte: autor.

O $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foi eletrodepositado sobre o filme de Cu_2O aplicando um potencial constante de 0,2 V. A temperatura foi controlada por banho térmico num valor de 10°C .

Foi realizado um intenso estudo eletrodeposição do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ no LFFS e observou-se uma forte dependência da eficiência eletroquímica com a temperatura e concentração do eletrólito [53]. Para temperatura de 10°C e concentração de 0,75 M a eficiência foi de aproximadamente 25%. Com essa eficiência, aplicando os parâmetros $M = 92,708 \text{ g/mol}$, $n = 1$, $d = 3,946 \text{ g/cm}^3$, $A = 0,5 \text{ cm}^2$ na equação 21 pode ser esperado a espessura de 20 nm para o filme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, quando uma carga 15,4 mC é depositada.

O filme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ assim que depositado é estruturalmente instável e inicialmente é formado majoritariamente pela fase α . Depois de aproximadamente 10 dias o filme está estável e apresenta a fase cristalina β . Todas as caracterizações em fotocátodos revestidos foram realizadas após a estabilização do filme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [53].

4.5 Simulador Solar

O estudo e desenvolvimento dos fotoeletrodos para geração de H_2 são preparados para a incidência da luz solar natural. No entanto, a luz solar não tem a mesma intensidade e distribuição espectral em toda a Terra. Então, para facilitar comparações dos desempenhos dos dispositivos, geralmente são usados os espectros solares de referência padrão definidos pela Sociedade Americana de Ensaio e Materiais [71]. O espectro padrão usado como referência na grande maioria dos trabalhos científicos é chamado de AM1,5G, onde a sigla AM significa massa de ar (*air mass*) e a letra G significa global. O parâmetro 1,5 representa que o caminho da radiação através da atmosfera é 1,5 vezes o comprimento do menor caminho, em que o sol está no ápice. Esse parâmetro também pode ser calculado pela equação:

$$AM(G) = \frac{1}{\cos Z} \quad (49)$$

onde Z é o ângulo zenital. O espectro AM1,5G é para uma região cujo valor de Z seja $48,19^\circ$ e corresponde a intensidade de 1.000 W/m^2 ou 100 mW/cm^2 . O espectro AM0 é referente ao espectro solar antes que a luz penetre na atmosfera, AM1G é referente ao espectro solar com incidência normal sobre a Terra, conforme é mostrado na figura 27. Na figura 28 é apresentado o espectro eletromagnético do padrão AM1,5G.

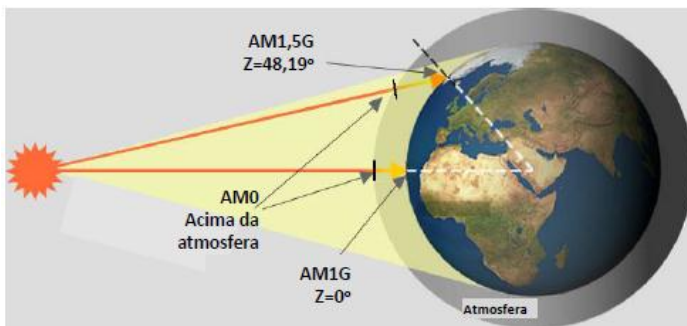


Figura 27: Incidência da luz solar, formando os espectros AM0, AM1G e AM1,5G. Fonte: figura alterada da referência [72].

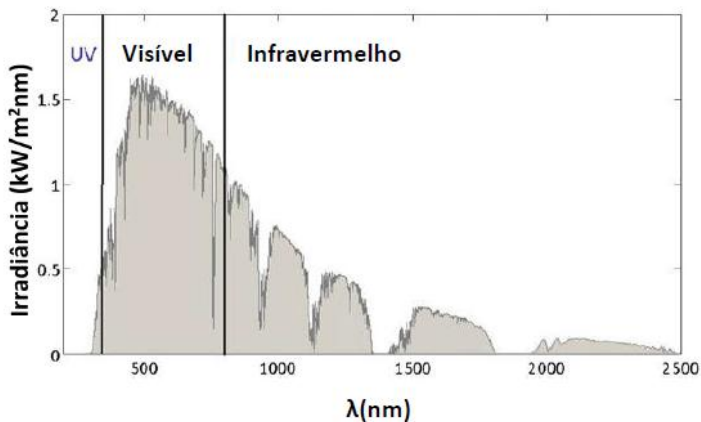


Figura 28: Espectro padrão AM1,5G. Fonte: figura modificada da referência [9].

Nessa tese foi usado um simulador solar fabricado pela empresa ABET Technologies - modelo 10500 - mostrado na figura 29. Esse equipamento possui uma lâmpada de arco de xenônio com 150 W e filtros ópticos com espectro padrão AM1,5G (100 mW/cm^2). Foi fixado um motor de passo ao modulador e adicionado um hardware para programar tempo de passagem e interrupção da luz.

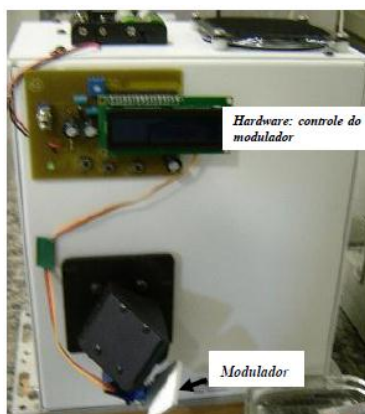


Figura 29: Simulador solar modelo 10500. Foi adicionado um motor de passo fixado ao modulador e um hardware para controlar o tempo de abertura e fechamento da incidência de luz. Fonte: autor.

4.6 Teste Fotoeletroquímico

O teste fotoeletroquímico foi realizado em uma célula eletroquímica de três eletrodos e a solução composta por Na_2SO_4 (1,0 M) dissolvido em água deionizada. Esta célula é representada na figura 30. O pH da solução foi ajustado em 4,9 pela adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4), esse valor foi escolhido de acordo com a referência [29].

A sequência de procedimentos experimentais para o teste teste fotoeletroquímico, foi elaborada a partir de procedimentos adotados na referência [31] e consistiu nos seguinte passos:

- 1º. Passo: Varredura linear de -0,4 V à 0,4 V vs SCE numa taxa de 5 mV/s com iluminação padrão AM1,5G de período de 1,5 s (1,5 s fechado e 1,5 s aberto para passagem da luz);
- 2º. Passo: Voltametria cíclica de -0,4 V e +0,4 V vs SCE na taxa de 100 mV/s sem incidência de luz com 5 ciclos;
- 3º. Passo: Nova varredura linear, de acordo com 1º. passo;
- 4º. Passo: Nova Voltametria cíclica, de acordo com 2º. passo;
- 5º. Passo: Nova varredura linear, de acordo com 1º. passo;

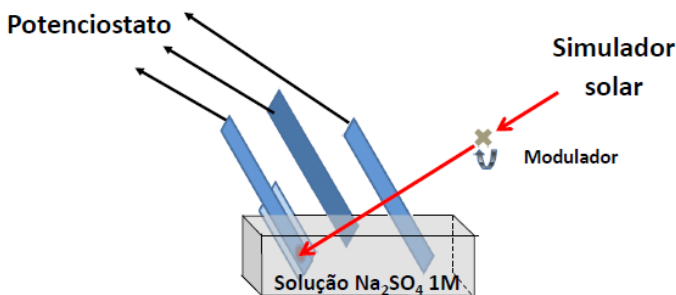


Figura 30: Representação da célula eletroquímica utilizada pra testes fotoeletroquímicos. Também é ilustrada a incidência de luz durante o teste fotoeletroquímico. Fonte: autor.

No teste de fotodegradação é aplicado um potencial constante e a luz incide com período de abertura e fechamento do modulador de 10 s. A taxa de estabilidade (R) é calculada pelo quociente entre a densidade de corrente final e inicial de acordo com a equação.

$$R = \frac{J_{final}}{J_{inicial}} \times 100 \quad (50)$$

onde J_{inicial} é a densidade de corrente média dos primeiros 100 s e J_{final} é a média dos últimos 100 s de acordo com o critério adotado na referência [34].

4.7 Difração de raios X

A caracterização estrutural e de composição de fase dos fotoeletrodos de Cu_2O foram realizadas por difração de raios – X (DRX) usando um difratômetro PANalytical X'PERT com uma fonte $\text{CuK}\alpha$ de comprimento de onda $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$. A geometria de medida Bragg-Brentano foi utilizada e os dados foram coletados na faixa de $2\theta = 25^\circ - 100^\circ$. Foi realizada uma única varredura com passo de 0.030° e o tempo de contagem em cada ponto foi de 2 s.

4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica dos filmes foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC com o uso de um Microscópio Eletrônico de Varredura de emissão de campo (MEV-FEG) da marca JEOL JSM-6701F.

4.9 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (*X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS)

Medidas de XPS foram realizadas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF. Foi utilizado um equipamento do modelo Thermo Scientific ESCALAB 250Xi com raios-X monocromático de $\text{Al K}\alpha$ com um tamanho de spot de $\sim 650 \mu\text{m}$. A pressão dentro da câmara de análise foi mantida em cerca de 1×10^{-9} mbar. Foram obtidos espectros *survey* com um passo de energia de 1,0 eV e uma energia de passagem de 100 eV. Para os espectros individuais referentes a $\text{Cu}2p$ e $\text{Ni}2p$ foi utilizado um passo de energia de 0,02 eV e uma energia de passagem 25,0 eV.

4.10 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS*)

A base da técnica EIS é a aplicação de uma pequena tensão alternada sinusoidal de amplitude de tensão $V(t)$ e em seguida medir o ângulo de fase (θ) da corrente resultante $I(t)$ em relação à tensão aplicada. A partir desta medida, a impedância ($Z(\omega)$), pode ser determinada utilizando a lei de Ohm [73]:

$$V(t) = V_o + V_m \text{sen}(\omega t) \quad (51)$$

$$I(t) = I_o + I_m \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (52)$$

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (53)$$

A impedância eletroquímica geralmente é formada por resistências ôhmicas (Z') e por reatâncias capacitivas (Z''), cujas unidades é ohm (Ω). A equação geral é:

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (54)$$

onde j é o número complexo e $Z'' = -\frac{1}{\omega C}$.

O valor da capacitância C da junção semiconductor/eletrolito obtidos a partir da técnica de espectroscopia de impedância, é um valor total ou equivalente de toda junção e não deve ser simplesmente igualado a C_{sc} , pois a junção deve ser modelada por um circuito equivalente com resistores e capacitores em série e paralelo. Então é necessário extrair a contribuição de C_{sc} nos valores da capacitância total medida. Para isso é necessário descrever a interface eletrólito/eletrodo semiconductor com um circuito elétrico equivalente adequado. A escolha do circuito equivalente tem como ponto de partida a análise dos dados experimentais resultantes da medida de EIS.

Para essa análise geralmente são construídos dois gráficos:

- Diagrama de Nyquist: impedância capacitiva ou reatância capacitiva (Z'') em função da impedância resistiva (Z') mostrado na figura 31(a);

- Diagrama de Bode: o ângulo de fase (ϕ) e logaritmo (\log) do módulo da impedância (Z) em função do logaritmo da frequência mostrado na figura 29 (b).

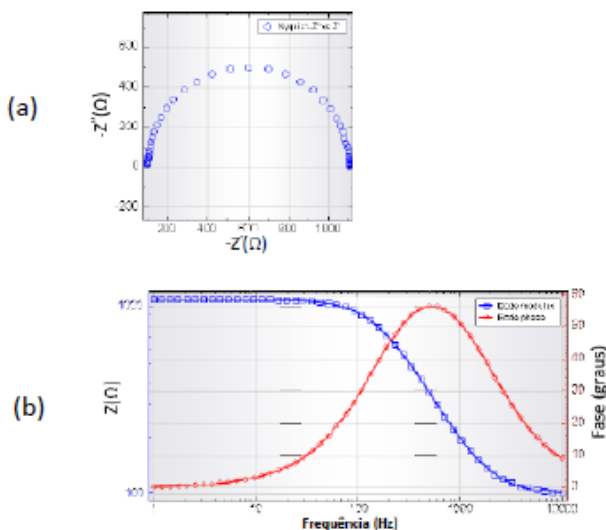


Figura 31: Principais diagramas para análise dos dados de espectroscopia de impedância, diagrama de Nyquist (a) e diagrama de Bode (b). Fonte: figura adaptada da referência [74].

Observando o comportamento dos dados experimentais nos gráficos citados acima é possível prever o circuito equivalente. Como exemplo, na figura 32, são apresentados a esquerda o diagrama de Nyquist e ao lado o respectivo circuito equivalente.

O exemplo da figura 32(a) é o caso mais simples, o resistor R_S representa a resistência do eletrólito e C representa a capacitância total. Essa representação costuma ser válida para alta frequência e na ausência de processo Faradaicos. No exemplo da figura 32(b), o resistor R_F em paralelo está relacionado com a corrente Faradaica.

