

Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasmas.

Rafael da Silva Leal

**PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS DE
HETEROESTRUTURAS $\text{Cu}_x\text{O}/\text{WO}_x$ VISANDO APLICAÇÃO
EM PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE**

Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Prof. Dr. André Luis de Jesus Pereira
Orientador



Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho
Coorientador

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil

2025

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Divisão de Informação e Documentação

Leal, Rafael

Propriedades Fotoeletroquímicas de Heteroestruturas $\text{Cu}_x\text{O}/\text{WO}_x$ Visando Aplicações em Produção de Hidrogênio Verde / Autor na ordem direta do nome.

São José dos Campos, 2025.

106f.

Dissertação de mestrado – Curso de Física, Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2025.

Orientador: Prof. Dr. André Luis de Jesus Pereira

1. Fotoeletródos 2. Pulverização catódica por magnetron. 3. Hidrogênio verde. 4. Heteroestruturas $\text{Cu}_x\text{O}/\text{WO}_x$.

I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Propriedades Fotoeletroquímicas de Heteroestruturas $\text{Cu}_x\text{O}/\text{WO}_x$ Visando Aplicações em Produção de Hidrogênio Verde.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Leal, Rafael. **Propriedades Fotoeletroquímicas de Heteroestruturas $\text{Cu}_x\text{O}/\text{WO}_x$ Visando Aplicações em Produção de Hidrogênio Verde**. Ano de depósito. 2025. 106f. Dissertação de mestrado em Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2025.


CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Rafael da Silva Leal

TÍTULO DO TRABALHO: Propriedades Fotoeletroquímicas de Heteroestruturas $\text{Cu}_x\text{O}/\text{WO}_x$ Visando Aplicações em Produção de Hidrogênio Verde

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2025

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).



Rafael da Silva Leal

Avenida Pedro Álvares Cabral, 460, Jardim Paulista.

CEP: 12216-000, São José dos Campos - SP

**PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS DE
HETEROESTRUTURAS Cu_xO/WO_x VISANDO APLICAÇÃO
EM PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE**

Rafael da Silva Leal

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr.	Douglas Marcel Gonçalves Leite	Presidente	- ITA
Prof. Dr.	André Luis de Jesus Pereira	Orientador	- ITA
Prof. Dr.	Argemiro Soares da Silva Sobrinho	Coorientador	- ITA
Prof. Dr.	Luiz Fernando de Araújo Ferrão	Membro Interno	- ITA
Prof. Dr.	Heberton Wender Luiz dos Santos	Membro Externo	- UFMS

Dedico este trabalho a todas as pobres almas que
Me antecederam, e as que ainda vão me suceder,
Na missão de contribuir para o
Desenvolvimento da ciência neste país,
Mesmo diante de todos os obstáculos e percalços.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a mim e a minha família Tereza, Carlos, Rafaela, Carla e Helena, pelo amor, apoio e paciência nesta caminhada, sem vocês esse mestrado não aconteceria.

Agradeço a meu orientador e meu co-orientador, por todo o suporte, toda a minha formação e construção como pessoa e pesquisador.

Agradeço agora ao André, à Marcilene e à Mariane por serem, ao mesmo tempo, pais, carrascos e grandes amigos surgidos da pesquisa. Obrigado por me orientarem na vida e no ambiente acadêmico e pela oportunidade de construir uma amizade com cada um de vocês.

Gostaria de agradecer a meus amigos e parceiros de pesquisa, Michaela, Neto, Luan, Giovana, David, Ariane, Maria G., Barabara, Thaís, Júlia, Natali, Rodrigo, Bianca, Letícia Vetrano, Letícia, Angélica, Paulo, Tia, Kito, Isa, Rodrigo e Carol por todas as taças de vinhos, todas as canecas de café e por todas as fofocas bem fofocadas.

Agradeço a toda equipe do LPP e em especial aos professores André, Argemiro, Douglas, Rodrigo, Petraconi e Gilmar, por todo o conhecimento transmitido durante todos esses anos.

Agradeço em especial à minha colega de copo, de forró e de fofoca; minha parceira de trabalho. Uma amiga que espero levar para a vida: Helen Caroline. Obrigado por todos os momentos que vivemos juntos e pelos muitos outros em que você ainda vai ter que me aguentar.

Deixo aqui um agradecimento póstumo aos meus queridos que já não estão entre nós, mas que seguem presentes em cada conquista da minha vida. A memória, o carinho e os ensinamentos que me deixaram continuam iluminando meu caminho e me fortalecendo nos momentos mais desafiadores. A cada passo que dou, levo comigo tudo o que representaram e ainda representam. Minha gratidão é eterna. Ní, Silvestre, Dircinha e Elza

Agradeço a cada um dos meus amigos Karla, Breno, Brian, Fuentes, PH, Karina, Flavia, Laís, Mel, Yasmin, Allan, Agatha, Bia, Vivian, Jean e Vic. Obrigado pelo ombro amigo!

Por fim, gostaria de agradecer à CAPES (88887.861175/2023-00), à FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro durante toda a execução dos projetos de IC e do projeto de mestrado.

*" O que você é, enfim?
Onde você tem paixão?
Segue por aí
Eu não sou ninguém demais
E você também não é
É só rodopiar
Em busca do que é belo e vulgar".
(Cicero)*

Resumo

A conversão direta de energia solar em hidrogênio por meio de processos fotoeletroquímicos tem emergido como uma alternativa estratégica para a transição energética, uma vez que possibilita a produção de hidrogênio verde a partir de uma fonte renovável e abundante, integrando em um único sistema a absorção de fótons, a separação de cargas e as reações eletroquímicas de evolução de hidrogênio e oxigênio, reduzindo etapas intermediárias e potenciais perdas energéticas. Contudo, a eficiência global desses dispositivos ainda é limitada por perdas ópticas, rápida recombinação elétron-lacuna e instabilidade dos semicondutores em meio aquoso. Neste contexto, o presente trabalho investigou a síntese e a caracterização de filmes finos de óxido de cobre (CuO) depositados por *Magnetron Sputtering* sobre vidro revestido com Óxido de Estanho Dopado com Flúor (FTO) e silício, seguidos pela deposição de camadas de WO_x amorfas e cristalinas, com o objetivo de formar heteroestruturas CuO/ WO_x destinadas à produção fotoeletroquímica de hidrogênio. O CuO, um semicondutor do tipo p com banda proibida na faixa de 1,2–1,9 eV, foi selecionado devido ao seu baixo custo, abundância e elevada absorção na região do visível; entretanto, sua suscetibilidade à recombinação e à degradação motivou o uso do WO_x como camada funcional superior. As camadas de WO_x , em seu estado amorfo ou cristalino, mostraram-se capazes de atuar como extratoras de lacunas, protetoras contra fotocorrosão e moduladoras do alinhamento de bandas. Os filmes foram produzidos por *DC magnetron sputtering* variando-se potência e tempo de deposição, e caracterizados por difração de raios-X (DRX), Raman, goniometria, espectroscopia de absorção no UV-Vis, MEV-FEG, elipsometria espectral, perfilometria e técnicas eletroquímicas (VC e EIS). As análises estruturais revelaram a formação de WO_x amorfo nos menores tempos e de WO_x e $CuWO_4$ nos filmes cristalinos mais espessos, resultado de reação interfacial entre CuO e WO_3 durante o tratamento térmico a 450°C. A caracterização morfológica evidenciou interfaces bem definidas, crescimento colunar nos filmes cristalinos e camadas densas nos amorfos, influenciando diretamente transporte de carga e comportamento eletroquímico. As medidas de VC e EIS mostraram aumento expressivo da fotocorrente, redução da resistência de transferência de carga e maior capacitância sob iluminação, especialmente nas amostras cristalinas de 5 e 10 min, em que a presença de $CuWO_4$ favoreceu o acoplamento eletrônico. Entre os filmes de CuO, a amostra OC-60 apresentou o melhor equilíbrio entre espessura, rugosidade, ECSA e resposta fotoeletroquímica, constituindo-se como o substrato ideal para a construção da heteroestrutura. Os resultados obtidos demonstram

que a arquitetura CuO/WO_x é uma rota promissora para o desenvolvimento de fotoanodos eficientes e estáveis, contribuindo para o avanço de tecnologias de conversão direta de energia solar em hidrogênio verde e oferecendo diretrizes para a otimização de futuras gerações de fotoeletrodos.

