

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CuO E APLICAÇÕES CATALÍTICAS

Ermeson David dos Santos Silva

São Carlos - SP

2024

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CuO E APLICAÇÕES CATALÍTICAS

Ermeson David dos Santos Silva

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Marco Aurelio Liuthevicene Cordeiro

Agência Financiadora: CNPq (Processo 131331/2021-3)

São Carlos - SP

2024

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Maria Auxiliadora, pelo seu incansável apoio em todas as fases da minha vida, sempre fazendo o máximo para me ajudar a superar cada desafio e ao meu pai, José Ailton (*in memoriam*). Estendo minha gratidão à sociedade brasileira, cujas contribuições tributárias financiaram minha formação e o desenvolvimento deste trabalho.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Ermeson David dos Santos Silva, realizada em 28/03/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Marco Aurelio Liuthevicene Cordeiro (UFSCar)

Prof. Dr. Mario Godinho Junior (UFSCar)

Prof. Dr. Thiago Mielle Brito Ferreira Oliveira (UFCA)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Expresso minha profunda gratidão a Deus pela saúde, pelo sustento diário e por Sua presença constante em minha vida, que me oferece oportunidades de crescimento intelectual e moral.

Gratidão à minha mãe, Maria Auxiliadora, pelo amor incondicional, cuidado, compreensão e pelas orações, mesmo sem conhecer os detalhes do meu trabalho, mas oferecendo seu apoio constante.

Ao Prof. Dr. Marco Aurélio Liuthevicene Cordeiro, expresso minha gratidão por ter concordado em ser meu orientador, pela sua dedicação incansável, pelos conselhos perspicazes e pelos desafios propostos.

Sou imensamente grato pelas pessoas extraordinárias que encontrei durante este programa. Entre elas, gostaria de destacar Gustavo Domingos, Fernanda Serrão e Nicolas Moreira. Sem o suporte e a amizade de vocês, esta dissertação não seria uma realidade. Agradeço por estarem ao meu lado nos dias difíceis e estressantes, pelas mensagens de encorajamento afirmando que tudo daria certo.

Ao Prof. Dr. Thiago Mielle por conceder-me a oportunidade de realizar testes eletroquímicos nos materiais em seu laboratório, pelo respaldo na proposta apresentada e pela partilha valiosa de conhecimentos acerca da eletroquímica.

A empresa nChemi por disponibilizar as nanopartículas utilizadas neste estudo, e expresso meu reconhecimento ao Matheus Wilges pela realização da deposição por meio do equipamento de ultravioleta que ele desenvolveu.

À Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, expresso minha gratidão por criar as condições necessárias para a realização deste trabalho dissertativo.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 131331/2021-3.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O crescimento populacional global, que atingiu o número de 8 bilhões de pessoas em novembro de 2022, continuará a impor pressões significativas no crescimento da produção industrial, pecuária, mobilidade urbana e demanda energética. Aliado ao esgotamento dos combustíveis fósseis e à crescente necessidade de energia renovável, o H₂ emergiu como uma fonte de energia sustentável devido ao seu alto teor energético e baixo impacto ambiental. A eletrólise da água para a produção de H₂ e O₂ tem sido explorada como uma abordagem ecoamigável para fornecer um combustível limpo e facilmente transportável para indústrias de grande porte. No entanto, o desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes à base de metais, como Ni, Cu, Co, Fe, Mo e W torna-se essencial devido ao custo elevado associado à platina (um dos materiais mais eficientes para o processo). Entre catalisadores a base desses materiais, as nanopartículas de óxidos metálicos, como o CuOx, destacam-se por sua alta eficiência em aplicações de captura de energia. Porém, a propensão desse material a corrosão representa um desafio significativo, pois os *bandgaps* desses materiais podem cobrir os potenciais de oxidação/redução da água. Com isso, neste estudo, foram elaborados eletrocatalisadores utilizando filmes de CuOx, os quais foram submetidos a tratamento térmico a 500°C e 600°C em atmosferas contendo O₂ e N₂. Adicionalmente, investigou-se o possível efeito do recobrimento de TiO₂ como camada protetiva contra a corrosão do CuOx, cuja deposição foi realizada mediante o uso de radiação ultravioleta. Os eletrodos tratados termicamente em atmosfera de N₂ a 600°C, com e sem o recobrimento de TiO₂, mostraram uma atividade catalítica superior na REH. Por outro lado, para REO, as amostras tratadas termicamente em atmosfera de O₂ a 500°C e 600°C foram melhores. Eletrodos produzidos na atmosfera de N₂, apresentaram ESCA maior, indicando um maior número de locais ativos expostos a reações superficiais. Os resultados fortalecem a ideia de que o TiO₂ age com uma camada de proteção, evitando a rápida recombinação elétron-buraco e com isso, a rápida corrosão do CuOx.

Palavras-chave: nanopartículas; CuOx; TiO₂; eletrólise da água.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF CuO_x NANOPARTICLES AND CATALYTIC APPLICATIONS

Global population growth, reaching 8 billion people in November 2022, will continue to impose significant pressures on industrial production, agriculture, urban mobility, and energy demand. Coupled with the depletion of fossil fuels and the increasing need for renewable energy, H_2 has emerged as a sustainable energy source due to its high energy content and low environmental impact. Water electrolysis for H_2 and O_2 production has been explored as an eco-friendly approach providing clean and easily transportable fuel for large industries. However, the development of efficient electrocatalysts based on metals such as Ni, Cu, Co, Fe, Mo and W is essential due to the high cost associated with platinum, one of the most efficient materials for the process. Among catalysts based on these materials, metal oxide nanoparticles, such as CuO_x , stand out for their high efficiency in energy capture applications. However, corrosion poses a significant challenge for this material as the bandgaps of these materials may cover the oxidation/reduction potentials of water. In this study, electrocatalysts were developed using CuO_x thin films, which were subjected to thermal treatment at 500°C and 600°C in atmospheres containing O_2 and N_2 . Additionally, the effect of TiO_2 coating as a protective layer against CuO_x corrosion was investigated, with deposition carried out using ultraviolet radiation. Electrodes treated in N_2 atmosphere at 600°C , with and without TiO_2 coating, showed superior catalytic activity in the HER. Conversely, for the OER, samples treated in O_2 atmosphere at 500°C and 600°C performed better. Electrodes produced in N_2 atmosphere exhibited higher ESCA, indicating a greater number of active sites exposed to surface reactions. The results strengthen the idea that TiO_2 acts as a protective layer, preventing rapid electron-hole recombination and thereby the rapid corrosion of CuO_x .

Keywords: nanoparticles; CuO_x ; TiO_2 ; *water splitting*.

PUBLICAÇÕES

DOMINGOS, G. H. S.; SERRAO, F. T. J.; **SILVA, E. D. S.**; GUNNEWIEK, R. F. K.; CORDEIRO, M. A. L. Oleate-covered CuOx Polyhedral Nanoparticles as a Potential Material Against Pathogens. In: BioCAM Workshop. Mons – Belgica, 2023.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1 Hidrogênio (H ₂).....	5
3.2 Quebra da Água ou <i>Water Splitting (WS)</i>	7
3.2.1 Fundamentos Termodinâmicos.....	7
3.2.2 Reação de Evolução de Hidrogênio (REH).....	8
3.2.3 Reação de Evolução de Oxigênio (REO).....	10
3.3 Elementos Abundantes na Crosta Terrestre	12
3.4 Óxidos de Cobre.....	14
3.4.1 Óxido Cuproso (Cu ₂ O).....	14
3.4.2 Óxido Cúprico (CuO)	17
3.5 Corrosão.....	18
3.6 Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	22
3.7 Termodecomposição de Organometálicos (<i>Hot Injection</i>).....	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1 Materiais.....	25
4.2 Métodos.....	25
4.2.1 Síntese coloidal de NPs de CuOx	25
4.2.2 Deposição das NPs de CuOx em substrato de FTO	27
4.2.3 Tratamento Térmico dos FTO/CuOx.....	27

4.2.4	Recobrimento dos eletrodos com TiO_2	28
4.3	CARACTERIZAÇÕES	28
4.3.1	Caracterizações Microestruturais.....	28
4.3.1.1	Difração de Raios X (DRX)	28
4.3.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	29
4.3.1.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	29
4.3.2	Caracterizações Eletroquímicas	29
4.3.2.1	Voltametria Cíclica (CV) e Linear (LSV).....	29
4.3.2.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	30
4.3.2.3	Área Eletroquimicamente Ativa (ECSA).....	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	Caracterização Microestrutural	31
5.1.1	Síntese dos Nanocristais de CuOx	31
5.1.2	Produção dos Filmes de CuOx	34
5.1.3	Nanopartículas de TiO_2 e recobrimento dos filmes de CuOx	36
5.1.4	Produção dos filmes protetivos de TiO_2	37
5.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
5.2	Caracterização Eletroquímica	45
5.2.1	Voltametria Cíclica (CV) e Linear (LSV).....	45
5.2.2	Área Eletroquimicamente Ativa (ECSA).....	47
5.2.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	50
6	conclusões	53
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	55
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Resumo dos trabalhos da literatura para o CuOx.....	15
Tabela 3.2 - Propriedades físicas de rutilo, anatásio e bruquita	23
Tabela 3.3 - Vantagens e desvantagens do processo de termodecomposição de organometálicos.....	24
Tabela 4.1 - Reagentes utilizados na síntese de nanopartículas de CuOx.....	25
Tabela 4.2.3 - Parâmetros dos Tratamentos Térmicos para os substratos FTO/CuOx	27

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Potenciais de eletrodo de eletrólise de água com pH em condições padrão. Retirado de tem5psu, CC BY-SA 3.0, via Wikimedia Commons.....	8
Figura 2 - O mecanismo Volmer-Tafel REH na superfície do eletrodo em condições ácidas (azul) ou alcalinas (vermelho). (b) Mecanismo Volmer-Heyrovsky do REH. Retirado de [29].....	9
Figura 3 - (a) Mecanismos de reação de evolução de adsorvato ácido-base e acoplamento direto de REO no meio ácido (azul) e (b) alcalino (vermelho). Retirado de [29].	11
Figura 4 - Elementos mais utilizados na obtenção de eletrocatalisadores. Fonte: Próprio autor.	12
Figura 5 - Abundância dos átomos dos elementos por 10^6 átomos de Si na crosta terrestre. Retirado de [35].....	13
Figura 6 - Célula unitária do óxido cuproso. Fonte: Próprio autor.....	14
Figura 7 - Célula unitária do óxido cúprico. Fonte: Próprio autor.....	17
Figura 8 - Gráfico visualizando dados sobre estabilidades relatadas de (a) fotocátodos para o REH e (b) fotocátodos para REO, versus condição de pH. Em negrito nos gráficos se destaca a presença de TiO_2 nas camadas protetivas. (Adaptado)	21
Figura 9 - Estruturas cristalinas para as três fases de TiO_2 : (a) anatásio (b) brookita e (c) rutilo. Fonte: Próprio autor.	22
Figura 10 - Esquema do aparato experimental para realização da síntese de termo decomposição e a reação química do $Cu(CO_2CH_3)_2$ em presença da oleilamina, com conseqüente formação de NPs de CuO_x funcionalizadas com oleilamina.....	26
Figura 11 - Difratoograma de raios-X das nanopartículas de CuO sintetizadas.	32
Figura 12 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de CuO sintetizadas, com destaque de alguns grupos de estruturas. (a) imagem em menor magnificação; (b) imagem em maior magnificação evidenciando os planos cristalinos (111), de acordo com o FFT (inserido na imagem).	33

Figura 13 - (a)-(b) Esquema de deposição das partículas de CuO no substrato por <i>dip-coating</i> ; (d)-(e) sequência de tratamento dos substratos após deposição.	35
Figura 14 - Difratoograma de raios X das nanopartículas de TiO ₂	36
Figura 15 - (a)-(c) imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de TiO ₂ , com destaque o FFT (inserido) da nanopartícula em (c). (d) gráfico da frequência de tamanhos das nanopartículas.	37
Figura 16 - Esquema do sistema de tratamento das amostras por irradiação por luz ultravioleta. Para conhecimento, a caixa é de formato cubico regular, de lado ~ 70 cm [112].	38
Figura 17 - Difratoogramas para os sistemas tratados termicamente à 500°C e 600°C em ar.	39
Figura 18 - Difratoogramas para os sistemas tratados termicamente à 500°C e 600 °C em atmosfera de nitrogênio.	40
Figura 19 - Imagens de MEV da morfologia e detalhes dos materiais obtidos anteriormente a deposição do CuOx e TiO ₂ (a-b) FTO.	41
Figura 20 - Imagens de MEV da morfologia e detalhes dos materiais obtidos anteriormente a deposição do TiO ₂ (a-b) C500A (c-d) C500N, (e-f) C600A, (g-h) C600N.	42
Figura 21 - Imagens de MEV da morfologia e detalhes dos materiais obtidos após deposição do TiO ₂ (a-b) C500AT, (c-d) C500NT, (e-f) C600AT, (g-h) C600NT.	44
Figura 22 - Curva de LSV em 0,1 M KOH para os eletrodos de trabalho em relação a evolução de hidrogênio.	45
Figura 23 - Curva de LSV em 0,1 M KOH para os eletrodos de trabalho em relação a evolução de oxigênio.	46
Figura 24 - Voltamogramas dos eletrodos de trabalho evidenciando curvas desprovidas de picos característicos de processos faradaicos (redox) para os filmes de CuOx (com e sem camada protetiva de TiO ₂) preparados em atmosfera de ar.	47
Figura 25 - Voltamogramas dos eletrodos de trabalho evidenciando curvas desprovidas de picos característicos de processos faradaicos (redox) para os	

filmes de CuOx (com e sem camada protetiva de TiO ₂) preparados na atmosfera de nitrogênio.	48
Figura 26 - Corrente anódica (i _a) como função da taxa de varredura para determinar o CDL.....	49
Figura 27 - Valores de ECSA calculados para os eletrodos de trabalho.	50
Figura 28 - Gráficos de Nyquist dos eletrodos tratados a 500°C e 600°C em ar obtidos a 0,23 V em 1 mM de K ₄ [Fe(CN) ₆] em 0,2 M KCl com inserção do modelo de circuito [R([RW]Q)], usado para ajustar os espectros.	51
Figura 29 - Gráficos de Nyquist dos eletrodos tratados a 500°C e 600°C em atmosfera de nitrogênio obtidos a 0,23 V em 1 mM de K ₄ [Fe(CN) ₆] em 0,2 M KCl com inserção do modelo de circuito [R([RW]Q)], usado para ajustar os espectros.	52

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Cu₂O	Óxido Cuproso
H₂	Hidrogênio
IEO	International Energy Outlook
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
O₂	Oxigênio
PC	Poder Calorífico
REH	Reação de Evolução de Hidrogênio
REO	Reação de Evolução de Oxigênio
WS	<i>water splitting</i>

1 INTRODUÇÃO

Segundo estimativas de um relatório da Organizações das Nações Unidas - ONU [1], a população global atingiu o número de 8 bilhões de pessoas em 15 de novembro de 2022. Adicionalmente, projeções recentes apontam que a população mundial permanecerá crescendo e atingirá cerca de 8,5 bilhões em 2030, 9,7 bilhões em 2050 e 10,4 bilhões de pessoas em 2080. Devido ao crescimento populacional, problemas sociais, de saúde e ambientais são agravados [2].

Segundo o subsecretário Liu Zhenmin da ONU, “a relação entre crescimento populacional e desenvolvimento sustentável é complexa e multidimensional” [3]. Isso ocorre porque há uma maior pressão na produção industrial, pecuária, mobilidade urbana e demanda energética, sendo essas demandas atreladas à inerente e crescente produção de gases de efeito estufa. No último relatório da *International Energy Outlook – IEO*, a *US Energy Information Administration* apresentou previsões que a demanda energética global e as emissões de carbono irão crescer cerca de 47% até 2050 [4].

Em vista desta situação, os Estados Membros das Nações Unidas (incluindo o Brasil) assinaram em 2015, a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, que firmou um plano compartilhado para mitigar drasticamente a pobreza, proteger o meio ambiente e o clima até 2030. Dentre os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), no seu objetivo 7 (Energia Limpa e Acessível), o Brasil se comprometeu a aumentar a participação de energias renováveis na matriz energética, melhorar a eficiência energética, além de reforçar a cooperação internacional em pesquisas e modernizar a infraestrutura para esse tipo de energia [5].

Dessa forma, aliado ao esgotamento dos combustíveis fósseis, as consequências ecológicas associadas ao seu uso e a crescente demanda energética, o consumo global de energia deverá mudar para fontes alternativas [6]. Por ser uma preocupação dos formuladores de políticas públicas a nível mundial, cientistas e engenheiros vem focando suas pesquisas em buscar e melhorar tecnologias que promovam a “energia verde”, ou seja, produzidos usando recursos de energia renovável de zero carbono, como eólica e solar [7].

Nesse contexto, o hidrogênio (H_2) tem grande potencial devido ao seu alto teor energético. Dentre as formas de obtenção de H_2 , a eletrólise da água em hidrogênio e oxigênio impulsionada pelo uso da energia luminosa (*i.e.*, foto promovido) aliada à

energia elétrica (*i.e.*, eletro promovido) transforma a água em uma fonte de combustível inesgotável e ecologicamente correta [8–10]. Além de que dentre as estratégias conhecidas, essa é uma das tecnologias mais fáceis de implementação na indústria [11], sendo que sua adoção pode evitar emissões de até 60 giga toneladas de CO₂ em 2021-2050 (escala mundial) [4].

Dentre os materiais fundamentais na produção de H₂ pela quebra da água estão a platina (um dos materiais mais eficientes e que apresenta a menor porcentagem (cerca de $3,7 \cdot 10^{-6}$ %) em relação aos outros metais não preciosos no mundo e por esse motivo, esse material tem custo elevado), as nanoestruturas de óxidos metálicos devido às suas propriedades estruturais, eletrônicas e seu baixo custo comparado com a platina. Dentre esses, destaca-se os óxidos de cobre (CuOx) como um semiconductor do tipo *p* que possui energias de *band-gap* favoráveis a utilização da luz visível, baixo custo, abundância na crosta terrestre, atóxico e tem uma mobilidade de portadores de carga relativamente alta entre os óxidos do mesmo tipo, tornando-o assim vantajoso para uso na conversão de energia solar em hidrogênio [12].

Esse material pode ser obtido por diversas rotas de síntese, como: hidrotérmica, solvotérmica, eletrodeposição, hidrólise, deposição eletroquímica, deposição química em fase vapor, pulverização catódica e assistida por micro-ondas [13]. Entretanto, alguns desafios ainda são necessários de serem ultrapassados para o uso dos óxidos de cobre como fotocátodo na produção de H₂ pela quebra da água, notoriamente com relação à estabilização estrutural (susceptibilidade de sofrer corrosão) e alta recombinação par elétron-buraco (levando a um menor caminho médio livre na difusão dos portadores de carga) [14]. Uma estratégia eficaz para garantir a estabilidade de eletrodos é o uso de camadas protetoras de óxidos metálicos de alta constante dielétrica, como o TiO₂. Essas camadas são reconhecidas por melhorar a estabilidade eletroquímica dos eletrodos.

Neste cenário, buscou-se obter nanopartículas de CuOx através de uma rota solvotérmica e, em seguida, depositá-las em um substrato de FTO, sujeitando-as a tratamento térmico posterior para promover uma melhor aderência entre o substrato e o material. Em seguida, buscando melhorar a estabilidade, uma camada de TiO₂ foi adicionada. Posteriormente, o desempenho desse material foi avaliado com o intuito de sua aplicação como eletrocatalisadores nas REH e REO.

2 OBJETIVOS

Dentro deste contexto, propõe-se neste trabalho:

2.1 Objetivo Geral

Investigar a produção de filmes de CuOx em substrato de FTO, submetê-los a tratamento térmico em atmosfera de oxigênio e nitrogênio, e avaliar sua atividade eletroquímica, além de examinar a eficácia do TiO₂ como camada protetiva.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar a síntese das nanopartículas de CuOx através da técnica de *Hot Injection* e depositá-las em um substrato de FTO utilizando o método de *dip-coating* e utilizar-se dessa mesma técnica para deposição de uma camada protetiva de TiO₂ a qual foi submetida a um processo de coalescência induzido por radiação ultravioleta.
- Examinar e contrastar os sistemas de nanopartículas depositados após o tratamento térmico a temperaturas de 500°C e 600°C sob atmosferas de oxigênio e nitrogênio, utilizando as técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Estudar e analisar as respostas eletroquímicas dos eletrodos de trabalho na reação de evolução de hidrogênio e oxigênio por meio das técnicas de Voltametria Cíclica (CV) e linear (LSV), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Hidrogênio (H₂)

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo com 2/3 dos oceanos formados por ele. Embora sua quantidade seja elevada, a sua forma mais reativa (H₂) é raramente encontrada na atmosfera. Portanto, surge a necessidade de sua produção por abordagens químicas. É de interesse a fabricação dessa espécie, uma vez que dessa forma ele possui a maior quantidade de energia por unidade de massa, com um poder calorífico (PC) de $142 \frac{kJ}{g}$ que é cerca de 2 a 3 vezes maior do que a fornecida por outros combustíveis fósseis [15].

Dependendo da tecnologia, processo e impacto ambiental na produção do H₂, esse pode ser classificado em três principais categorias: o cinza, o azul e o verde [16].

- **Hidrogênio Cinza:** produzido a partir de hidrocarbonetos, onde há emissão de CO₂ durante todo o processo. Atualmente, representa a maior parte da produção global de H₂.
- **Hidrogênio Azul:** também produzido a partir de hidrocarbonetos, no entanto, o CO₂ gerado é capturado e/ou reutilizado para outras finalidades.
- **Hidrogênio Verde:** gerado utilizando fontes renováveis, como a água, e energia proveniente de fontes limpas, como solar ou eólica, para realizar a eletrólise da água.

A principal fonte mais abundante de hidrogênio na crosta terrestre é água (H₂O) cuja geração de H₂ é promovida pela sua quebra molecular. Para que esse processo ocorra, é necessária uma energia mínima, cujos processos podem ser por [17]:

- **Termólise:** Nesse processo, a divisão da água ocorre pelo seu aquecimento a altas temperaturas (>2500°C). Embora esse processo seja relativamente fácil, existem dois principais desafios para sua aplicação; o primeiro é que o processo é reversível e a recombinação desses produtos gasosos podem causar explosões. E a segunda, se refere a disponibilidade de materiais que suportem as altas temperaturas reacionais [18-19].
- **Biofotólise:** Nesse processo, a divisão da água ocorre de forma direta ou indireta. Na direta, a molécula é dividida por meio da fotossíntese usando a

atividade catalítica de enzimas hidrogenases em condições anaeróbicas de microrganismos, como microalgas verdes ou cianobactérias. Analogamente, na indireta, os carboidratos são acumulados durante a etapa de fixação do CO₂, produzindo oxigênio. O hidrogênio é produzido na etapa seguinte, onde os substratos produzidos nas primeiras etapas são utilizados como fonte de carbono, diminuindo assim a necessidade de adição de nutrientes ao meio [20]. As principais desvantagens relacionadas a esse processo é requerer uma grande área superficial para coletar energia solar suficiente, controlar as bactérias e a necessidade de um grande reator [19].