Para medidas de EIS foi utilizada a célula eletroquímica de três eletrodos onde é aplicado um potencial com oscilação em várias frequências em torno de um valor de potencial que se desloca dentro de uma faixa pré-determinada. Para um caso ideal, com semiconductor do tipo 'p', C_{SC} terá um comportamento em função do potencial conforme o gráfico da figura 33.

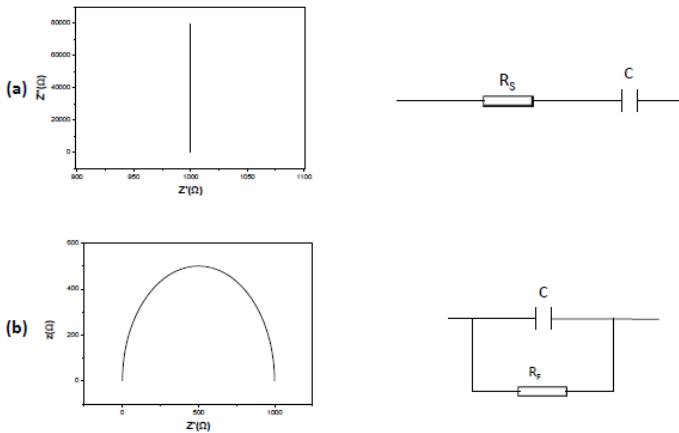


Figura 32: Dois exemplos: diagrama de Nyquist e ao lado o respectivo circuito equivalente. Nesses exemplos o valor de R é 1.000Ω e $C=2,0 \mu\text{F}$. Fonte: Figura adaptada da referência [75].

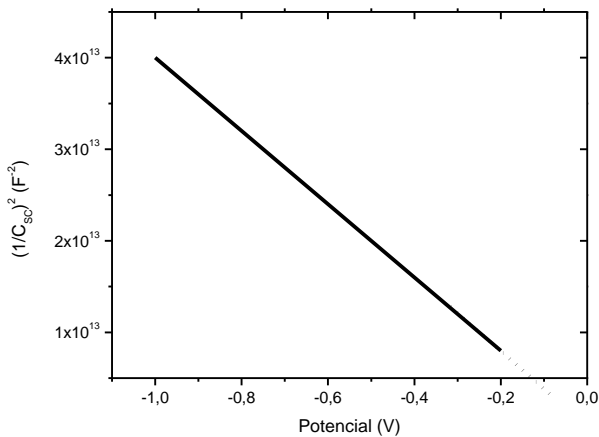


Figura 33: gráfico mostrando $(1/C_{SC})^2$ em função do potencial para um caso ideal de um semiconductor do tipo 'p'. Fonte: autor.

Porém, em muitas medidas a inclinação do gráfico $(1/C_{SC})^2$ vs V é diferente para cada frequência. Ocorre o fenômeno de dispersão de frequências, o fator $1/C^2$ depende da frequência. Esse fenômeno se deve a duas causas principais: estados superficiais e da dependência da permissividade elétrica com a frequência [65,76,77].

Os estados superficiais são representados pelos elementos C_{ss} e R_{ss} e devem ser dispostos no circuito equivalente em paralelo com C_{sc} [65,78]. A capacitância efetiva (C_{ef}) [9] formada por C_{sc} e C_{ss} pode ser calculada pela equação (51):

$$C_{ef} = C_{SC} + \frac{C_{SS}}{1+(\omega R_{SS}C_{SS})^2} \quad (55)$$

onde ω é a frequência angular ($\omega=2\pi f$). Isso representa explicitamente a dependência da capacitância efetiva (C_{ef}) com a frequência.

A permissividade elétrica pode variar com a frequência. Para o Cu_2O , há registros na literatura de valores de permissividade de 7,11 na temperatura de 300 K [79] e 7,5 para 293 K [80], sem aplicação de um campo oscilante ou em baixa frequência. Para frequências muito altas, o valor encontrado é de 6,46 na temperatura de 293 e 300 K [79].

Os estados superficiais também podem contribuir para a não linearidade do gráfico $1/C^2$ vs potencial [65,76]. Para determinada janela de potencial, pode haver uma maior interação com estados superficiais, cargas podem ficar “presas” nesses estados, interferindo significativamente na distribuição de carga na região de depleção e consequentemente na capacitância.

A impedância medida também pode ter interferência da difusão iônica [75]. Isso pode ser identificado através do comportamento de Z'' em função de Z' . Na figura 34 (a) é mostrada a curva 2, que faz um semicírculo característico, enquanto que as curvas 3, 4 e 5 não formam. A inclinação dessas três curvas está relacionado a intensidade da difusão. No gráfico de Bode, figura 34 (b), a difusão iônica é identificada pela inclinação das respectivas curvas para baixas frequências.

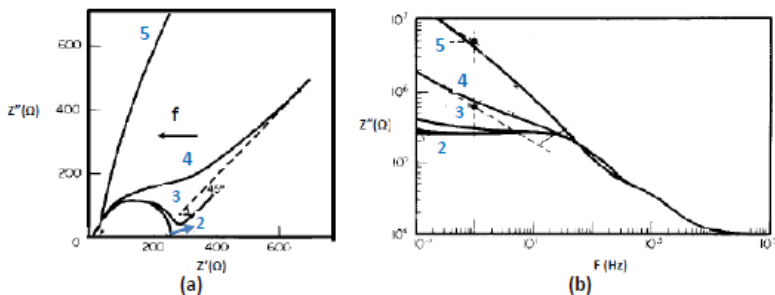


Figura 34: As curvas 3, 4 e 5 indicam a presença da difusão. A curva 5 mostra a maior intensidade da difusão. Fonte: figura modificada da referência [75].

No circuito equivalente, o fenômeno de difusão corresponde ao acréscimo de uma impedância dependente da frequência, a impedância de Warburg (Z_w), que é composta por um resistor R_T em série com Z_w . O valor de Z_w é calculado pela equação:

$$Z_w = \sigma \omega^{-\frac{1}{2}}(1 - j) \quad (56)$$

onde σ é o coeficiente de impedância Warburg, sua unidade é $\Omega \text{ s}^{-1/2}$, seu valor pode variar de 0 a Z . Quando σ é igual a zero significa que não ocorre difusão, mas quando σ precisa assumir valores grandes ($\sigma \gg R_T$) indica a ocorrência de difusão. R_T é a resistência de transferência de carga, também chamada de resistência Faradaica R_F .

A não homogeneidade da superfície também pode interferir nas medidas de impedância. A porosidade, a rugosidade e outras alterações como variações na composição e estequiometria do filme podem levar a variações da resistência e capacitância ao longo da superfície do eletrodo. Conseqüentemente ocorre uma distribuição de tempos de relaxação ($t = RC$) ao longo da superfície, como se fossem muitos resistores e capacitores em paralelo com valores de R e C em torno de valores médios [81]. Por isso eletrodos de filme eletrodepositado geralmente apresentam um comportamento diferente do capacitor ideal.

Em muitos casos o ângulo de fase não varia com a frequência de acordo com os capacitores ideais, então deve ser usada uma impedância complexa (Z_{CPE}) com propriedade especial do ângulo de fase ser

independente da frequência [82]. Esse fenômeno foi primeiramente mencionado por Fricke [83] e devido a relação com ângulo de fase constante, a impedância é chamada de CPE (constant the phase element). Na figura 35 está representado um exemplo de circuito envolvendo um CPE e uma impedância de Warburg

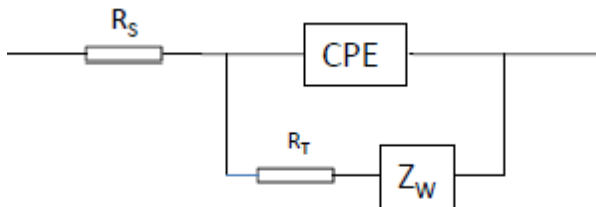


Figura 35: Exemplo de um circuito envolvendo um CPE e uma impedância de Warburg. Fonte: autor.

O valor da parte real e imaginária da impedância CPE podem ser determinados pela expressão a seguir [67,82]:

$$Z_{CPE} = \omega^{-(1-\alpha)} Q^{-1} \left[\text{sen} \left(\frac{\alpha n}{2} \right) - j \cos \left(\frac{\alpha n}{2} \right) \right] \quad (57)$$

onde Q é um parâmetro independente da frequência (com dimensões de $\Omega^{-1} \text{ s}^{(1-\alpha)}$), α é também independente da frequência e tem seus valores no limite $0 \leq \alpha \leq 1$. Para o caso em que $\alpha = 1/2$ teremos $Z_{CPE} \approx Z_W$. Algumas vezes na literatura é também utilizado o parâmetro m , cuja relação com α é dado pela expressão:

$$m = 1 - \alpha \quad (58)$$

portanto teremos valores de n no intervalo ($0 \leq m \leq 1$).

Na figura 36 são mostrados dois exemplos em que a capacitância é ideal ($m=1$ - curva sólida) e a quando se trata de um capacitor não ideal ($m \approx 0,8$ - curva tracejada). O gráfico da figura 36 (a) é referente a um circuito cuja impedância CPE está em série com um resistor e na figura 36 (b) a impedância CPE está em paralelo com o resistor.

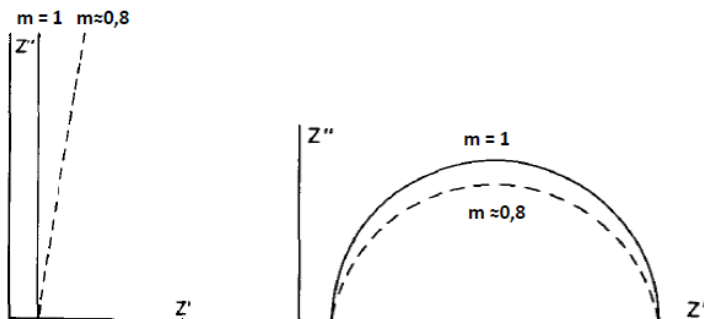


Figura 36: valores de m e do efeito do CPE no diagrama de Nyquist. Para capacitância ideal ($m=1$ - curva sólida) e para um capacitor não ideal ($m \approx 0,8$ - curva tracejada). (a) impedância CPE em série com um resistor e (b) a impedância CPE está em paralelo com o resistor. Fonte: figura adaptada da referência [82].

A partir dos parâmetros R_s , R_F , Q e α é possível determinar a capacitância média, pela equação [81,82].

$$Q = C_{dl}^{1-\alpha} [R_s^{-1} + R_F^{-1}]^\alpha \quad (59)$$

onde R_s é a resistência do eletrólito.

Para medidas de EIS a célula eletroquímica foi montada com um eletrodo de calomelano saturado (ER), um eletrodo de platina (CE) e um ET com o filme de Cu_2O . As medidas foram realizadas com o filme tratado termicamente e revestido por uma camada de 30 nm de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Os eletrodos foram mergulhados numa solução de água deionizada com 0,05 M de Na_2SO_4 ; com pH neutro (em torno de 7) e sem iluminação.

Durante a aplicação dos potenciais a capacitância é obtida através de um analisador de resposta em frequência, que é um módulo integrante do potenciostato Autolab PGSTAT30 [74].

Nesse trabalho foram realizadas as medidas de EIS com uma varredura de potenciais entre -0,45 V e 0,05 V com amplitude de 20 mV, nas frequências de 3 Hz; 30 Hz; 95 Hz; 300 Hz; 950 Hz; 9.500 Hz e 30.000 Hz.

4.11 Microbalança de Cristal de Quartzo

A fim de acompanhar alterações no fotocátodo de Cu_2O durante o teste fotoeletroquímico foi utilizada uma microbalança de quartzo. O cristal de quartzo recoberto com Au da microbalança é o próprio eletrodo de trabalho. Uma camada de Cu_2O de cerca de 300 nm foi depositada sobre o eletrodo da balança, em seguida foi realizado o teste fotoeletroquímico.

A microbalança permite observar a alteração da massa no eletrodo de trabalho simultaneamente à aquisição dos dados de corrente em função dos potenciais aplicados na célula eletroquímica. A relação entre a variação da frequência e alteração da massa do filme é dado pela equação de Sauerbrey [84], que relaciona a alteração de massa por área unitária na superfície do eletrodo com a alteração observada na frequência de oscilação do cristal.

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad (60)$$

onde Δf é a variação da frequência em Hz, Δm é a variação da massa por unidade de área em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e C_f é o fator de sensibilidade para o cristal ($56,6 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^2$ para um quartzo de 5 MHz à temperatura ambiente).