Abstract

The direct conversion of solar energy into hydrogen through photoelectrochemical processes has emerged as a strategic alternative for the energy transition, as it enables the production of green hydrogen from an abundant and renewable energy source while integrating, within a single system, photon absorption, charge separation, and the electrochemical reactions of hydrogen and oxygen evolution, thereby reducing intermediate steps and potential energy losses. However, the overall efficiency of PEC cells remains limited by optical losses, rapid electron–hole recombination, and the structural instability of semiconductor photoelectrodes under aqueous operation. In this context, the present work investigated the synthesis and characterization of thin films of copper oxide (CuO) deposited by MS magnetron sputtering onto FTO and silicon substrates, followed by the deposition of amorphous and crystalline WO_x layers, aiming to construct CuO/WO_x heterostructures tailored for solar-driven hydrogen production. CuO, a p-type semiconductor with a *bandgap* ranging from 1.2 to 1.9 eV, was selected due to its low cost, abundance, and strong visible-light absorption, although its high recombination rate and susceptibility to photocorrosion justified the incorporation of a WO_x overlayer. Depending on deposition time and thermal treatment, WO_x layers acted as hole-extracting and protective layers, while crystalline WO_x and CuWO₄ enhanced electronic coupling and charge transport. The samples were characterized using XRD, Raman spectroscopy, goniometry, UV-Vis absorption spectroscopy, FE-SEM, spectral ellipsometry, profilometry, and electrochemical techniques (CV and EIS). Structural analyses confirmed amorphous WO_x for short deposition times and the formation of crystalline WO₃ and interfacial CuWO₄ in thicker crystalline films after thermal treatment at 450°C. Morphological characterization revealed compact amorphous layers and columnar growth for crystalline films, directly influencing transport pathways and electrochemical behavior. Electrochemical analyses demonstrated significant photocurrent enhancement, reduced charge-transfer resistance, and increased capacitance under illumination, particularly for crystalline WO_x films of 5 and 10 minutes, where CuWO₄ formation contributed to improved interfacial charge separation. Among the CuO base films, the OC-60 sample exhibited the best combination of thickness, roughness, ECSA, and PEC performance, standing out as the optimal substrate for the heterostructure. Overall, the results demonstrate that CuO/WO_x heterostructures constitute a promising route toward efficient and stable photoanodes for green hydrogen production,

offering valuable insights for the optimization of next-generation photoelectrochemical devices.

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema de uma célula fotoeletroquímica composta por um ânodo (lado esquerdo) e um cátodo (lado direito) Fonte: Adaptada de Bak <i>et al.</i> (2002).....	23
Figura 2 - Semicondutor tipo p e tipo n. Fonte: Adaptado de Dias e Mendes (2021)..	26
Figura 3 - Estrutura cristalina do CuO monoclinico. Átomos de cobre são mostrados em azul e átomos de oxigênio em vermelho. Estrutura renderizada usando VESTA com base em dados cristalográficos do ICSD (Code 43180).	29
Figura 4 - Estrutura cristalina do WO _x monoclinico, composto por octaedros WO ₆ de compartilhamento de cantos. Átomos de tungstênio são mostrados em cinza e átomos de oxigênio em vermelho. Estrutura renderizada usando VESTA com base em dados cristalográficos do ICSD (code 50727)	30
Figura 5 - Ilustração esquemática do processo de deposição por <i>magnetron sputtering</i>	36
Figura 6 - (a) Sistema de pulverização catódica de <i>magnetron</i> CC usado para deposição de filme fino e (b) Vista interna da câmara de deposição mostrando o alvo de cobre.....	37
Figura 7 - Espessura dos filmes OC em função da potência. As barras de erro mostram o desvio padrão de múltiplas varreduras de perfilometria. Amostras em silício e FTO.	42
Figura 8 - Topografia tridimensional da superfície dos filmes finos de CuO sintetizados sob diferentes potências: (a) 40 W, (b) 60 W, (c) 80 W e (d) 100 W. As escalas de cores representam as variações de altura em relação ao plano médio da superfície.....	43
Figura 9 - Ângulos de contato dos filmes de CuO sobre substrato de FTO, medidos com (a) diiodometano e (b) água.....	44
Figura 10 - Energia de superfície dos filmes de CuO sobre substrato de FTO.	45

- Figura 11 - (a)** Espectros de transmitância UV–Vis dos filmes de CuO depositados em diferentes potências (40, 60, 80 e 100 W), **(b)** curvas de Tauc para determinação da largura de banda proibida (bandgap) e (c) Valores de bandgap extraídos das curvas de Tauc 46
- Figura 12 -** Difractogramas de raios X (DRX) das amostras de CuO depositadas em diferentes potências de sputtering (40, 60, 80 e 100 W). As linhas tracejadas em vermelho correspondem às posições dos picos característicos do CuO monoclinico (ICDD 48-1548). . 48
- Figura 13 -** Espectros Raman ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$) dos filmes de óxido de cobre. As linhas tracejadas indicam os principais modos vibracionais característicos do CuO **(a)** em silício **(b)** em FTO..... 49
- Figura 14 –** Voltametria Cíclica das amostras OC a) sem luz b) com luz..... 50
- Figura 15 -** Capacitância de dupla camada e Área eletroquímica ativa OC a) sem luz b) com luz 56
- Figura 16 -** Diagramas de Nyquist e respectivos circuitos equivalentes das amostras OC **(a)** sem e **(b)** com iluminação..... 58
- Figura 17 -** Imagens de MEV-FEG em seção transversal (100 k \times) de filmes finos de óxido de cobre (CuO) e óxido de tungstênio (WO_x) depositados sobre substrato de silício, formando uma heteroestrutura. **(a)** amostra amorfo **(b)** amostra cristalino 62
- Figura 18 -** Micrografias obtidas por MEV-FEG dos filmes de CuO/WO_x depositados sobre substrato de silício: a) amostra amorfas b) amostras cristalinas..... 64
- Figura 19 -** Modelo utilizado para realizar os ajustes teóricos das medidas de elipsometria. 66
- Figura 20 –** Espectros elipsométricos experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) de I_s (preto) e I_c (vermelho) para filmes bicamada CuO/ WO_x depositados sobre Si, em que (a) mostra WO_x cristalino e (b) WO_x amorfo. Em ambos, de cima para baixo, as curvas correspondem a tempos de deposição de WO_x de 1, 5 min e 10 min..... 66

- Figura 21** – Espessura dos filmes de (a) Cu_xO e (b) WO_x em função do tempo de deposição dos filmes de WO_x . Os símbolos pretos e vermelhos estão relacionados aos filmes de WO_x amorfos e cristalinos, respectivamente. 68
- Figura 22** - Índice de refração n do WO_x (600–2000 nm) para filmes amorfo (linhas tracejadas) e cristalino (linhas contínuas) depositados sobre Cu_xO com tempos de deposição de 1, 5 e 10 min. 69
- Figura 23** - Mapas topográficos obtidos por perfilometria 3D das heteroestruturas de CuO/WO_x depositadas sobre substrato de FTO, mostrando a rugosidade média (S_a) das amostras cristalinas (CWC) e amorfas (CWA) a) amostras amorfas b) amostras cristalinas. . 70
- Figura 24** - Espectros de transmitância óptica e curvas de Tauc Plot das heteroestruturas CuO/WO_x (a) amorfas e (b) cristalinas 71
- Figura 25** - Difrátogramas de DRX dos (a) filmes amorfos e (b) filmes cristalinos... 73
- Figura 26** - Difrátogramas de DRX dos filmes (a) OC-60, (b) CWA-01, (c) CWA-05, (d) CWA-10..... 75
- Figura 27** - Difrátogramas de DRX dos filmes (a) OC-60, (b) CWC-01, (c) CWC-05, (d) CWC-10..... 76
- Figura 28** - Espectros Raman das heteroestruturas CuO/WO_x a) amorfas (CWA) e b) cristalinas (CWC) depositadas sobre FTO e silício..... 79
- Figura 29**– Comparativo das Voltametria Cíclica das amostras CWA e CWC a) sem luz b) com luz 81
- Figura 30** – Comparativo das Voltametria Cíclica das amostras CWC 86
- Figura 31** – Espectroscopia de Impedância eletroquímica CWA-1 e CWC-1 e seus circuitos respectivos. 88
- Figura 32**– Espectroscopia de Impedância eletroquímica CWA-5 e CWC-5 e seus circuitos respectivos. 89

Figura 33 – Espectroscopia de Impedância eletroquímica CWA-10 e CWC-10 e seus circuitos respectivos.	89
--	----

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	17
2.	OBJETIVOS	20
2.1.	Objetivo Geral	20
2.2.	Objetivos Específicos	20
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1.	Hidrogênio como combustível sustentável	21
3.2.	Fundamentos de uma Célula PEC	22
3.3.	Semicondutores e sua Relevância em Processos Fotoeletroquímicos	25
3.3.1.	Óxido de Cobre.....	27
3.3.2.	Óxido de Tungstênio.....	29
3.3.3.	Heteroestruturas	31
4.	METODOLOGIA.....	35
4.1.	<i>Magnetron Sputtering</i>	35
4.2.	Deposição de Filmes Finos de CuO	37
4.3.	Tratamento Térmico dos Filmes de CuO	38
4.4.	Deposição de Filmes Finos de WO_x.....	39
4.5.	Tratamento térmico dos Filmes de WO_x.....	39
4.6.	Caracterizações	40
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1.	Filmes de CuO.....	41
5.1.1.	Caracterização de Espessura.....	42
5.1.2.	Caracterização da Rugosidade Superficial	43