- **Eletrólise:** Este método é uma das formas mais simples para produzir H₂. Nesse processo ocorre a conversão de energia elétrica em energia química, devido a reações eletrocatalíticas capazes de formar hidrogênio e oxigênio como um subproduto das reações que ocorrem em cada um dos eletrodos (ânodo e cátodo). As vantagens desse processo estão em sua simplicidade, a utilização de baixas temperaturas e emissão zero de CO₂ (quando as fontes de energia elétrica são de fontes verdes) [18,21].
- **Fotoeletrólise:** similar à eletrólise, porém integrando este processo com a absorção de energia solar em uma única unidade, contribuindo assim para a sustentabilidade do fornecimento de energia. Além da energia solar, este processo também pode ser auxiliado por outras fontes elétricas (energia solar, eólica); assim, as energias fotônica e elétrica são convertidas em energia química como hidrogênio [19].

Dado o desempenho de alguns eletrocatalisadores, a flexibilidade de implantação e menores custos de investimento e manutenção, a eletrólise de água é uma tecnologia promissora para implementação em larga escala [22-23]. Por essas razões, e devido à sua produção ser livre de emissões de carbono, o hidrogênio verde se posiciona como a principal fonte de energia possível para o futuro, atendendo a diversos setores da indústria e transporte.

Com um mercado global projetado para atingir US\$ 11 trilhões até 2050, o hidrogênio verde está impulsionando uma competição por investimentos entre os principais produtores globais de hidrogênio, que buscam uma rápida transição de métodos de produção cinza e azul [24].

3.2 Quebra da Água ou *Water Splitting* (WS)

3.2.1 Fundamentos Termodinâmicos

WS é uma reação química termodinamicamente não espontânea e que necessita da aplicação de um potencial para produção de hidrogênio e oxigênio. Essa energia aplicada é representada pela energia livre de Gibbs, ou seja, a energia mínima necessária para que a reação aconteça. Em condições padrões, a mudança na energia livre de Gibbs (ΔG) para a conversão de água em H_2 e $1/2 O_2$ deve ser de 237,2 kJ/mol.



Sendo que, o potencial de célula padrão (E°) de qualquer reação pode ser relacionado a essa energia pela seguinte equação:

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{n F} \quad (2)$$

onde n é o número de elétrons transferidos e F é a constante de Faraday ($96.485 \frac{C}{mol}$).

Portanto, um potencial correspondente a $\Delta E^\circ = 1,23$ V por elétron (em $T = 25^\circ C$, $P = 1$ atm e pH 0) é necessário para exceder a tensão de equilíbrio e decompor as moléculas de H_2O em gás hidrogênio na reação de evolução de hidrogênio (REH) no cátodo e gás oxigênio na reação de evolução de oxigênio (REO) no ânodo [25].

Na Figura 1, temos o Diagrama de Pourbaix da água (diagrama de pH potencial em condições padrão) demonstrando regiões de estabilidade de água, oxigênio e hidrogênio em temperatura e pressão padrões. E que a ocorrência dos mecanismos de REH e REO são fortemente dependentes de parâmetros operacionais como pH e potencial do eletrodo [26].

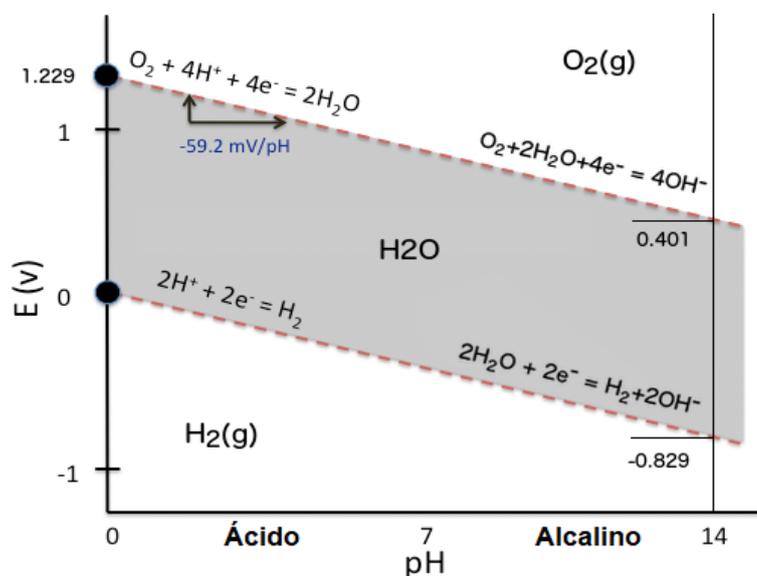


Figura 1 - Potenciais de eletrodo de eletrólise de água com pH em condições padrão. Retirado de tem5psu, CC BY-SA 3.0, via Wikimedia Commons.

3.2.2 Reação de Evolução de Hidrogênio (REH)

A REH é uma semirreação catódica carregada negativamente no processo de WS. Devido à sua simplicidade e relevância industrial, é uma das reações eletroquímicas mais estudadas. Sob condições ácidas ou alcalinas, há duas vias para o REH: mecanismos Volmer-Tafel e Volmer-Heyrovsky [27-28].

Ambas as vias iniciam com a etapa de Volmer seguido da Tafel (dessorção química) ou Volmer (dessorção eletroquímica). Porém, enquanto as reações de Heyrovsky e Volmer são processos puramente de transferência de carga, as reações de Tafel são puramente químicas:

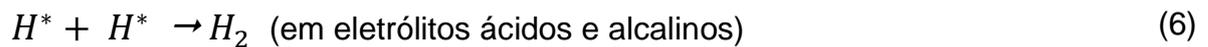


Na primeira etapa, tem-se a adsorção de um próton em condições ácidas (M-H+) ou uma molécula de água em ambiente neutro ou alcalino (M-HOH), seguida de redução da molécula de água/próton adsorvida para formar M-H* (e liberar OH no

caso da redução da água quimicamente adsorvida). No processo, a água protonada (H_3O^+) ou as moléculas de água são a fonte de prótons sob as duas condições:



Na etapa de Tafel, temos a combinação do H adsorvido com outro H^* não adsorvido leva à dessorção química de H_2 ,



Na etapa de Heyrovsky do mecanismo Volmer-Heyrovsky, o H_2 é formado via interação direta dos átomos de H^* com prótons (em meio ácido) e moléculas de água (em meio alcalino).

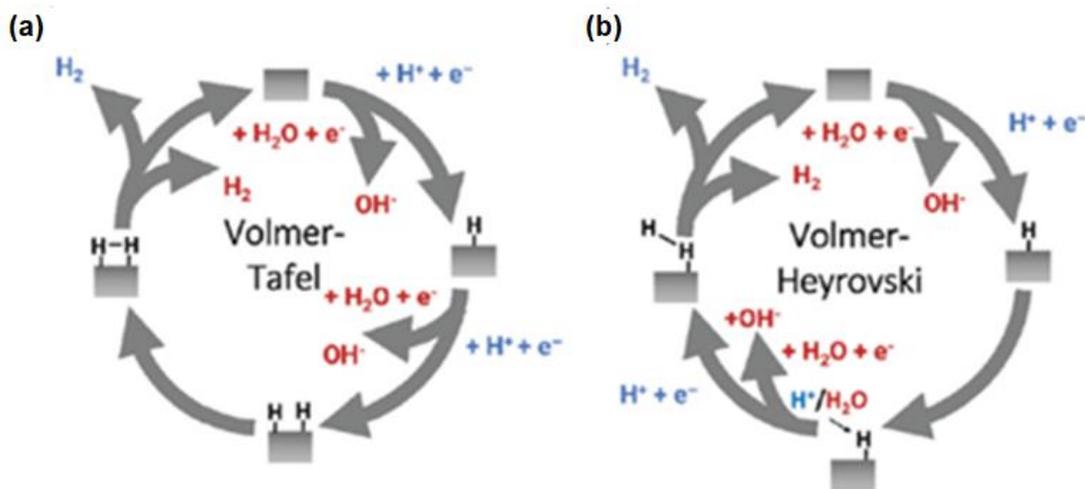


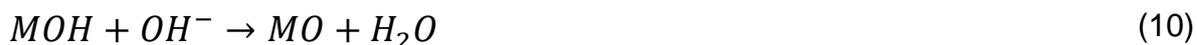
Figura 2 - O mecanismo Volmer-Tafel REH na superfície do eletrodo em condições ácidas (azul) ou alcalinas (vermelho). (b) Mecanismo Volmer-Heyrovsky do REH. Retirado de [29].

3.2.3 Reação de Evolução de Oxigênio (REO)

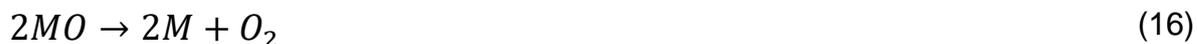
Por conter diversas etapas, a REO é considerada uma semirreação anódica lenta de WS. Em condições ácidas, duas vias geralmente são aceitas para explicar seus mecanismos: (a) reação de evolução de adsorbato (AEM) do tipo Eley-Rideal (ER) (também conhecido como REO ácido-base) e do tipo Langmuir-Hinshelwood (LH) (também conhecido como REO de acoplamento direto). Sendo que a diferença entre as duas está na etapa de formação da ligação O-O [30-31].

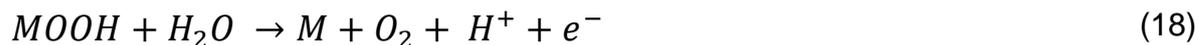
Inicialmente, ocorre a formação de hidróxido de metal intermediários (MOH) que posteriormente são convertidos em espécies de óxidos metálicos (MO). A formação de oxigênio a partir do MO pode ocorrer por duas vias diferentes. Ou dois centros MO estão envolvidos, separando diretamente o O₂, ou um intermediário MO reage com água (condição ácida) ou com OH (condição alcalina ou neutra) para dar uma espécie de hidroperóxido que se decompõe sob liberação de O₂ [32].

Em meio alcalino:



Em meio ácido:





O mecanismo AEM do tipo ER assume sítios ativos de cátions metálicos únicos; assim, na segunda etapa, O^* sofre o ataque nucleofílico da primeira molécula de água ativa, resultando na formação de OOH^* . Na terceira etapa, OOH^* oxida ainda mais a OO^* , que é liberado na última etapa na forma de O_2 , fornecendo o sítio de superfície livre para o próximo ciclo, começando com a adsorção de outra molécula de água.

O mecanismo AEM do tipo LH, por outro lado, assume dois sítios ativos de cátions metálicos adjacentes. Portanto, na segunda etapa, OO^* é formado entre duas espécies de O^* através do acoplamento direto de dois sítios metálicos de superfície oxidados vizinhos. Da mesma forma, em condições alcalinas, o AEM do tipo ER envolve a evolução do reagente OH para intermediários OH^* , O^* , OOH^* , OO^* para o produto O_2 em um único sítio de metal ativo, enquanto o AEM do tipo LH assume que dois sítios metálicos adjacentes estão envolvidos [33].

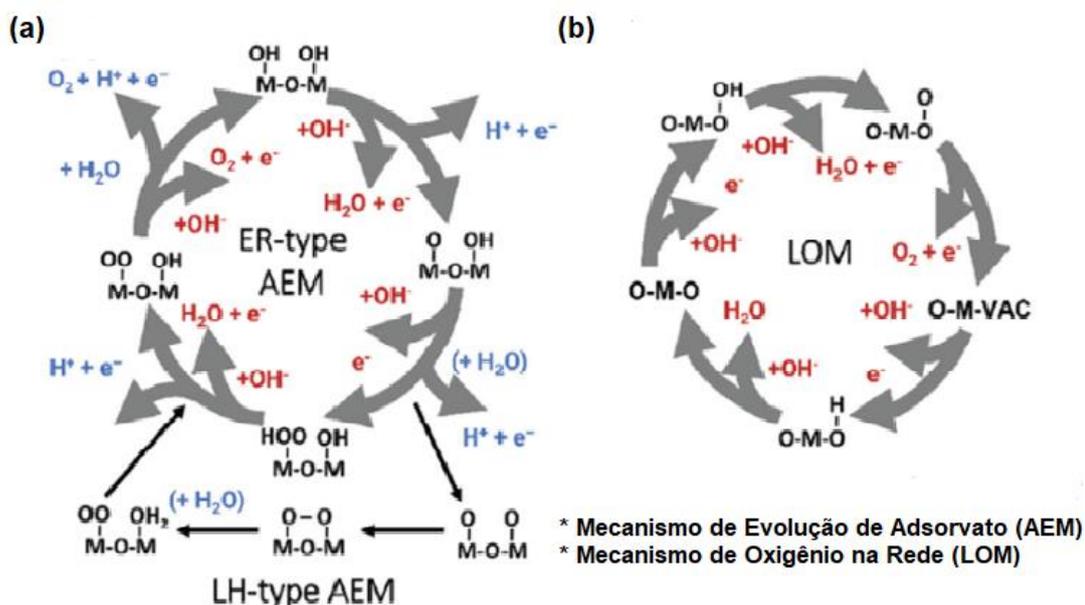


Figura 3 - (a) Mecanismos de reação de evolução de adsorvato ácido-base e acoplamento direto de REO no meio ácido (azul) e (b) alcalino (vermelho). Retirado de [29].

3.3 Elementos Abundantes na Crosta Terrestre

Na Figura 4, estão destacados os elementos que são mais utilizados na construção de eletrocatalisadores e suas classificações descritas em três grupos de acordo com às propriedades físicas e químicas.

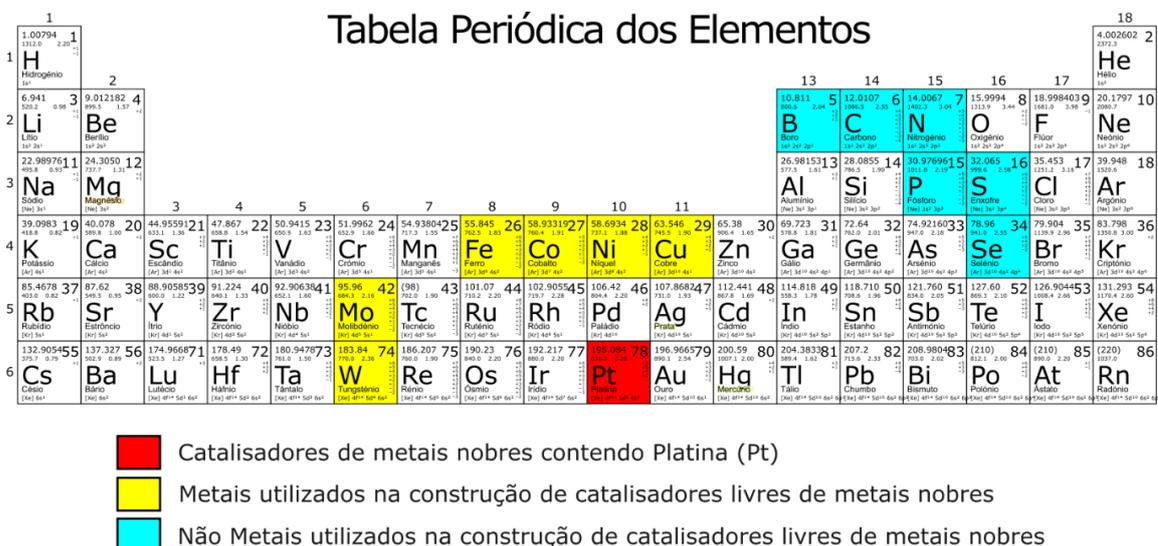


Figura 4 - Elementos mais utilizados na obtenção de eletrocatalisadores. Fonte: Próprio autor.

A grande maioria dos eletrocatalisadores isentos de metais nobres eficientes sintetizados até agora foram com base nos doze elementos apresentados na tabela periódica da Figura 4. Na Figura 5 têm-se demonstrado por meio do gráfico, a abundância desses elementos na crosta terrestre (%). Com essa informação, pode-se tirar algumas conclusões relacionados a como ter materiais eficientes, economicamente viáveis e que possam suprir a cadeia industrial na fabricação de eletrocatalisadores [34].

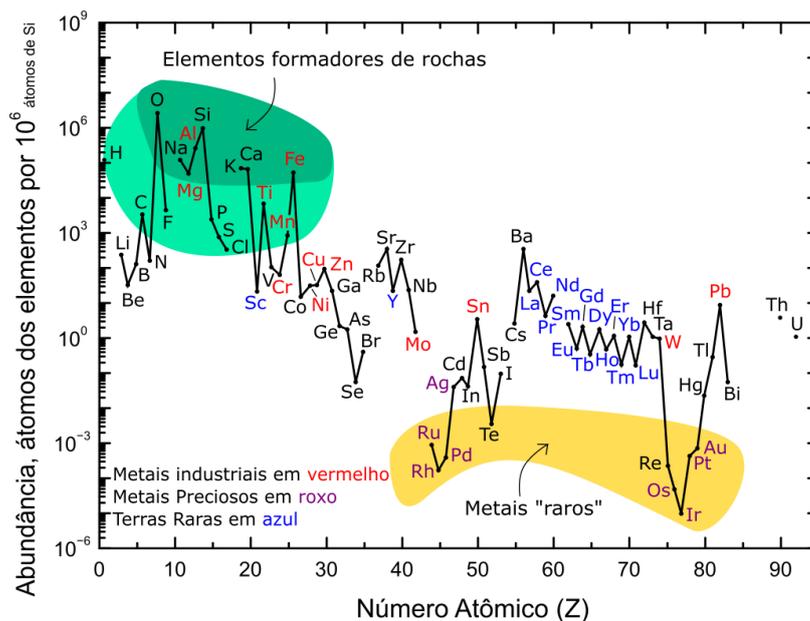


Figura 5 - Abundância dos átomos dos elementos por 10^6 átomos de Si na crosta terrestre. Retirado de [35].

É possível observar que a platina (um dos materiais mais eficientes para WS) apresenta a menor porcentagem (cerca de $3,7 \times 10^{-6}$ %) em relação aos outros metais não preciosos e por esse motivo, esse material tem custo elevado. Posteriormente, temos em ordem crescente a disponibilidade dos materiais restantes, sendo o Molibdênio (Mo) e tungstênio (W) os de menores porcentagem entre os metais não nobres e o ferro (Fe) o de maior porcentagem [34]. No intermediário desses materiais, temos o Cobalto (Co), Níquel (Ni), e Cobre (Cu), sendo esse último de grande interesse para os países da América do Sul.

No Brasil, as reservas totais desse minério estão estimadas em cerca de 21,7 milhões de toneladas que são distribuídos por nove estados, sendo eles: Alagoas, Bahia, Ceará, Goiás, Mato Grosso, Minas Gerais, Pará, Rio Grande do Sul e São Paulo, sendo que a maioria está concentrada (85%) no estado do Pará, que são suficientes para que o país seja autossuficiente em sua produção [36].

Nesse contexto, levando em consideração suas propriedades (mencionadas no próximo capítulo), seu custo e a disponibilidade no país, o desenvolvimento de eletrocatalisadores à base desse material deve ser altamente desejável, transformando a produção de hidrogênio ou oxigênio (tema dessa dissertação) economicamente viável.

3.4 Óxidos de Cobre

3.4.1 Óxido Cuproso (Cu_2O)

Em sua forma pura, o Cu_2O é um óxido estável que cristaliza na rede cúbica simples (grupo espacial $Pn-3m$). Como mostrado na Figura 6, a célula unitária contém seis átomos, sendo quatro átomos de cobre posicionados em uma rede cúbica de face centrada e dois átomos de oxigênio em sítios tetraédricos formando uma rede cúbica de corpo centrado [37].

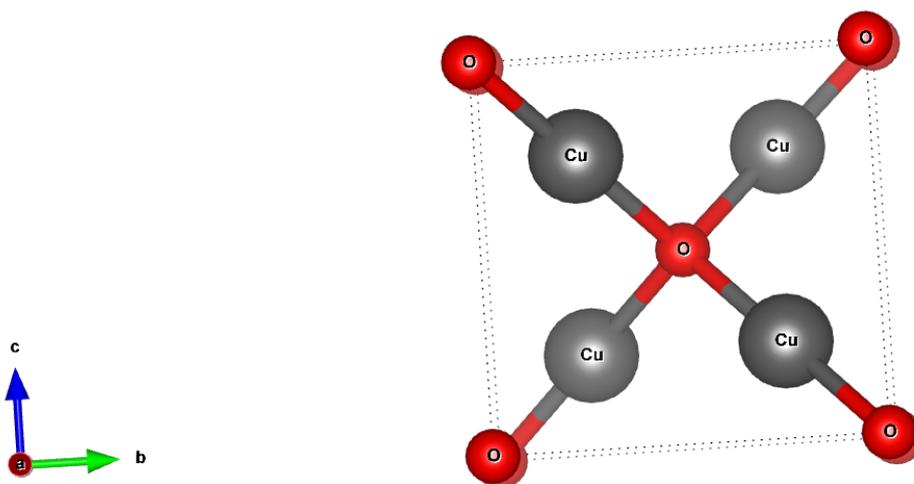


Figura 6 - Célula unitária do óxido cuproso. Fonte: Próprio autor.

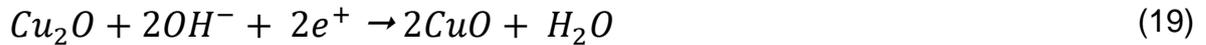
O Cu_2O é um semicondutor com um *bandgap* de aproximadamente $\sim 2,1\text{eV}$, que exibe condutividade do tipo *p* devido às vacâncias de Cu^+ que funciona como receptores intrínsecos [38]. O potencial de redução e oxidação da água estão compreendidos entre as bandas de condução e valência desse material. Com isso, esse óxido atende aos requisitos para ser aplicado na eletrólise da água. Porém, a concentração e a mobilidade dos portadores de carga são altamente dependentes do método de síntese [39].

Tabela 3.1 – Resumo dos trabalhos da literatura para o CuOx.