Nesse trabalho foi empregada a microbalança de quartzo modelo QCM 200 da marca Stanford Research Systems mostrada na figura 37(a). Na figura 37 (b) é ilustrado o esquema da microbalança de quartzo acoplada à técnica de deposição eletroquímica

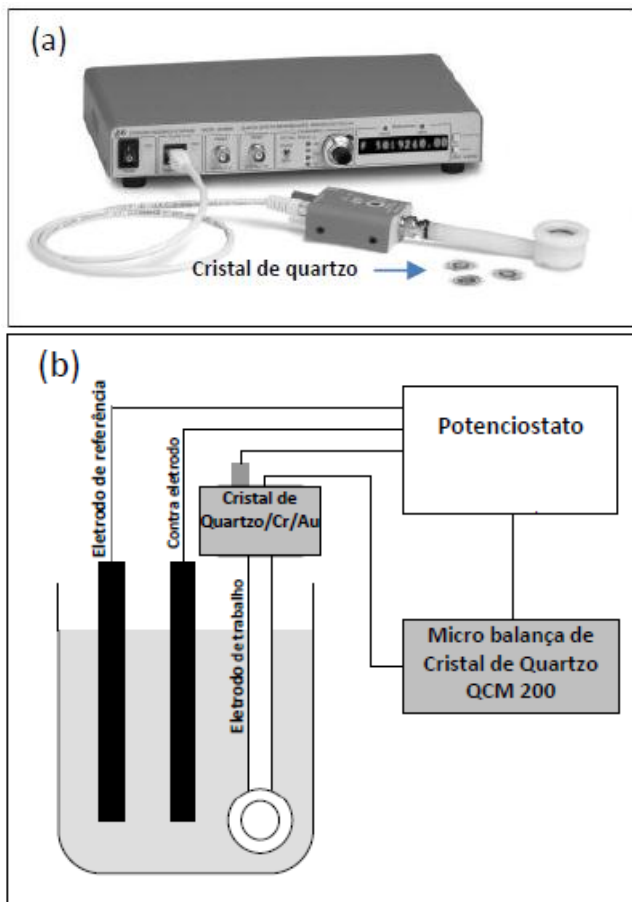


Figura 37: (a) Microbalança de cristal de quartzo (na figura é indicado o cristal revestido de Au, onde é eletrodepositado o Cu_2O). (b) Esquema da microbalança de quartzo acoplada à técnica de deposição eletroquímica. Fonte: figuras modificadas da referência [84].

5. Resultados

Neste capítulo são relatados os resultados do teste fotoeletroquímico, da fotodegradação, da eficiência e na sequência é descrita a investigação dos fotocátodos com técnicas de caracterização: balança de quartzo, DRX, XPS, MEV e EIS.

5.1 Teste Fotoeletroquímico do Fotocátodo de Cu₂O

Foi realizado o teste fotoeletroquímico em filmes de Cu₂O eletrodepositados com o pH do eletrólito ajustado em 9, 10, 11 e 12. Estes filmes não foram revestidos e não passaram pelo tratamento térmico. O gráfico da densidade de corrente em função do potencial está apresentado na figura 38.

Na região de potenciais negativos, quando o fotocátodo é iluminado a corrente assume valores negativos conforme mostrado no *inset* da figura 38(b). Esse comportamento é típico de células fotoeletroquímicas com geração de H₂. A luz solar absorvida pelo eletrodo de Cu₂O é convertida em portadores de carga (e^- , h^+) que possibilita a reação (2) de redução do hidrogênio.

Para potenciais maiores que 0,1 V vs SCE, a corrente passa a assumir somente valores positivos, sem possibilidade de geração de H₂. Nessa etapa, deve estar ocorrendo, de acordo com a equação (4), a oxidação do Cu₂O para CuO. Essa reação foi mais intensa para o filme que foi eletrodepositado em pH 9, pois a densidade de corrente é maior para esse filme nessa região de potencial.

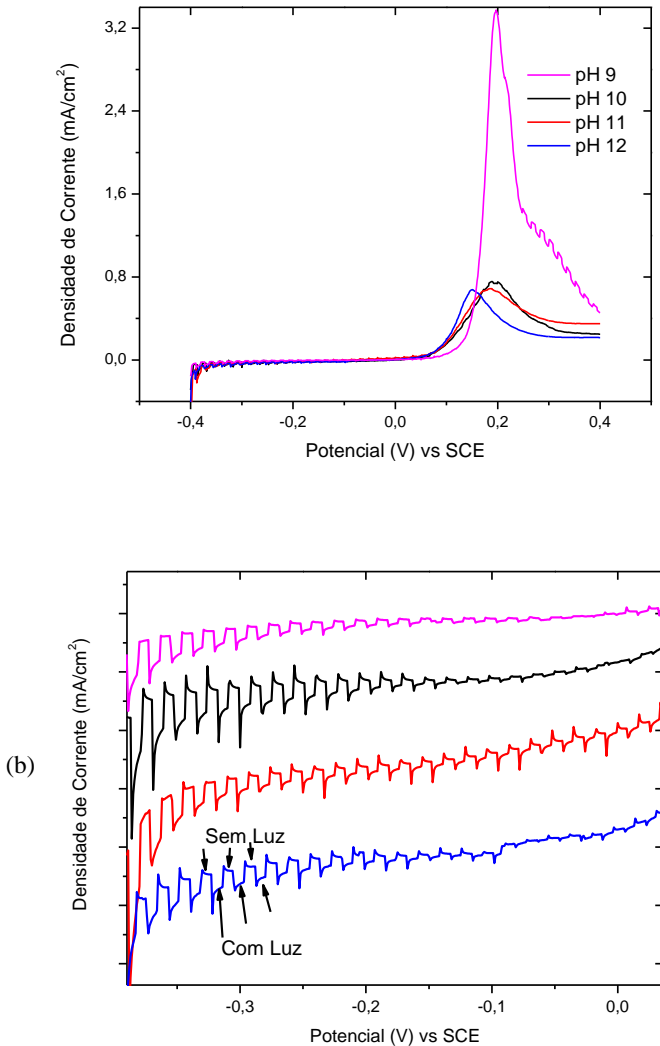


Figura 38: Fotocatodo com filme de Cu_2O sendo iluminado periodicamente. (a) varredura de potencial completa. (b) *inset* da figura 38(a), mostrando as curvas transladadas na vertical em potenciais

negativos. Pode ser observado que a corrente é catódica nos momentos que o fotocátodo é iluminado. Fonte: autor.

As medidas de voltametria cíclica com filme de Cu_2O eletrodepositado em pH 12 são apresentadas na figura 39. É possível observar os picos (1), (2) e (3) citados na seção 3.4. Na figura 39(a) ocorre aumento do módulo da corrente até próximo de 20 ciclos. Por outro lado, conforme pode ser visualizado na figura 39(b), esse processo é acelerado com a incidência de luz e os picos atingem a corrente máxima com menor número de ciclos. Sem luz o pico (1) atinge seu máximo ($2,09 \text{ mA/cm}^2$) após 20 ciclos e com luz atinge seu máximo ($2,34 \text{ mA/cm}^2$) em 16 ciclos.

Fotoeletrodos de Cu_2O foram recobertos por filmes de Ni(OH)_2 de diferentes espessuras, 7,5 nm, 15 nm e 30 nm. Os valores de espessura foram calculados através do valor experimental de carga (Q) eletrodepositada e pela equação 21. Os testes fotoeletroquímicos com as 3 espessuras de revestimentos de Ni(OH)_2 , indicam, conforme a figura 40, que a proteção é dependente da espessura. Comparando as fotocorrentes dos filmes sem e com revestimento, é possível observar uma redução significativa da corrente anódica, relativa ao pico (1) nas espessuras de 7,5 nm, 15 nm e 30 nm de revestimento. Também é possível concluir, que a melhor proteção ocorre com espessura de 30 nm de revestimento. Por outro lado, o revestimento faz a corrente catódica diminuir, conforme o *inset* na figura 40.

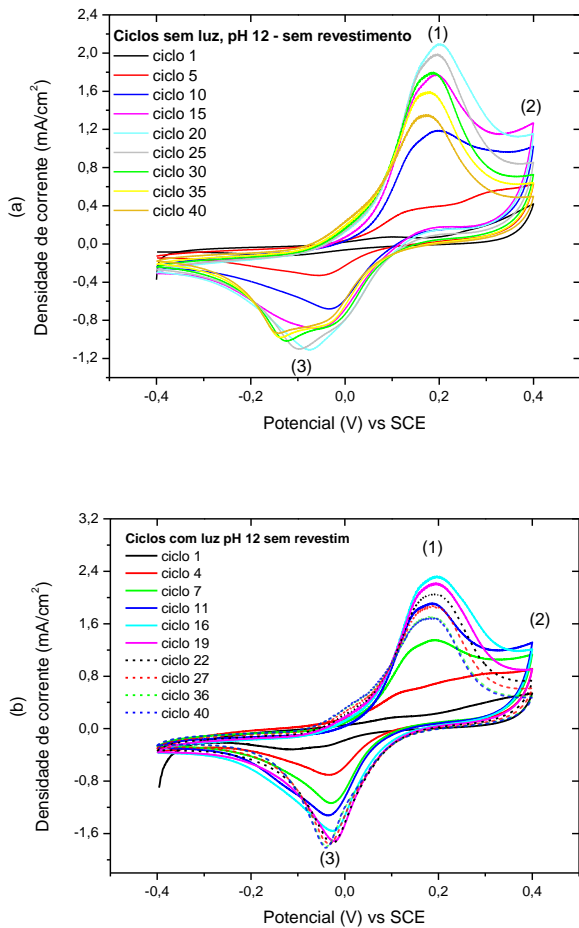


Figura 39: Voltamétricas cíclicas (CV) com 40 ciclos sem luz (a) e com luz (b). Fonte: autor.

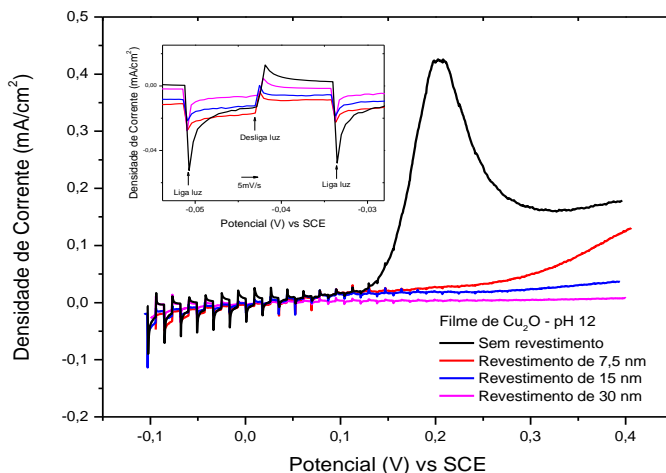


Figura 40: Testes fotoeletroquímicos com o filme sem revestimento e com espessuras de 7,5 nm, 15 nm e 30 nm de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. *Inset* mostra a corrente catódica para potencial entre -0,05V e -0,03V. Fonte: autor.

Com a finalidade de melhor compreender a reação de oxidação do Cu_2O , o teste fotoeletroquímico de duas amostras (uma com e outra sem revestimento) foi realizado em simultâneo com uma medida de variação de massa do eletrodo em função do tempo. Para tal experimento foi utilizada uma balança de Quartzo. Na figura 41 (a), é mostrada a densidade de corrente em função do potencial aplicado (eixo inferior) e do tempo transcorrido (o eixo superior). A seta vermelha indica o instante em que inicia-se o pico anódico para o filme sem revestimento (curva preta). Na figura 41(b) é possível acompanhar o comportamento da variação de massa do eletrodo em função do tempo, observa-se um aumento intenso da massa a partir de 100 s para o filme sem revestimento (curva preta), o qual coincide com o surgimento do pico anódico em 41 (a). O pico de corrente anódica e o aumento abrupto de massa não ocorrem com o filme revestido com uma camada de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (curva azul), indicando que o revestimento dificulta a migração de íons para o eletrodo.

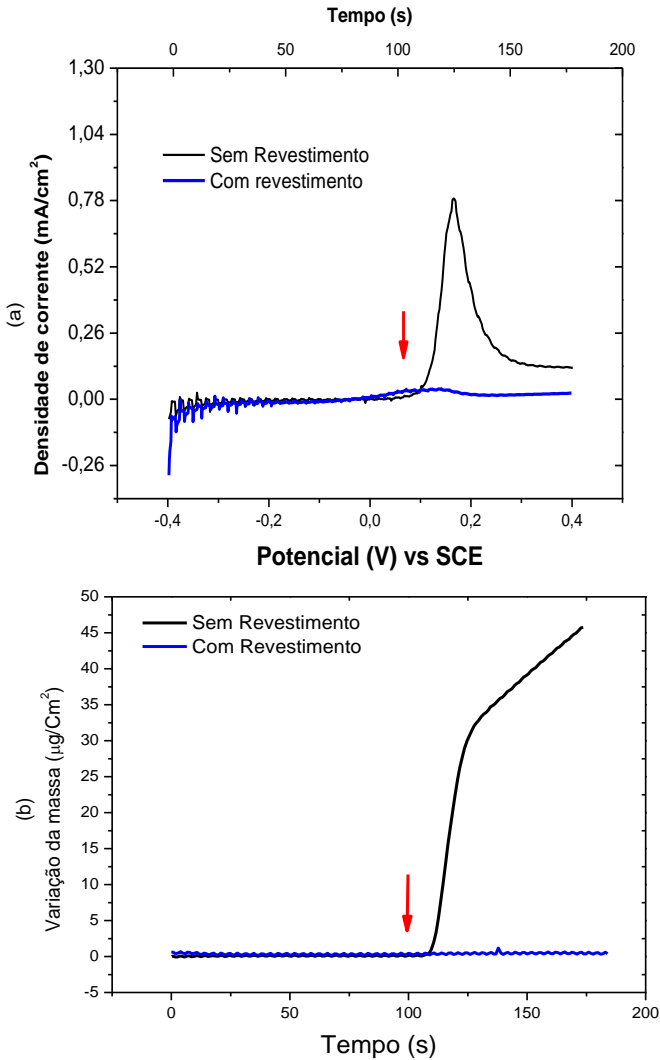


Figura 41: (a) teste fotoeletroquímico acompanhado da medida com balança de quartzo. (b) variação de massa do eletrodo em função do tempo. Fonte: autor.