5.1.3.	Caracterização de Molhabilidade e Energia de Superfície	44
5.1.4.	Caracterização das Propriedades Ópticas	46
5.1.5.	Caracterização Estrutural por Difração de Raios X.....	47
5.1.6.	Caracterização dos Modos Vibracionais	49
5.1.7.	Caracterização Eletroquímica por Voltametria Cíclica	50
5.1.8.	Caracterização da Capacitância de Dupla Camada e da Área Eletroquimicamente Ativa.....	54
5.1.9.	Caracterização Eletroquímica por Espectroscopia de Impedância (EIS)	58
5.2.	Filmes de CuO/WO_x	61
5.2.1.	Caracterização Morfológica.....	61
5.2.2.	Caracterização Óptica por Elipsometria Espectral	65
5.2.3.	Caracterização da Rugosidade Superficial	69
5.2.4.	Caracterização das Propriedades Ópticas	71
5.2.5.	Caracterização Estrutural por Difração de Raios X.....	73
5.2.6.	Caracterização dos Modos Vibracionais	78
5.2.7.	Caracterização Eletroquímica por Voltametria Cíclica	81
5.2.8.	Caracterização da Capacitância de Dupla Camada e da Área Eletroquimicamente Ativa.....	84
5.2.9.	Caracterização Eletroquímica por Espectroscopia de Impedância (EIS)	87
6.	CONCLUSÃO.....	91
	REFERÊNCIAS.....	93

1. Introdução

A intensificação do uso de combustíveis fósseis desde a Revolução Industrial elevou substancialmente as emissões de dióxido de carbono e de outros gases de efeito estufa, contribuindo diretamente para o aquecimento global e para impactos ambientais de grande escala [1,2]. Diante desse quadro, torna-se imprescindível o desenvolvimento de soluções tecnológicas no setor energético que conciliem eficiência e segurança ambiental, com processos ecologicamente limpos e sustentáveis. Entre as estratégias promissoras, destaca-se a conversão da energia solar em energia química por meio da divisão da água em hidrogênio e oxigênio. Esse processo, conhecido como *water splitting*, inspira-se na fotossíntese por utilizar a luz solar para extrair elétrons da água e armazená-los em ligações químicas de elevado conteúdo energético [1]. Na presença de oxigênio, a energia química armazenada na ligação H–H do hidrogênio molecular é liberada durante sua oxidação, resultando na formação de água e na liberação de energia, predominantemente na forma de calor. [3,4].

Sob a ótica energética, a queima de 1 kg de hidrogênio libera aproximadamente 142 MJ, ao passo que a queima de 1 kg de gasolina produz cerca de 47 MJ [5]. Ademais, o hidrogênio é amplamente usado como combustível em foguetes e cápsulas espaciais, pois, no estado líquido, ocupa aproximadamente 1/700 do volume que ocuparia no estado gasoso. Esses veículos exigem fontes de energia leves, compactas e com alta densidade de armazenamento [5].

Prevê-se que o hidrogênio produzido de modo sustentável terá papel central no futuro dos sistemas de energia e da indústria química. Ainda assim, não há consenso quanto ao método mais eficaz e financeiramente viável para a produção do chamado hidrogênio solar. Entre as rotas disponíveis para geração de H₂ molecular, destaca-se a fotocatalise heterogênea, que utiliza luz solar para promover a separação da água. Essa técnica se sobressai por ser ecologicamente limpa, apresentar excelente relação custo-benefício e aproveitar a radiação solar abundante que incide continuamente sobre a superfície terrestre [6].

Apesar dos avanços recentes, persistem desafios técnicos relevantes na fotocatalise heterogênea, como a alta taxa de recombinação dos pares elétron-buraco e a baixa cinética das reações de oxirredução na superfície do fotocatalisador [7]. Uma abordagem promissora para mitigar tais limitações consiste na deposição de dois tipos de fotocatalisadores, usualmente semicondutores, em forma de filmes finos sobre substratos condutores, posteriormente incorporados a uma célula fotoeletroquímica (*Photoelectrochemical cell* – PEC) [1,7].

Sob a ótica técnica e econômica, estudos recentes indicam que, a depender da técnica utilizada, o custo de produção do hidrogênio solar em células PEC pode variar de aproximadamente US\$ 1,60 a US\$ 10,40 por quilograma de H₂ [8]. Em determinados *designs* de células, a geração de H₂ e O₂ ocorre em compartimentos separados no fotocátodo e no fotoânodo, respectivamente, o que facilita a separação dos gases produzidos [9]. Ainda assim, para assegurar eficácia e sustentabilidade, diversos fatores práticos precisam atuar de forma coordenada ao longo da operação.

Do ponto de vista de viabilidade, dois elementos impactam diretamente o custo final do hidrogênio produzido: a eficiência de conversão solar-hidrogênio (*Solar-to-Hydrogen efficiency* – STH) e a durabilidade dos aparelhos. A literatura sugere que as células PEC se tornarão viáveis, técnica e economicamente, quando alcançarem eficiências STH superiores a 5% e apresentarem durabilidade mínima de cinco anos [9,10]. Além dessas metas, os custos associados à fabricação dos fotoeletrodos também devem ser considerados [1].

Historicamente, a divisão fotoeletroquímica da água foi demonstrada por Fujishima e Honda em 1972 [11,12] utilizando dióxido de titânio como fotoeletrodo capaz de absorver luz. Desde então, inúmeros estudos buscaram elucidar os mecanismos fundamentais e aprimorar a eficiência fotocatalítica do TiO₂ [11,12]. Embora apresente atributos desejáveis de sustentabilidade, sua absorção luminosa restringe-se à região ultravioleta devido ao *bandgap* de 3,2 eV [13]. Consequentemente, a maior parte da radiação solar não é aproveitada, visto que o espectro que atinge a Terra compreende cerca de 6,8% de UV ($\lambda < 400$ nm), 38,9% de luz visível ($\lambda = 400\text{--}700$ nm) e 54,3% de infravermelho próximo (NIR) ($\lambda = 700\text{--}3000$ nm) [14]. Tal cenário tem impulsionado a busca por semicondutores com *bandgaps* entre 1,0 e 2,0 eV (1200nm e 620nm), capazes de promover a separação da água aproveitando uma fração mais ampla do espectro solar.

Dentre os materiais investigados para aplicação como fotoânodos, o óxido de cobre (CuO) tem despertado crescente interesse em PEC por ser um semicondutor do tipo p, com *bandgap* estreito de aproximadamente 1,2 a 1,9 eV, o que possibilita absorção eficiente de luz visível e o torna promissor para fotocátodos voltados à evolução de hidrogênio. Além de abundante, de baixo custo e não tóxico, o CuO apresenta alta absorvidade óptica e potencial adequado para a reação de redução da água. Contudo, enfrenta limitações associadas à curta difusão de portadores, à recombinação rápida de elétrons e lacunas e à suscetibilidade à fotocorrosão sob iluminação, fatores que comprometem estabilidade e eficiência operacional. Para contornar esses entraves, têm sido exploradas estratégias como dopagem, engenharia de

defeitos e formação de heteroestruturas que favoreçam separação e transporte de carga, além da deposição de camadas protetoras condutivas e estáveis [15,16].

Em paralelo, os óxidos de tungstênio (WO_x) constituem uma família de compostos com diferentes estados de oxidação e estequiometrias, como WO_3 e WO_2 , que têm atraído atenção em PEC pela versatilidade estrutural, estabilidade química e potencial de absorção na região visível. As fases não estequiométricas de tungstênio exibem condutividade eletrônica aprimorada e elevada densidade de vacâncias de oxigênio, que funcionam como centros de armadilha para elétrons e favorecem o transporte de carga. O WO_3 , mais estável e com *bandgap* entre 2,5 e 2,8 eV, é amplamente empregado como semicondutor tipo n em fotoânodos. Apesar das vantagens, os WO_x em geral sofrem com recombinação rápida de portadores e baixa eficiência quântica, motivando a criação de heteroestruturas com materiais complementares para otimizar a separação de cargas e ampliar a faixa espectral de absorção [17,18].

A integração de CuO e WO_x em arquitetura de heterojunção p-n, com o CuO como camada inferior e o WO_x como sobrecamada ativa, mostra-se estratégia promissora para aprimorar o desempenho fotoeletroquímico. Essa configuração favorece a formação de campo elétrico interno na interface, promovendo migração direcional de cargas, reduzindo perdas por recombinação e elevando a densidade de corrente fotogerada. Adicionalmente, o WO_x atua como barreira protetora contra a fotocorrosão do CuO, enquanto o CuO contribui para a absorção de comprimentos de onda mais longos e para o fornecimento de potenciais adequados à reação de redução da água. Desse modo, a heteroestrutura CuO/ WO_x combina a estabilidade e o potencial oxidante do tungstênio com a eficiência de absorção do cobre, resultando em maior durabilidade, melhor aproveitamento do espectro solar e potencial desempenho superior na produção fotoeletroquímica de hidrogênio [19,20].

Neste contexto, o presente estudo dedica-se ao desenvolvimento, aprimoramento e caracterização de fotoeletrodos baseados na heteroestrutura CuO/ WO_x , com foco em sua aplicação em células fotoeletroquímicas voltadas à geração de hidrogênio combustível a partir da energia solar. A investigação busca compreender como as propriedades estruturais, ópticas e fotoeletroquímicas são influenciadas pelos métodos de deposição e pela interação interfacial entre as camadas semicondutoras, fornecendo subsídios para aprimorar o desempenho e a estabilidade desses sistemas híbridos. A seção seguinte apresenta os objetivos gerais e específicos que orientaram o desenvolvimento deste trabalho.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O objetivo central do presente trabalho é desenvolver e otimizar a produção de um eletrodo baseado em heteroestruturas de óxido de cobre e óxido de tungstênio, visando a conversão de energia solar em hidrogênio verde.