Material	Método	Estruturas	Ref.
CuCl ₂ ·2H ₂ O, PVP, Água Destilada, NaOH, Ácido Ascórbico, Etanol	-	cubos truncados, cubooctaedros, octaedros truncados e octaedros	[40]
CuSO ₄ ·5H ₂ O, Ácido Oleico, Álcool Isopropílico, NaOH, Glucose	-	microcubos, micro-octaedros, octaedros truncados, odedcaedros, dodecaedros	[41]
Cu(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O, NaOH	eletrodeposição	nanocubos	[42]
Cu(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O, NaOH	eletrodeposição	nanoflores, nanobastões	[43]
Cu(CH ₃ COO) ₂ , CuNO ₃ ·3H ₂ O, CuSO ₄ ·5H ₂ O, Glucose, PVP, Etanol e Brometo de hexadeciltrimetilamônio	hidrotermal	floral	[44]
Ácido Acético, Cu(Ac) ₂ ·2H ₂ O	hidrotermal	microcristais	[45]
CuCl ₂ ·2H ₂ O, HCl	hidrólise	nanocubos	[46]
CuCl ₂ ·2H ₂ O, TEA, Acetona, Metanol, Etanol, Acetonitrila,	hidrólise	nanopartículas	[47]
CuSO ₄ ·5H ₂ O, Etanol, Água Destilada, NaOH	solvotérmico	nanobastões	[48]
Etilenoglicol, Cu(Ac) ₂ ·2H ₂ O	solvotérmico	nanofios	[49]
Cu(Ac) ₂ ·2H ₂ O, PVP, DMF, Água Destilada, Ácido Ascórbico	ultrassom	nanopartículas em forma de ouriço	[50]
CuCl ₂ ·2H ₂ O, Amido, NaOH,	ultrassom	nanopartículas	[51]
Cu(Ac) ₂ ·2H ₂ O, EDTA Na ₂ ·2H ₂ O, NaOH, Etanol, 1-Butanol	micro-ondas	microcristais	[52]
PVP, Álcool Absoluto, Álcool Benzílico, Etoxietano, Cu(acac) ₂	micro-ondas	nanoesferas	[53]
Cu(CO ₂ CH ₃) ₂ ·4H ₂ O, PVA	eletrofiação	nanofios	[54]

Um dos principais desafios que precisam ser superados para o uso desse material, é a sua propensão a foto corrosão redutiva. Esse processo ocorre pelo seu *bandgap* abranger os potenciais de oxidação da água e redução de prótons [55].

A foto corrosão redutiva de Cu_2O com a formação de CuO ou Cu envolve a adição ou remoção de O da rede Cu_2O [56], de forma que:



A compreensão completa dos mecanismos desse processo é fundamental para melhorar a estabilidade dos eletrodos de Cu_2O . Estudos recentes demonstraram que é possível suprimi-la colocando uma camada de passivação na superfície do Cu_2O ou utilizando um cocatalisador, fazendo assim, com que a superfície do material não entre em contato com o eletrólito que pode servir como doador de oxigênio [57].

Além da baixa estabilidade, outro desafio a ser superado é a orientação do cristal. Foi demonstrado por Sowers *et. al* (2009) [58] and Golden *et. al.* (1996) [59] que a superfície terminada por $\text{Cu}^+(111)$ é mais estável do que outras orientações sob a incidência luminosa. No entanto, em monocristal Cu_2O as direções (211) ou (311) são mais instáveis com a terminação O^{2-} [60].

Outro desafio que precisa ser superado, é que Cu_2O possui uma rápida recombinação par elétron-buraco superficiais, sendo assim, desfavorável para difusão dos portadores de cargas sobre a absorção de luz. A espessura do material deve ser de pelo menos 1 μm , de modo a absorver a luz solar. No entanto, dependendo do método de síntese, o comprimento de difusão do portador minoritário (elétron) é limitado em cerca de 200 nm ou menos [61-63].

3.4.2 Óxido Cúprico (CuO)

O óxido cúprico (CuO) representa um dos óxidos de cobre estáveis encontrados na natureza, sendo identificado como tenorita, e essa possui uma estrutura cristalina monoclinica no grupo espacial C2/c. Como mostrado na Figura 7, cada átomo de cobre está coordenado com quatro átomos de oxigênio e está localizado no centro do paralelogramo (CuO₄). Por sua vez, quatro átomos de cobre formam um esqueleto tetraédrico distorcido, e um átomo de oxigênio ocupa o centro do tetraedro (OCu₄) [64].

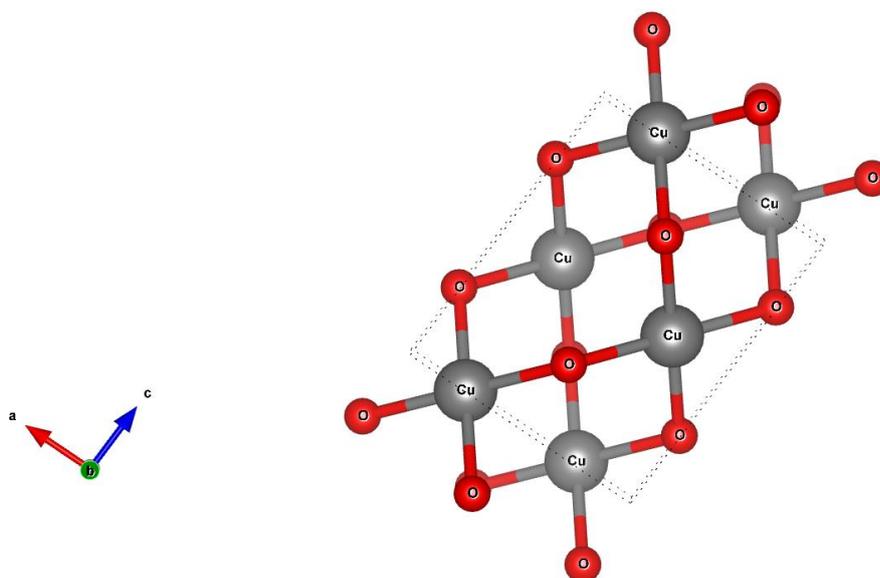


Figura 7 - Célula unitária do óxido cúprico. Fonte: Próprio autor

O CuO é um semicondutor com um *bandgap* de aproximadamente $\sim 1,2\text{eV}$, que exibe condutividade do tipo *p* devido às vacâncias de Cu⁺ que funciona como receptores intrínsecos [38]. Esse material tem recebido muita atenção nos últimos anos, uma vez que o material de crescimento inicial é acessível e fácil de obter, e os métodos para preparar esses materiais são de baixo custo [65].

3.5 Corrosão

Embora os diversos avanços tenham sido obtidos na melhoria da atividade catalítica, vários desafios ainda são presentes, sendo a instabilidade operacional a longo prazo um dos mais importantes [66-67]. Por exemplo, a maioria dos eletrodos de evolução de oxigênio desenvolvidos recentemente mostrou-se estabilidade operacional por apenas algumas dezenas de horas em menores densidades de corrente (e.g., 10 mA cm⁻²), e poucos podem durar por várias centenas de horas. O problema de estabilidade torna-se ainda mais grave quando os eletrocatalisadores de evolução de oxigênio são forçados a fornecer grandes densidades de corrente catalítica (e.g., 1000 mA cm⁻², um valor mais relevante na prática em dispositivos da quebra da água) [68].

Embora a questão da estabilidade seja importante tanto para REO quanto para o REH, este último é ainda mais crucial pois é um processo que consome mais energia na reação de quebra da água, em face às múltiplas etapas acopladas a prótons/elétrons intrinsecamente mais complexas envolvidas [69-71]. De modo geral, a estabilidade química de um semicondutor em condições de operação depende do alinhamento do potencial de redução do material (Φ_{red}) em relação a $E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$ para o cátodo, e do potencial de oxidação do material (Φ_{ox}) em relação a $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ para o ânodo [66, 72]. Um material é termodinamicamente instável quando Φ_{red} e Φ_{ox} são colocados abaixo ou acima de $E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$ e $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$, respectivamente.

Alternativamente, quando Φ_{red} é colocado entre a banda de condução (CB) e $E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$ sob o REH, a estabilidade do material depende da divisão relativa entre as taxas de consumo de elétrons para redução de material e para o REH (k_{REH}). Da mesma forma, a reação de oxidação compete com as taxas de consumo de transportadores gerados para oxidação da água (k_{REO}) [66].

Em adição a estabilidade química, outros processos podem ocorrer (paralelo ou em função da instabilidade química), como modificações/reconstruções/decomposições microestruturais adversas das fases ativas catalíticas, lixiviação dos metais, agregações irregulares, descolamento de espécies ativas catalíticas do coletor de corrente durante a REO, entre outros. Portanto, desenvolver eletrodos com alta atividade e que possam ter uma vida catalítica significativamente prolongada ainda continua sendo um grande desafio.

De modo a mitigar tal problema, algumas estratégias têm sido desenvolvidas, como [66, 73-74]:

- Regulação da dinâmica de carga: envolve o alinhamento da banda de energia para facilitar a separação e transferência eficiente de carga, minimizando a recombinação de cargas e aumentando a estabilidade dos materiais;
- Engenharia de superfície: modificando a superfície do eletrodo para melhorar sua resistência à corrosão e degradação, em geral com a introdução de cocatalisadores ou heterojunções;
- Uso de elementos de reconstrução microestrutural de superfície: Modificar os elementos de superfície do eletrodo de modo a melhorar a estabilidade e a resistência à corrosão;
- Controle dos efeitos do solvente: escolha de sistemas de solventes menos corrosivos;
- Camada protetora/de passivação: A aplicação de uma camada protetora ou de passivação pode evitar a corrosão e a degradação do eletrodo.

Dentre estas estratégias, o uso de camadas protetoras de óxidos metálicos na superfície do eletrodo é considerado uma das estratégias mais eficazes para melhorar a estabilidade. Atualmente, os materiais para camadas de proteção/passivação da superfície são principalmente óxidos metálicos com alta constante dielétrica para melhorar a estabilidade eletroquímica, como TiO_2 [75], Al_2O_3 [76], RuO_2 [77], WO_3 [78], HfO_2 [79]. Por exemplo, Pan *et al.* (2018) relataram um eletrodo baseado em nanofios coaxiais com junção p-n de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ revestido com TiO_2 para geração de hidrogênio. Esta camada de proteção permitiu uma operação estável por mais de 100 horas em um eletrólito com $\text{pH} = 5$ a um potencial de polarização de 0,5 V vs. RHE. Kaneko *et al.* (2014) construíram um eletrodo de $\text{CdS}/(\text{ZnSe})_{0,85}(\text{CIGS})_{0,15}$ revestido com uma camada de proteção de RuO_2 com espessura de 25–30 nm, demonstrando uma operação de 10 horas contínuas em uma solução de $\text{pH} = 13$ sem nenhum outro catalisador. Mais importante ainda, os hidróxidos superficiais, formados durante a evolução fotoeletroquímica de hidrogênio a longo prazo, desempenharam um papel importante na REH. As correntes fotocorrentes máximas de 9,1 e 2,9 mA/cm^2 foram

obtidas a 0 e 0,6 V vs. RHE, respectivamente, sem o uso de qualquer outro catalisador REH ou camada condutora.

Comparados a grande parte de outros tipos de camadas protetores, como os materiais amorfos, os óxidos cristalinos apresentam uma estrutura mais densa, o que contribui para melhorar a estabilidade dos eletrodos. Em um estudo conduzido por Zheng *et al.* (2018), TiO₂ cristalino com defeitos graduais de oxigênio foi utilizado como camada de proteção para estabilizar os cátodos de Si negro (b-Si). Esta camada protetora cristalina proporcionou uma superfície mais compacta e maior estabilidade, enquanto os defeitos de oxigênio auxiliaram na redução da resistência do cátodo ao transporte de portadores [80].

Muitos dos óxidos metálicos podem ser utilizados como proteção para em processos REH e REO, mas um óxido se destaca: o TiO₂, se destacando tanto como proteção catódica quanto anódica. Esse destaque se mostra na grande tentativa de produzir uma série de camadas protetoras catódicas e anódicas (Figura 8). Este óxido tem ótima estabilidade em uma ampla faixa de pH e, ao mesmo tempo, devido à sua excelente transmitância óptica ($E_g \geq 3,0$ eV) e boa condutividade eletrônica, a maioria dos fotocátodos protegidos com esse material uma corrente fotovoltaica relativamente alta (acima de 20 mA/cm²) sob iluminação [81-84]. Por exemplo, foi demonstrado que o c-Si (100) protegido com TiO₂ em uma junção pn⁺ permitiu uma densidade de corrente de mais 21 mA cm⁻² a 0,3 V vs. RHE com uma baixa perda de corrente fotovoltaica, por 30 dias sob incidência de luz [85].

Com relação a proteção anódica, tem-se estudado a utilização de TiO₂ desde 1977, tendo destacados os trabalhos de Tomkiewicz *et al.* (1997) [86] que investigaram a capacidade de proteção contra corrosão do TiO₂ em semicondutores do tipo n; Chen *et al.* (2011) [87] utilizaram TiO₂ como camada de proteção contra corrosão anódica de Si, junto a um filme fino de Ir como catalisador; e mais recentemente Hu *et al.* (2014) [88] demonstraram a capacidade de aprimoramento da estabilidade anódica em Si, GaAs e GaP.

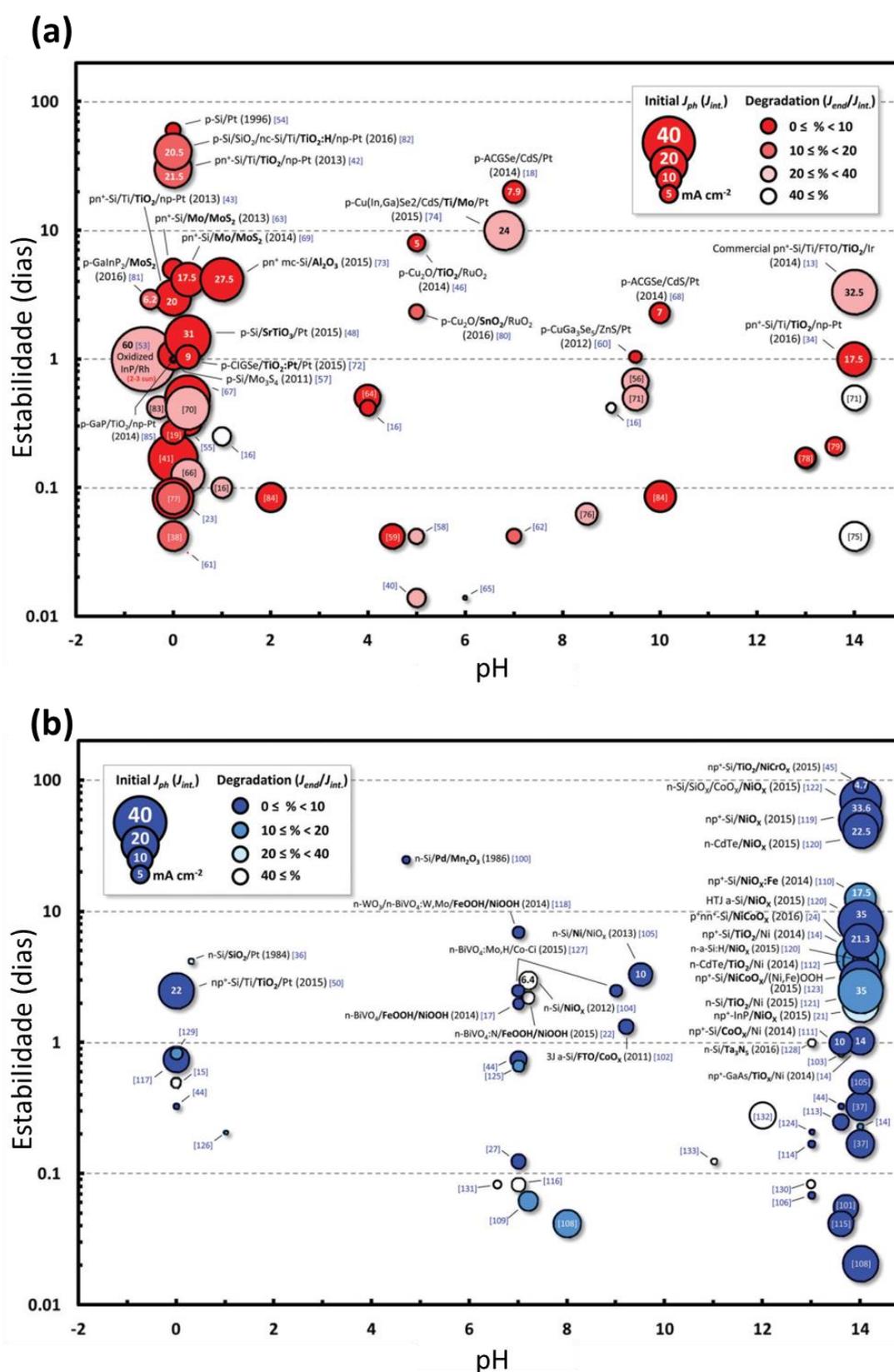


Figura 8 - Gráfico visualizando dados sobre estabilidades relacionadas de (a) fotocátodos para o REH e (b) fotocátodos para REO, versus condição de pH. Em negrito nos gráficos se destaca a presença de TiO_2 nas camadas protetivas. (Adaptado)

3.6 Dióxido de Titânio (TiO₂)

O TiO₂ é um semiconductor com um *bandgap* que varia aproximadamente de ~2,96eV até ~3,20eV, exibindo condutividade do tipo *n*. Materiais constituídos por TiO₂ são naturalmente encontrados em três formas cristalinas distintas, conhecidas como anatásio, rutilo e brookita. Em especial, as fases de anatásio e rutilo têm sido objeto de extensa investigação devido às suas aplicações proeminentes na área de divisão fotocatalítica da água.

Essas fases se destacam pela notável estabilidade química, abundância, características não tóxicas e custo acessível. Além dessas qualidades, apresentam uma estrutura de *bandgap* favorável, proporcionando condições ideais para reações redox [89-93]. Conforme ilustrado na Figura 8, a complexidade da estrutura cristalina do anatásio se destaca em relação ao rutilo, revelando octaedros "deformados" [94].

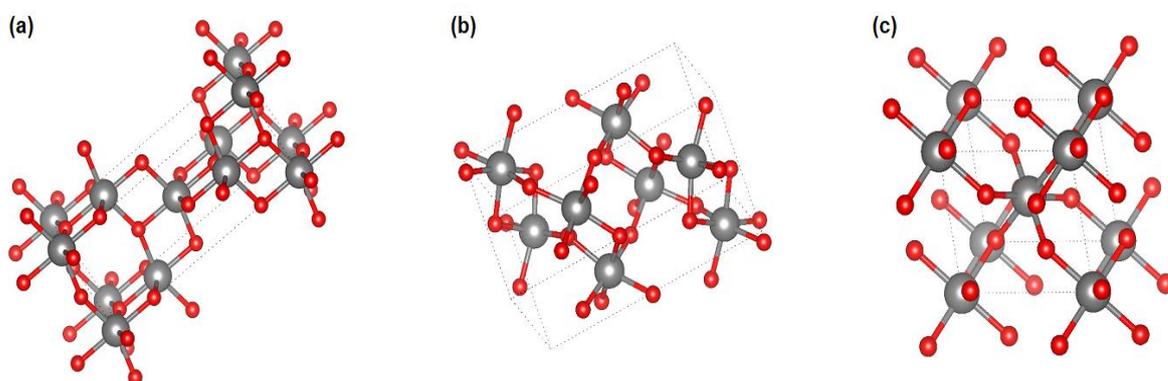


Figura 9 - Estruturas cristalinas para as três fases de TiO₂ : (a) anatásio (b) brookita e (c) rutilo. Fonte: Próprio autor.

Essa disparidade nas estruturas e arranjo cristalino resulta em conjuntos distintos de propriedades para cada fase, as quais estão detalhadas na tabela a seguir.

Tabela 3.2 - Propriedades físicas de rutilo, anatásio e bruquita.

Propriedades Físicas	Anatásio	Rutilo	Brookita
Estrutura Cristalina	tetragonal	tetragonal	ortorrômbica
Densidade específica (g/cm ³)	3,79	4,13	3,99
Dureza (Mohs)	5	6,5	5,75
Volume/ Molécula (Å ³)	34.061	31.2160	32.172
Energia do <i>band gap</i> (eV)	3,20	3,02	2,96

Fonte: [95-98]

Entretanto, apenas as fases de anatásio e rutilo demonstram propriedades fotocatalíticas, sendo o anatásio a fase mais ativa. Tal fenômeno, é atribuída à presença de uma lacuna de banda indireta em sua estrutura cristalina, que resulta em um tempo de vida mais prolongado dos pares elétrons-buracos fotoexcitados em comparação com a fase de rutilo, que apresenta uma lacuna de banda direta [99].

Um fator adicional de relevância é que a fase de anatásio apresenta uma lacuna de banda aproximadamente 0,2 eV superior à fase de rutilo, ampliando o potencial redutor dos elétrons e favorecendo uma transferência de carga mais eficiente do TiO₂ anatásio para as moléculas adsorvidas [100].

Um dos desafios primordiais a serem enfrentados no emprego desse material reside na sua ampla faixa de *bandgap*, que limita sua atividade fotocatalítica à região UV, correspondendo apenas a 3-5% da luz solar que alcança a superfície terrestre. Na literatura, a subutilização da luz visível, representando 42-43% da luz solar na superfície terrestre, pode ser superada ao alterar a estrutura eletrônica do TiO₂ por meio de dopagem, tanto metálica quanto não metálica, pela introdução de cocatalisadores e pela aplicação de hidrogenação.

Embora os dopantes desempenhem um papel crucial na diminuição do intervalo de bandas do TiO₂, resultando na geração de um material ativo na faixa da luz visível, é importante notar que esse processo pode implicar na redução do potencial de redução dos elétrons fotoexcitados. Como resposta a esse desafio, foram desenvolvidas heteroestruturas do TiO₂, que incorporam diferentes cocatalisadores, tais como óxidos metálicos (MnOx, FeOx, CoOx, NiOx, CuOx) [101-105]. Essa abordagem visa potencializar a reação redox fotocatalítica, promovendo um desempenho superior no processo.

3.7 Termodecomposição de Organometálicos (*Hot Injection*)

O método modificado de termodecomposição de organometálicos [106-108] (também encontrada por *Hot Injection*) é uma técnica rápida para a preparação de nanocristais de metais monodispersos, ligas, *core-shell* e compósitos, sendo que, por essa rota há a possibilidade da fabricação de nanopartículas ajustadas em tamanho e forma para atender uma aplicação específica. O crescimento dos nanocristais pode ser controlado pelos seguintes parâmetros: temperatura de injeção, tempo, centros catalíticos de nucleação, agentes redutores ou oxidantes e atmosfera da reação [109].

Tabela 3.3 – Vantagens e desvantagens do processo de termodecomposição de organometálicos.

Vantagens	Desvantagens
Separação dos estágios de nucleação e crescimento de partículas.	Uso de produtos químicos tóxicos ou prejudiciais.
Distribuição homogênea dos tamanhos das partículas.	Difícil de aumentar a produção para uma escala comercial.
Formação de compostos ou materiais altamente cristalinos da fase desejada.	A instalação de linhas de vácuo e a atmosfera de gás inerte.