Outro procedimento adotado para síntese dos fotoeletrodos, foi o tratamento térmico dos filmes de Cu_2O em atmosfera ambiente. Inicialmente foi definido o tempo e temperatura de tratamento que

resultassem numa maior fotocorrente e menor oxidação do Cu_2O . Para isso foram realizados testes fotoeletroquímicos com amostras que receberam tratamento por uma, duas e três horas nas temperaturas de 150 °C, 200 °C e 250 °C conforme mostra a figura 42. Pode-se observar no *inset* da figura 42, que a fotocorrente é maior após o tratamento térmico. Para as amostras tratadas em 200 °C e 250 °C por 2h foram obtidos os maiores valores de fotocorrente. Porém, para a amostra tratada em 200 °C por 2h o processo de oxidação de Cu_2O para CuO sofreu maior redução, ou seja, o pico de corrente anódica em potenciais positivos é menos intenso para a amostra tratada em 200 °C por 2h.

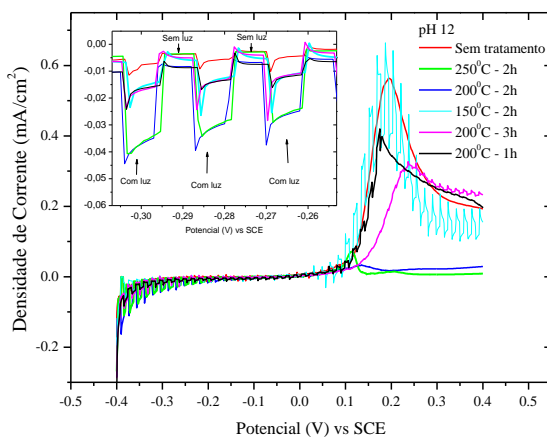


Figura 42: Teste fotoeletroquímico com amostras eletrodepositada em pH 12 que receberam tratamento por uma, duas e três horas nas temperaturas de 150 °C, 200 °C e 250 °C. Fonte: autor.

Na figura 43 estão representadas varreduras do teste fotoeletroquímico da amostra que foi tratada termicamente na temperatura de 200 °C e por 2 h. No *inset* da figura 43 é possível observar que a fotocorrente apresenta pouca variação após a amostra ser submetida a até 10 ciclos de CV. O pico anódico, relativo a oxidação do Cu_2O , diminui de intensidade após 5 ciclos e com mais ciclos fica inalterado.

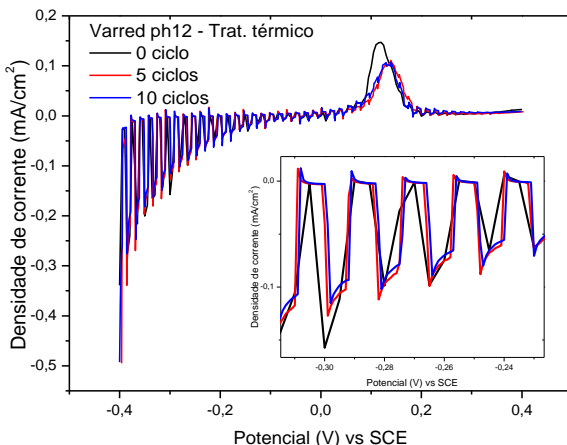


Figura 43: Sequencia de varreduras após 0 ciclos de CV, após 5 ciclos e 10 ciclos de CV. Filme tratado termicamente em 200°C por 2 h e sem o revestimento de Ni(OH)₂. Fonte: autor.

O filme após o tratamento térmico também recebeu revestimento de Ni(OH)₂ com 30 nm de espessura e em seguida foram realizados os testes fotoeletroquímicos. Na figura 44 são comparadas as respostas fotoeletroquímicas de 3 filmes: filme somente revestimento com 30 nm de Ni(OH)₂ (curva preta), com tratamento térmico na temperatura de 200°C por 2h (curva azul) e com tratamento térmico também na temperatura de 200 °C por 2 h e revestido com 30 nm de Ni(OH)₂ (curva vermelha). No *inset* da figura 44 é ampliada a região de potenciais positivos e é possível observar que praticamente não ocorreu o processo de oxidação de Cu₂O para CuO para a amostra com tratamento térmico e recobrimento.

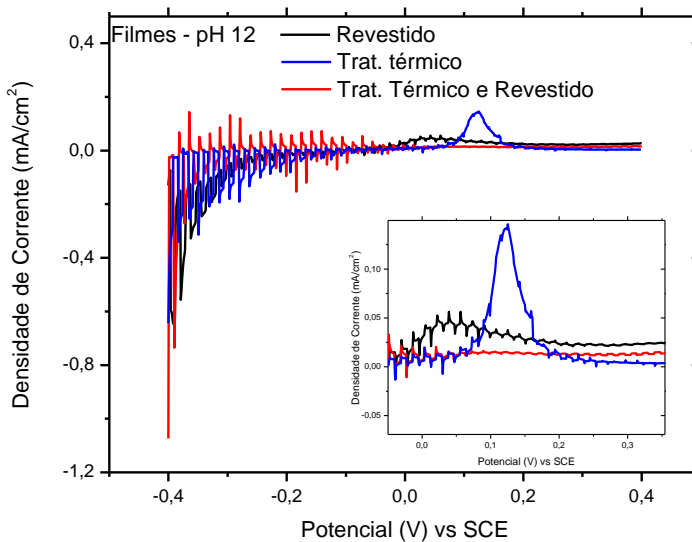


Figura 44: Densidade de corrente em função do potencial para 3 filmes: filme somente revestido (curva preta), com tratamento térmico (curva azul) e com tratamento térmico e (curva vermelha). No inset da figura é ampliada a região de potenciais positivos. O revestimento com 30 nm de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e tratamento térmico na temperatura de 200°C por 2h. Fonte: autor.

5.2 Fotodegradação

Testes de fotodegradação foram realizados aplicando-se um potencial constante $-0,3 \text{ V vs. SCE}$ por um tempo de 20 min com incidência de luz periódica. Na figura 45 é mostrado como exemplo o teste com o filme de Cu_2O eletrodepositado em pH 12.

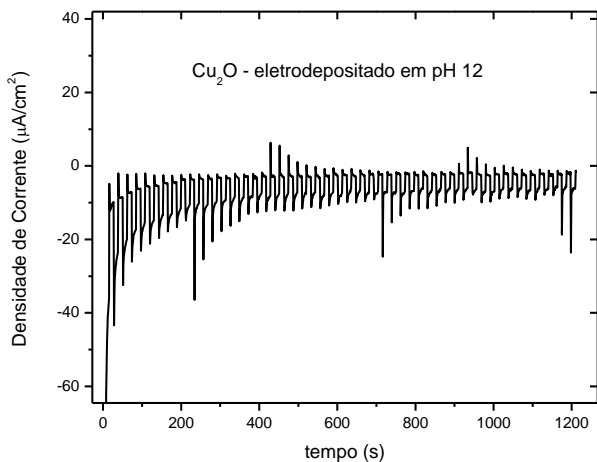


Figura 45: Teste de fotodegradação para um filme de Cu_2O eletrodepositado em pH 12. Fonte: autor.

A figura 46 mostra em maior detalhe os picos de fotocorrente num determinado intervalo de tempo. Devido aos efeitos de recombinação logo após a incidência de luz a corrente cai de forma exponencial [59] e devido a reação de redução do Cu_2O conforme a equação (14) ocorrem os picos abruptos de corrente [85] conforme ilustrado na figura 46.

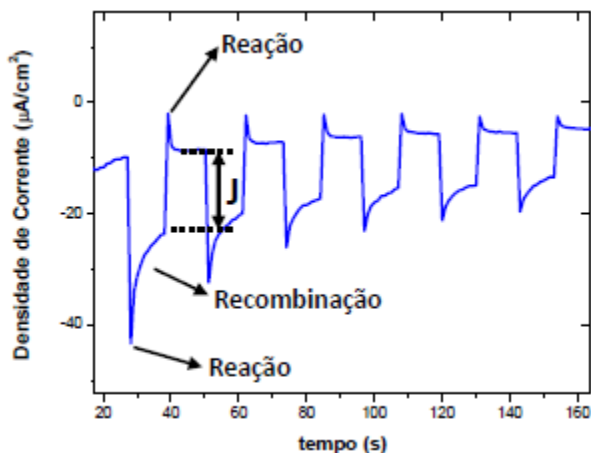


Figura 46: Leitura da fotocorrente e indicação da instabilidade da corrente pela recombinação e reação de redução. Fonte: autor.

Na tabela 1 são apresentados os valores da taxa de estabilidade R calculados conforme equação 50 para um fotocátodo apenas formado por um filme de Cu_2O e um fotocátodo de Cu_2O recoberto com 30 nm de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e tratado termicamente em $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h. Em ambos fotocátodos o filme de Cu_2O foi eletrodepositado em pH 12. Observa-se que a estabilidade em potenciais negativos não aumentou com o revestimento e tratamento térmico

Tabela 1: valores de R para filmes de Cu_2O .

pH da sol.	T. Térm.	Revest.	V vs SCE	J_{inicial} (mA/cm^2)	J_{final} (mA/cm^2)	$R(\%)$
12	X	X	-0,3	0,023	0,0045	19,6
12	-	-	-0,3	0,0165	0,004	24,2

5.3 Cálculo da eficiência

A eficiência foi calculada de acordo com as equações (7) e (8), onde V_{oc} foi medido com incidência de luz. Na figura 47 são mostrados valores da eficiência para filmes eletrodepositados em pH 9 e 12 que receberam tratamento térmico e revestimento. Pode-se observar que os valores obtidos são comparáveis com os resultados apresentados por Lin et al [30].

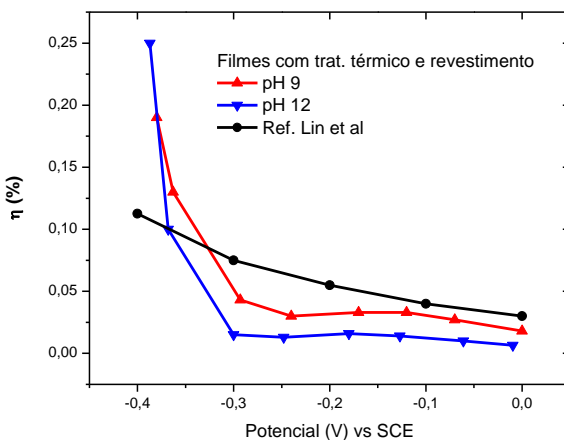


Figura 47 : eficiência para filmes eletrodepositado em pH 9 e 12 que receberam tratamento térmico e revestimento e a curva preta são os dados da referência [30]. Fonte: autor.

5.4 Difração de raios X (DRX)

Medidas de difração de raios X de filmes de Cu_2O eletrodepositados sob diferentes pHs são mostradas na figura 48. Para pH 9 predomina a orientação [200] e para pH 12 predomina a orientação [111], esse resultado está em acordo com vários trabalhos da literatura [43,45,86].

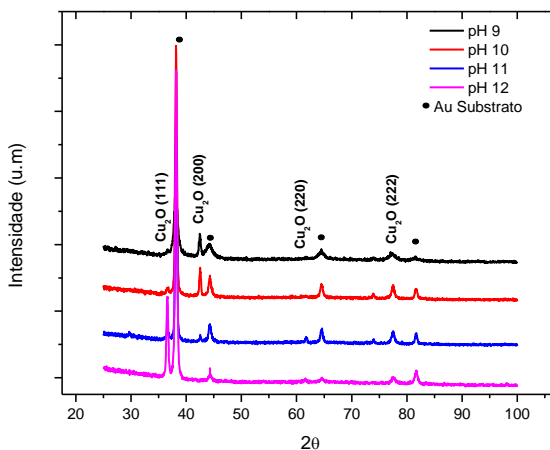


Figura 48: medidas de difração de raios X de amostras após a eletrodeposição com a variação do pH da solução. Fonte: autor.