2.2. Objetivos Específicos

1. Otimizar os parâmetros de deposição de filmes finos de óxido de cobre (CuO) sobre substratos condutores transparentes por meio da técnica de DC *magnetron sputtering*, visando a obtenção de fotoeletrodos com elevada aderência, boa uniformidade e propriedades fotoativas adequadas.
2. Desenvolver heteroestruturas de CuO/WO_x utilizando *magnetron sputtering*, investigando a influência de diferentes espessuras de WO_x e explorando a formação controlada de camadas e interfaces para maximizar a separação de cargas fotogeradas e a absorção de luz.
3. Investigar comparativamente o comportamento do óxido de tungstênio (WO_x) nas fases cristalina e amorfa na heteroestrutura proposta, analisando sua influência nas propriedades fotoeletroquímicas, na eficiência de transporte de cargas e na estabilidade do sistema.
4. Caracterizar os filmes produzidos quanto às suas propriedades morfológicas, estruturais, composicionais e ópticas, utilizando técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), difração de raios X (DRX), goniometria, perfilometria, espectroscopia UV-Vis e Raman, a fim de correlacionar as propriedades físico-químicas com o desempenho do fotoeletrodo.
5. Avaliar o desempenho fotoeletroquímico dos fotoeletrodos produzidos por meio de voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), área eletroquimicamente ativa e propriedades de transferência de carga.

3. Revisão Bibliográfica

Nesta seção, é apresentada uma revisão da literatura voltada aos principais temas que fundamentam este estudo: o hidrogênio como combustível sustentável, os princípios de funcionamento das células fotoeletroquímicas (PEC) e o papel dos semicondutores nesses processos. São também abordadas as características estruturais e eletrônicas dos óxidos de cobre e de tungstênio, bem como o potencial das heteroestruturas CuO/WO_x na melhoria da eficiência e estabilidade na produção fotoeletroquímica de hidrogênio.

3.1. Hidrogênio como combustível sustentável

O uso intensivo de combustíveis fósseis ao longo dos últimos séculos tem causado impactos ambientais significativos, sendo o aquecimento global um dos mais notáveis. Isso é evidenciado principalmente pelo aumento constante das emissões de dióxido de carbono (CO₂) associadas às atividades humanas [21]. Embora a Europa e a América do Norte tenham sido as principais emissoras durante a maior parte do período, nas últimas décadas, há um aumento considerável da contribuição asiática, resultado da rápida industrialização e expansão econômica dessa região [21].

Esse contexto destaca a urgente necessidade de diversificar a matriz energética mundial para reduzir os impactos climáticos causados pelo uso de fontes não renováveis. Nesse cenário, a investigação e criação de opções energéticas limpas e sustentáveis têm se tornado uma prioridade estratégica em várias nações, sobretudo entre as principais potências industriais, que estão aumentando os investimentos em tecnologias verdes e de baixo impacto ambiental [1,22].

Nesse cenário, ressalta-se a urgência em desenvolver e adotar fontes alternativas de energia que utilizem recursos renováveis. Dentre as fontes limpas atualmente em uso, destacam-se a energia hídrica, a biomassa, a energia eólica e, em especial, a energia proveniente da radiação solar. Esta última apresenta características notáveis, por ser uma fonte limpa, abundante e amplamente distribuída, uma vez que a radiação solar incidente na superfície terrestre apresenta uma potência média da ordem de $1 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ sob condições padrão de iluminação, valor que excede em aproximadamente 10.000 vezes o consumo energético global anual [2,22,23].

Desta forma, a produção de hidrogênio a partir da água por processos fotoeletroquímicos representa uma das estratégias mais promissoras para a geração de energia limpa e renovável. Um marco histórico nesse campo foi alcançado em 1972, quando Fujishima e Honda demonstraram a divisão fotoeletroquímica da água utilizando dióxido de titânio (TiO_2) como fotoeletrodo absorvedor de luz [24]. Diferente da eletrólise convencional, esse método utiliza a energia solar para gerar pares elétron-lacuna, reduzindo significativamente o potencial necessário para promover a eletrólise em comparação com os processos tradicionais [11,25]. O trabalho, denominado *Overall Water Splitting* (OWS), possibilitou a utilização de semicondutores de baixo custo e deu origem a um intenso interesse científico na área de fotocatalisadores e produção de hidrogênio sem potencial externo aplicado, caracterizando a chamada fotólise da água. [22,25–27]

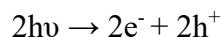
Apesar do avanço, o TiO_2 apresenta limitações importantes: sua absorção de luz restringe-se à região do ultravioleta, devido ao seu *bandgap* de 3,2 eV, enquanto a maior parte da radiação solar incidente sobre a Terra encontra-se na faixa visível e no infravermelho próximo [25,28]. Além disso, os primeiros sistemas necessitavam do uso de álcoois para aumentar a eficiência da reação, gerando subprodutos como dióxido de carbono, e não permitiam a alimentação contínua de células a combustível, o que elevava consideravelmente os custos [26].

Na década de 1990, um avanço adicional foi alcançado no *National Renewable Energy Laboratory* (NREL), com o desenvolvimento de um sistema híbrido combinando células fotovoltaicas e células PEC [29]. Nesse arranjo, o potencial necessário para a separação da água era fornecido por uma fonte renovável, reduzindo o custo do processo e permitindo o uso de células solares sensibilizadas por corante, que forneciam eficientemente o potencial auxiliar.

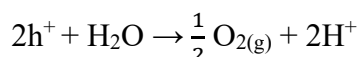
3.2. Fundamentos de uma Célula PEC

Uma célula PEC é constituída por pelo menos dois eletrodos responsáveis pela oxidação e a redução independentemente [7]. Na **Figura 1** são apresentados os principais fenômenos físicos e químicos envolvidos nos processos fotoinduzidos dentro de uma célula PEC convencional. O princípio básico do WS por processos PEC é baseado na coleta da luz solar para separação as moléculas de água em seus componentes ($\text{O}_2 + \text{H}_2$) com a ajuda de um fotocatalisador. O fenômeno de WS é baseado em duas meia-reações: i) no cátodo (ocorre a reação de geração do hidrogênio (*Hydrogen Evolution Reaction* – HER); ii) no fotoânodo

ocorre a reação de geração do oxigênio (*Oxygen Evolution Reaction* – OER). Em uma célula PEC convencional, a irradiação do fotoânodo induz a uma ionização intrínseca do fotoânodo que produz elétrons (e^-) na banda de condução (BC) e buracos (h^+) na banda de valência (BV):



Os buracos fotogerados são responsáveis por uma das meia-reações oxidando e separando a água em O_2 e íons H^+ :



Os elétrons fotogerados no ânodo são transferidos para o cátodo através de um circuito elétrico externo. Os íons H^+ chegam ao cátodo atravessando (quando for o caso) uma membrana de troca iônica e são reduzidos, produzindo o H_2 gasoso.

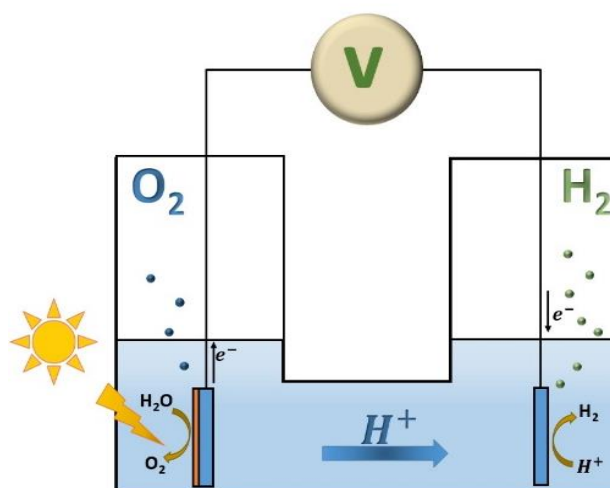
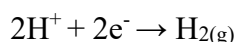
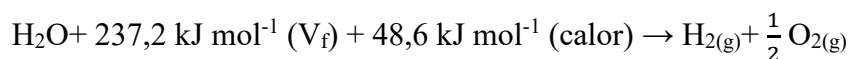


Figura 1- Esquema de uma célula fotoeletroquímica composta por um ânodo (lado esquerdo) e um cátodo (lado direito). [30]

Na presença da luz, os semicondutores absorvem os fótons com energia igual ou maior que seus respectivos *bandgaps*, gerando fotocargas. Sob ação de energia incidente (E_{in}), as cargas são separadas, resultando no surgimento de um fotopotencial (V_f) responsável pelas reações eletroquímicas [7]. Termodinamicamente, para haver a separação da molécula de H_2O , é necessário satisfazer a seguinte relação:



Essa relação indica que a reação de divisão da água requer o fornecimento de uma quantidade mínima de energia, a qual é armazenada na forma de energia química nas moléculas de H₂ produzidas após o processo de WS. A energia associada à contribuição entrópica do processo pode ser suprida na forma de calor, o qual pode ser absorvido do ambiente quando a reação ocorre abaixo do potencial termoneutro. No entanto, a energia efetivamente armazenada no hidrogênio produzido corresponde à energia química das ligações H–H. Convencionalmente, a eficiência do processo de *water splitting* é avaliada com base no potencial termodinâmico mínimo de 1,23 V, associado à variação da energia livre de Gibbs da reação[13].