Nesse contexto, como supracitado, as propriedades físicas e químicas do CuOx estão intimamente relacionadas com o seu método de obtenção [110]. Dentre várias técnicas apresentadas na Tabela 3.1, este trabalho concentra-se na síntese por *Hot Injection* em fase líquida, especificamente no método solvotérmico por aquecimento convencional. Neste método, o meio reacional é aquecido por elementos resistivos e se destaca por ser uma abordagem simples e prática para obter partículas de CuOx com homogeneidade em tamanho, composição e morfologia [111].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados nas sínteses das nanopartículas (NPs) do óxido de cobre, limpeza dos materiais e para estudos eletroquímicos estão listados na tabela abaixo.

Tabela 4.1 - Reagentes utilizados na síntese de nanopartículas de CuOx.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza
Acetato de Cobre (II)	$\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$	Êxodo Científica	97%
Oleilamina	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$	Sigma-Aldrich	97%
Álcool Isopropílico	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	-	
FTO	$\text{SnO}_2\text{:F}$	-	

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese coloidal de NPs de CuOx

A síntese das estruturas híbridas NPs@ligante foi obtida através do método modificado de termo decomposição de organometálicos [106-109], tendo a oleilamina como solvente e ligante no sistema (Figura 10).

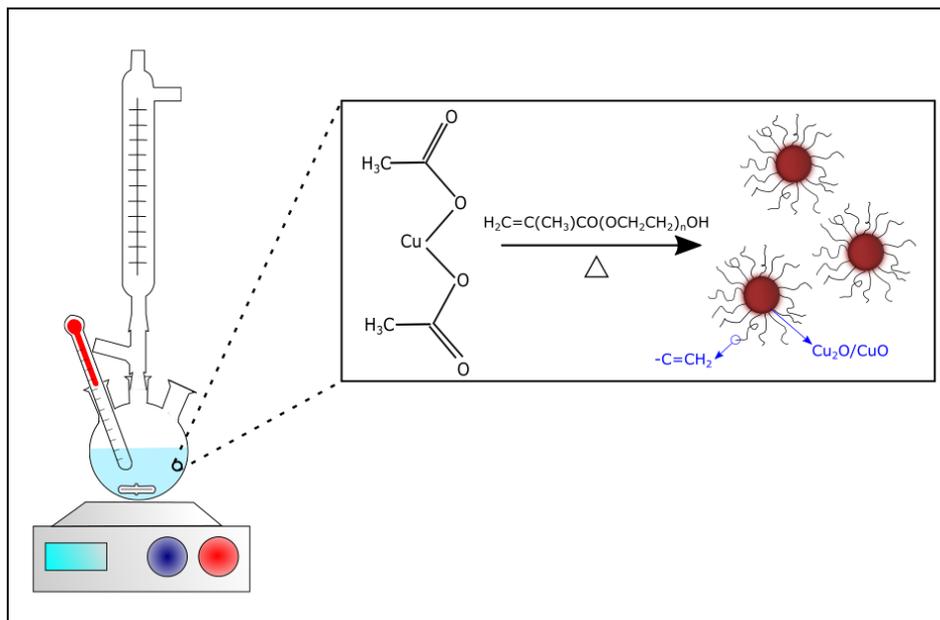


Figura 10 - Esquema do aparato experimental para realização da síntese de termo decomposição e a reação química do $\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ em presença da oleilamina, com consequente formação de NPs de CuOx funcionalizadas com oleilamina.

Num procedimento de síntese convencional no sistema descrito, foi solubilizado 0,5g de acetato de cobre (II) ($\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ ou CuAc_2) em 10ml de oleilamina (OAm), mediante agitação constante a 40°C , por um período de 30 minutos. Posteriormente, a solução resultante foi transferida para uma seringa de vidro. Simultaneamente, 15ml de oleilamina foram introduzidos num balão de três bocas equipado com agitação magnética, sendo aquecido até atingir a temperatura de 310°C . Ao atingir a temperatura mencionada, a seringa contendo a solução preparada foi adicionada ao balão, provocando uma redução na temperatura do sistema. Aguardou-se então o restabelecimento da temperatura até 310°C e prosseguiu-se com a espera de 40 minutos, finalizando assim o processo de síntese.

Ao término do tempo total de reação, foram obtidas NPs de CuOx funcionalizadas e dispersas em oleilamina. Notavelmente, a oleilamina desempenha duplo papel no processo, atuando não apenas como solvente na síntese, mas também como surfactante. Para a separação das estruturas híbridas, procedeu-se a quatro lavagens das NPs, utilizando uma mistura de solventes, sendo estes tolueno e etanol, numa proporção de 1:1. Após cada lavagem, o material foi submetido à centrifugação por

10 minutos a 3800 rpm. Após o processo de lavagem e obtenção do precipitado, a suspensão das NPs foram redispersas em tolueno.

4.2.2 Deposição das NPs de CuOx em substrato de FTO

Inicialmente, a porção condutora e não condutora do FTO foi analisada e marcada. Em seguida, o FTO foi submetido a uma lavagem com álcool isopropílico e posteriormente tratado em um banho ultrassônico por 5 minutos. Para a fabricação dos eletrodos de trabalho, uma suspensão contendo CuOx em tolueno foi imobilizada no substrato com uma área de trabalho de 1,0 cm² utilizando a técnica de *dip-coating*. Esse procedimento foi repetido em 15 camadas, sendo que a porção não condutora foi limpa com clorofórmio, e a evaporação do solvente ocorreu mediante o uso de uma manta térmica aquecida a 140°C (superior ao ponto de ebulição do tolueno) por 1 minuto.

4.2.3 Tratamento Térmico dos FTO/CuOx

Após a produção dos eletrodos, os substratos FTO/CuOx foram submetidos a tratamentos térmicos (TT) em condições atmosféricas e de temperatura distintas. Previamente aos TT, o material foi normalizado a uma temperatura de 350°C durante 1 hora, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Todos os TT foram seguidos por resfriamento no interior do forno, resultando na obtenção de quatro grupos de amostras, identificados da seguinte maneira:

Tabela 4.2.3 – Parâmetros dos Tratamentos Térmicos para os substratos.

Descrição	Temperatura (°C)	Atmosfera	Tempo (h)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Descrição após TT
FTO/CuOx	500°C	Ar	1,5h	5°C/min	C500A
	500°C	Nitrogênio			C500N
	600°C	Ar			C600A
	600°C	Nitrogênio			C600N

4.2.4 Recobrimento dos eletrodos com TiO₂

Para o revestimento dos eletrodos de trabalho com as nanopartículas coloidais de TiO₂ após o tratamento térmico, também foi empregada a técnica de *dip-coating*. O substrato foi imerso na solução contendo as suspensões de nanopartículas por 10 vezes, seguindo o protocolo de imersão de 10 segundos, mantendo o substrato no líquido por 10 segundos e retirando-o também em 10 segundos.

Posteriormente, foram expostos de maneira controlada à radiação ultravioleta por meio de uma câmara escura contendo uma fonte emissora de UV-A, durante um período de 3 minutos (UV HQA de 400w, Halotech) [112]. Após essa etapa, as amostras passaram a ter um T em sua descrição, demonstrando assim, que a camada de TiO₂ foi depositada.

As suspensões coloidais contendo nanopartículas utilizadas para recobrimento no presente trabalho foram fornecidas pela empresa nChemi, sendo elas constituídas por TiO₂, dispersos em tolueno. As nanopartículas são recobertas (i.e., funcionalizadas) por grupos oleatos ligados covalentemente, vindos diretamente do processo de síntese.

4.3 CARACTERIZAÇÕES

As caracterizações pertinentes a essa dissertação foram divididas em duas etapas. Na primeira etapa foram feitas as caracterizações estruturais e morfológicas. Na etapa posterior, foram realizadas as caracterizações eletroquímicas.

4.3.1 Caracterizações Microestruturais

4.3.1.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada para caracterizar a fase e o sistema cristalino dos materiais depositados após o processo de síntese no substrato de vidro FTO. O equipamento utilizado foi Bruker D8 Advance ECO, operando na faixa de 2θ de 5°-90°, com velocidade de 1,00 (graus/min) com passo de 0,02 (graus).

4.3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo das estruturas das NPs no substrato FTO após os tratamentos térmicos foi conduzido pela técnica de MEV utilizando dois microscópios eletrônicos de varredura, sendo um da marca FEI Magellan 400L que permite a análise de amostras finas e Philips XL-30 FEG que permite análise em resolução nanométrica.

4.3.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia, a distribuição de tamanho médio e os planos cristalinos das nanopartículas foram caracterizados utilizando a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para essas análises, empregou-se o microscópio FEI TECNAI G2 S-TWIN com filamento de LaB6.

4.3.2 Caracterizações Eletroquímicas

As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas em um sistema convencional de três eletrodos: eletrodo de trabalho, haste de Pt como contra-eletrodo e Ag/AgCl ($3,0 \frac{mol}{L}$ KCl) como eletrodo de referência. As medidas de fotocorrente foram registradas em um potenciostato/galvanostato PGSTAT128N (Autolab - Metrohm) equipado com uma célula eletroquímica de quartzo.

4.3.2.1 Voltametria Cíclica (CV) e Linear (LSV)

A técnica de CV foi utilizada na determinação da capacitância da dupla camada elétrica (C_{DL}). Sendo que esse valor é utilizado para a o cálculo da área eletroquimicamente ativa. Essa técnica é bastante empregada no estudo das reações de oxirredução de espécies eletroativas mediante a aplicação de um potencial que varia durante o tempo.

4.3.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A EIS é um método poderoso para investigação de propriedades elétricas de materiais e interfaces de eletrodos condutores, e foi aplicado para fornecer informações a respeito dos processos físico-químicos que ocorrem na interface do eletrodo com o eletrólito relacionados à mudança na resistência de transferência de carga.

4.3.2.3 Área Eletroquimicamente Ativa (ECSA)

A área eletroquimicamente ativa (ECSA) constitui uma medida crucial das propriedades catalíticas intrínsecas em diferentes eletrocatalisadores. Este parâmetro reflete a autêntica área superficial do material que se encontra efetivamente exposta ao eletrólito [113]. A determinação da ECSA, fundamentou-se na avaliação da capacitância da dupla camada (C_{DL}) de cada eletrodo [114]. A C_{DL} de cada eletrodo foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$i_a = v C_{DL}$$

Na análise, a determinação da capacitância da dupla camada (C_{DL}) foi realizada por meio da correlação linear entre o pico de corrente anódica (i_a) e a taxa de varredura (v), obtida das curvas de voltametria cíclica. Um valor de capacitância específica (C_S) de 0,040 mF cm⁻² foi adotado para os materiais utilizados [115-116].

A partir dos resultados encontrados, a ECSA foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$ECSA = \frac{C_{DL}}{C_S}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Microestrutural

5.1.1 Síntese dos Nanocristais de CuOx

Nanopartículas de CuOx foram sintetizadas pela rota de termodecomposição de um precursor de cobre (CuAc_2) em meio orgânico. Como o processo de decomposição térmica do CuAc_2 ocorre entre 168-302 °C [117-118] utilizou-se um solvente cujo ponto de ebulição fosse acima dessa faixa, como a oleilamina (ponto de ebulição de 364 °C). Além da função de solvente, a oleilamina também atuou como ligante, mediando o processo de nucleação e crescimento das partículas. De fato, a oleilamina tem sido empregada com sucesso com um “papel triplo” (*i.e.*, solvente, surfactante, redutor) na síntese de uma série de nanocristais [119].

Como supracitado, para a síntese neste trabalho, uma solução precursora foi preparada pela solubilização do CuAc_2 em uma pequena alíquota de OAm, sob agitação constante a 40°C por um período de 30 minutos, e transferida para uma seringa de vidro. Por conseguinte, esta alíquota foi injetada rapidamente em um volume de 15 mL de OAm a 310°C, deixando o sistema reagir por 40 minutos.

Ao término do tempo total de reação, foram obtidas NPs de CuOx funcionalizadas e dispersas em oleilamina. Após os processos de precipitação, lavagem e redispersão, obteve-se uma solução coloidal das nanopartículas em tolueno.

Após secagem de parte da mistura, o pó resultante foi caracterizado por difratometria de raios X (Figura 12). De acordo com o difratograma, a amostra foi identificada como tendo a fase cristalina monoclinica do CuO, com picos característicos dessa estrutura em 35,5° ($(\bar{1}11)$), 37,8° ((111)), 49° ($(20\bar{2})$), 54° ((202)), 61.8° ($(\bar{1}13)$) e 66.6° ((310)). A presença dessa fase cristalina com o cátion metálico em maior estado de oxidação decorre da presença de oxigênio no meio reacional.

De fato, nanopartículas de CuO e Cu_2O podem ser sintetizadas através da decomposição térmica de vários complexos precursores, com o controle de agentes oxidantes/redutores no meio reacional. Por exemplo, Botsa *et al.* (2019) produziram nanopartículas de CuO ou Cu_2O por termodecomposição de precursores por sonoquímica, sendo os estados de oxidação das fases controladas pela adição de

hidrazina [120] Já Wang *et al.* (2022) descreveram a preparação de catalisadores monolíticos de Cu₂O-CuO/Cu, cuja relação entre os estados de oxidação do cobre foi controlada de acordo com a concentração de gás ozônio no sistema reacional [121].

O difratograma ainda apresenta característica de presença de parte amorfa (no caso desse estudo, grupos oleatos nas superfícies das partículas) pela menor definição dos picos e relação ruído/sinal. O tamanho médio do cristalito (*D*) foi calculado a partir da análise do difratograma usando a equação de Scherrer, mostrada na Equação (5.1), onde *k* é o comprimento de onda da fonte de raios X (1,5406 Å), *β* é a largura completa a meia altura (FWHM) da intensidade da linha de difração, *θ* é o ângulo de Bragg para o pico medido e *K* é uma constante igual a 0,89. O tamanho médio dos cristalinos foi de 6,9 nm.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.1)$$

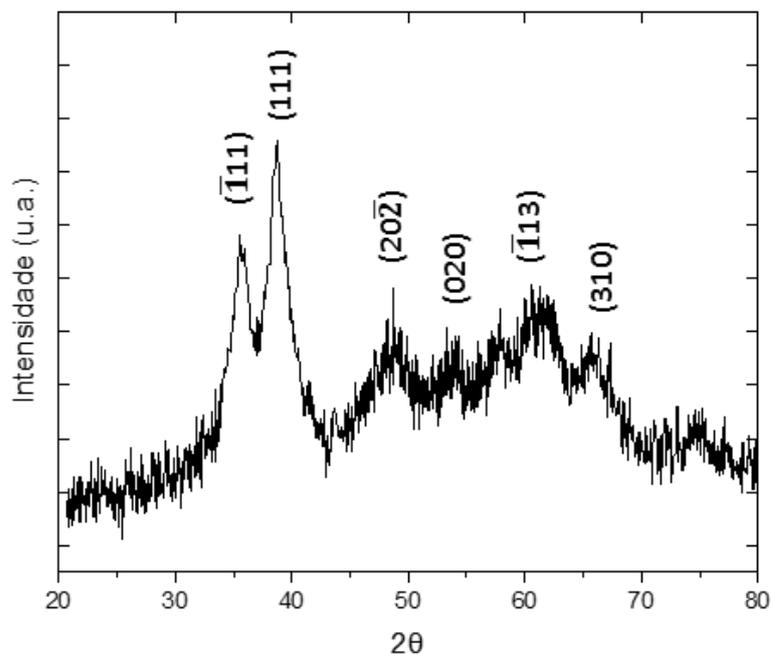


Figura 11 - Difratograma de raios-X das nanopartículas de CuO sintetizadas.

Por conseguinte, as amostras de CuO foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 13). De acordo com a Figura 13(a), foi observada a formação de nanopartículas dispersas, com tamanho médio de 7 nm, em acordo com o determinado pela equação de Scherrer. Adicionalmente, a Figura 13(b) mostra uma

imagem de uma nanopartícula isolada em maior magnificação, evidenciando espaçamentos interplanares de 0,23 nm, correspondendo à família de planos cristalinos {111}.

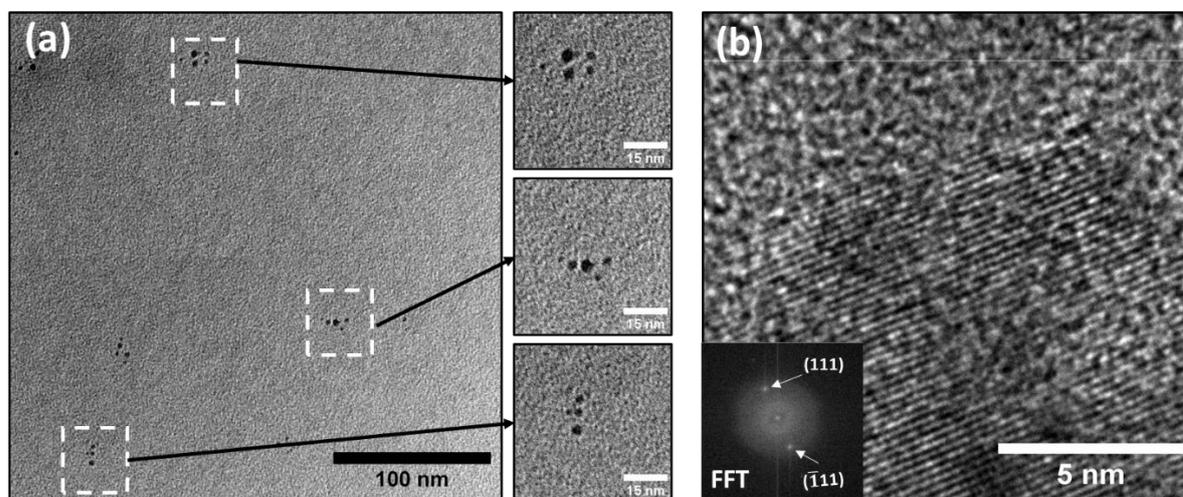


Figura 12 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de CuO sintetizadas, com destaque de alguns grupos de estruturas. (a) imagem em menor magnificação; (b) imagem em maior magnificação evidenciando os planos cristalinos (111), de acordo com o FFT (inserido na imagem).

Em geral, os trabalhos apresentados na literatura apontam tamanhos médios de partículas de CuO maiores que os encontrados neste estudo [122]. Por exemplo, Saravanakumar *et al.* sintetizaram nanopartículas de CuO entre 100 nm e 3 μm , cujos tamanhos eram controlados pela concentração de surfactante (dodecil sulfato de sódio) no meio reacional [123]. Vários outros estudos têm indicado o uso de surfactantes orgânicos (*e.g.*, ácido oleico, oleilamina) para controlar a nucleação e crescimento de nanocristais [124]. Assim, na síntese deste estudo, logo após a decomposição do acetato de cobre, a oleilamina já podia iniciar sua mediação com os íons cobre, com a formação de complexos. Este processo é devido à característica da oleilamina que, como uma base Lewis, pode formar complexos com íons metálicos dos compostos precursores, que atuam como ácidos de Lewis. Os complexos gerados podem então ser decompostos/reduzidos termicamente, levando à nucleação e ao crescimento de nanopartículas na reação [124]. Entretanto, ao invés de apenas ser usado em menores quantidades relativas aos precursores (*i.e.*, uso dissolvido em outros solventes), como em outros estudos, o surfactante estava em excesso (pois

também exerceu o papel de solvente). Neste cenário, após a formação dos pequenos núcleos, seus crescimentos foram mitigados pela dificuldade de migração dos cátions metálicos ao longo da solução, uma vez que estavam sob a influência de uma maior quantidade de surfactantes. Assim, nesse processo, promoveu-se prioritariamente a nucleação em face ao crescimento das partículas.

5.1.2 Produção dos Filmes de CuOx

Para o estudo da produção de filmes de CuOx foi realizada a deposição do coloide de nanopartículas de CuO em tolueno, preparado anteriormente, sob um substrato de FTO que, por sua vez, estava depositado sob uma lâmina de vidro. A resistividade superficial dos filmes de FTO (nominal e determinada) foi de $\sim 7 \Omega/\text{sq}$.

Antes da deposição das partículas de CuO, os substratos foram lavados com álcool isopropílico, submetidos a banho ultrassônico por 5 minutos e lavados novamente com álcool isopropílico.

Para a produção dos filmes de trabalho (ou eletrodos de trabalho), utilizou-se a suspensão coloidal de nanopartículas CuO em tolueno, sendo depositadas pela técnica de *dip-coating* em uma área de $1,0 \text{ cm}^2$ (Figura 14). Para cada deposição, o substrato foi introduzido no coloide à uma velocidade de 5 mm/s ((Figura 14(a)), permanecendo em imersão por 10 s (Figura 14(b)) e, por fim retirado à uma velocidade de 5 mm/s (Figura 14(c)). Após a retirada da camada anterior com clorofórmio (Figura 14(d)-(e)), evaporou-se o solvente deixando o substrato sob uma manta térmica à $140 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 min (Figura 14(f)). Esse procedimento foi repetido 15 vezes.

Por conseguinte, os filmes foram tratados termicamente à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ou $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por $1,5 \text{ h}$, tanto em ar quanto em atmosfera de nitrogênio. As escolhas destas atmosferas foram feitas em vista da possibilidade de redução parcial do óxido de cobre, na medida em a presença sinérgica de diferentes estados de oxidação do óxido de cobre em filmes tem sido apontada como uma estratégia para o aprimoramento de rotas catalíticas, como na redução do CO_2 , e no aprimoramento de baterias e dispositivos fotovoltaicos [125-129]. Em consonância com a influência da atmosfera na redução parcial do CuO, as temperaturas escolhidas também seguiram o mesmo intento. Apesar dos processos de redução já se iniciarem entre $250 \text{ }^\circ\text{C}$ e $350 \text{ }^\circ\text{C}$ para o CuO (dependendo da atmosfera) [130-132], as partículas produzidas neste trabalho

necessitam de uma maior temperatura em decorrência dos ligantes orgânicos nas suas superfícies. Para que haja a redução parcial do CuO e para que o processo de sinterização das partículas seja promovido, tais ligantes precisam ser retirados. De modo geral, a oleilamina quando ligada a superfície de partículas de óxidos metálicos é decomposta a partir de 400 °C, com pouca variação nesta temperatura em relação ao tipo de cátion metálico envolvido [124, 133-135]. Assim, os filmes produzidos foram tratados termicamente a 500 °C e 600 °C, seguindo também outros estudos sobre a sinterização de filmes de óxidos de cobre e de promoção de estados distintos de oxidação [136].