Comparando na figura 49 as medidas de difração de raios X com e sem tratamento térmico de amostras eletrodepositadas em pH 12, observa-se uma grande semelhança entre os dois espectros e o não aparecimento de picos da fase CuO. Ocorre um aumento da intensidade e o deslocamento dos picos para ângulos menores como consequência do tratamento térmico. O aumento dos parâmetros de rede foi de 0,5% e representa uma relaxação. O aumento do pico deve estar relacionado a remoção de defeitos formados durante a eletrodeposição.

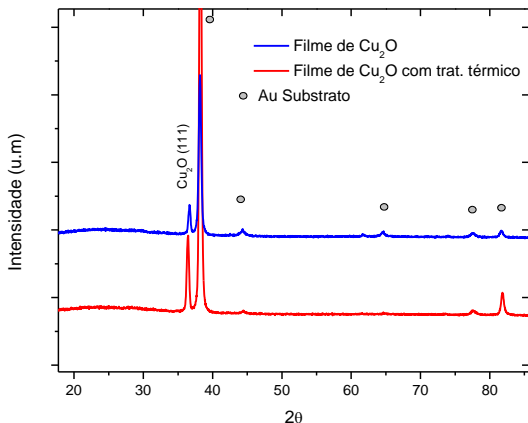


Figura 49: medidas de difração de raios X com e sem tratamento térmico de amostras eletrodepositada em pH 12. Fonte: autor.

Tomando como referência a intensidade dos picos (200) do filme eletrodepositado em pH 9 e (111) para pH 12 de amostras submetidas ao teste fotoeletroquímico, é possível avaliar a evolução da estrutura cristalina do filme de Cu_2O para fotocátodos tratados ou não e com ou sem revestimento. Na tabela 2 são apresentados na última coluna os resultados da divisão da intensidade do pico após teste fotoeletroquímico (I_{teste}) pela intensidade anterior ao teste (I). Valores próximos de 100% indicam que a degradação da amostra não foi severa e valores muito abaixo de 100% indicam que a amostra sofreu forte degradação. Portanto, na tabela 2, o filme de Cu_2O crescido em pH 9 e que não recebeu tratamento térmico nem recobrimento foi o que sofreu maior degradação. Por outro lado, o filme eletrodepositado em pH 12 e revestido com $\text{Ni}(\text{OH})_2$ praticamente não sofreu degradação.

Tabela 2: avaliação da preservação da estrutura do filme a partir da intensidade os picos.

pH da sol.	Trat. Tér.	Revesti - mento	Dir . de cresc.	$\frac{I_{hkl}(\text{Após o teste})}{I_{hkl}(\text{Antes o teste})} \times 100$
12	-	-	[111]	73,5 %
12	-	X	[111]	96,7 %
12	X	-	[111]	75,8%
9	-	-	[200]	18,4 %
9	X	X	[200]	83,3 %

5.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS)

Nas medidas de XPS foi possível observar que ocorreu um aumento da proporção CuO/Cu₂O com o teste fotoeletroquímico numa amostra sem recobrimento e tratamento térmico. Antes do teste já está presente uma camada de CuO que se forma pelo contato do filme com o ar. Na superfície, a proporção CuO/Cu₂O é de aproximadamente 2, razão esta obtida pela deconvolução do pico em 932 eV da figura 50(a). A camada de CuO aumenta após o teste, pois a proporção CuO/Cu₂O passa para aproximadamente 6 conforme a figura 50(b).

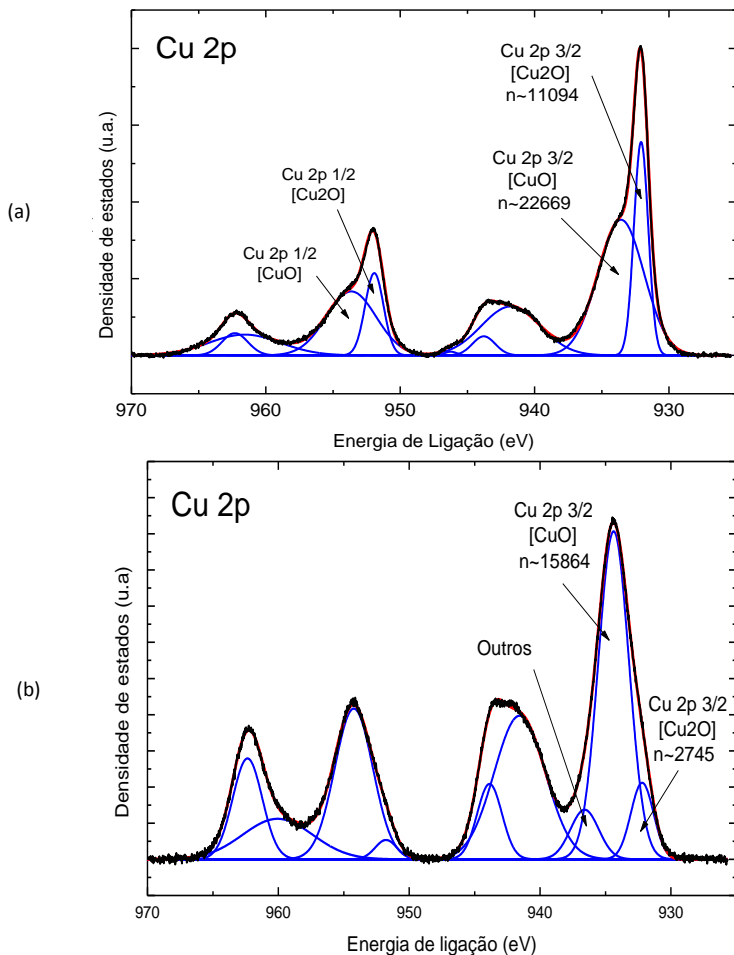


Figura 50: (a) espectro de XPS de uma amostra de Cu_2O sem recobrimento e tratamento térmico e em (b) de uma amostra recoberta com 30 nm de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Em (a) e (b) as curvas pretas representam os espectros experimentais obtidos para cada amostra e as curvas em azul curvas de Gauss utilizadas para deconvolução dos picos experimentais. Fonte: autor.

O filme de Cu_2O recebeu o revestimento de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, também por eletrodeposição. A formação da camada de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pode ser confirmada com a técnica de XPS. Na figura 51(a) está indicado o pico

$Ni2p$ relativo a energia de ligação do $Ni(OH)_2$ e na figura 51 (b) mostra a continuidade do espectro com a indicação da formação do CuO e Cu_2O . Os picos $Cu2p$ podem ser visualizados por que o filme de 30 nm de $Ni(OH)_2$ é poroso e portanto em algumas regiões a espessura é fina o suficiente para detecção de fotoelétrons da camada $2p$ do Cu .

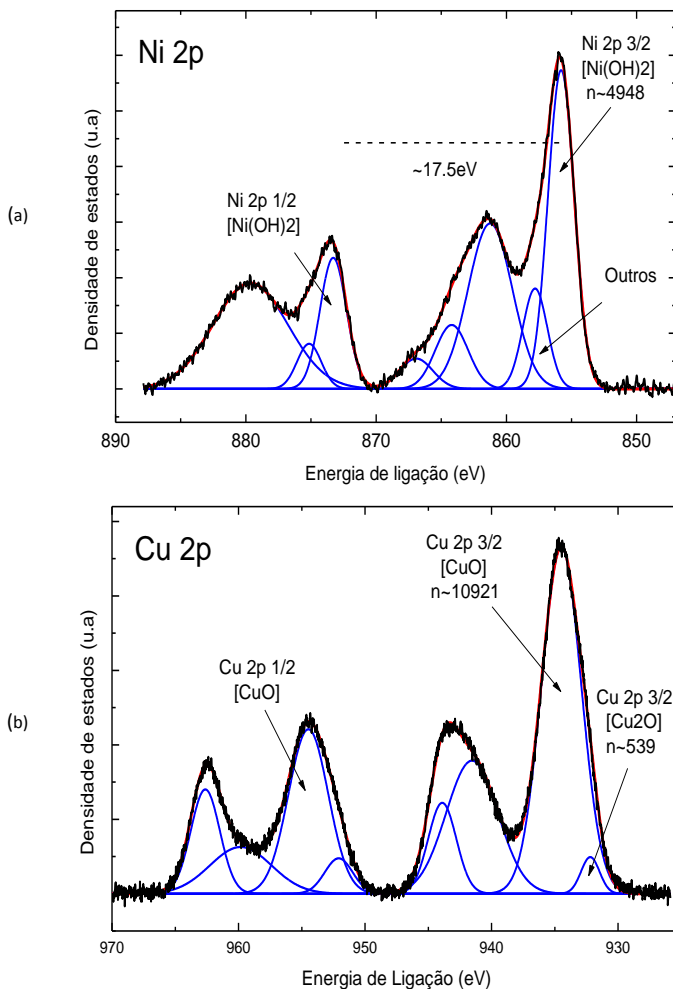


Figura 51: (a) está indicado o pico relativo a energia de ligação do $Ni(OH)_2$ e (b) mostra a continuidade do espectro com a indicação da formação do CuO e Cu_2O . Fonte: autor.

5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Durante o teste fotoeletroquímico ocorre uma mudança morfológica, a estrutura de grãos densamente empacotados (figura 52(a)) é transformada em folhas planas e alongadas com o teste fotoeletroquímico (figura 52(b)). Este teste fotoeletroquímico consistiu em 3 varreduras com incidência periódica de luz e 2 voltamogramas com 5 ciclos cada sem a incidência de luz, conforme previsto na seção 4.6. Esta formação de folhas foi também observada na referência [31] e foi associada a oxidação do Cu_2O para CuO em potenciais positivos e a redução do CuO para Cu_2O em potenciais negativos, tais potenciais são aplicados durante os ciclos de voltametria.

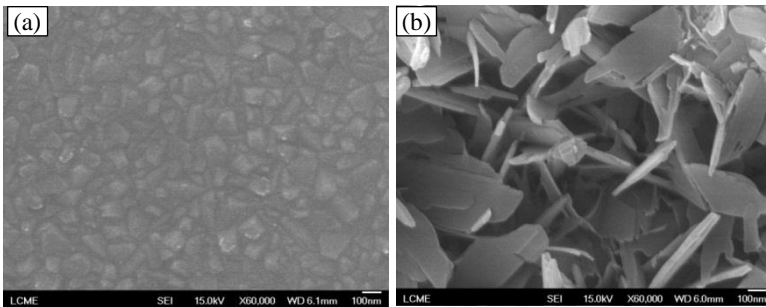


Figura 52: Amostras de Cu_2O eletrodepositada em pH 12. (a) antes do teste e (b) depois do teste fotoeletroquímico que consistiu em 3 varreduras com incidência periódica de luz e 2 VC com 5 ciclos cada uma sem incidência de luz, conforme previsto na seção 4.6. Fonte: autor.

Uma imagem obtida por MEV da amostra tratada termicamente é apresentada na figura 53(a). É possível observar a formação de sulcos ou fendas indicadas pelas duas circunferências. Na figura 53(b) é mostrada uma imagem de MEV logo após o teste fotoeletroquímico de uma amostra tratada termicamente, pode-se observar pequenas alteração na morfologia comparando a imagem da amostra antes e depois do teste.

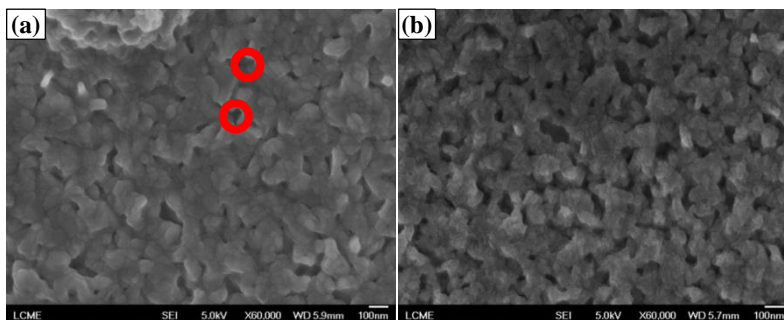


Figura 53: Medidas MEV de amostra tratada termicamente. (a) antes do teste fotoeletroquímico e (b) após o teste fotoeletroquímico. Fonte: autor.

5.7 Impedância eletroquímica

Foram realizadas as medidas de espectroscopia eletroquímica em amostras de Cu_2O eletrodepositadas em pH 9 e 12. Essas amostras receberam tratamento térmico e foram revestidas com cerca de 30 nm de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Os melhores resultados ocorreram com essas amostras, pois devido ao revestimento a difusão é menos intensa e a resistência não varia tão intensamente com o aumento do potencial. O objetivo principal da análise dos resultados foi determinar os valores de V_{FB} e N_A .

