

## Eletr deposição e caracterização de fotoeletrodos de $\text{CuFeO}_2$ .

Lucas Agostinho de Oliveira (PG)<sup>1</sup>; Jessica Serafim (IC)<sup>1</sup>; Marcelo Rodrigues da Silva (PQ)<sup>2</sup>; Luiz Henrique Dall'Antonia (PQ)\*<sup>1</sup>. \*luizh@uel.br

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Londrina, Depto de Química - Londrina, PR, Brasil.

<sup>2</sup> UNESP, Faculdade de Engenharia, Bauru, SP, Brasil

Palavras Chave: delafossita, fotocorrente, fotocatodo.

### Introdução

A delafossita é um composto cristalino estável do sistema ternário Cu-Fe-O que apresenta a fórmula unitária  $\text{CuFeO}_2$ . Apresenta estrutura hexagonal com os cátions Cu e Fe mono e trivalentes, respectivamente. Os cátions  $\text{Fe}^{3+}$  são hexacoordenados por íons  $\text{O}^{2-}$  em sítios octaédricos distorcidos, sendo estes ligados entre si por meio dos íons  $\text{Cu}^+$  coordenados linearmente. O interesse pela estrutura da delafossita cresceu imensamente com a demonstração de condutividade do tipo-p de filmes finos transparentes desses compostos<sup>1</sup>.

No presente trabalho filmes de  $\text{CuFeO}_2$  foram obtidos por eletr deposição a partir da redução eletroquímica de íons nitrato e coprecipitação simultânea dos hidróxidos de cobre e ferro e posterior calcinação.

### Resultados e Discussão

Os filmes de  $\text{CuFeO}_2$  foram eletr depositados catodicamente a partir de uma solução aquosa de 10 mM de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 10 mM de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  e 100 mM de  $\text{NaNO}_3$  como eletrólito suporte. Para a eletr deposição em potencial fixo foi aplicado um potencial de -0,9 V por 300 s e para a eletr precipitação em potencial pulsado foi aplicado pulsos de potenciais de -0,9 V e -0,1 V por 2 s durante 300 s. Os filmes eletr depositados foram calcinados em mufla a 600°C durante 1 h e resfriados em fluxo de ar. A cristalinidade dos filmes após a calcinação foi analisada por difratometria de raios-x observando que os diferentes filmes apresentaram difratogramas similares. A partir dos difratogramas foi observado as reflexões de alta intensidade relativas aos planos (006), (012) sendo que estas podem ser atribuídas à fase- $\text{CuFeO}_2$  delafossita (JCPDS #75-2146) sem a presença de outras fases ou dos óxidos iniciais. No entanto o filme eletr depositado por potencial pulsado apresentou as intensidades dos picos maiores que as do filme eletr depositado por potencial fixo sugerindo uma maior cristalinidade. A composição química dos filmes calcinados foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios-x (EDX). Os resultados mostram que a razão de Cu/Fe, nos filmes eletr precipitados em potencial fixo, apresentam valores maiores que nos filmes eletr precipitados a potencial pulsado. Sendo que, para os filmes eletr precipitados em solução de 1:1

apresentou razão Cu/Fe próxima ao da solução e da ideal para a síntese de  $\text{CuFeO}_2$ , ou seja, de 1:1, indicando que a diferença de solubilidade dos hidróxidos não foi determinante na velocidade de eletr precipitação dos hidróxidos. Os filmes sintetizados em solução de 3:1 apresentou uma deficiência de Cu em relação à solução a partir da qual foram sintetizadas, podendo estar associado ao potencial aplicado ser o potencial ótimo para a eletr deposição do  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Desta forma os testes procederam-se apenas para os filmes eletr precipitados em soluções de razão de Cu e Fe de 1:1. As medidas de fotocorrente dos filmes foram obtidas a partir dos dados de voltametria cíclica realizadas em uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M entre os potenciais de -1,0 e 0,3 V com velocidade de varredura de 20  $\text{mV s}^{-1}$  com incidência de radiação intermitente com intervalos de tempo de 5 s empregando uma lâmpada de incandescente dicróica Philips 50 W como fonte de irradiação na região do visível. Com a varredura do potencial para valores menos positivos, foi observado que a corrente diminuía com a variação do potencial, ou seja, aumento da corrente catódica, na presença de irradiação. Desta forma os eletrodos apresentaram características de fotocátodos, uma característica inerente à semicondutores do tipo-p. O filme eletr depositado por potencial pulsado apresentou uma diferença entre as correntes na ausência e na presença de radiação de 40  $\mu\text{A cm}^{-2}$ , valor este cerca de 4 vezes maior que a corrente do filme eletr depositado em potencial fixo.

### Conclusões

Filmes contendo a fase delafossita de composição  $\text{CuFeO}_2$  foram obtidos a partir da eletr precipitação dos hidróxidos de cobre e ferro em soluções precursoras contendo nitrato. A caracterização fotoeletroquímica demonstrou que os filmes eletr precipitados por potencial pulsado apresentaram valores de fotocorrente até 4 vezes maior que os filmes obtidos a partir da aplicação de um único potencial.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Estadual de Londrina, ao Programa de Mestrado em Química/Uel, CAPES e Fundação Araucária.

<sup>1</sup> M.A. Marquardt, N.A. Ashmore, D.P. Cann, *Thin Solid Films*. **2006**, 496, 146.