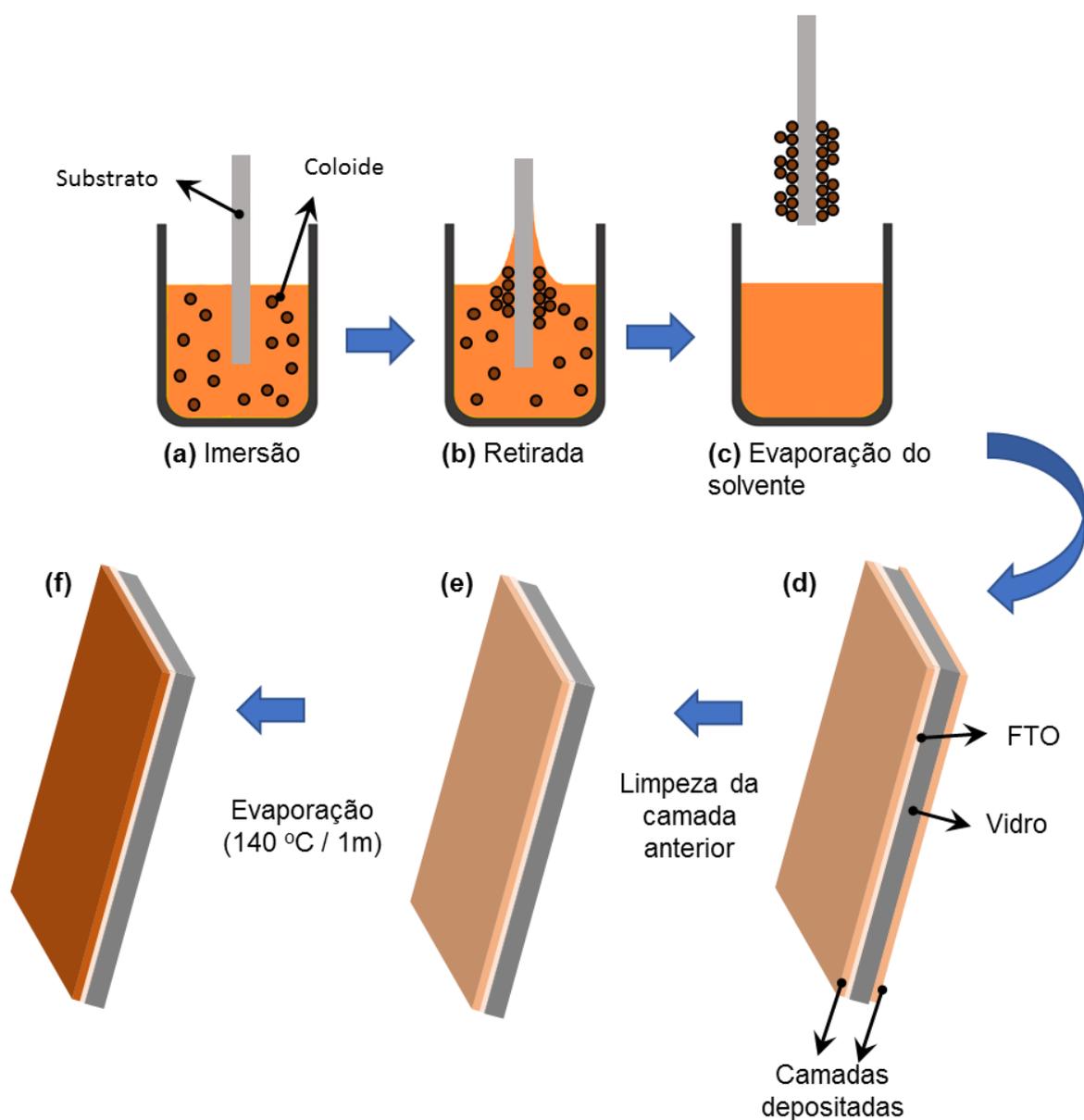


Figura 13 - (a)-(b) Esquema de deposição das partículas de CuO no substrato por *dip-coating*; (d)-(e) sequência de tratamento dos substratos após deposição.

5.1.3 Nanopartículas de TiO₂ e recobrimento dos filmes de CuOx

As Figura 15 mostra o difratograma de raios X da amostra de TiO₂ utilizadas neste trabalho, cujos padrões indicam ótima cristalinidade dos materiais, com picos característicos nos ângulos 2θ em aproximadamente 25,6° (101), 38,8° (004), 49,7° (200), 55,3° (105) e 64,6° (204), que são característicos à estrutura cristalina anatase do TiO₂ (ICSD 9161).

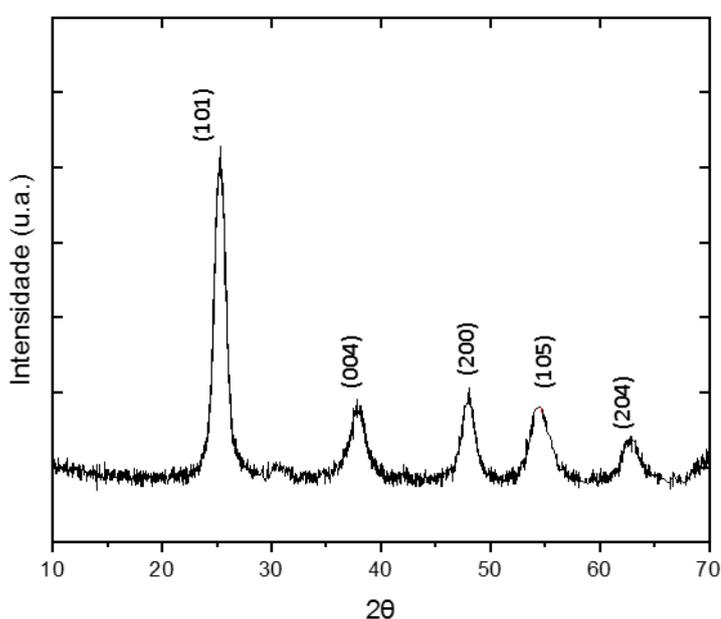


Figura 14 - Difratograma de raios X das nanopartículas de TiO₂.

A Figura 16 (a) e (b) mostram micrografias de algumas regiões da amostra de TiO₂, onde é possível observar uma boa dispersividade de tamanhos das partículas, com tamanho abaixo dos 9 nm, com predominância de formatos esféroides. O tamanho médio determinado das partículas foi de 4,98 nm, segundo o gráfico de tamanhos das NPs (Figura 16 (d)). A Figura 16 (c) mostra uma NPs de TiO₂ isolada, com sua FFT indicando a presença dos planos cristalinos (11̄1̄) e (1̄1̄1̄) da fase tetragonal. Nesta amostra, algumas partículas apresentam formato mais alongado (o que caracteriza a parte de maiores tamanhos no gráfico da Figura 16). Uma possível hipótese para o fenômeno é a natural coalescência das partículas.

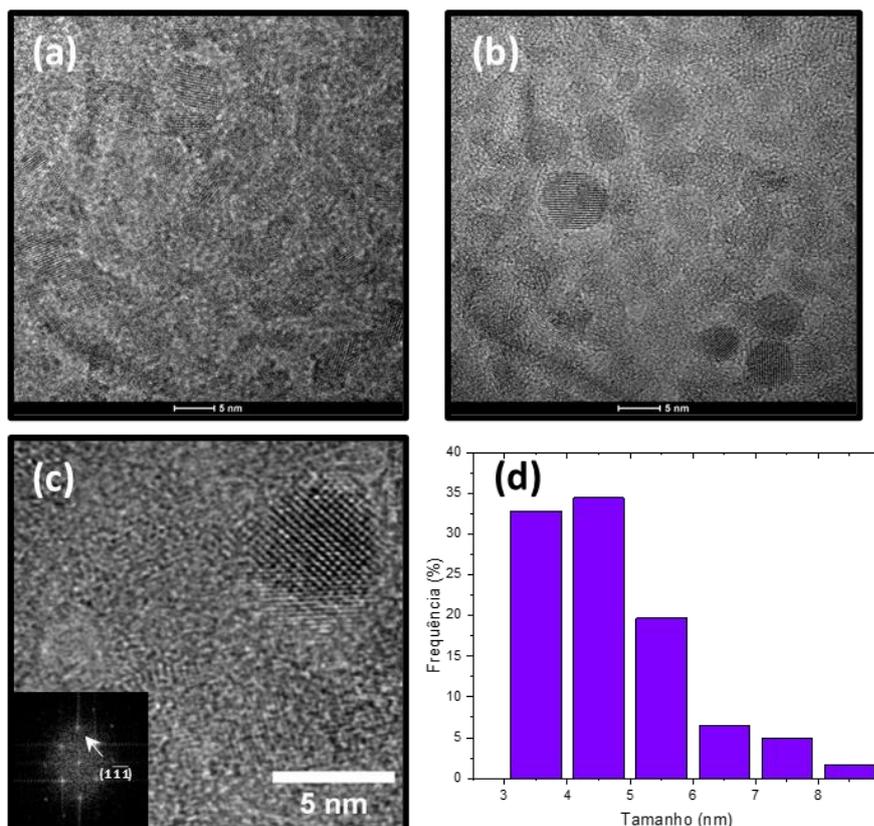


Figura 15 - (a)-(c) imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de TiO₂, com destaque o FFT (inserido) da nanopartícula em (c). (d) gráfico da frequência de tamanhos das nanopartículas.

5.1.4 Produção dos filmes protetivos de TiO₂

Para o estudo da deposição dos do TiO₂ em forma de filme finos, foi utilizado o coloide de TiO₂ obtido como precursor e depositados pela técnica de *dip-coating* sobre os filmes anteriormente CuOx preparados. Para cada camada, o substrato foi imerso no respectivo coloide por 10s e retirado em uma velocidade aproximada de 5 mm/s e levado para secagem natural em dessecador por 10 min.

Em seguida, cada amostra foi levada para tratamento sob irradiação por luz ultravioleta. Este protocolo de consolidação de filmes de nanopartículas foi desenvolvido recentemente no grupo do Prof. Marco A.L. Cordeiro (em fase de submissão para publicação) [112]. Para este processo, foi desenvolvido um sistema composto por uma caixa revestida com material preto para minimizar reflexões, uma fonte de luz ultravioleta (UV HQA de 400w), um suporte para o substrato, além de dispositivos de medidas de segurança adicionais (Figura 17).

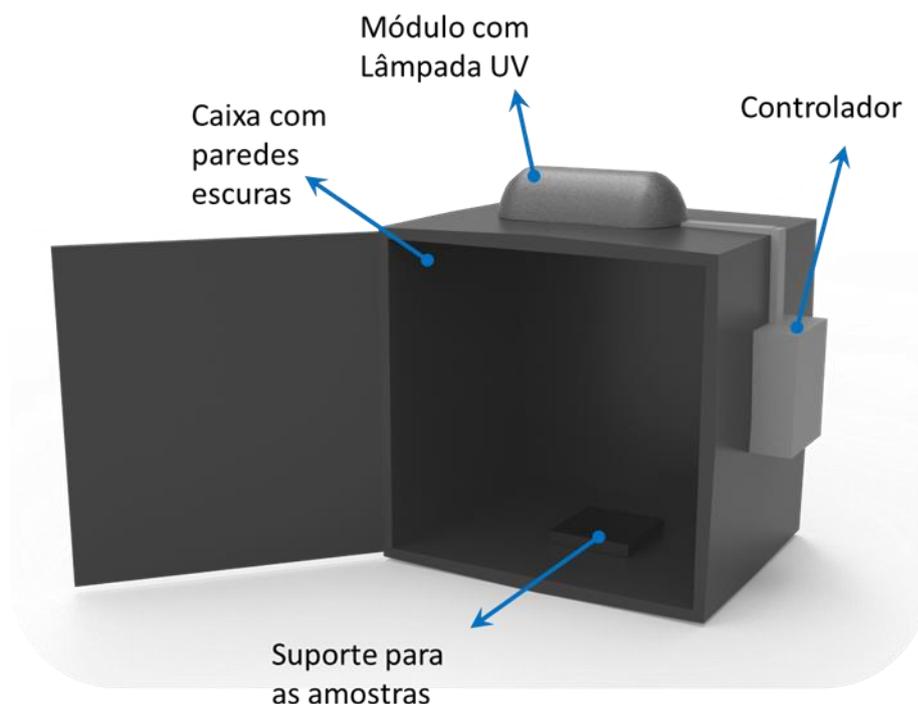


Figura 16 - Esquema do sistema de tratamento das amostras por irradiação por luz ultravioleta. Para conhecimento, a caixa é de formato cubico regular, de lado ~ 70 cm [112].

Neste processo, a consolidação dos filmes ocorre exclusivamente por meio da radiação ultravioleta, sem o uso de temperatura adicional. Inicialmente, foi avaliado o possível aumento de temperatura nos substratos devido à irradiação UV. Os substratos foram posicionados sobre termopares para monitorar a temperatura do sistema *in situ*. No experimento, os termopares foram protegidos da luz UV, com apenas a extremidade exposta para medição (localizada sob o substrato). Verificou-se que não houve mudanças significativas na temperatura, com variações inferiores a 3°C durante 5 minutos de exposição, atribuíveis principalmente ao aquecimento do sistema de iluminação e reator associado.

Assim, em cada deposição por *dip-coating* do coloide de TiO₂ nas amostras de CuOx foi realizada com o substrato exposto à luz ultravioleta por 5 minutos. É importante destacar que, mesmo com a exposição limitada, o sistema é operado dentro de uma capela com sistema de exaustão devido ao potencial de formação de ozônio.

As Figuras 18 e 19 apresentam as caracterizações por difratometria de raios X dos filmes de CuOx (com e sem camada protetiva de TiO₂) preparados em ar e em atmosfera de nitrogênio, respectivamente.

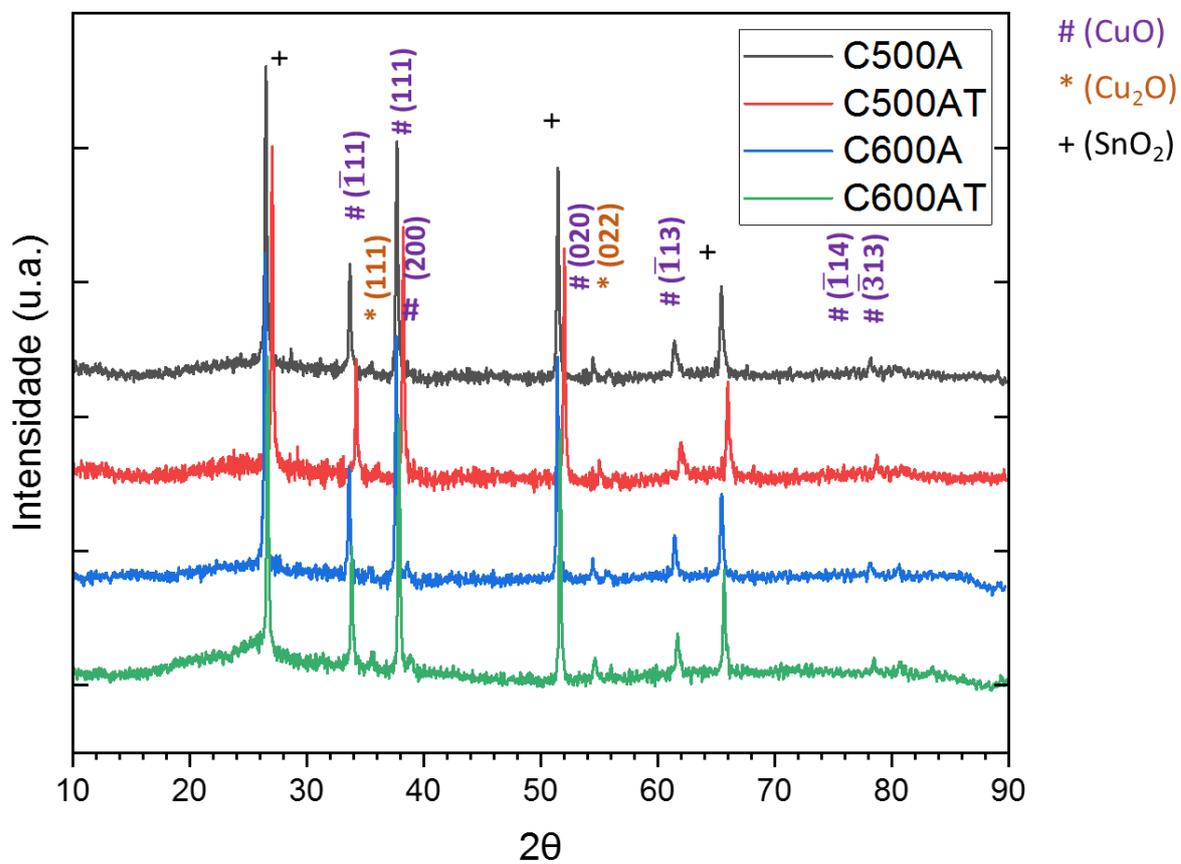


Figura 17 - Difratogramas para os sistemas tratados termicamente à 500°C e 600°C em ar.

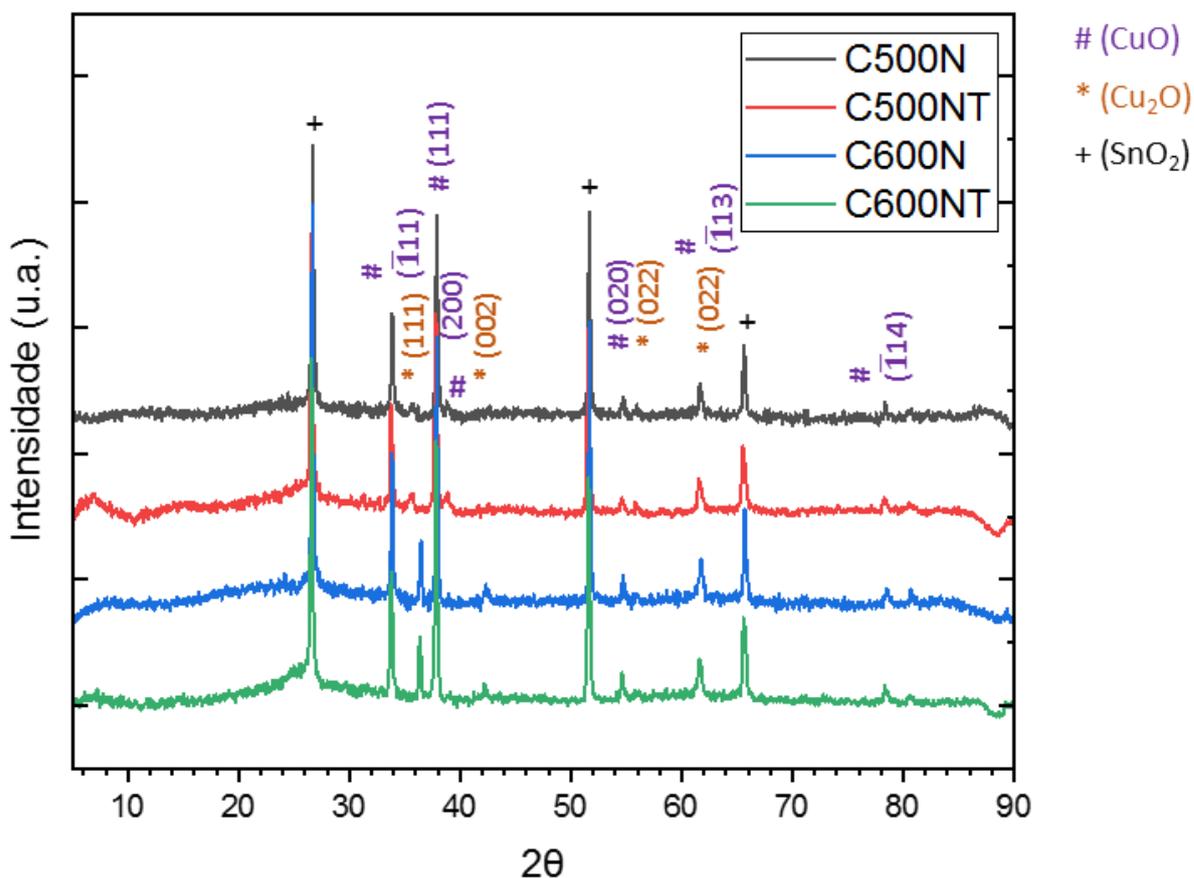


Figura 18 - Difratoogramas para os sistemas tratados termicamente à 500°C e 600 °C em atmosfera de nitrogênio.

Nos difratogramas dos filmes de CuOx, tanto com quanto sem camada protetiva de TiO₂, preparados em atmosfera de ar e em atmosfera de nitrogênio (Figura 18 e 19), observam-se picos característicos nos ângulos 2θ aproximadamente em 26,5°, 33,7°, 37,7°, 51,7°, 61,7° e 65,70°. Estes picos são atribuídos à presença do SnO₂:F (FTO), que atua como substrato (PDF – 46-1088). Adicionalmente, são identificados picos característicos em aproximadamente 35,6° (111), 38,7° (002), 48,7° (020), 61,5° (202) e 66,2° (113), indicativos da presença de CuO nos filmes (PDF – 40-1132). Além disso, também são observados alguns picos característicos nos ângulos 2θ em torno de 36,4° (110), 42,4° (111), 61,3° (220) e 73,8° (311), que são atribuídos à presença de Cu₂O, sendo esses mais característicos nas amostras com tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio (PDF – 38-1025). É importante ressaltar que alguns picos podem se sobrepor aos picos do FTO, como é o caso das amostras recobertas com TiO₂ (ICSD 9161).

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A realização da análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) teve como propósito a caracterização do substrato e a avaliação da morfologia dos materiais depositados, conforme evidenciado nas Figura 20 a seguir. Inicialmente, o sistema analisado foi o substrato de FTO e dos eletrodos sem a deposição do TiO_2 .

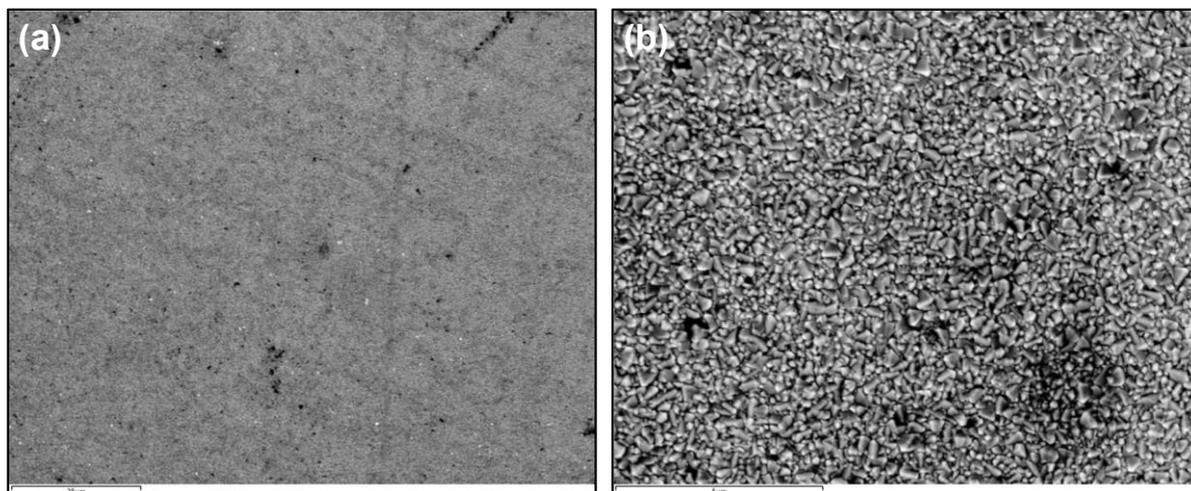


Figura 19 - Imagens de MEV da morfologia e detalhes dos materiais obtidos anteriormente a deposição do CuOx e TiO_2 (a-b) FTO.