Para conduzir a reação de maneira efetiva, é necessário um potencial extra (*overpotential*) que é convertido em calor e também acaba armazenado nas moléculas de H₂ [13]. A energia total de 285,8 kJ mol⁻¹ (1,48 eV) é o potencial teórico mínimo para uma célula eletrolítica operar a 25°C [13]. Na prática, também é necessário considerar perdas de potencial devido à resistência ao longo da célula [7].

Parte da energia requerida pelo processo de *water splitting* está associada à contribuição entrópica da reação, a qual pode ser suprida na forma de calor, eventualmente absorvido do ambiente quando a reação ocorre abaixo do potencial termoneutro. No entanto, a energia efetivamente armazenada no hidrogênio produzido corresponde à energia química das ligações H–H. Convencionalmente, a eficiência do processo de *water splitting* é avaliada com base no potencial termodinâmico mínimo de 1,23 V, associado à variação da energia livre de Gibbs da reação[13]. Em uma célula PEC, essa energia é obtida por meio da absorção da luz, o que significa que, para todo o processo de WS acontecer, são necessários fótons com energia de pelo menos 1,23 eV (comprimentos de onda <1010 nm) por elétron. A fotovoltagem teórica máxima que um semicondutor pode gerar na prática é ~400 mV abaixo da energia de *bandgap* [31], indicando que o *bandgap* do semicondutor utilizado deve ser >1,6 eV para que a reação ocorra a uma taxa razoável. Entretanto, o aumento do valor do *bandgap* do semicondutor limita a fração do espectro solar que pode ser absorvida, uma vez que apenas fótons com energia superior ao *bandgap* contribuem para a geração de portadores de carga. Por outro lado, valores maiores de *bandgap* permitem maior fotovoltagem disponível. Dessa forma, a eficiência de uma célula PEC sob iluminação solar resulta de um compromisso entre a absorção espectral e a energia fornecida por fóton [13]. Desta forma, para projetar uma célula PEC com eficiência aceitável, é necessário haver um equilíbrio entre o tamanho do *bandgap* do semicondutor e a região espectral da luz que será absorvida.

3.3. Semicondutores e sua Relevância em Processos Fotoeletroquímicos

Os semicondutores desempenham um papel central no avanço das tecnologias contemporâneas, sendo fundamentais na fabricação de inúmeros dispositivos eletrônicos, como sensores, transistores, capacitores e diodos. Eles se destacam por apresentarem propriedades elétricas e ópticas intermediárias entre as dos condutores, que permitem a passagem de corrente elétrica com facilidade e as dos isolantes, que praticamente não conduzem eletricidade. Essa combinação singular de características torna esses materiais extremamente adequados para aplicações que exigem controle rigoroso sobre o fluxo de cargas elétricas [2].

A natureza eletrônica dos semicondutores é regida principalmente por sua estrutura de bandas de energia, a qual se forma a partir da interação entre os átomos no estado sólido. Quando muitos átomos estão próximos, seus níveis de energia individuais se sobrepõem e originam bandas contínuas. Essas bandas são separadas por regiões onde não existem estados energéticos permitidos, chamadas de *bandgap* ou faixa proibida. O topo da banda de energia inferior, conhecida como banda de valência (BV), corresponde ao orbital molecular HOMO (*highest occupied molecular orbital*), pois contém os elétrons mais energéticos ainda ligados ao material a 0 K. O fundo da banda superior, denominada banda de condução (BC), se assemelha ao orbital LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), representando os níveis disponíveis que podem ser ocupados por elétrons excitados [32].

A largura do *bandgap* é um parâmetro determinante para o comportamento dos semicondutores, pois define a quantidade mínima de energia necessária para que um elétron seja promovido da banda de valência à banda de condução. Essa transição é essencial para que o material conduza eletricidade, uma vez que, em temperatura ambiente, sua condutividade é naturalmente baixa. Entretanto, ao receber energia externa seja por calor, luz ou campo elétrico, os elétrons podem ganhar energia suficiente para atravessar a faixa proibida e alcançar a banda de condução, deixando para trás lacunas positivas chamadas de buracos (h^+). A geração desses pares elétron-buraco resulta no aumento significativo da condutividade elétrica do material [33].

Os semicondutores podem ser divididos em duas categorias principais. Tipo n e tipo p conforme o tipo de portador de carga que predomina no processo de condução elétrica. Nos semicondutores do tipo n, os elétrons livres são responsáveis pela maior parte do transporte de carga. Isso ocorre porque o material é intencionalmente dopado com átomos doadores, capazes de liberar elétrons adicionais para a banda de condução. Já nos semicondutores do tipo p, o

movimento de carga é comandado pelos chamados buracos, que correspondem à ausência de elétrons na banda de valência e funcionam como cargas positivas móveis. Nesse caso, a dopagem é realizada com elementos aceitadores, que capturam elétrons e geram lacunas que facilitam a condução elétrica [34].

Embora os semicondutores sejam indispensáveis em uma ampla gama de tecnologias eletrônicas e optoeletrônicas, uma de suas aplicações promissoras está no campo da fotoeletrocatalise, especialmente voltada à produção de hidrogênio, considerado um combustível limpo e renovável. Essa abordagem explora as propriedades eletrônicas e ópticas dos semicondutores em conjunto com processos eletroquímicos para promover a dissociação fotoassistida da água (H_2O), resultando na geração de hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2) por meio do aproveitamento direto da energia solar [35].

A escolha do semicondutor em sistemas eletroquímicos tem impacto decisivo sobre o tipo de reação faradaica que se manifesta na interface entre o material e o meio eletrolítico. Suas propriedades eletrônicas definem não apenas quais portadores de carga estarão em maior concentração, mas também a direção predominante do transporte de elétrons, o que determina se o processo favorece reações de oxidação ou de redução. A **Figura 2** apresenta um esquema simplificado da estrutura de bandas para os dois principais tipos de semicondutores extrínsecos tipo-n e tipo-p destacando suas diferenças fundamentais em termos de comportamento eletroquímico.

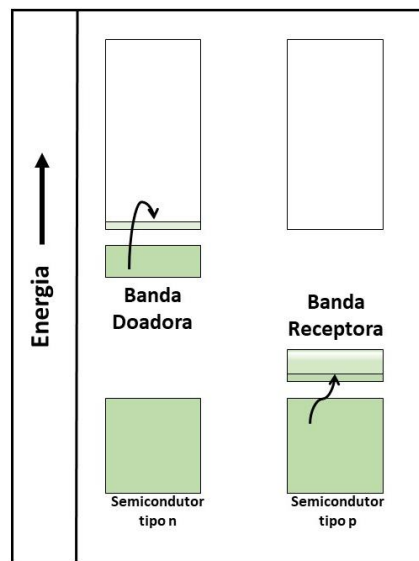


Figura 2 - Semicondutor do tipo p e tipo n.[30]

Os semicondutores tipo p apresentam uma quantidade reduzida de elétrons na banda de valência, o que resulta na formação de lacunas também conhecidas como buracos (h^+) que funcionam como portadores de carga com caráter positivo. Quando o semicondutor tipo p é submetido a uma fonte de energia externa, como radiação luminosa ou aquecimento, os elétrons podem adquirir energia suficiente para transitar da banda de valência para a banda de condução. Em função dessa característica, materiais semicondutores do tipo p apresentam elevada eficiência na absorção de luz e no transporte de cargas majoritárias, o que os torna particularmente adequados para aplicações em sistemas de fotocatalise e dispositivos optoeletrônicos.

Os semicondutores tipo n, por outro lado, são caracterizados pelo excesso de elétrons livres na banda de condução, geralmente introduzidos por meio de dopagem com elementos doadores. Essa abundância de portadores negativos favorece o transporte eletrônico, tornando-os essenciais em dispositivos nos quais a mobilidade dos elétrons é fator determinante [33,34].

3.3.1. Óxido de Cobre

O óxido de cobre (CuO) é um semicondutor do tipo p que se destaca pelo seu *bandgap* e pelas propriedades eletrônicas e ópticas associadas, tornando-se um dos materiais mais promissores para diversas aplicações em eletrônica e fotônica avançadas. Sua estrutura eletrônica é caracterizada por uma elevada concentração de lacunas (h^+), que atuam como principais portadores de carga positiva [36].

A estrutura de banda proibida do CuO confere a ele um conjunto de propriedades particularmente vantajosas. Uma de suas principais características é a largura adequada do *bandgap*, que possibilita uma absorção eficiente da radiação solar tanto na faixa visível quanto no ultravioleta. Essa propriedade o torna especialmente atraente para o desenvolvimento de fotodetectores, células solares e outros dispositivos optoeletrônicos de alto desempenho [37].

Além disso, o CuO apresenta estabilidade térmica notável, o que o torna viável para uso em ambientes severos, como dispositivos operando em altas temperaturas. Outra característica importante é sua elevada mobilidade de portadores de carga, que reduz a resistência elétrica e viabiliza o uso do material em transistores de alta frequência, circuitos integrados rápidos e outros componentes eletrônicos de última geração [38].