Na figura 54 é mostrado o gráfico de $1/C^2$ em função do potencial aplicado, ou gráfico de Mott-Schottky, para as frequências menores.

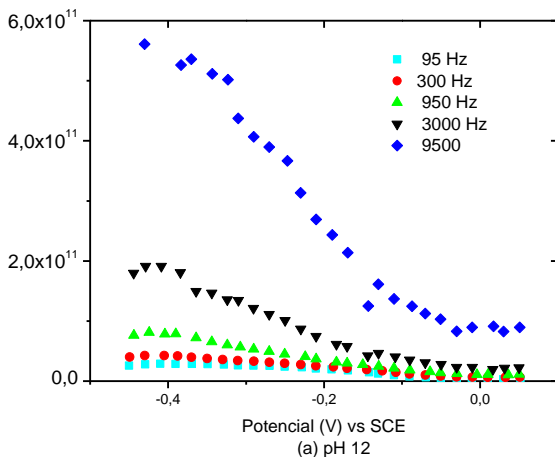
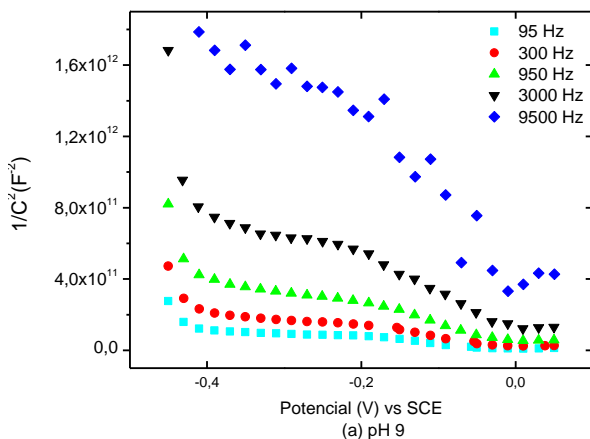


Figura 54: Medidas das capacitância em função do potencial aplicado para amostras eletrodepositadas em pH 9 e 12. Após a eletrodeposição as amostras passaram por tratamento térmico a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2h, e em seguida foram revestidas com aproximadamente 30 nm de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Fonte: autor.

Podem-se observar nos gráficos acima a dispersão de frequências que geralmente é causada pelos estados superficiais. Esses estados surgem pela não uniformidade na superfície e correspondem a níveis de

energia que podem estar no limite entre as bandas de valência e condução, e também podem contribuir para a não linearidade do gráfico de Mott-Schottky.

Os diagramas de Nyquist e de Bode, apresentados na figura 55, para uma faixa de potenciais, indicam a difusão iônica, já que não ocorreu a formação do semicírculo característico.

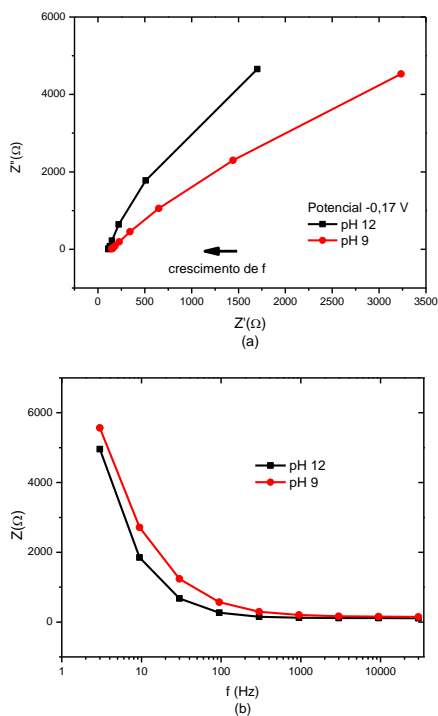


Figura 55: Resultados experimentais para filmes de Cu_2O eletrodepositados em pHs 9 e 12. (a) diagramas de Nyquist e (b) diagrama de Bode. Fonte: autor.

A medida de voltametria cíclica, apresentada na figura 56, foi realizada nas mesmas condições das medidas de espectroscopia de impedância e indicam que existem correntes Faradaicas durante a medida de impedância, pois a corrente elétrica é diferente de zero em quase todos os potenciais aplicados. Portanto, um circuito equivalente

para modelagem dos resultados experimentais de impedância eletroquímica deve levar em consideração a existência de um resistor (R) em paralelo com o capacitor.

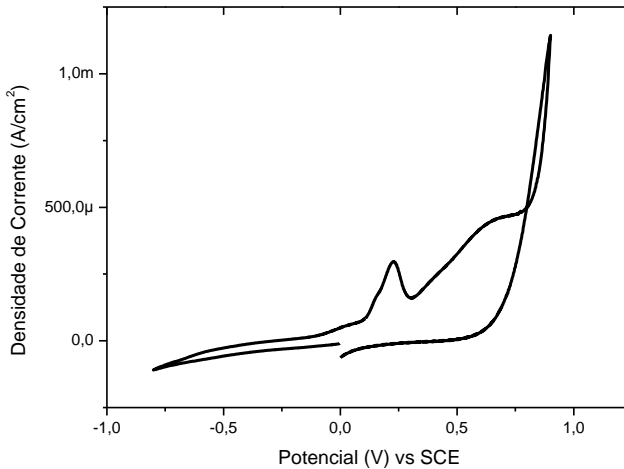


Figura 56: voltametria cíclica de uma amostra do filme Cu_2O eletrodepositado em pH12 na mesma solução que são realizadas as medidas IES. Fonte: autor.

Para modelar a junção semiconductor/eletrolito com um circuito elétrico, precisou-se levar em considerações os seguintes fenômenos: dispersão de frequência, não linearidade do gráfico $1/C^2$ vs potencial, difusão iônica, corrente Faradaica, rugosidade/porosidade, resistência do filme e resistência do eletrólito.

Vários circuitos elétricos foram testados, mas decidiu-se usar o circuito da figura 57 por conter as adversidades dos fenômenos eletroquímicos e também por ter sido usado no trabalho de Yu et al [37], cujo fotocátodo também era um filme de Cu_2O .

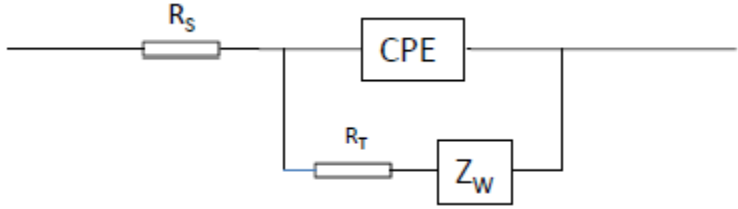


Figura 57: Exemplo de um circuito envolvendo uma impedância CPE e uma impedância de Warburg. Fonte: autor.

A impedância Z_w além de fazer o papel da difusão iônica, também faz o papel do R_{SS} e C_{SS} por estar em paralelo com CPE.

A partir do circuito acima foi escrita a equação (61) da impedância em função da frequência, como segue:

$$Z = \frac{a\psi x - by\psi + \beta ay + \beta bx}{\psi^2 + \beta^2} + R_s - \frac{ay\psi + b\psi x - \beta ax + \beta by}{\psi^2 + \beta^2} j \quad (61)$$

onde:

$$a = R_T + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (62.1)$$

$$b = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (62.2)$$

$$x = \frac{1}{Q\omega^n} \text{sen} \frac{\alpha\pi}{2} \quad (62.3)$$

$$y = \frac{1}{Q\omega^n} \text{cos} \frac{\alpha\pi}{2} \quad (62.4)$$

$$\psi = x + a = \frac{1}{Q\omega^n} \text{sen} \frac{\alpha\pi}{2} + R_T + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (62.5)$$

$$\beta = y + b = \frac{1}{Q\omega^n} \text{cos} \frac{\alpha\pi}{2} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (62.6)$$

$$\psi^2 + \beta^2 = R_T^2 + \frac{2\sigma^2}{\omega} + \frac{1}{Q^2\omega^{2n}} + \frac{2\sigma}{\omega^{n+\frac{1}{2}}} \left(\text{cos} \frac{\alpha\pi}{2} + \text{sen} \frac{\alpha\pi}{2} \right) + \frac{2R_T}{Q\omega^n} \text{sen} \frac{\alpha\pi}{2} \quad (62.6)$$

Ajustando esse modelo com os dados experimentais para várias janela de potencial, foi possível determinar os parâmetros Q , α , R_s , R_T e σ . Segue na figura 58 um exemplo de ajuste para a janela de -0,29 V vs. SCE para o caso do filme eletrodepositado em pH 9.

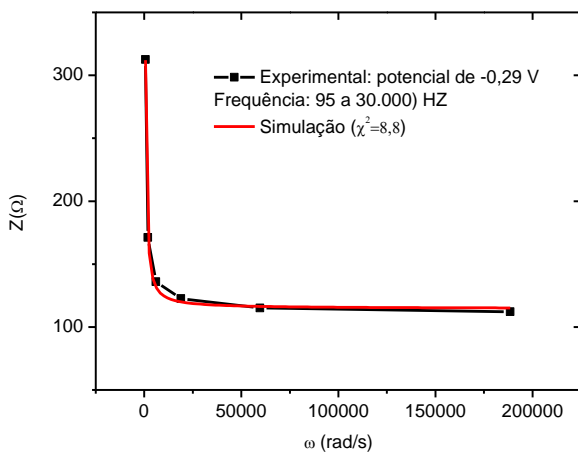


Figura 58: diagrama de Nyquist para a janela de -0,29 V vs. SCE. Fonte: autor.

Com a definição dos parâmetros e com a equação 59 finalmente é possível encontrar os valores de C_{SC} em função do potencial elétrico. A figura 59 mostra a reta que foi ajustada aos pontos para ambos os filmes.

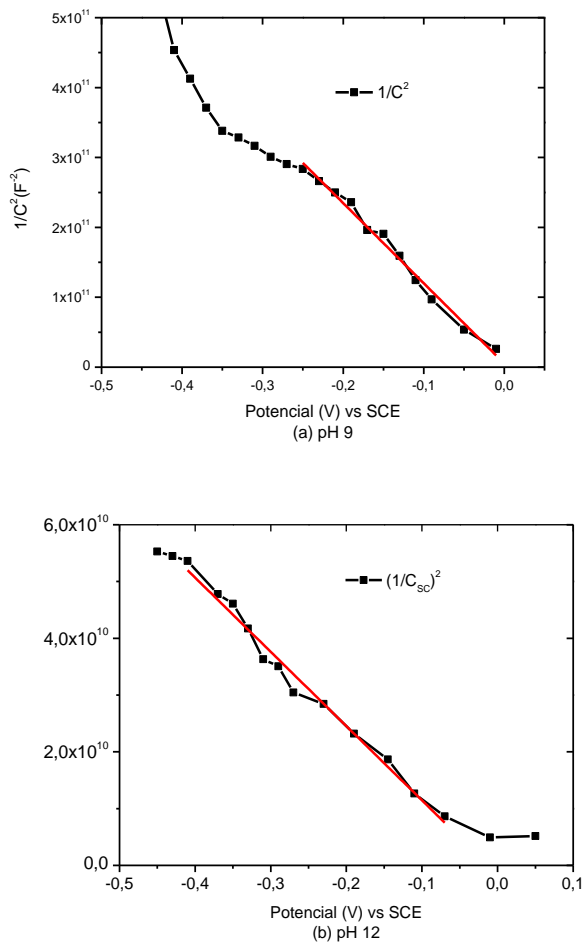


Figura 59: Variação de $1/C^2$ em função do potencial elétrico aplicado.
Fonte: autor.

Com o conhecimento da inclinação das retas e dos pontos que cortam o eixo do potencial e com as equações (44) e (59) foi possível calcular os valores de N_a e V_{FB} , que estão representados na tabela 3. Os valores de V_{FB} estão próximos de zero para ambas condições de

eletrodeposição do Cu_2O . A concentração de portadores apresenta variação de uma ordem de grandeza da amostra eletrodepositada em pH 9 para a amostra crescida em pH 12. Estes valores estão na mesma ordem de grandeza (10^{19} e 10^{20}) que Wang et al encontraram para o fotocátodo de Cu_2O revestido com CuO [70].

Tabela 3: valores de N_a e V_{fb} . O cálculo foi realizado com temperatura de 298 K e o valor de 8,6 para permissividade ϵ do Cu_2O .

pH da solução	Trat. Térmico	Revesti - mento	$N_a(\text{cm}^{-3})$	$V_{fb}(\text{V})$
12	X	X	$5,02 \times 10^{20}$	0,014
9	X	X	$5,73 \times 10^{19}$	0,031

6. Análise dos Resultados

O resultado do teste fotoeletroquímico mostrado na figura 38 indica forte evidência de oxidação do Cu_2O para CuO conforme a equação (11), pois a partir do potencial próximo de 0,1 V a densidade de corrente é intensa e anódica. A balança de quartzo indicou um aumento abrupto da massa quando a corrente anódica é intensa, indicando que possivelmente há difusão de oxigênio para o filme, aumentando dessa forma a massa e contribuindo na reação de oxidação.