No estudo apresentado na Figura 20 (a-b), a análise morfológica do FTO revelou uma superfície notavelmente texturizada, composta por grãos cristalinos nitidamente definidos. Essa singular estrutura morfológica sugere uma orientação cristalina otimizada, promovendo tanto a condução elétrica quanto a transmissão de luz, respaldando, assim, a excelência do material. Além disso, essa análise proporciona *insights* valiosos sobre a influência da morfologia do FTO em seu desempenho nas aplicações específicas a que se destina.

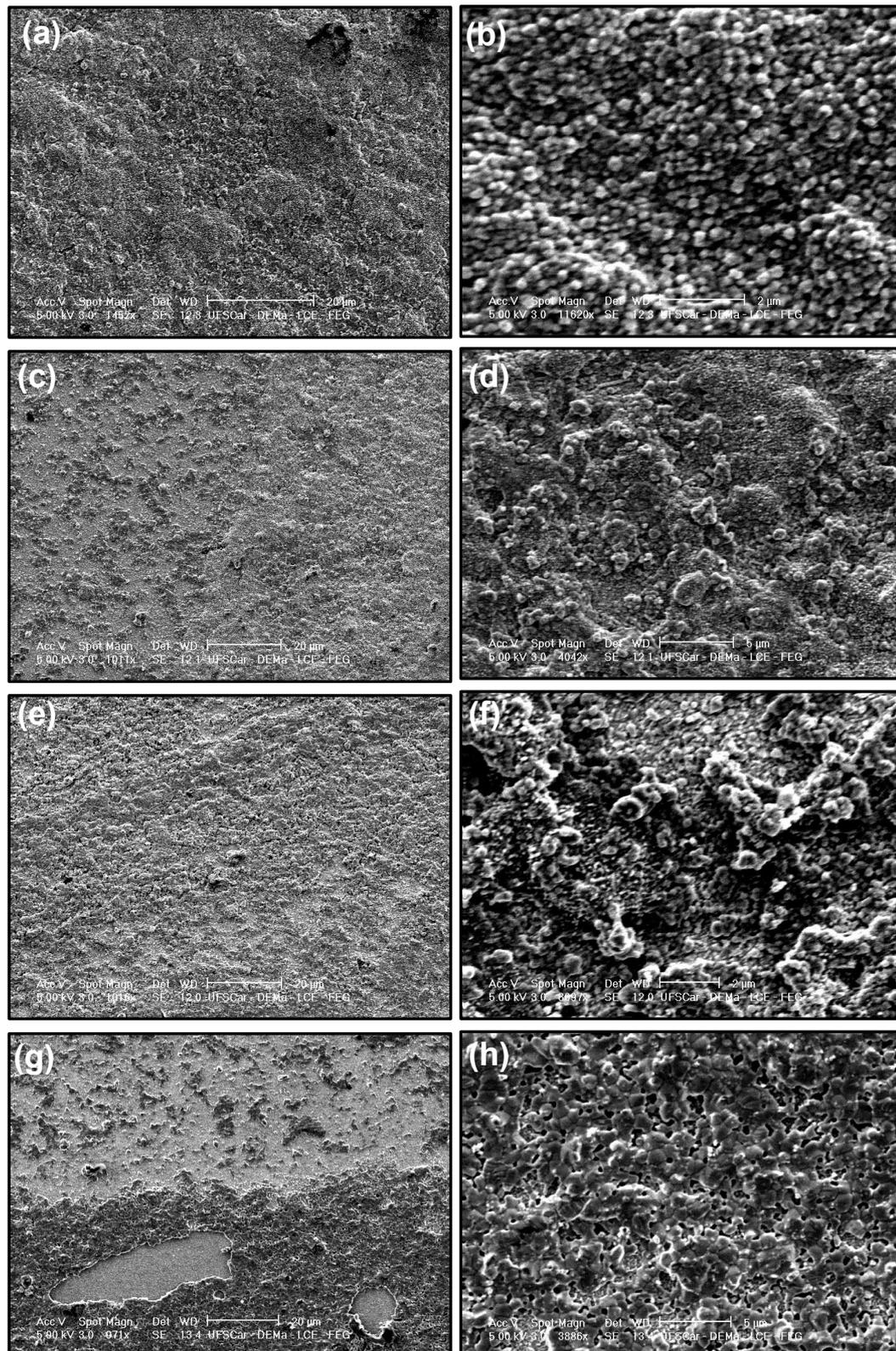


Figura 20 - Imagens de MEV da morfologia e detalhes dos materiais obtidos anteriormente a deposição do TiO_2 (a-b) C500A (c-d) C500N, (e-f) C600A, (g-h) C600N.

Prosseguindo com a investigação, a Figura 21 (a-b), detalha a análise morfológica do FTO após a deposição do material de CuOx e o subsequente tratamento térmico a 500°C em atmosfera de oxigênio. Nesse estágio, destaca-se que a superfície do FTO está completamente revestida pelo material em questão. Uma inspeção mais detalhada, por meio da ampliação da imagem, revela que a morfologia do material depositado é caracterizada por esferas aglomeradas, embora não perfeitamente definidas, que estão posicionadas próximas umas das outras. Notavelmente, na Figura 21 (c-d), são apresentadas as mesmas características observadas na Figura 21 (a-b). No entanto, ao ampliar a imagem, nota-se que a alteração da atmosfera de oxigênio para nitrogênio durante o tratamento térmico resultou em partículas ligeiramente mais densas em comparação com aquelas observadas sob atmosfera de oxigênio.

A análise progride para a Figura 21 (e-f), onde o FTO, novamente revestido pelo material em estudo, é submetido a um tratamento térmico a uma temperatura elevada de 600°C, revelando uma notável agregação das partículas. Essa característica indica uma diminuição na distinção morfológica individual das partículas, favorecendo, em contrapartida, uma maior união entre elas. Este fenômeno sugere que o aumento na temperatura do tratamento térmico influencia diretamente a coesão do material, resultando em uma estrutura mais compacta e potencialmente mais robusta, o que pode ter implicações significativas na aplicação da eletrólise da água.

Na Figura 21 (g-h), ao ampliar a imagem, observa-se que a alteração da atmosfera de oxigênio para nitrogênio durante o tratamento térmico também resultou em partículas ligeiramente mais densas em comparação com aquelas observadas sob atmosfera de oxigênio e a temperatura de 500°C.

Após a execução da análise por MEV no substrato de FTO e nos eletrodos sem a deposição de TiO₂, procedeu-se com as análises nos eletrodos que receberam a deposição de TiO₂. Para essa etapa, foi empregado um microscópio diferente devido aos significantes erros no carregamento da imagem e à presença de nanopartículas depositadas. A caracterização desses eletrodos é apresentada nas Figuras 22 a seguir:

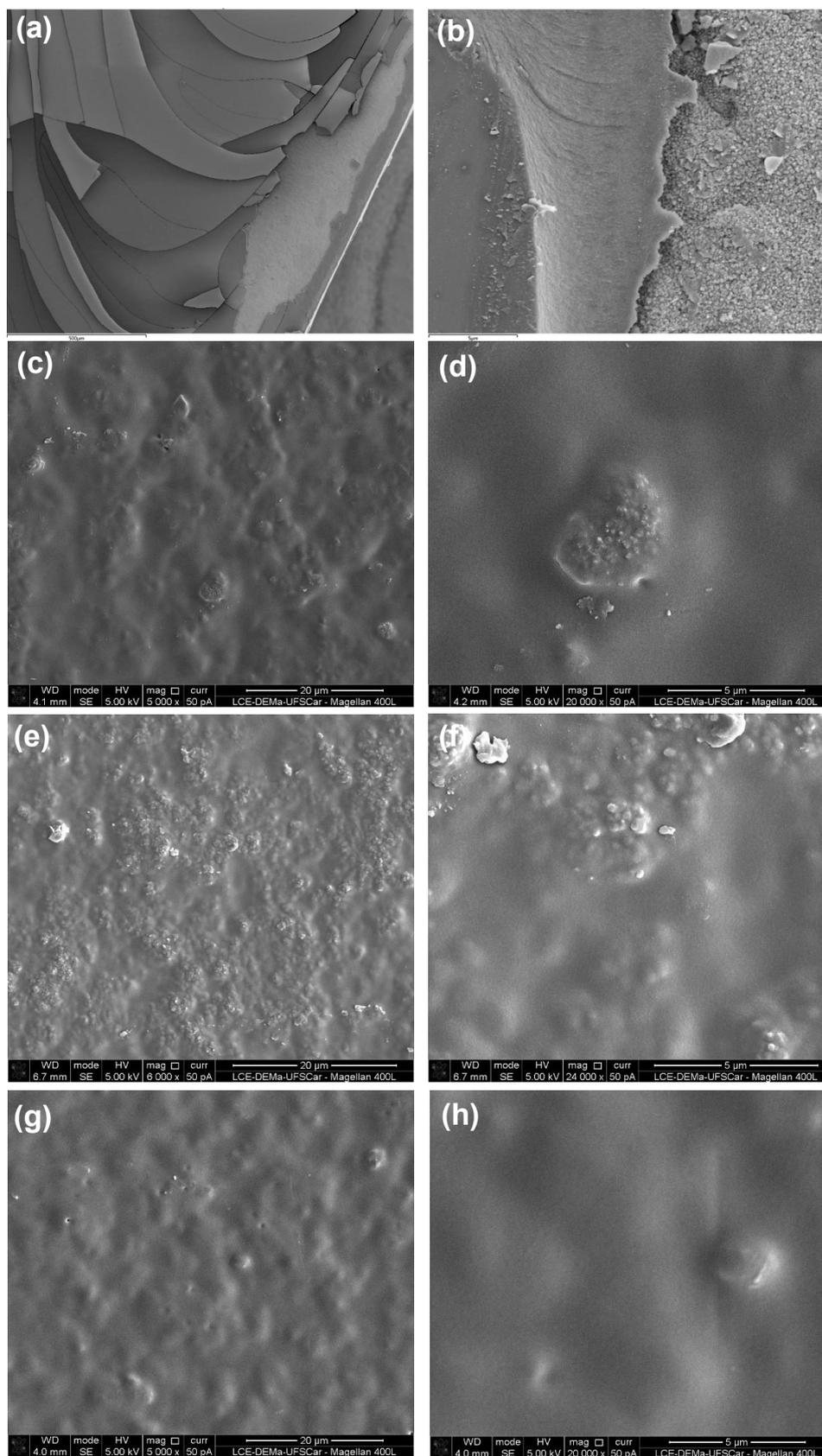


Figura 21 - Imagens de MEV da morfologia e detalhes dos materiais obtidos após deposição do TiO₂ (a-b) C500AT, (c-d) C500NT, (e-f) C600AT, (g-h) C600NT.

No estudo enfatizado na Figura 22, a análise morfológica dos eletrodos revelou a formação de placas sobre os materiais de CuOx. É notável que, a cada imersão do FTO na solução contendo as nanopartículas de TiO₂, uma nova placa se desenvolvia. A imagem na Figura 22 (a-b) proporciona uma visão clara das placas e de suas interfaces com o material circundante. Nas análises das Figuras 22 (c-d, e-f, g-h), pode-se observar uma estrutura rugosa que evidencia aglomerados de materiais sob as camadas de TiO₂.

5.2 Caracterização Eletroquímica

5.2.1 Voltametria Cíclica (CV) e Linear (LSV)

Antes de cada medida, os eletrodos foram submetidos a 20 ciclos de voltametria cíclica (CV) a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, na faixa de potencial de 0 a 0,3 V vs. Ag/AgCl, para a ativação do catalisador. Por fim, as medidas de LSV foram conduzidas com uma varredura de 10 mV s⁻¹, abrangendo a faixa de potencial de 0,6 a -0,7 V vs. Ag/AgCl.

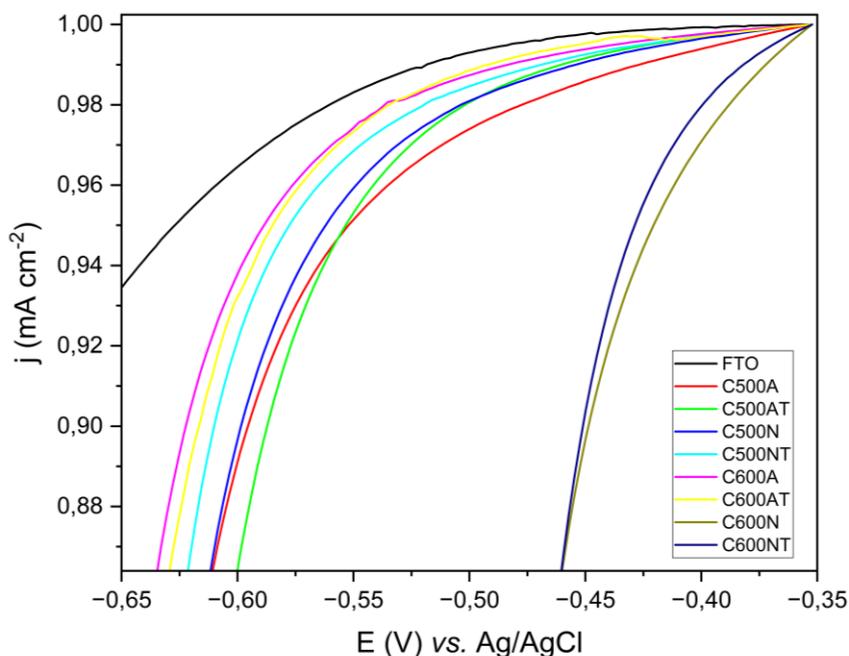


Figura 22 - Curva de LSV em 0,1 M KOH para os eletrodos de trabalho em relação a evolução de hidrogênio.

Conforme ilustrado na Figura 23, todas as amostras exibiram uma atividade catalítica superior para a evolução de hidrogênio (REH) em comparação com o FTO puro. Notavelmente, as amostras C600N e C600NT destacaram-se ao apresentar uma atividade catalítica ainda mais aprimorada para REH em comparação com as demais amostras.

Como supracitado, nestes sistemas, constatou-se que o material no eletrodo exibia uma coloração vermelha, sugerindo potencialmente a "formação do Cu_2O " em detrimento do CuO , que é tipicamente associada à tonalidade preta. Esse resultado corrobora com a literatura na qual demonstra que o Cu_2O é considerado um material promissor para a eletrolise da água (tanto por simulações computacionais como por testes catalíticos) sendo ainda mais eficaz em determinadas condições de pH e potenciais elétricos específicos.

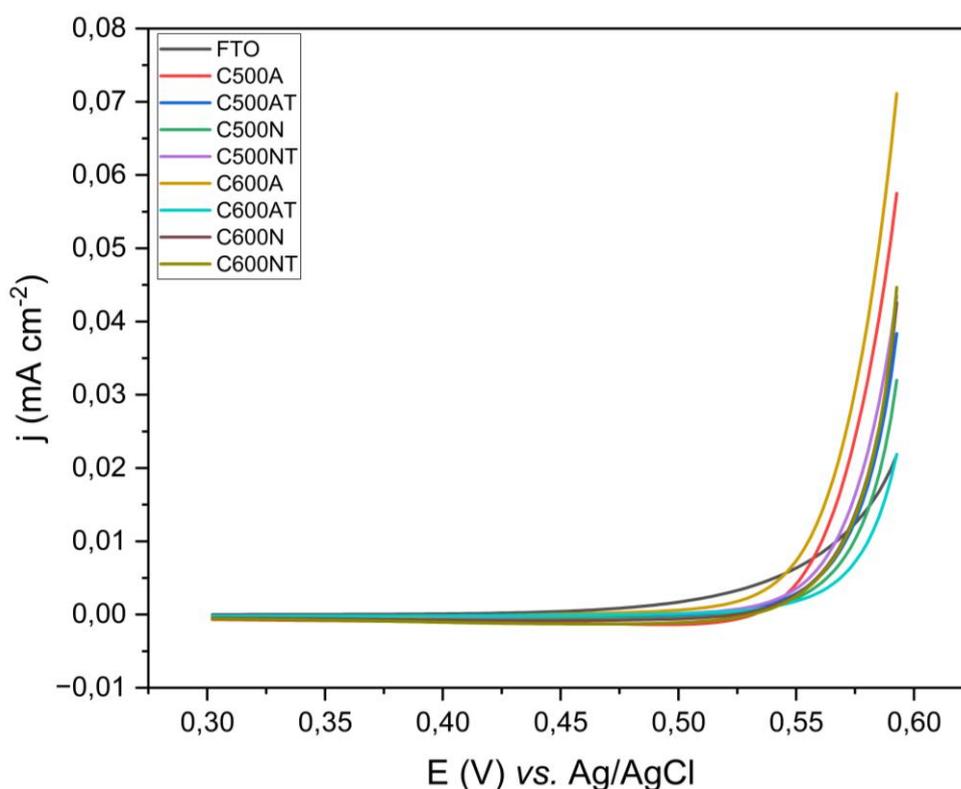


Figura 23 - Curva de LSV em 0,1 M KOH para os eletrodos de trabalho em relação a evolução de oxigênio.

Conforme evidenciado na Figura 24, todas as amostras demonstraram uma atividade catalítica superior para a oxidação da água (REO) em comparação com o

FTO puro. Destaca-se, em particular, que as amostras C600A e C500A sobressaíram-se, exibindo uma atividade catalítica ainda mais aprimorada para a REO em comparação com as demais amostras. Observa-se que a deposição de TiO_2 e a alteração da atmosfera para nitrogênio aparentemente melhoram a produção de hidrogênio, ao contrário do efeito na produção de oxigênio. No caso da produção de oxigênio, as amostras tratadas termicamente em oxigênio apresentam uma capacidade mais elevada.

5.2.2 Área Eletroquimicamente Ativa (ECSA)

Inicialmente, a técnica de voltametria cíclica (CV) foi aplicada em uma região não-faradaica (0 – 0,3 V vs. Ag/AgCl), com taxas de varreduras variando de 5 a 50 mV s^{-1} , com o objetivo de investigar a capacitância da dupla camada (C_{DL}). O aumento na extensão da curva, associado à taxa de varredura observada, é exclusivamente atribuído à corrente capacitiva da C_{DL} [137].

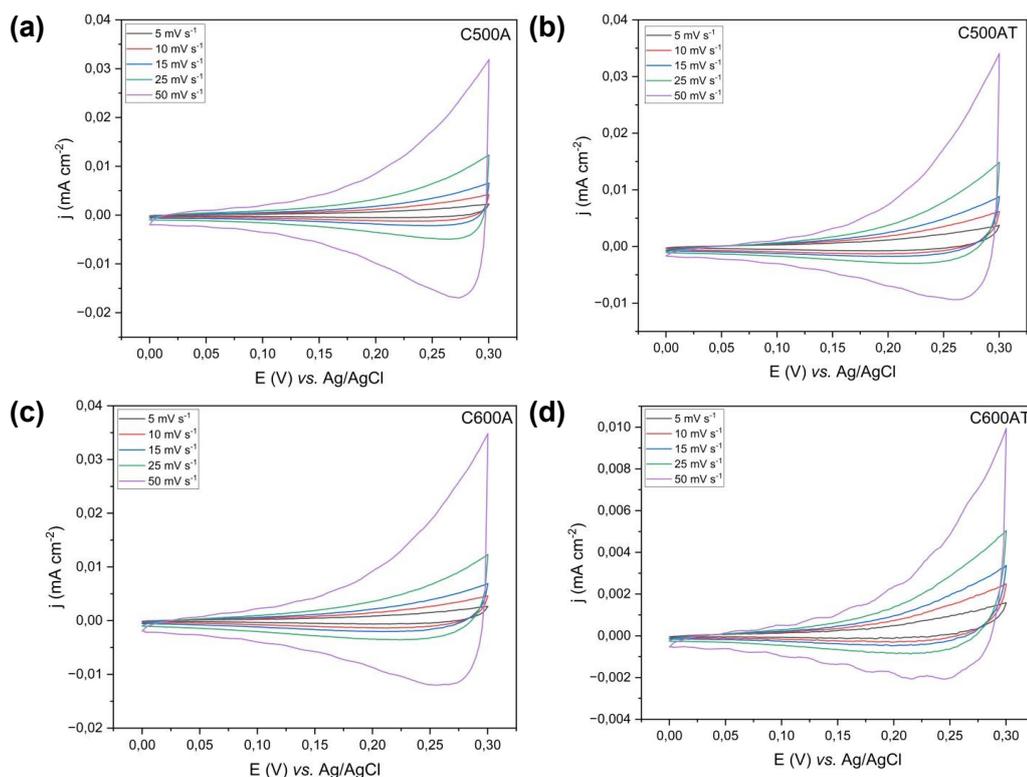


Figura 24 - Voltamogramas dos eletrodos de trabalho evidenciando curvas desprovidas de picos característicos de processos faradaicos (redox) para os filmes de CuOx (com e sem camada protetiva de TiO_2) preparados em atmosfera de ar.

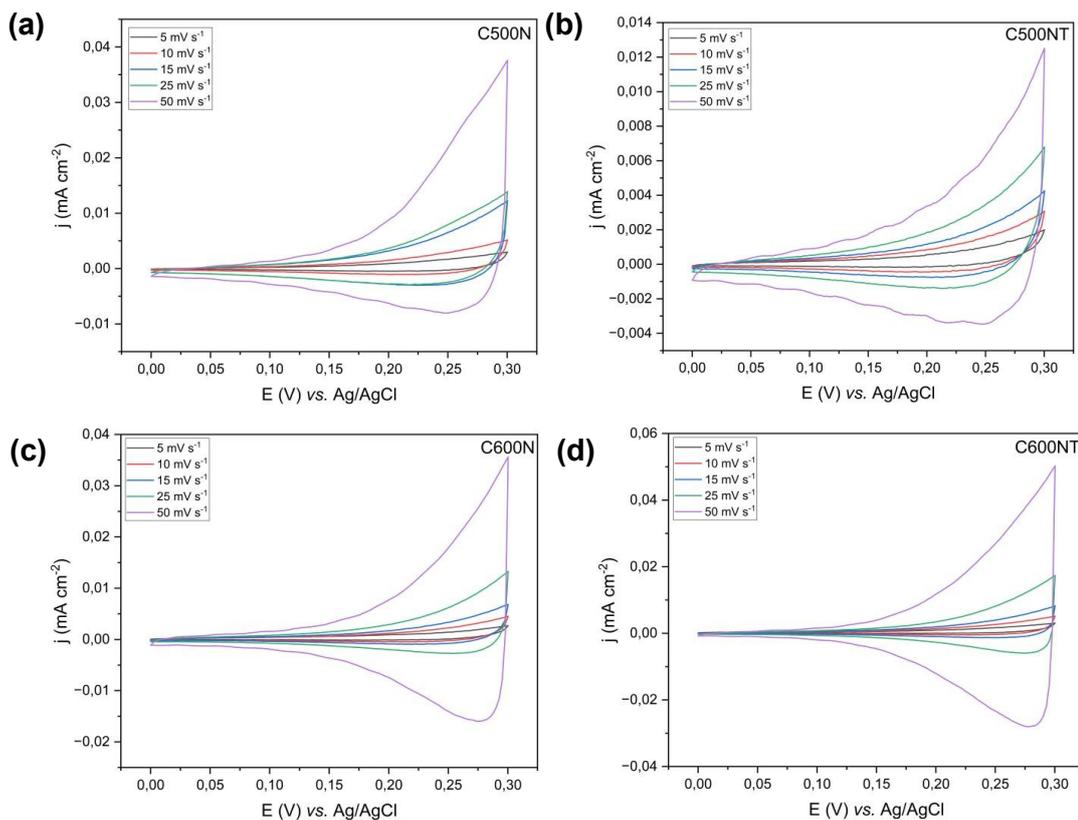


Figura 25 - Voltamogramas dos eletrodos de trabalho evidenciando curvas desprovidas de picos característicos de processos faradaicos (redox) para os filmes de CuOx (com e sem camada protetiva de TiO₂) preparados na atmosfera de nitrogênio.