De forma geral, essas propriedades aliadas à abundância natural do cobre, ao baixo custo de produção e à facilidade de formação de nanoestruturas explicam o crescente interesse

científico e tecnológico pelo CuO [37]. A evolução das técnicas de deposição de filmes finos tem ampliado ainda mais suas possibilidades de aplicação, contribuindo diretamente para avanços significativos na ciência dos materiais e na tecnologia de conversão de energia [37].

No contexto da fotoeletroquímica (PEC), o óxido de cobre se destaca como um dos fotocátodos mais promissores para a produção de hidrogênio via fotoeletrólise da água. Sua estrutura cristalina favorece processos fotoeletroquímicos altamente eficientes. Quando irradiado com luz solar, o CuO absorve fótons e gera pares elétron-buraco, que participam ativamente de reações redox na interface eletrodo/solução [15].

Estudos recentes têm explorado com profundidade o potencial do CuO em diferentes contextos e tem demonstrado que o material apresenta alta seletividade na redução fotoeletroquímica do CO₂, resultando na formação de compostos de carbono reduzidos, como metanol e etanol, sob iluminação solar simulada. O estudo também destacou a importância da engenharia de superfície do CuO como estratégia para otimizar a eficiência e a seletividade das reações [15].

Outros trabalhos relevantes, tem investigado os mecanismos de transferência de carga e a resposta óptica do CuO como fotocátodo na produção de hidrogênio. Os resultados indicaram que sua estrutura de bandas é ideal para a absorção eficiente da luz solar e para a geração de altas correntes fotoinduzidas. O material apresenta, teoricamente, uma fotocorrente de até 35 mA·cm⁻² e uma eficiência solar para hidrogênio de cerca de 43% [30,39].

Devido às suas propriedades estruturais, ópticas, elétricas e magnéticas distintas, o óxido de cobre (CuO) tem sido amplamente explorado em diversas aplicações tecnológicas. Entre suas principais utilizações destacam-se sua função como componente ativo em células solares, eletrodo em baterias de íons lítio, catalisador em reações químicas, além de sua aplicação em dispositivos semicondutores, equipamentos eletrônicos e capacitores [39].

Outra vantagem significativa do CuO é seu baixo custo de produção aliado à baixa toxicidade, características que o tornam particularmente atraente para a fabricação de equipamentos em escala industrial [40].

A configuração eletrônica do óxido de cobre (CuO) é [Ar] 3d¹⁰ 4s¹, derivada do estado de oxidação +2 do íon cobre. Essa característica confere ao material seu comportamento típico de semicondutor do tipo p, além de um arranjo antiferromagnético em sua estrutura cristalina [41]. A **Figura 3** apresenta a célula unitária monoclinica do óxido de cobre.

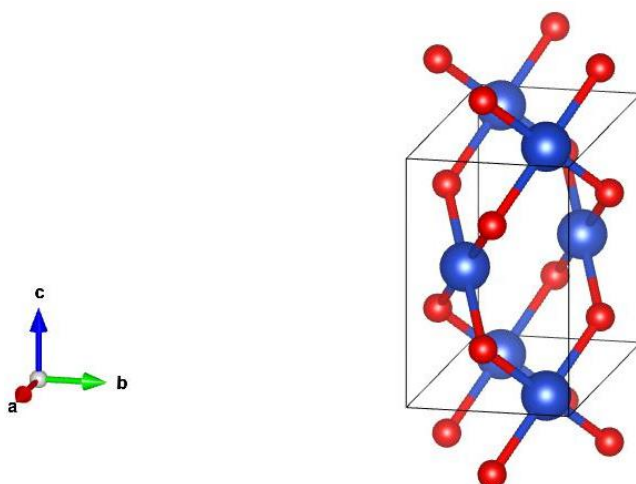


Figura 3 - Estrutura cristalina do CuO monoclinico. Átomos de cobre são mostrados em azul e átomos de oxigênio em vermelho. Estrutura renderizada usando VESTA com base em dados cristalográficos do ICSD (Code 43180).

Apesar de suas propriedades vantajosas, os filmes finos de CuO enfrentam limitações associadas à sua elevada reatividade química e à susceptibilidade à oxidação em ambientes agressivos, fatores que podem prejudicar significativamente sua estabilidade operacional e durabilidade em aplicações de longo prazo. Para mitigar esses efeitos indesejáveis, uma estratégia amplamente adotada envolve a aplicação de camadas passivadoras, que atuam como barreiras protetoras contra processos de degradação e melhoram o desempenho global do material.

3.3.2. Óxido de Tungstênio

Os óxidos de tungstênio (WO_x) constituem uma família de óxidos metálicos de transição que têm despertado amplo interesse científico e tecnológico em virtude de suas propriedades multifuncionais, especialmente em aplicações fotocatalíticas, eletrocromicas e fotoeletroquímicas [41,42]. Esses materiais englobam uma série de fases com diferentes estados de oxidação do tungstênio variando entre +6 e +4 e diferentes graus de estequiometria, como WO_3 e WO_2 . Em todas as suas formas, a estrutura básica é composta por unidades octaédricas WO_6 , nas quais átomos de tungstênio são coordenados por oxigênio. As distorções e modos de ligação entre esses octaedros originam uma variedade de polimorfos cristalinos com propriedades elétricas e ópticas ajustáveis, como mostra a **Figura 4**.

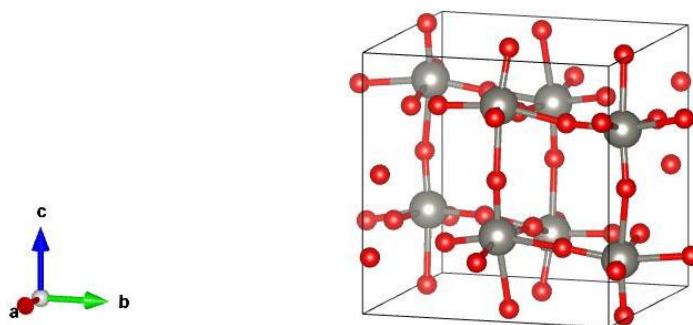


Figura 4 - Estrutura cristalina do WO_x monoclinico, composto por octaedros WO_6 de compartilhamento de cantos. Átomos de tungstênio são mostrados em cinza e átomos de oxigênio em vermelho. Estrutura renderizada usando VESTA com base em dados cristalográficos do ICSD (code 50727).

Dentre as fases conhecidas, o WO_3 apresenta-se como a mais oxidada e estável, possuindo estrutura monoclinica à temperatura ambiente e banda proibida entre 2,5 e 2,8 eV. Por outro lado, subóxidos de tungstênio contêm vacâncias de oxigênio que aumentam a condutividade elétrica e introduzem estados intermediários na banda proibida, ampliando a absorção óptica até a região do infravermelho próximo [41,43,44]. Essas características tornam os WO_x materiais altamente versáteis, capazes de atuar tanto como semicondutores tipo n em fotoânodos quanto como condutores mistos em dispositivos optoeletrônicos.

A síntese dos óxidos de tungstênio (WO_x) pode ser realizada por diversas rotas, como métodos sol-gel, deposição por spray, técnicas hidrotermais e, sobretudo, pela pulverização catódica *magnetron* reativa, que permite controlar a estequiometria e o grau de oxidação ajustando a pressão parcial de oxigênio no plasma [45–47]. O controle fino desses parâmetros é essencial, uma vez que pequenas variações na composição afetam significativamente as propriedades eletrônicas e a atividade fotoeletroquímica. Os filmes de WO_x obtidos por *sputtering* costumam apresentar alta aderência, boa estabilidade química e morfologia compacta, fatores desejáveis para aplicações em células PEC voltadas à oxidação da água.

Em termos eletrônicos, os WO_x são predominantemente semicondutores do tipo n, cuja banda de valência é formada por orbitais 2p do oxigênio e a banda de condução por orbitais 5d do tungstênio. Essa configuração favorece a geração e o transporte de pares elétron–lacuna sob iluminação, permitindo a participação das lacunas nas reações de evolução de oxigênio (REO).

Contudo, limitações como recombinação rápida de portadores e a posição relativamente baixa da banda de condução restringem sua eficiência na evolução de hidrogênio. Assim, a engenharia de defeitos, por meio do controle das vacâncias de oxigênio, e a formação de heteroestruturas com outros semicondutores têm se mostrado abordagens promissoras para otimizar o desempenho dos materiais baseados em WO_x [43,48].

3.3.3. Heteroestruturas

As heteroestruturas semicondutoras aplicadas à fotocatalise têm despertado crescente interesse na área de produção sustentável de hidrogênio, principalmente por sua eficiência em promover a separação de pares elétron-lacuna e otimizar os processos redox mediados por luz [49,50]. Essas estruturas são constituídas por dois ou mais semicondutores com diferentes posições de banda, possibilitando a criação de interfaces favoráveis à transferência de carga e à redução da taxa de recombinação de portadores [51]. O conceito de heteroestruturas semicondutoras, originalmente desenvolvido no campo da física do estado sólido, foi posteriormente adaptado para a fotocatalise, um avanço impulsionado pelo trabalho pioneiro de Fujishima e Honda (1972), com o sistema TiO_2/Pt para a decomposição da água [11,50]. Desde então, diferentes combinações de semicondutores vem sendo exploradas para aprimorar o desempenho na evolução de hidrogênio [50,52].