A reação de oxidação foi mais intensa para o filme eletrodepositado em pH 9. Na medida de DRX o pico (200) do Cu_2O diminui para 18,3% da intensidade que apresentava antes do teste fotoeletroquímico, enquanto que para o filme eletrodepositado em pH 12, o pico (111) diminui para 73,53%, conforme as linhas 1 e 4 da tabela 2. Esse comportamento pode ser explicado caso os grãos com a orientação preferencial [111] tenham faces {100} expostas cuja terminação é predominantemente formada por íons O^{2-} , enquanto que os grãos com orientação preferencial [200] possuem faces {111} com terminação Cu^+ [86]. A face em contato com o eletrólito rica em Cu^+ favorece a reação de oxidação conforme a equação (11). Portanto, grãos com a face {111} exposta serão consumidos mais rapidamente.

Para o Cu_2O eletrodepositado em pH 9 a orientação cristalina de crescimento mais lenta é a [111] e em pH 12 é a [100] [87]. Isto se deve a densidade de átomos de oxigênio em cada plano do Cu_2O , a qual é maior no plano (111) e assim a direção [111] é favorecida em meios mais básicos. Durante o crescimento de um cristal a face que fica exposta é aquela que corresponde a direção de crescimento mais lenta. Sendo assim, é esperado que os grãos de Cu_2O crescidos em pH 9 tenham a face {111} exposta e sejam consumidos mais rapidamente que aqueles crescidos em pH 12 e que possuem a face {100} exposta.

As imagens de MEV nas figuras 52 (a) e (b) mostram que durante o teste fotoeletroquímico ocorre uma mudança morfológica. A formação de folhas planas e alongadas conduz ao aumento da superfície em contato com a solução, consequentemente teremos aumento das correntes relacionadas aos picos (1) (2) e (3) até aproximadamente 20 ciclos mostradas na figura 39 (a) e (b).

Do ponto de vista energético, segundo a referência [88], a energia da banda de valência das faces {111} do Cu_2O é ligeiramente inferior às bandas de valência das faces {100} e {110}. Ainda que esse

modelo seja para o caso ideal, deve ter relação com esse trabalho, onde ocorre a interação com íons da solução. Quando Cu_2O recebe luz os pares elétrons-buraco (e^- , h^+) são gerados. Devido ao desalinhamento entre as bandas de diferentes faces ou superfícies do Cu_2O , elétrons migram principalmente para superfícies {111} e buracos para {100} e {110}, conforme ilustra a figura 60.

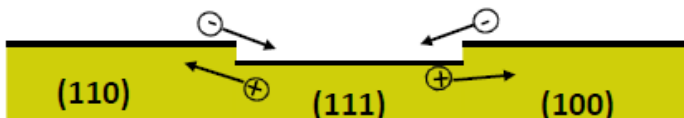


Figura 60: Elétrons fotogerados migram principalmente para a superfície (111) e buracos fotogerados para (100) e (110). Isto ocorre devido às diferenças de energias entre essas superfícies. Fonte: figura adaptada da referência [88].

Como a concentração de buracos é maior nas superfícies {100} e {110} a possibilidade de ocorrer a oxidação do Cu_2O para CuO é maior nessa região. Quando o CuO recebe luz, também são gerados os pares (e^- , h^+) que podem promover a redução do CuO de volta para a forma do Cu_2O formando uma estrutura de folhas [88].

Portanto, se o teste fotoeletroquímico for prolongado, a superfície se torna mais homogênea, com menores variações de potencial do que anteriormente possuía quando as faces {100} e {110} estavam presentes. Nesse estágio haverá mais recombinação dos pares (e^- , h^+) e consequentemente redução da corrente elétrica, como ocorre a partir de 20 ciclos e 16 ciclos nas figuras 39(a) e 39(b), respectivamente. O aumento de corrente antes de 20 e 16 ciclos é justificado por um aumento da área superficial do eletrodo.

O revestimento com 30 nm de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mostrou-se eficaz para diminuir a reação de oxidação, isso pode ser observado a partir da redução do pico de corrente anódica mostrado na figura 40. Com o revestimento a massa praticamente não aumenta no instante da oxidação (figura 41 (b)), indicando que o revestimento dificulta a migração de massa para o filme, com isso reduz a difusão de átomo para a amostra, diminuindo a fotodegradação. Esses resultados estão de acordo com a medida de DRX em que a intensidade do pico (111) do filme sem revestimento diminuiu para 73,53 % de sua intensidade antes do teste

fotoeletroquímico, enquanto que para filme com revestimento, o pico (111) diminui para 96,7 % conforme as linhas 1 e 2 da tabela 2.

O fato do revestimento com 30 nm de Ni(OH)_2 evitar a oxidação do Cu_2O permite que este fotoeletrodo também seja empregado como fotoanodo para oxidação da água e produção de H^+ . O potencial para oxidação da água está em $\sim 1 \text{ V vs SCE}$, portanto, superior ao potencial de oxidação do Cu_2O . O revestimento com Ni(OH)_2 pode permitir a aplicação deste potencial de 1 V sem que ocorra a oxidação do Cu_2O . Esta observação experimental pode servir de impulso para futuras investigações no desenvolvimento de fotoanodos de Cu_2O tanto do tipo p como do tipo n.

O tratamento térmico teve como resultado um aumento significativo da fotocorrente, que ficou com módulo cerca de 5 vezes maior, como pode ser observado na figura 61. Os valores da fotocorrente com tratamento térmico são comparáveis aos observados em outros trabalhos da literatura [8,30]. Além disso, constata-se um crescimento no módulo da fotocorrente com o aumento do pH de eletrodeposição do Cu_2O .

Na figura 61 pode ser verificado que o revestimento com 30 nm de Ni(OH)_2 sobre o filme de Cu_2O tratado termicamente leva a um aumento da fotocorrente catódica em potenciais próximos a $-0,4 \text{ V}$. Porém, para potenciais mais positivos a fotocorrente rapidamente decresce e até aproximadamente $-0,15 \text{ V}$ apresenta valores inferiores aos obtidos para o respectivo filme preparado com tratamento, mas sem revestimento. Para potenciais mais positivos que $-0,15 \text{ V}$ a fotocorrente catódica do filme recoberto volta a ser superior ao do filme sem revestimento. Portanto, dependendo da faixa de potencial aplicado o fotocátodo com Cu_2O tratado termicamente e recoberto com Ni(OH)_2 apresenta uma maior reposta fotoelétrica do que fotocátodos não recobertos.

A referência [30] também apresenta resultados para fotocátodos de Cu_2O recobertos por uma camada composta pelas fases NiO e Ni(OH)_2 . Este recobrimento foi realizado por *spin-coating* e o Cu_2O foi obtido por oxidação de nanofios de Cu(OH)_2 previamente crescidos em uma lâmina de Cu . Os autores observaram que ao recobrir o Cu_2O com uma camada de 10-20 nm de NiO_x (NiO e Ni(OH)_2) a fotocorrente catódica aumenta em comparação aos valores obtidos sem recobrimento. Por exemplo, para o potencial de $-0,4 \text{ V vs. SCE}$ a corrente passa de aproximadamente -1 mA/cm^2 para -2.7 mA/cm^2 com o recobrimento, o que representam um aumento de 170%. Estes valores de densidade de corrente são em torno de uma ordem de grandeza mais elevados do que

os valores observados na figura 61. Provavelmente isto se deve ao fato da referência [30] ter utilizado nanofios, os quais possuem uma área superficial muito maior. Contudo, através dos valores na figura 61, pode-se concluir que o tratamento térmico do Cu_2O somado ao recobrimento com $\text{Ni}(\text{OH})_2$ induz um aumento em 600% da fotocorrente no potencial de $-0,4 \text{ V vs. SCE}$.

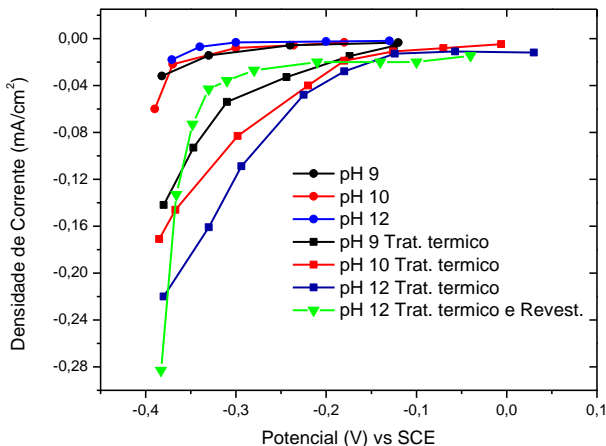


Figura 61: Valores da fotocorrente para fotocátodos de Cu_2O . Fonte: autor.

O diagrama de Nyquist mostrado na figura 62 foi obtido por medidas de impedância eletroquímica com incidência de do espectro padrão AM1,5G (100 mW/cm^2) na janela de potencial de $-0,10$ a $-0,18 \text{ V}$, e com frequências no intervalo de 30 Hz a 100 kHz . A grandeza Z' representa a resistência de transferência de carga, as setas indicam os valor de Z' para cada filme. Para o filme eletrodepositado em pH 12 a resistência baixou de 1760Ω para 439Ω com o tratamento térmico seguido de revestimento. Para pH 9, a redução foi de 813Ω para 443Ω . Este resultado está de acordo com o trabalho de Lin et al [30]. Isto mostra que com o tratamento térmico e revestimento diminuem a resistência de transferência de carga pelo eletrodo e interface eletrodo/eletrolito. Dessa forma reduz a possibilidade de recombinação aumentando a fotocorrente.

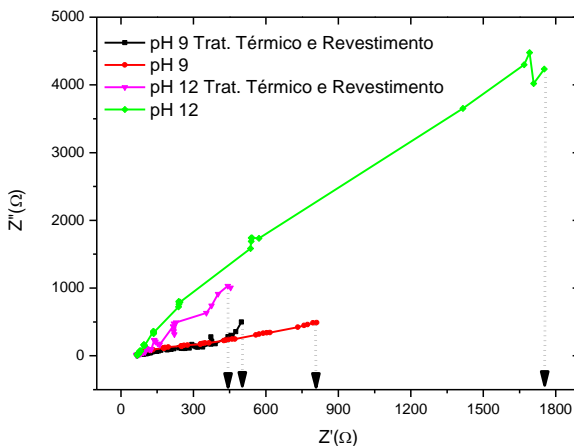


Figura 62: Resultados experimentais para a faixa de potencial de $-0,10$ a $-0,18$ V, com frequências no intervalo de 30 Hz a 100 kHz com incidência de luz espectro padrão AM1,5G. Fonte: autor.

Quando são aplicados potenciais negativos constantes durante um período de 20 min com incidência de luz periódica a queda da fotocorrente não é reduzida pelo revestimento. A densidade de corrente diminui para $24,2$ % de seu valor inicial para o filme de Cu_2O e para $19,6$ % no filme que passou pelo tratamento térmico e revestimento, conforme as linhas 1 e 2 da tabela 1. Essa queda deve ser devido a reação de redução de Cu_2O para Cu metálico.

Outra evidência da reação de redução, são os picos estreitos de corrente que são indicados na figura 46, mas também podem ser observados na figura 45. Esses picos aparecem no instante em que a luz incide (pico catódico) e quando desliga a luz (pico anódico). Quando a reação de redução ocorre da esquerda para direita (pico catódico) e da direita para esquerda (pico anódico) [85]. Soma-se a essas evidências a forma das curvas de impedância Z' e Z'' para filmes eletrodepositado em pH 9 e 12 mostradas na figura 55, que são típicas de fenômenos de difusão.

7. Conclusão

Os fotocátodos de Cu_2O sintetizados apresentaram comportamento tipicamente associado a geração de H_2 . Na região de potenciais negativos, quando o fotocátodo é iluminado a corrente assume valores mais negativos, a luz solar absorvida pelo filme é convertida em portadores de carga (e^- , h^+) que possibilitam a reação de redução de hidrogênio. Para potenciais maiores que 0,1 V vs. SCE ocorre a oxidação do Cu_2O para CuO . A oxidação é mais intensa para o filme que foi eletrodepositado em pH 9. Filmes eletrodepositados em pH 12 apresentam menor oxidação em potenciais positivos e maior fotocorrente catódica em potenciais negativos. O revestimento de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mostrou ser mais eficaz em reduzir a oxidação do Cu_2O quando sua espessura foi elevada a 30 nm. Esse revestimento dificulta a migração de massa para o filme, reduzindo a difusão de átomos para a camada de Cu_2O , dessa forma diminui-se significativamente a oxidação do Cu_2O para CuO . O tratamento térmico do filme de Cu_2O na temperatura de 200 °C e por 2 h levou a um aumento da fotocorrente, ficou com módulo cerca de 5 vezes maior. O revestimento destes filmes por $\text{Ni}(\text{OH})_2$ protege o filme tratado termicamente contra oxidação. As amostras com tratamento e revestimento não apresentam correntes anódicas e dependendo da faixa de potencial apresentam uma maior fotocorrente catódica, a qual está relacionada a formação de moléculas de hidrogênio. O tratamento térmico e revestimento do filme de Cu_2O reduz a resistência de transferência de carga, conseqüentemente diminuindo o processo de recombinação e propiciando maiores fotocorrentes para produção de H_2 .