Como representado nas Figuras 25 e 26, os voltamogramas dos eletrodos foram exibidos separadamente evidenciando curvas desprovidas de picos característicos de processos faradaicos (redox). A partir dos valores da corrente anódica (i_a) extraídos das curvas CV, a C_{DL} foi calculada, como mostrado na Figura 27.

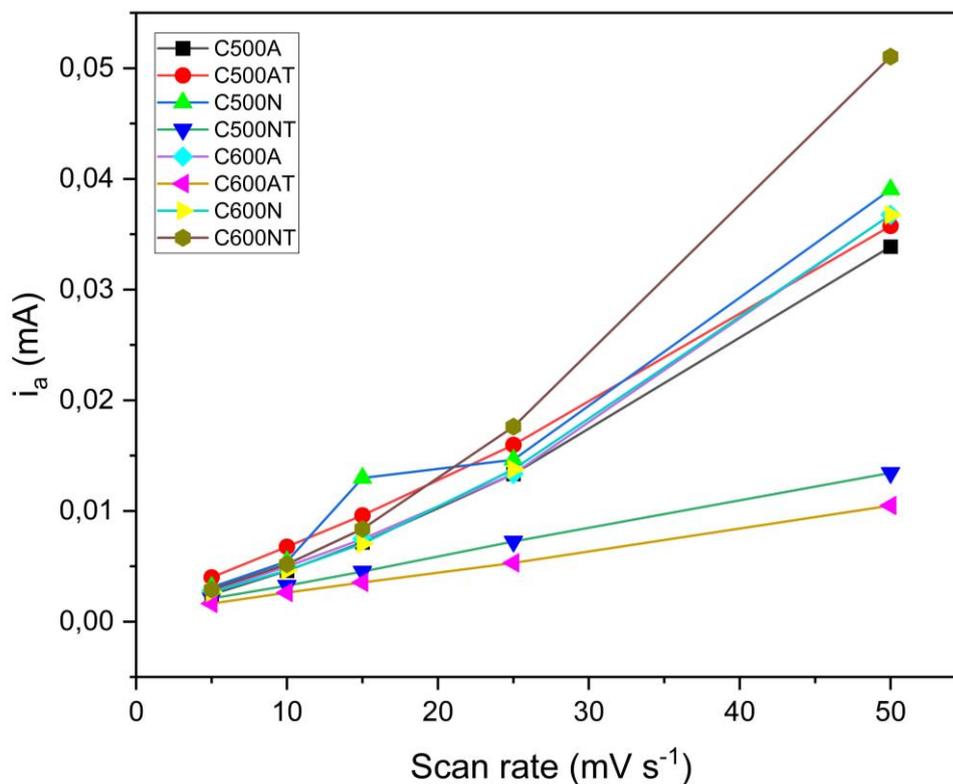


Figura 26 - Corrente anódica (i_a) como função da taxa de varredura para determinar o C_{DL}

Dessa forma, de acordo com a Figura 28, observou-se que os valores da ECSA para as diferentes amostras variaram, sendo $2,7E-05$ para C600NT, $2,0E-05$ para C500N, $1,9E-05$ para C600N e C600A, $1,8E-05$ para C500AT e C500A, $6,3E-06$ para C500NT e $4,9E-06$ para C600AT. Esses resultados indicam a diversidade nas características e desempenho das amostras analisadas no estudo e implicam a afirmar que a amostra C600NT apresenta um maior número de locais ativos expostos a reações superficiais, o que pode contribuir para o aumento no desempenho da REH e REO.

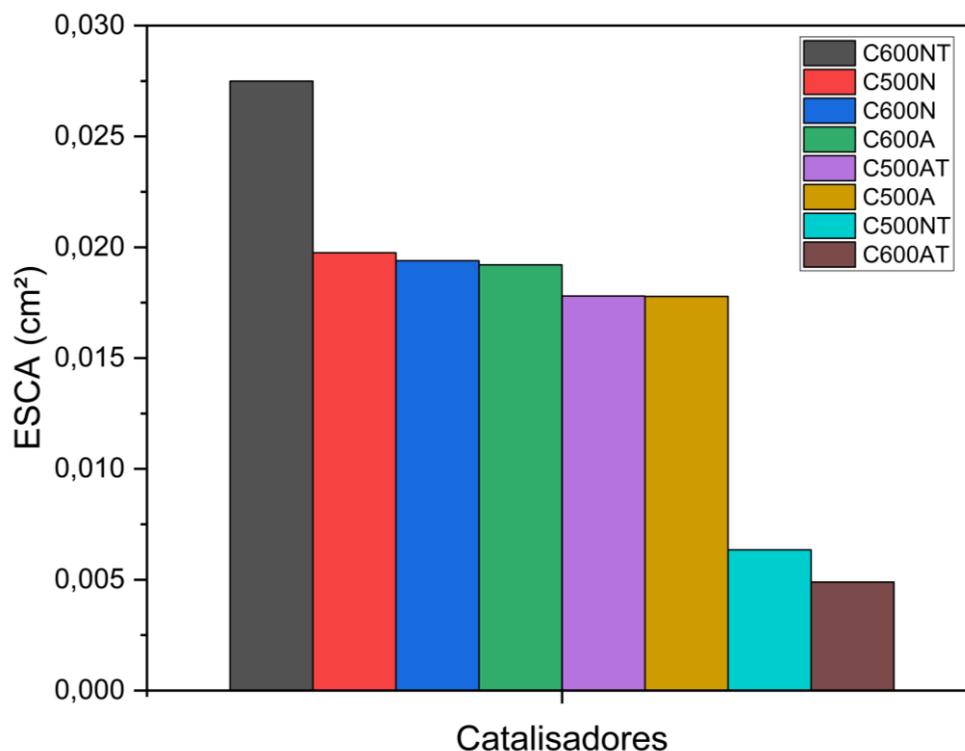


Figura 27 - Valores de ECSA calculados para os eletrodos de trabalho.

5.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os dados associados foram adquiridos mediante a aplicação de um potencial de 0,23 V, obtido a partir dos picos catódicos e anódicos de uma CV. Esse potencial foi aplicado a materiais sujeitos a tratamento térmico a 500°C e 600°C, com e sem a deposição de TiO₂ em uma solução contendo K₄[Fe(CN)₆] dissolvido em 0,2 M de KCl.

Os diagramas de Nyquist, apresentados na Figura 29 para os materiais tratados termicamente em atmosfera de oxigênio nas temperaturas de 500°C e 600°C, com e sem a presença de TiO₂, revelam predominantemente um único semicírculo, que representa a impedância do catalisador/eletrodo. Após a formação desse semicírculo, observa-se a retomada do arco, indicando o início de processos difusionais.

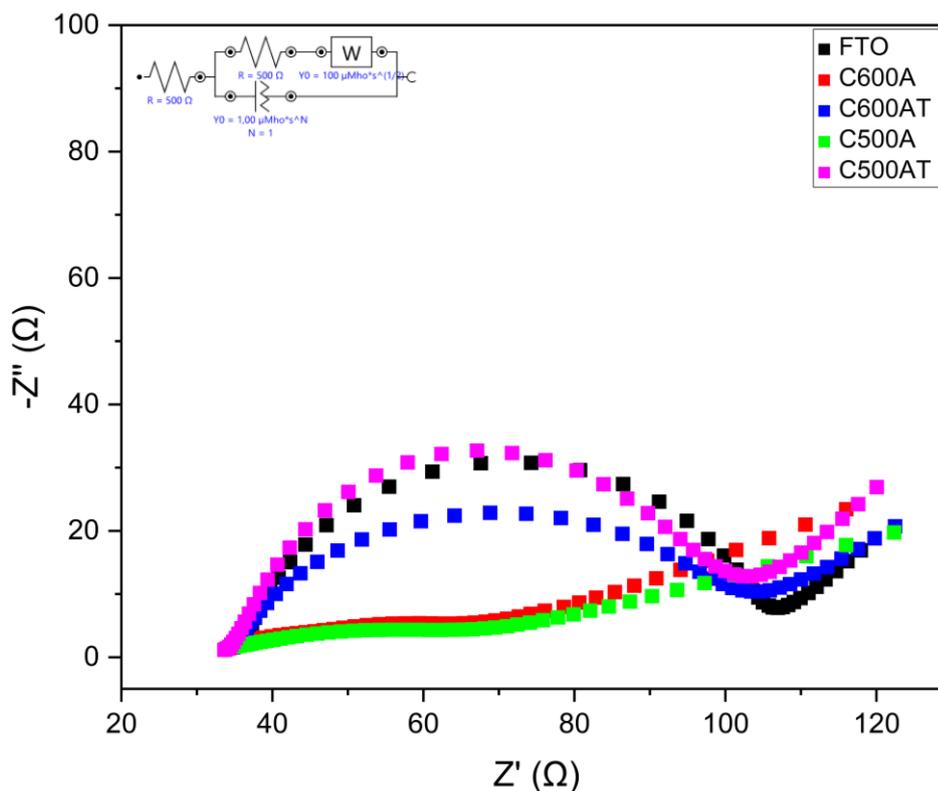


Figura 28 - Gráficos de Nyquist dos eletrodos tratados a 500°C e 600°C em ar obtidos a 0,23 V em 1 mM de $K_4[Fe(CN)_6]$ em 0,2 M KCl com inserção do modelo de circuito $[R([RW]Q)]$, usado para ajustar os espectros.

A modificação dos filmes de CuOx por meio do tratamento térmico em atmosfera de oxigênio, seja a 500°C ou a 600°C, e sem revestimento para a temperatura de 600°C, desempenha um papel crucial na diminuição da resistência total de transferência de carga e no aumento da capacitância dos estados superficiais do filme de CuOx em comparação com o FTO. No entanto, a amostra C500AT exibe comportamentos semelhantes ao FTO.

Essa resistência comparada ao FTO pode estar relacionada ao fato que para essa amostra placas de TiO_2 foram formadas em cima do CuOx e com isso, pode ter ocorrido uma menor difusão dos portadores de carga.

Os diagramas de Nyquist, ilustrados na Figura 30 para os materiais tratados termicamente em atmosfera de nitrogênio nas temperaturas de 500°C e 600°C, com e sem a presença de TiO_2 , revelam predominantemente um único semicírculo, que representa a impedância do catalisador/eletrodo. Após a formação desse semicírculo, observa-se a retomada do arco, indicando o início de processos difusionais.

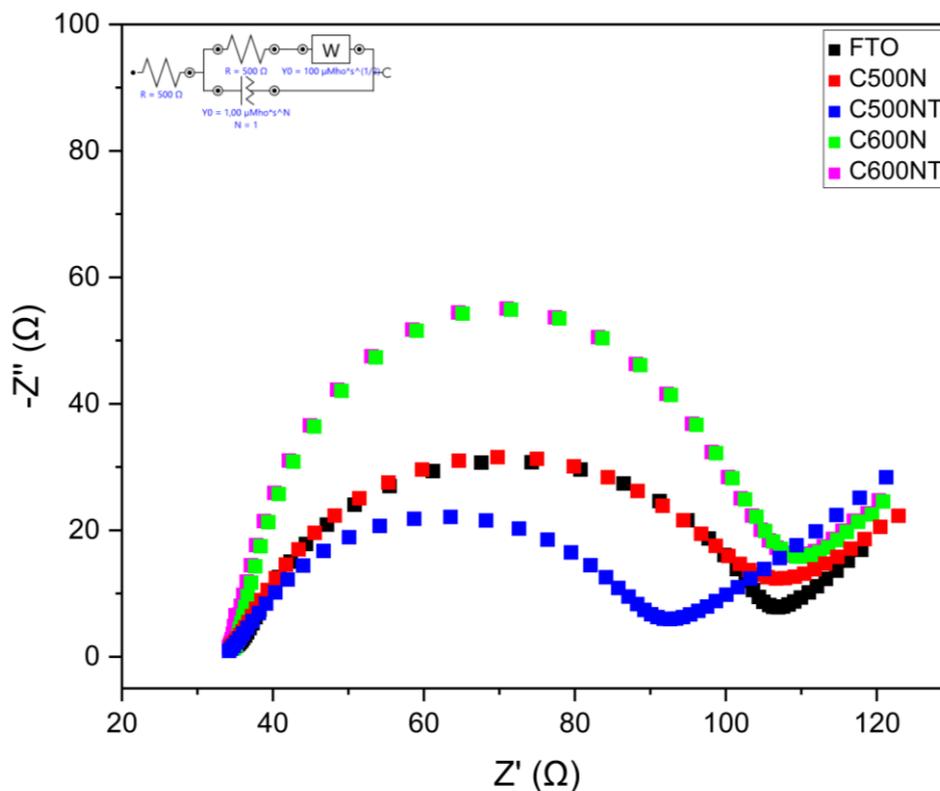


Figura 29 - Gráficos de Nyquist dos eletrodos tratados a 500°C e 600°C em atmosfera de nitrogênio obtidos a 0,23 V em 1 mM de $K_4[Fe(CN)_6]$ em 0,2 M KCl com inserção do modelo de circuito $[R([RW]Q)]$, usado para ajustar os espectros.

Observa-se que a alteração dos filmes de CuOx, por meio do tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio e da aplicação do co-catalisador, desempenha um papel fundamental no aumento tanto da resistência total de transferência de carga quanto da capacitância dos estados superficiais do filme de CuOx. Isso é evidenciado pelas amostras C600N e C600NT quando comparadas com o FTO.

Em contraste, a amostra C500NT demonstra uma redução na resistência total de transferência de carga e um aumento na capacitância dos estados superficiais em comparação com o FTO. Por outro lado, o comportamento da amostra C500N assemelha-se ao do FTO. Como supracitado, o aumento da resistência pode estar relacionado a cobertura de TiO_2 que formou placas e com isso, pode ter ocorrido uma menor difusão dos portadores de carga.

Neste estudo, um modelo simplificado foi utilizado para descrever a impedância de todos os eletrodos a partir de um modelo de circuito equivalente na configuração padrão $[R([RW]Q)]$ (anexo a imagem).

6 CONCLUSÕES

Este estudo concentrou-se na análise eletroquímica de materiais de CuOx, os quais foram produzidos utilizando a técnica de termodecomposição de organometálicos. Esses materiais foram depositados no FTO, sujeitos a um tratamento térmico específico e, posteriormente, submetidos à deposição de nanopartículas de TiO₂ em sua superfície e com isso, possibilitar a aplicação do CuOx na eletrolise da água sem que sofresse corrosão de maneira acelerada.

Dentre os resultados desse estudo, destaca-se:

- Materiais de CuOx funcionalizados com oleamina foram obtidas em etapa única, por um processo de termodecomposição de organometálicos. Adicionalmente, após a deposição do material no FTO e passado pelo tratamento térmico o material se mostrou densificado e aglomerado para as temperaturas de 600°C tanto em atmosfera de oxigênio como para a de nitrogênio.
- O TiO₂ depositado demonstrou-se em formatos de placas e aparentemente as placas eram formadas a partir de cada mergulho do FTO na solução contendo as nanopartículas de TiO₂.
- Embora o DRX dos materiais revele picos característicos em associação com o substrato FTO, em algumas amostras tornaram-se evidentes picos distintivos do material CuO e Cu₂O, juntamente com alguns picos de TiO₂ que podem estar sobrepostos, evidenciando que há material depositado sobre o FTO.
- Evidenciou-se que as amostras tratadas termicamente a 600°C em atmosfera de nitrogênio sem e com a deposição de TiO₂ possuem um grande potencial tanto para as reações de evolução de hidrogênio como para a de oxigênio, demonstrando assim, a sua versatilidade.
- Os estudos da ESCA identificaram que a amostra tratada termicamente a 600°C em atmosfera de nitrogênio e com o TiO₂ depositado, apresentou uma maior área eletroquimicamente ativa, ou seja, essa amostra apresenta um maior número de locais ativos expostos a reações superficiais, o que pode contribuir para o aumento no desempenho da REH e REO.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados, das discussões e das conclusões apresentadas neste estudo, é possível sugerir alguns pontos que podem ser explorados em futuras investigações, conforme descrito a seguir:

- Explorar diferentes rotas de síntese e ajustar parâmetros para a produção de óxidos de cobre com propriedades distintas;
- Investigar métodos alternativos de deposição de partículas no FTO, visando a homogeneidade do material no substrato, e empregar técnicas de caracterização apropriadas para avaliar os materiais depositados no FTO;
- Realizar estudos eletroquímicos nos materiais antes do tratamento térmico, focando na prevenção da agregação desses materiais;
- Avaliar o efeito isolado das partículas de TiO_2 depositadas no FTO, bem como a influência do número de camadas desse material. Além disso, considerar a deposição de outros materiais que possam atuar como cocatalisadores.
- Analisar as respostas do material diante de fontes de luz com diferentes radiações no espectro visível (onde o cobre absorve) e no ultravioleta (onde o TiO_2 absorve).
- Avaliar a estabilidade dos eletrodos (estudo de sua degradação) quando estes estão em trabalho a partir da Cronoamperometria em diferentes soluções e pH.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Departamento de Assuntos Econômicos e Sociais da ONU, Divisão de População. World Population Prospects 2022: Summary of Results. UN DESA/POP/2022/TR/NO. 3, 2022.
- [2] GREGUS, J.; GUILLEBAUD, J. Eur. J. Contracept. Reprod. Health Care, v. 25, p. 409-416, 2020.
- [3] ONU BR – NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL. Disponível em: <URL específico não fornecido>. Acesso em: [data de acesso].
- [4] AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA (IEA). World Energy Outlook 2021. Paris: OECD Publishing, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1787/14fcb638-en>.
- [5] ONU BR – NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL. A Agenda 2030. 2015. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: [data de acesso].
- [6] POIZOT, P.; DOLHELM, F. Energy Environ. Sci., v. 4, p. 2003-2019, 2011.
- [7] DEETZ, R. J.; REEK, J. N.-H.; VAN DER ZWAAN, B. C.-C. Energy Environ. Sci., v. 11, p. 1653-1669, 2018.
- [8] KUDO, A.; MISEKI, Y. Chem. Soc. Rev., v. 38, p. 253, 2009.
- [9] KANAN, M. W.; SURENDRANATH, Y.; NOCERA, D. G. Chem. Soc. Rev., v. 38, p. 109-114, 2009.
- [10] ARTERO, V.; CHAVAROT-KERLIDOU, M.; FONTECAVE, M. Angew. Chem., Int. Ed., v. 50, p. 7238-7266, 2011.
- [11] BUTTLER, A.; SPLIETHOFF, H. Renewable Sustainable Energy Rev., v. 82, p. 2440-2454, 2018.

- [12] NANDY, S.; BANERJEE, A.; FORTUNATO, E.; MARTINS, R. Reviews in Advanced Sciences and Engineering, v. 2, n. 4, p. 273-304, 2013.
- [13] BI, X. et al. Localized Surface Plasmon Resonance Enhanced Continuous Flow Photoelectrocatalytic CO₂ Conversion to CO. Energy & Fuels, v. 36, n. 13, p. 7206-7212, 2022.
- [14] KUNTURU, P. P.; HUSKENS, J. Efficient Solar Water Splitting Photocathodes Comprising a Copper Oxide Heterostructure Protected by A Thin Carbon Layer. ACS Appl. Energy Mater., v. 2, p. 7850–7860, 2019.
- [15] SULEMAN, F.; DINCER, I.; AGELIN-CHAAB, M. Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options. International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, n. 21, p. 6976–6987, 2015.
- [16] ELJACK, F.; KAZI, M.-K. Prospects and Challenges of Green Hydrogen Economy via Multi-Sector Global Symbiosis in Qatar. Frontiers in Sustainability, v. 1, p. 1–15, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/frsus>. Acesso em: [data de acesso].
- [17] MEGÍA, P. J.; VIZCAÍNO, A. J.; CALLES, J. A.; CARRERO, A. Hydrogen Production Technologies: From Fossil Fuels toward Renewable Sources. Energy Fuels, v. 35, p. 16403-16415, 2021.
- [18] SAFARI, F.; DINCER, I. A Review and Comparative Evaluation of Thermochemical Water Splitting Cycles for Hydrogen Production. Energy Convers. Manage., v. 205, 112182, 2020.
- [19] DINCER, I.; ACAR, C. Review and Evaluation of Hydrogen Production Methods for Better Sustainability. Int. J. Hydrogen Energy, v. 40, n. 34, p. 11094-11111, 2015.
- [20] AKHLAGHI, N.; NAJAFPOUR-DARZI, G. A Comprehensive Review on Biological Hydrogen Production. Int. J. Hydrogen Energy, v. 45, n. 43, p. 22492-22512, 2020.

- [21] SCHMIDT, O.; GAMBHIR, A.; STAFFELL, I.; HAWKES, A.; NELSON, J.; FEW, S. Future Cost and Performance of Water Electrolysis: An Expert Elicitation Study. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 42, n. 52, p. 30470-30492, 2017.
- [22] ZENG, K.; ZHANG, D. *Prog. Energy Combust. Sci.*, v. 36, p. 307–326, 2010.
- [23] BUTTLER, A.; SPLIETHOFF, H. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, v. 82, p. 2440–2454, 2018.
- [24] O hidrogênio verde pode ser o combustível do futuro, mas ainda não deve resolver todos os problemas. CNN Brasil. Disponível em: <https://shre.ink/rTXI>. Acesso em: 26 fev. 2024.
- [25] ZÜTTEL, A.; BORGSCHULTE, A.; SCHLAPBACH, L. *Hydrogen as a Future Energy Carrier*. 1. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, 2008. ISBN 9783527308170. doi:10.1002/9783527622894.
- [26] OSHCHEPKOV, A. G.; BONNEFONT, A.; PARMON, V. N.; SAVINOVA, E. R. *Electrochim. Acta*, v. 269, p. 111–118, 2018.
- [27] MAHMOOD, N.; YAO, Y.; ZHANG, J. W.; PAN, L.; ZHANG, X.; ZOU, J. J. *Adv. Sci.*, v. 5, 1700464, 2018.
- [28] YAO, Z.; YAN, J.; ANTHONY, V.; QIAO, S. Z. *Angew. Chem., Int. Ed.*, v. 57, p. 7568–7579, 2018.
- [29] CHATENET, M. et al. Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments. *Chem Soc Rev.*, v. 51, n. 11, p. 4583-4762, 6 jun. 2022. doi: 10.1039/d0cs01079k. PMID: 35575644; PMCID: PMC9332215.
- [30] MAVROS, M. G.; TSUCHIMOCHI, T.; KOWALCZYK, T.; McISAAC, A.; WANG, L.-P.; VAN VOORHIS, T. *Inorg. Chem.*, v. 53, n. 13, p. 6386–6397, 2014.