As heterojunções entre semicondutores são usualmente classificadas a partir do modo como suas bandas de condução e banda de valência se alinham, originando três configurações fundamentais: tipo I, tipo II e tipo III, definidas pelas diferenças de afinidade eletrônica entre os materiais envolvidos [50,53,54]. No arranjo do tipo I, a banda de condução do semicondutor 1 está posicionada em energia menor que a banda de condução do semicondutor 2, enquanto sua banda de valência se encontra em energia mais elevada. Esse alinhamento faz com que elétrons e lacunas tendam a se acumular no mesmo semicondutor, favorecendo processos de recombinação e, conseqüentemente, comprometendo a separação eficiente de cargas fotogeradas [50]. Já nas heterojunções do tipo II, tanto a banda de condução quanto a banda de valência do semicondutor 2 situam-se acima das bandas correspondentes do semicondutor 1. Essa diferença de níveis energéticos induz a migração dos elétrons para a banda de condução de menor energia e das lacunas para a banda de valência mais alta, proporcionando separação espacial dos portadores, ainda que acompanhada de redução parcial do potencial redox disponível [50,53–55].

Para o desenvolvimento eficaz de uma heterojunção do tipo II, dois critérios são essenciais: ao menos um dos semicondutores deve apresentar capacidade significativa de absorção na região do visível, e o alinhamento de bandas entre os materiais precisa ser compatível com o perfil energético característico de uma junção tipo II. Além desses fatores, a compatibilidade estrutural entre os planos cristalinos das duas fases é determinante, pois discrepâncias reticulares podem gerar defeitos interfaciais capazes de atuar como armadilhas de portadores de carga, comprometendo a difusão e reduzindo o desempenho do sistema [53,54]. A literatura relata uma ampla variedade de heteroestruturas tipo II, incluindo combinações envolvendo nanopartículas, pontos quânticos e nanofios. Entre as junções formadas por semicondutores puros, destacam-se pares como CdS/ZnO, ZnSe/ZnO e ZnS/ZnO, que têm demonstrado desempenho fotocatalítico elevado em diversos estudos [56].

De maneira análoga, porém com um desalinhamento energético mais pronunciado, determinadas heterojunções apresentam bandas de condução e de valência fortemente deslocadas entre os semicondutores constituintes, o que resulta em uma separação espacial mais eficiente dos portadores de carga fotogerados. Embora esse comportamento seja frequentemente associado às heterojunções do tipo III, diversos trabalhos na literatura descrevem que as arquiteturas baseadas no denominado esquema Z podem ser compreendidas como um caso particular de heterojunção do tipo II, no qual o mecanismo de transporte de cargas é governado pelo alinhamento relativo das bandas e pela recombinação seletiva de portadores de menor energia [57,58]. Nessas estruturas, a recombinação controlada entre elétrons da banda de condução de um semicondutor e lacunas da banda de valência do outro favorece a retenção de elétrons e lacunas com maior potencial redox nos respectivos materiais, promovendo simultaneamente uma separação eficiente dos éxcitons e a preservação das propriedades redox dos semicondutores constituintes. Como consequência, os processos oxidativos e redutivos associados à dissociação fotoassistida da água tendem a ocorrer preferencialmente em materiais distintos, reduzindo a recombinação global de cargas e contribuindo para o aumento da eficiência da reação fotoeletroquímica de *water splitting*. A **Figura 5** ilustra os três tipos de heterojunção discutidos.

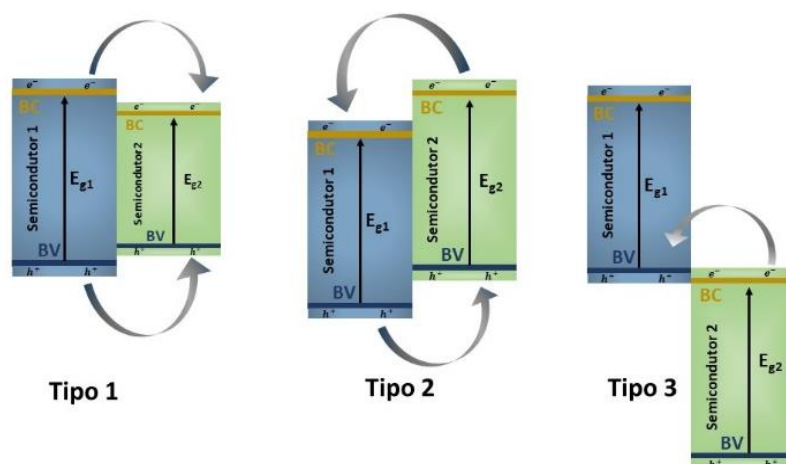


Figura 5: Heterojunções do tipo 1,2 e 3 [59].

No âmbito das heterojunções do tipo III, as combinações entre óxido de cobre (CuO) e óxido de tungstênio (WO_x) têm se destacado como alternativas promissoras para aplicações fotoeletroquímicas [50]. Estudos recentes indicam que essa interface tende a configurar um sistema do tipo esquema Z, sobretudo quando o WO_x apresenta vacâncias de oxigênio [51]. Essas vacâncias funcionam como centros ativos para a transferência eletrônica entre os semicondutores, favorecendo o fluxo de elétrons da banda de condução do WO_x para a banda de valência do CuO. Esse mecanismo preserva o elevado potencial redox de ambos os materiais e aumenta a eficiência das reações fotoinduzidas ao promover uma separação mais eficaz dos pares elétron–lacuna [50].

A combinação entre CuO e WO_2 é amplamente justificada por suas propriedades eletrônicas e estruturais complementares [60]. O CuO, semicondutor do tipo p com energia de gap na faixa de 1,2–1,7 eV, apresenta alta absorção na região do visível e adequado potencial para reações de redução, enquanto o WO_x , semicondutor do tipo n com E_{gap} entre 2,5 e 2,8 eV, exibe elevada estabilidade estrutural e boa capacidade oxidante [61]. A integração desses materiais em uma heterojunção p-n permite superar limitações individuais, como a rápida recombinação de portadores no CuO e a posição desfavorável da banda de condução no WO_x , resultando em sinergia fotoeletroquímica e aumento significativo da eficiência fotocatalítica [49].

Análises de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) revelam a formação de heteroestruturas bem definidas entre CuO e WO_x , com interfaces homogêneas que favorecem a separação e o transporte de carga [49]. Do ponto de vista físico-

químico, as heteroestruturas CuO/WO_x apresentam alta área superficial, boa estabilidade térmica e química, ampla resposta espectral na região visível e elevada capacidade redox [19]. Ensaio eletroquímico, como espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e medidas de fotocorrente, evidenciam menor resistência à transferência de carga e maior eficiência de separação de portadores quando comparadas aos materiais isolados [52,62].

As principais vantagens desses sistemas híbridos incluem o baixo custo e abundância dos precursores, a simplicidade dos métodos de síntese e a boa estabilidade química em operação [50]. Contudo, desafios ainda persistem quanto ao controle preciso das interfaces, à estabilidade de longo prazo das vacâncias de oxigênio e à reprodutibilidade das propriedades estruturais e eletrônicas em escala industrial [52].

4. Metodologia

Nesta seção, são apresentados os procedimentos utilizados para a obtenção dos filmes finos que compõem as heteroestruturas estudadas. São descritos os fundamentos da técnica *Magnetron Sputtering* e os parâmetros empregados na deposição dos filmes de CuO e WO_x. Também são abordados os tratamentos térmicos aplicados a cada material, realizados com o objetivo de otimizar suas propriedades estruturais e fotoeletroquímicas.

4.1. *Magnetron Sputtering*

A técnica de *Magnetron Sputtering* é um método físico de deposição em fase de vapor, no qual a formação do filme se dá pela ejeção de átomos de um alvo catódico que é bombardeado por íons. Esse fenômeno é sustentado por um plasma autoconsistente, mantido em pressões que variam entre 10^{-3} e 10^{-2} Torr. Nessas condições de baixa densidade os elétrons livres são impulsionados por um campo elétrico negativo direcionado ao cátodo. Ao colidirem com átomos neutros de um gás, eles criam espécies ionizadas, que sustentam a descarga luminosa à temperatura ambiente. Esse estado é frequentemente chamado de plasma frio ou plasma de baixa temperatura [63]. Dessa forma, alcança-se um equilíbrio dinâmico em que a densidade eletrônica atinge valores em torno de 10^{16} a 10^{18} m⁻³, ao passo que as espécies pesadas (íons e átomos neutros) permanecem em temperaturas próximas à ambiente [64].

Ao contrário dos plasmas térmicos, em que elétrons, íons e espécies neutras possuem temperaturas na faixa de milhares de kelvin, o regime não térmico utilizado na pulverização catódica permite uma intensa ativação química sem transferir uma carga térmica significativa ao substrato [65].

Após a formação da descarga, os íons Ar⁺ são direcionados ao alvo metálico, impulsionados pelo elevado potencial negativo (variando aproximadamente entre 300 e 600 V) aplicado ao cátodo. A transferência de momento decorrente das colisões íon-alvo ejeta átomos neutros da superfície, em um fenômeno denominado pulverização catódica. Esses átomos ejetados atravessam o ambiente rarefeito da câmara e se condensam sobre o substrato, formando uma película fina [66].