Referências

- [1] International Energy Agency, *Key World Energy* (2015).
- [2] A. E. Rakhashani, *Solid-State Eletronics* **29**, 7 (1986).
- [3] T. M. Gur, S. F. Bent, and F. B. Prinz, *J. Phys. Chem.* **118**, 21301 (2014).
- [4] N. S. Lewis and D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **104**, 15729 (2006).
- [5] C. A. Bignozzi, S. Caramori, V. Cristino, R. Argazzi, L. Meda, and A. Tacca, *Chem. Soc. Rev.* **1** (2012).
- [6] X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, *Chem. Rev.* **110**, 6503 (2010).
- [7] Ministério do Meio Ambiente - Governo Federal, [Http://www.mma.gov.br/clima/energia/energias-Renovaveis/hidrogenio](http://www.mma.gov.br/clima/energia/energias-Renovaveis/hidrogenio) (2014).
- [8] W. Siripala, A. Ivanovskaya, T. F. Jaramillo, S. Baeck, and E. W. Mcfarland, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **77**, 229 (2003).
- [9] R. van de Krol and M. Gratzel, *Electronic Materials : Science & Technology* (Springer, New York, 2012).
- [10] I. S. Brandt, M. A. Tumelero, S. Pelegrini, G. Zangari, and A. A. Pasa, *J Solid State Electrochem* **21**, 1999 (2017).
- [11] T. D. Golden, M. G. Shumsky, Y. Zhou, R. A. Vanderwerf, R. A. Van Leeuwen, and J. A. Switzer, *Chem. Mater.* **4756**, 2499 (1996).
- [12] P. E. De Jongh, D. Vanmaekelbergh, and J. J. Kelly, *J. Electrochemical Soc.* **147**, 486 (2000).

- [13] I. S. Brandt, C. A. Martins, V. C. Zoldan, A. D. C. Viegas, J. H. Dias, and A. A. Pasa, *Thin Solid Films* **562**, 144 (2014).
- [14] D. O. Scanlon, B. J. Morgan, and G. W. Watson, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 96405 (2009).
- [15] J. H. Hsieh, P. W. Kuo, K. C. Peng, S. J. Liu, J. D. Hsueh, and S. C. Chang, *Thin Solid Films* **516**, 5449 (2008).
- [16] I. S. Brandt, *Propriedades Relacionadas às Vacâncias de Cu em Filmes Eletrodepositados de Cu₂O e Emissão de Pares Pósitron-Elétron Correlacionados de Superfícies*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.
- [17] J. Hu, D. Payne, R. Egdell, P. -a. Glans, T. Learmonth, K. Smith, J. Guo, and N. Harrison, *Phys. Rev. B* **77**, 1 (2008).
- [18] R. Wick and D. Tilley, *J. Phys. Chem. C* **3**, 1 (2015).
- [19] S. J. Yazdanparast S, Koza JA, *Chem Mater* **27**, 5974 (2015).
- [20] G. Yang, A. Chen, M. Fu, H. Long, and P. Lu, *Appl. Phys. A* **104**, 171 (2011).
- [21] R. G. Delatorre, M. L. Munford, R. Zandonay, V. C. Zoldan, A. A. Pasa, W. Scharzacher, M. S. Meruvia, and I. A. Hummelgen, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 233504 (2006).
- [22] H. P. Maruska and A. K. Ghosh, *Sol. Energy Mater.* **1**, 411 (1979).
- [23] G. Nagasubramanian, A. S. Gioda, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Technol.* **III**, 2158 (1981).
- [24] H. Gerischer, *J. Vac. Sci. Technol.* **1422**, 1421 (1978).
- [25] M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, and A. Tanaka, *Chem. Commun* **2**, 357 (1998).

- [26] Z. Chen, N. Huyen, Dinh, and E. Miller, *Photoelectrochemical Water Splitting Standards , Experimental Methods , and Protocols* (SpringerBriefs in Energy, 2013).
- [27] Y. Yang, D. Xu, Q. Wu, and P. Diao, *Sci. Reposts - Nat.* **1** (2016).
- [28] J. R. Bolton, S. J. Strickler, and J. S. Connolly, *Nature* **316**, 495 (1985).
- [29] A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel, and E. Thimsen, *Nat. Mater.* **10**, 456 (2011).
- [30] C. Sci, C. Lin, Y. Lai, D. Mersch, and E. Reisner, *Chem. Sci* **3**, 3482 (2012).
- [31] L. Wu, L. Tsui, N. Swami, and G. Zangari, *J. Phys. Chem.* **114**, 11551 (2010).
- [32] F. Caballero-Briones, J. A. M., D.-P. Ismael, P. Gorostiza, and F. Sanz, *J. Phys. Chem. C* **113**, 1028 (2013).
- [33] A. Paracchino, J. C. Brauer, J. Moser, E. Thimsen, and M. Graetzel, *J. Phys. Chem.* **116**, 7341 (2012).
- [34] Y. Yang, J. Han, X. Ning, J. Su, J. Shi, W. Cao, and W. Xu, *Int. J. Energy Res.* **40**, 112 (2015).
- [35] S. Laidoudi, A. Y. Bioud, A. Azizi, G. Schmerber, J. Bartringer, S. Barre, and A. Dinia, *Semicond. Sci. Technol.* **28**, 115005 (2013).
- [36] C. G. Morales-Guio, S. D. Tilley, H. Vrubel, M. Grätzel, and X. Hu, *Nat. Commun.* **5**, 3059 (2014).
- [37] Y. Hsu, C. Yu, Y. Chen, and Y. Lin, *J. Power Sources* **242**, 541 (2013).

- [38] A. A. Dubale, C.-J. Pan, A. G. Tamirat, H.-M. Chen, W.-N. Su, C.-H. Chen, J. Rick, D. W. Ayele, B. A. Aragaw, J.-F. Lee, Y.-W. Yang, and B.-J. Hwang, *The J. Physical Chem.* **3**, 51 (2015).
- [39] A. A. Pasa and L. M. Maximiliano, *Encycl. Chem. Process.* 821 (2006).
- [40] A. A. Pasa and W. Schwarzacher, *Phy. Stat. Sol* **73**, 73 (1999).
- [41] V. Stenger, *Rugosidade Superficial de Camadas Eletrodepositadas de Óxido de Cobre*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.
- [42] S. Pelegrini, *Efeito Do Dopante Cloro Nas Propriedades Estruturais e Ópticas de Filmes Finos de Cu₂O*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.
- [43] L. C. Wang, N. R. De Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, and M. Tao, *Thin Solid Films* **515**, 3090 (2007).
- [44] T. Jiang, T. Xie, W. Yang, L. Chen, H. Fan, and D. Wang, *Nanoscale* **5**, 2938 (2013).
- [45] K. Han and M. Tao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 153 (2009).
- [46] P. E. De Jongh, D. Vanmaekelbergh, and J. J. Kelly, *Chem. Mater.* **11**, 3512 (1999).
- [47] D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, and B. R. MacDougall, *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.* **471**, 20140792 (2015).
- [48] D. Torresi, *Thin Solid Films* **229**, 180 (1993).
- [49] D. S. Hall, D. J. Lockwood, S. Poirier, C. Bock, and B. R. Macdougall, *Appl. Mater. Interfaces* **6**, 3141 (2014).

- [50] T. Gao and J. Bjorn Petter, *J. Phys. Chem. C* **117**, 17294 (2013).
- [51] H. Jang, C. Park, and H. Kwon, *Electrochim. Acta* **50**, 3503 (2005).
- [52] P. Hermet, L. Gourrier, J. Bantignies, D. Ravot, T. Michel, S. Deabate, P. Boulet, and F. Henn, *Phys. Rev. B* **235211**, 1 (2011).
- [53] L. T. Quispe, C. C. P. Cid, A. Mello, I. S. Brandt, and A. A. Pasa, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **6**, 64 (2017).
- [54] Sergio M. Rezende, *A Física de Materiais E Dispositivos Eletrônicos*, 3 ed. (Livraria da Física, São Paulo, 2014).
- [55] N. Sato, *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes* (Elsevier, 1998).
- [56] H. Gerischer, *Electrochim. Acta* **35**, 1677 (1990).
- [57] Southampton Electrochemical Group, *Instrumental Methods in Electrochemical*, 1 ed. (Horwood Publishing Ltd, Philadelphia - USA, 2001).
- [58] K. Rajeshwar, in *Encycl. Electrochem.*, vol 6 (WILEY-VCH, n.d.), p. 562.
- [59] M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac, and K. Zakrzewskab, *J. Power Sources* **181**, 46 (2008).
- [60] S. R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, 1 ed. (A Division of Plenum Publishing Corporation, New York, 1977).
- [61] J. Kwon, S. Kwon, T. Jung, K. Nam, K. Chung, D. Kim, and J. Park, *Appl. Surf. Sci.* **285**, 373 (2013).
- [62] W. Yang and S. Rhee, *Appl. Phys. Lett.* **232907**, (2013).

- [63] L. C. Olsen, F. W. Addis, and W. Miller, *Sol. Cells* **7**, 247 (1983).
- [64] J. O. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrodeics in Chemistry* (Library of Congress Cataloging in Publication Data, Philadelphia, 2004).
- [65] W. P. Gomes and F. Cardon, *Prog. Surf. Sci.* **12**, 155 (1982).
- [66] R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*, Segunda ed (VILEY - VCH, n.d.).
- [67] W. P. Gomes and D. Vanmaekelbergh, *Electrochim. Acta* **41**, 967 (1996).
- [68] R. P. Wijesundera, in *Sol. Cells - Thin-Film Technol. Prof. Leonid A. Kosyachenko (Ed.)*, InTech (2011).
- [69] M. Y. Onimisi, *Int. J. Phys. Sci.* **3**, 194 (2008).
- [70] P. Wang, H. Wu, Y. Tang, R. Amal, and Y. H. Ng, *J. Phys. Chem. C* **119**, 26275 (2015).
- [71] A. B. Murphy, P. R. F. Barnes, L. K. Randeniya, I. C. Plumb, I. E. Grey, M. D. Horne, and J. A. Glasscock, *Int. J. Hydrogen Energy* **31**, 1999 (2006).
- [72] Green rhino energy, [Http://www.greenrhinoenergy.com/solar/radiation/spectra.php](http://www.greenrhinoenergy.com/solar/radiation/spectra.php) (Acesso Em 2 -Março-2017) (2017).
- [73] K. Gelderman, L. Lee, and S. W. Donne, *J. Chem. Educ.* **84**, 685 (2007).
- [74] NOVA; Impedance Spectroscopy Tutorial, (n.d.).
- [75] G. W. Walter, *Corros. Sci.* **26**, 681 (1986).

- [76] G. Oskam, D. Vanmaekelbergh, and J. J. Kelly, *J. Electroanal. Chem.* **315**, 65 (1991).
- [77] J. Tao, C. Z. Zhao, C. Zhao, P. Taechakumput, M. Werner, S. Taylor, and P. R. Chalker, *Materials (Basel)*. **5**, 1005 (2012).
- [78] M. Long, R. Beranek, W. Cai, and H. Kisch, *Electrochim. Acta* **53**, 4621 (2008).
- [79] M. O’Keeffe, *J. Chem. Phys.* **39**, 1789 (1963).
- [80] C. Noguét, C. Schwab, C. Sennett, M. Sieskind, C. Noguét, C. Schwab, C. Sennett, M. Sieskind, and C. V. Con-, *LE J. Phys.* **26**, 317 (1965).
- [81] J. R. Macdonald and E. Barsoukov, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications.*, 2nd ed. (John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, 2005).
- [82] C. J. Brug, A. L. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and H. H. Sluyters, *J Electroanal Chem* **176**, 275 (1984).
- [83] H. Fricke, *Philos. Mag. J. Sci. série 7*, 310 (1932).
- [84] Standard Research Systems, in *Revis. 2.4* (California, 2011).
- [85] Y. Lim, C. S. Chua, C. Jing, J. Lee, and D. Chi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (2014).
- [86] K. L. Sowers and A. Fillinger, *J. Physical Chem.* **3**, 51 (2015).
- [87] R. Liu, E. W. Bohannon, J. A. Switzer, F. Oba, and F. Ernst, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1944 (2003).
- [88] Z. Zheng, B. Huang, Z. Wang, M. Guo, X. Qin, and X. Znag, *J. Phys. Chem. C.* **113**, 14448 (2009).