[31] REIER, T.; NONG, H. N.; TESCHNER, D.; SCHLOGL, R.; STRASSER, P. *Adv. Energy Mater.*, v. 7, 1601275, 2017.

[32] DOYLE, R. L.; LYONS, M. E.-C. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 15, p. 5224, 2013.

[33] LI, X.; CHENG, Z.; WANG, X. *Electrochem. Energy Rev.*, v. 4, p. 136–145, 2021.

[34] ZOU, X.; ZHANG, Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chem Soc Rev*, v. 44, n. 15, p. 5148-80, 2015.

[35] ANDERSON, Don L. Chemical Composition of the Mantle. In: *Theory of the Earth*. pp. 147–175. ISBN 0865421234.

[36] FARIAS, José Osaél Gonçalves de. Perfil da Mineração de Cobre. PROJETO ESTAL - PROJETO DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA AO SETOR DE ENERGIA, Relatório Técnico 23, 2009.

[37] *Chem. Mater.* 2016, 28, 17, pp. 5999–6016. Publicação: 4 agosto 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00926>. Acesso em: 26 fev. 2024.

[38] NUNES, D. et al. Structural, optical, and electronic properties of metal oxide nanostructures. In: *Metal Oxide Nanostructures*. Elsevier, 2019. p. 59-102.

[39] ABDI, F.F.; BERGLUND, S.P. Recent developments in complex metal oxide photoelectrodes. 2017. p. 193002.

[40] ZHANG, D. et al. *J. Mater. Chem.*, 2009, v. 19, p. 5220. DOI: 10.1039/B816349A.

[41] LIANG, X. et al. Facile Synthesis and Shape Evolution of Single-Crystal Cuprous Oxide. *Adv. Mater.*, v. 21, p. 2068-2071, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.200802783>. Acesso em: 26 fev. 2024.

- [42] CHEN, R. T. et al. Charge separation via asymmetric illumination in photocatalytic Cu₂O particles. *Nat. Energy*, v. 3, n. 8, p. 655–663, 2018.
- [43] ZHANG, Z.; WANG, P. J. *Mater. Chem.*, 2012, v. 22, p. 2456. DOI: 10.1039/C1JM14478B.
- [44] YUAN, B. et al. One-step synthesis of flower-like Cu₂O photoelectric materials by hydrothermal method. *Solar Energy*, v. 188, 2019, p. 265-270.
- [45] LI, Y. et al. Facet-selective charge carrier transport, deactivation mechanism and stabilization of a Cu₂O photo-electro-catalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 18, n. 10, p. 7023–7026, 2016.
- [46] LIU, H. et al. Scalable synthesis of hollow Cu₂O nanocubes with unique optical properties via a simple hydrolysis-based approach. *J. Mater. Chem. A*, v. 1, n. 2, p. 302–307, 2013.
- [47] SINGH, M. et al. Oxygen-deficient photostable Cu₂O for enhanced visible light photocatalytic activity. *Nanoscale*, v. 10, n. 13, p. 6039–6050, 2018.
- [48] WEI, M. et al. Preparation of Cu₂O nanorods by a simple solvothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, v. 121, n. 1–2, p. 291-294, 2010.
- [49] DAS, K.; DE, S. K. Optical and photoconductivity studies of Cu₂O nanowires synthesized by solvothermal method. *Journal of Luminescence*, v. 129, n. 9, p. 1015-1022, 2009.
- [50] HU, W. et al. Ultrasound-assisted synthesis of hexagonal cone-like Cu₂O architectures with enhanced photocatalytic activity. *Nano-Structures & Nano-Objects*, v. 12, 2017, p. 220-228.
- [51] ZHANG, H. et al. Ultrasound assisted synthesis of starch-capped Cu₂O NPs towards the degradation of dye and its anti-lung carcinoma properties. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 15, n. 10, 2022, 104121.

[52] REJ, S. et al. *J. Mater. Chem. A*, 2021, v. 9, p. 5915-5951.

[53] DAR, M. I.; SAMPATH, S.; SHIVASHANKAR, S. A. *J. Mater. Chem.*, 2012, v. 22, p. 22418–22423.

[54] HARILAL, M. et al. *Langmuir*, v. 34, n. 5, p. 1873-1882, 2018. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b03576.

[55] KANG, D.; KIM, T. W.; KUBOTA, S. R.; CARDIEL, A. C.; CHA, H. G.; CHOI, K. S. Electrochemical synthesis of photoelectrodes and catalysts for use in solar water splitting. *Chem. Rev.*, v. 115, p. 12839–12887, 2015.

[56] GERISCHER, H. On the Stability of Semiconductor Electrodes against Photodecomposition. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, v. 82, p. 133–143, 1977.

[57] HUANG, P. et al. *J. Mater. Chem. A*, 2020. DOI: 10.1039/C9TA12799B.

[58] SOWERS, K. L.; FILLINGER, A. Crystal face dependence of p-Cu₂O stability as photocathode. *J. Electrochem. Soc.*, v. 156, p. F80, 2009. DOI: 10.1149/1.3089290.

[59] GOLDEN, D.; SHUMSKY, M. G.; ZHOU, Y.; VANDERWERF, R. A.; VAN LEEUWEN, R. A.; SWITZER, J. A. Electrochemical deposition of copper(I) oxide films. *Chem. Mater.*, v. 8, p. 2499-2504, 1996. DOI: 10.1021/cm9602095.

[60] TOTH, R. S.; KILKSON, R.; TRIVICH, D. Preparation of large area single-crystal cuprous oxide. *J. Appl. Phys.*, v. 31, p. 1117-1121, 1960. DOI: 10.1063/1.1735756.

[61] DE JONGH, P. E.; VANMAEKELBERGH, D.; KELLY, J. J. Photoelectrochemistry of electrodeposited Cu₂O. *J. Electrochem. Soc.*, v. 147, p. 486, 2000. DOI: 10.1149/1.1393221.

[62] PARACCHINO, A. *et al.* Synthesis and characterization of high-photoactivity electrodeposited Cu₂O solar absorber by photoelectrochemistry and ultrafast spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, v. 116, p. 7341-7350, 2012. DOI: 10.1021/jp301176y.

[63] MUSSELMAN, K. P. *et al.* Incompatible length scales in nanostructured Cu₂O solar cells. *Adv. Funct. Mater.*, v. 22, p. 2202-2208, 2012. DOI: 10.1002/adfm.201102263.

[64] MOURA, A. P. *et al.* Structure and growth mechanism of CuO plates obtained by microwave-hydrothermal without surfactants. *Advanced Powder Technology*, v. 21, p. 197-202, 2010.

[65] FILIPIČ, G.; CVELBAR, U. Copper oxide nanowires: a review of growth. *Nanotechnology*, v. 23, p. 194001, 2012.

[66] BAE, D. *et al.* Strategies for stable water splitting via protected photoelectrodes. *Chem. Soc. Rev.*, v. 46, n. 7, p. 1933-1954, 2017. DOI: 10.1039/C6CS00918B.

[67] CHEN, Feng-Yang. *et al.* Stability challenges of electrocatalytic oxygen evolution reaction: From mechanistic understanding to reactor design. *Joule*, v. 5, n. 7, p. 1704-1731, 2021.

[68] LIU, Y.; LIANG, X.; GU, L. *et al.* Corrosion engineering towards efficient oxygen evolution electrodes with stable catalytic activity for over 6000 hours. *Nat Commun*, v. 9, 2609, 2018.

[69] HUNTER, B. M.; GRAY, H. B.; Müller, A. M. Earth-abundant heterogeneous water oxidation catalysts. *Chem. Rev.* v. 116, p. 14120–14136, 2016.

[70] SUEN, N. T. *et al.* Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chem. Soc. Ver.* v. 46, p. 337–365, 2017.

[71] HAN, L.; DONG, S.; WANG, E. Transition-metal (Co, Ni, and Fe)-based electrocatalysts for the water oxidation reaction. *Adv. Mater.* v. 28, p. 9266–9291, 2016.

[72] LIU, Rui; ZHENG, Zhi; SPURGEON, Joshua; YANG, Xiaogang. Enhanced photoelectrochemical water-splitting performance of semiconductors by surface passivation layers. *Energy Environ. Sci.*, v. 7, n. 8, p. 2504-2517, 2014.

[73] TILLEY, S. D. Will Cuprous Oxide Really Make It in Water Splitting Applications. *ACS Energy Letters*, v. 8, n. 5, p. 2338-2344, 2023. DOI: 10.1021/acsenergylett.3c00578.

[74] WANG, Q. *et al.* Stability of Photocathodes: A Review on Principles, Design, and Strategies

[75] WANG, R.; WANG, L.; ZHOU, Y.; ZOU, Z. Al-ZnO/CdS Photoanode Modified with a Triple Functions Conformal TiO₂ Film for Enhanced Photoelectrochemical Efficiency and Stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 255, 2019.

[76] CHEN, M. *et al.* Spatial control of cocatalysts and elimination of interfacial defects towards efficient and robust CIGS photocathodes for solar water splitting. *Energy & Environmental Science*, v. 11, p. 2025-2034, 2018.

[77] TILLEY, S. D. *et al.* Ruthenium Oxide Hydrogen Evolution Catalysis on Composite Cuprous Oxide Water-Splitting Photocathodes. *Adv. Funct. Mater.*, v. 24, p. 303-311, 2014.

[78] PALM, D. W. *et al.* Tungsten oxide-coated copper gallium selenide sustains long-term solar hydrogen evolution. *Sustainable Energy & Fuels*, v. 5, p. 384-390, 2021.

[79] HUANG, D. *et al.* Over 1% Efficient Unbiased Stable Solar Water Splitting Based on a Sprayed Cu₂ZnSnS₄ Photocathode Protected by a HfO₂ Photocorrosion-Resistant Film. *ACS Energy Letters*, v. 3, n. 8, p. 1875-1881, 2018.

- [80] ZHENG, J. *et al.* Crystalline TiO₂ protective layer with graded oxygen defects for efficient and stable silicon-based photocathode. *Nat. Commun.*, v. 9, p. 3572, 2018.
- [81] LIN, Y. *et al.* Role of TiO₂ surface passivation on improving the performance of P-InP photocathodes. *J. Phys. Chem. C*, v. 119, p. 2308-2313, 2015.
- [82] LEE, M. H. *et al.* p-Type InP Nanopillar Photocathodes for Efficient Solar-Driven Hydrogen Production. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, v. 51, p. 10760-10764, 2012.
- [83] SEGER, B. *et al.* Using TiO₂ as a conductive protective layer for photocathodic H₂ evolution. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 135, p. 1057-1064, 2013.
- [84] BAE, D. *et al.* Carrier-selective p-and n-contacts for efficient and stable photocatalytic water reduction. *Catal. Today*, 2016. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.11.028.
- [85] SEGER, B. *et al.* Silicon protected with atomic layer deposited TiO₂: durability studies of photocathodic H₂ evolution. *RSC Adv.*, v. 3, p. 25902-25907, 2013.
- [86] TOMKIEWICZ, M.; WOODALL, J. M. *J. Electrochem. Soc.*, v. 124, p. 1436, 1977.
- [87] CHEN, Y. W. *et al.* Atomic layer-deposited tunnel oxide stabilizes silicon photoanodes for water oxidation. *Nat Mater*, v. 10, n. 7, p. 539-544, jun. 2011.
- [88] HU, S. *et al.* Amorphous TiO₂ coatings stabilize Si, GaAs, and GaP photoanodes for efficient water oxidation. *Science*, v. 344, n. 6187, p. 1005-1009, 2014.
- [89] KHAKPASH, N.; SIMCHI, A.; JAFARI, T. Adsorption and solar light activity of transition-metal doped TiO₂ nanoparticles as semiconductor photocatalyst. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 23, p. 659–667, 2012.

- [90] MIYAUCHI, M.; IRIE, H.; LIU, M.; QIU, X.; YU, H.; SUNADA, K.; HASHIMOTO, K. Visible-light-sensitive photocatalysts. Nanocluster-grafted titanium dioxide for indoor environmental remediation. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 7, p. 75–84, 2016.
- [91] WANG, S.; PAN, L.; SONG, J.J.; MI, W.; ZOU, J.J.; WANG, L.; ZHANG, X. Titanium-defected undoped anatase TiO₂ with p-type conductivity, room-temperature ferromagnetism, and remarkable photocatalytic performance. *Journal of the American Chemical Society*, v. 137, p. 2975–2983, 2015.
- [92] TIAN, F.; ZHU, R.; SONG, K.; OUYANG, F.; CAO, G. Synergistic photocatalytic degradation of phenol using precious metal supported titanium dioxide with hydrogen peroxide. *Environmental Engineering Science*, v. 33, p. 185–192, 2016.
- [93] LI, B.; ZHAO, J.; LIU, J.; SHEN, X.; MO, S.; TONG, H. Bio-templated synthesis of hierarchically ordered macro-mesoporous anatase titanium dioxide flakes with high photocatalytic activity. *RSC Advances*, v. 5, p. 15572–15578, 2015.
- [94] VAYSSIERES, L. *On solar hydrogen and nanotechnology*. Wiley, 2011.
- [95] GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. *Chinese Sci. Bull.*, v. 56, p. 1639, 2011.
- [96] CHEN, B.; ZHANG, H.; GILBERT, B.; BANFIELD, J. *Phys. Rev. Lett.*, v. 98, p. 106103, 2007.
- [97] SILVA, A. O. *Estudo da obtenção de filmes de anatásio utilizando Rf-magnetron sputtering*. UFSC, 2000.
- [98] PASCOALI, S. *Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via Magnetron Sputtering DC*. UFSC, 2007.
- [99] ZHANG, J.; ZHOU, P.; LIU, J.; YU, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. *Physical Chemistry*

Chemical Physics, v. 16, p. 20382–20386, 2014.

[100] BATZILL, M. Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts. *Energy and Environmental Science*, v. 4, p. 3275–3286, 2011.

[101] MUSCETTA, M.; AL JITAN, S.; PALMISANO, G.; ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R.; CIMINO, S.; DI SOMMA, I. Visible light – driven photocatalytic hydrogen production using $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ composites prepared by facile mechanochemical synthesis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 3, 2022, p. 107735.

[102] LV, S.; WANG, Y.; ZHOU, Y.; LIU, Q.; SONG, C.; WANG, D. Oxygen vacancy stimulated direct Z-scheme of mesoporous $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ for enhanced photocatalytic hydrogen production from water and seawater. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 868, 2021, p. 159144.

[103] ZHANG, S.; PENG, B.; YANG, S.; FANG, Y.; PENG, F. The influence of the electrodeposition potential on the morphology of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ nanotube arrays and their visible-light-driven photocatalytic activity for hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 32, 2013, p. 13866-13871.

[104] VILLACHICA-LLAMOSAS, J. G. et al. $\text{CuO}-\text{TiO}_2$ pilot-plant system performance for solar photocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 51, Part A, 2024, p. 1069-1077.

[105] AYDIN, E. B.; ATEŞ, S.; SİĞIRCIK, G. $\text{CuO}-\text{TiO}_2$ nanostructures prepared by chemical and electrochemical methods as photo electrode for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 10, 2022, p. 6519-6534.

[106] YOU, W.; YU, W.; ZHOU, C. Cluster size distribution of spherical nanoparticles in polymer nanocomposites: Rheological quantification and evidence of phase separation. *Soft Matter*, v. 13, p. 4088–4098, 2017.

[107] GONÇALVES, R. H.; LEITE, E. R. The colloidal nanocrystal deposition process: An advanced method to prepare high-performance hematite photoanodes for water splitting. *Energy Environ. Sci.*, v. 7, p. 2250–2254, 2014.

[108] GONÇALVES, R. H.; LIMA, B. H. R.; LEITE, E. R. Magnetite Colloidal Nanocrystals: A Facile Pathway to Prepare Mesoporous Hematite Thin Films for Photoelectrochemical Water Splitting. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 133, p. 6012–6019, 2011.

[109] SONI, A. K., JOSHI, R., & NINGTHOUJAM, R. S. Hot Injection Method for Nanoparticle Synthesis: Basic Concepts, Examples and Applications. In: Tyagi, A. K., & Ningthoujam, R. S. (Eds.), *Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials (Indian Institute of Metals Series)*. Springer, Singapore, 2021.

[110] LI, Y. et al. Preparation strategies of p-Type cuprous oxide and its solar energy conversion performance. *Energy Fuel*, v. 35, n. 21, p. 17334–17352, 2021.

[111] MIRZAEI, A.; NERI, G. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review. *Sensors Actuators, B Chem.*, v. 237, p. 749–775, 2016.

[112] WILGES, Matheus Bittencourt. Estudo do processamento de filmes finos nanocristalinos a partir da irradiação de luz ultravioleta de sistemas de nanopartículas. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2023.

[113] ANANTHARAJ, S.; EDE, S. R.; KARTHICK, K.; SAM SANKAR, S.; SANGEETHA, K.; KARTHIK, P. E.; KUNDU, S. Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: Revisiting activity parameters with a critical assessment. *Energy and Environmental Science*, v. 11, n. 4, p. 744–771, 2018.

[114] MCCRORY, C. C. L.; JUNG, S.; PETERS, J. C.; JARAMILLO, T. F. Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 45, p. 16977–16987, 2013.

[115] LIU, X.; CUI, S.; QIAN, M.; SUN, Z.; DU, P. In situ generated highly active copper oxide catalysts for the oxygen evolution reaction at low overpotential in alkaline solutions. *Chemical Communications*, v. 52, n. 32, p. 5546–5549, 2016.

[116] SAGU, J. S.; MEHTA, D.; WIJAYANTHA, K. G. U. Electrocatalytic activity of CoFe_2O_4 thin films prepared by AACVD towards the oxygen evolution reaction in alkaline media. *Electrochemistry Communications*, v. 87, p. 1–4, 2018.

[117] HU, S. *et al.* Amorphous TiO_2 coatings stabilize Si, GaAs, and GaP photoanodes for efficient water oxidation. *Science*, v. 344, n. 6187, p. 1005-1009, 2014.

[118] ZHANG, K. L. *et al.* The kinetics of thermal dehydration of copper(II) acetate monohydrate in air. *Thermochimica Acta*, v. 437, p. 145-149, 2005.

[119] MOURDIKLOUDIS, S.; LIZ-MARZÁN, L. M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. *Chemistry of Materials*, v. 25, n. 9, p. 1465-1476, 2013.

[120] SATHISH, B. M.; RAMADEVI, D.; KELOTH, B. A Facile Synthesis of Cu_2O and CuO Nanoparticles Via Sonochemical Assisted Method. *Current Nanoscience*, [S.I.], v. 15, n. 2, 2019.

[121] WANG, A. *et al.* In Situ Synthesis of Monolithic Cu_2O – CuO /Cu Catalysts for Effective Ozone Decomposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, [S.I.], v. 126, n. 1, p. 317-325, 2022.

[122] EFFENBERGER, F. B. *et al.* Copper nanoparticles synthesized by thermal decomposition in liquid phase: the influence of capping ligands on the synthesis and bactericidal activity. *Journal of Nanoparticle Research*, [S.I.], v. 16, p. 2588, 2014.

[123] SARAVANAKUMAR, B. *et al.* Surfactant determines the morphology, structure and energy storage features of CuO nanostructures. *Results in Physics*, [S.I.], v. 13, p. 102185, 2019.

[124] MOURDIKOU DIS, S. *et al.* Oleic acid/oleylamine ligand pair: a versatile combination in the synthesis of colloidal nanoparticles. *Nanoscale Horizons*, [S.I.], v. 7, n. 9, p. 941-1015, 2022.

[125] WANG, L. H. *et al.* The Synergetic Effect Induced High Electrochemical Performance of CuO/Cu₂O/Cu Nanocomposites as Lithium-Ion Battery Anodes. *Frontiers in Chemistry*, [S.I.], v. 9, p. 790659, 2021.

[127] FUKU, X.; MODIBEDI, M.; MATHE, M. Green synthesis of Cu/Cu₂O/CuO nanostructures and the analysis of their electrochemical properties. *SN Applied Sciences*, [S.I.], v. 2, n. 6, p. 902, 2020.

[128] BUNEA, R.; SAIKUMAR, A.; SUNDARAM, K. A Comparison of Optical Properties of CuO and Cu₂O Thin Films for Solar Cell Applications. *Materials Sciences and Applications*, [S.I.], v. 12, p. 315-329, 2021.

[129] BADILLO-ÁVILA, M. A. *et al.* Tailoring of electrical properties of Cu₂O thin films fabricated by oxygen injection after argon plasma reduction of CuO films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, [S.I.], v. 31, p. 5674–5685, 2020.

[130] CHEN, L. C. *et al.* Nano-structured CuO-Cu₂O Complex Thin Film for Application in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells. *Nanoscale Research Letters*, [S.I.], v. 11, p. 402, 2016.

[131] UNUTULMAZSOY, Y. *et al.* Reduction of thermally grown single-phase CuO and Cu₂O thin films by in-situ time-resolved XRD. *Applied Surface Science*, [S.I.], v. 588, p. 152896, 2022.

[132] PIKE, J. *et al.* Formation of stable Cu₂O from reduction of CuO nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, [S.I.], v. 303, n. 2, p. 273-277, 2006.

[133] KIM, J. Y. *et al.* Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides. *Journal of the American Chemical Society*, [S.I.], v. 125, n. 35, p. 10684-10692, 2003.

[134] BORAH, R. *et al.* Selectivity in the Ligand Functionalization of Photocatalytic Metal Oxide Nanoparticles for Phase Transfer and Self-Assembly Applications. *Chemistry - A European Journal*, v. 27, p. 9011, 2021.

[135] SAFO, I. A.; DOSCHE, C.; ÖZASLAN, M. Effects of Capping Agents on the Oxygen Reduction Reaction Activity and Shape Stability of Pt Nanocubes. *ChemPhysChem*, v. 20, p. 3010, 2019.

[136] LIM, Y. F.; CHUA, C. S.; LEE, C. J. J.; CHI, D. Sol-gel deposited Cu₂O and CuO thin films for photocatalytic water splitting. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, p. 25928-25934, 2014.

[137] BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. *Electrochemistry: Principles, methods, and applications*. 1. ed. New York: Oxford University Press, 1994.