A principal característica desta técnica é a utilização de um campo magnético paralelo à superfície do alvo, criado por ímãs permanentes. Esse campo obriga os elétrons a percorrerem trajetórias helicoidais tangenciais, mantendo-os próximos à superfície do alvo e elevando

consideravelmente a taxa de colisões ionizantes. Essa "armadilha magnética" aumenta a densidade local do plasma, permitindo a operação em pressões ainda mais baixas, elevando a taxa de deposição e gerando o perfil característico de erosão em forma de pista de corrida como ilustrado na **Figura 6**.

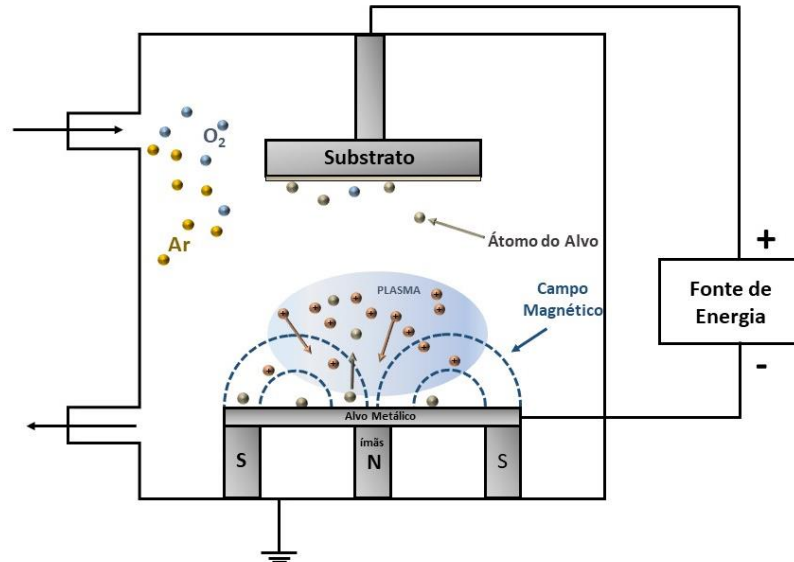


Figura 6 - Ilustração esquemática do processo de deposição por *magnetron sputtering*.

O método de pulverização catódica pode funcionar tanto no modo DC (corrente contínua), recomendado para alvos condutores, quanto no modo RF (radiofrequência, 13,56 MHz), empregado na deposição de materiais isolantes. Isso ocorre porque a alternância de polaridade impede o acúmulo de carga na superfície do alvo.

A pulverização catódica reativa aumenta ainda mais a flexibilidade do método, introduzindo gases reativos, como oxigênio (O_2) ou nitrogênio (N_2), na câmara, onde eles reagem quimicamente com o fluxo metálico e formam compostos diretamente durante o processo de deposição. Depla *et al.* realizaram uma análise detalhada dos fenômenos de histerese associados e dos mecanismos de controle desses sistemas reativos [67].

No âmbito das aplicações tecnológicas, a técnica de *magnetron sputtering* é altamente apreciada por sua habilidade em criar revestimentos de alta pureza, aderência excepcional e controle rigoroso da espessura e da estequiometria. Essa flexibilidade possibilita a produção de eletrodos transparentes, barreiras de difusão para semicondutores e filmes funcionais utilizados em dispositivos fotoeletroquímicos. No entanto, revisões abrangentes publicadas recentemente

apontam desafios que ainda precisam ser superados, como a redução de defeitos causados pelo bombardeio iônico e aumento da escala de produção para configurações com viabilidade industrial [68]. Ainda assim, tal método é amplamente reconhecido como uma técnica fundamental para a engenharia de filmes finos e, portanto, foi escolhida para a deposição dos filmes estudados neste trabalho. Os parâmetros adotados são descritos nas próximas seções.

4.2. Deposição de Filmes Finos de CuO

Filmes finos de óxido de cobre foram depositados em substratos de vidro, silício (100) e óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Antes da deposição, os substratos foram pré-limpos em banho ultrassônico utilizando acetona e etanol por 10 minutos cada, com o objetivo de remover contaminantes superficiais e garantir uma boa adesão do filme.

Todas as deposições foram realizadas em um sistema de *magnetron sputtering*, conforme ilustrado na **Figura 7(a)**, utilizando um alvo metálico de cobre com 99,99% de pureza (**Figura 7(b)**). O sistema conta com uma fonte de energia DC para o alvo, permitindo o controle preciso da potência aplicada. Ao energizar o alvo, este fica eletrizado negativamente, formando um plasma composto por cátions e partículas neutras de argônio e oxigênio, sob condições de vácuo definidas na **Tabela 1**. Antes da deposição, a câmara foi evacuada até uma pressão residual de aproximadamente 10^{-6} Torr, utilizando uma bomba difusora assistida por bomba mecânica, garantindo limpeza e controle do ambiente.

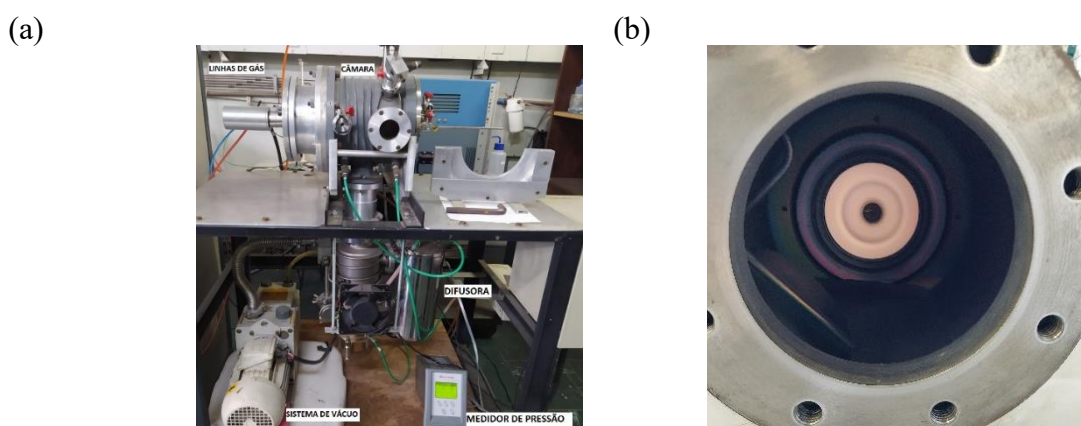


Figura 7 - (a) Sistema de *magnetron sputtering* usado para deposição de filme fino e **(b)** vista interna da câmara de deposição mostrando o alvo de cobre.

Os parâmetros apresentados na **Tabela 1**, escolhidos a partir de testes anteriores, se mantiveram fixos para as duas deposições.

Tabela 1 - Parâmetros de deposição de óxido de cobre.

Parâmetros	Valor
Potência alvo de Cu	100W - 80W - 60W - 40W
Fluxo Ar	5 sccm
Fluxo O ₂	25 sccm
Temperatura - substratos	Ambiente
Pressão	3 mTorr
Tempo	30 min

4.3. Tratamento Térmico dos Filmes de CuO

O tratamento térmico das amostras, com o objetivo de promover a cristalização, foi realizado em um forno mufla, modelo W-Three, da marca Carbolite. O processo foi conduzido por 2 horas a 450 °C, com uma rampa de aquecimento de 5 °C/min, com o objetivo de garantir a formação da estrutura cristalina desejada [69].

Após o tratamento térmico, as amostras foram identificadas com nomenclaturas específicas, a fim de facilitar sua diferenciação nas análises e discussões, conforme apresentado na **Tabela 2**.

Tabela 2 – Designação das amostras conforme as potências de deposição utilizadas durante o processo de *sputtering*.

Potência alvo de Cu (W)	Nome
40	OC-40
60	OC-60
80	OC-80
100	OC-100

A amostra OC-60 foi selecionada como a amostra de referência para a construção da heteroestrutura CuO/WO_x.

4.4. Deposição de Filmes Finos de WO_x

As deposições dos filmes de WO_x foram realizadas sobre os filmes de CuO também pelo método de DC *magnetron sputtering*, utilizando um alvo metálico de tungstênio com 99,99% de pureza, sob condições de vácuo definidas na **Tabela 3**.

Tabela 3 – Parâmetros de deposição de óxido de tungstênio.

Parâmetros	Valor
Potência alvo de W	150 W
Fluxo Ar	10 sccm
Fluxo O ₂	10 sccm
Temperatura - substratos	Ambiente
Pressão	3 mTorr
Tempo	01/05/10 min

4.5. Tratamento térmico dos Filmes de WO_x

Após a deposição do óxido de tungstênio, as amostras foram divididas em dois grupos: o primeiro foi submetido a tratamento térmico com o objetivo de promover a cristalização do material, enquanto o segundo foi mantido sem tratamento, a fim de preservar sua estrutura amorfa.

O tratamento térmico foi realizado em um forno mufla modelo *W-Three*, da marca *Carbolite*, sob temperatura de 450 °C por um período de 2 horas, utilizando uma taxa de aquecimento controlada de 5 °C/min. Essas condições foram estabelecidas para favorecer a formação da fase cristalina desejada, garantindo uniformidade e reprodutibilidade no processo, conforme relatado na literatura [69,70].

Após esta etapa, as amostras foram devidamente identificadas com nomenclaturas específicas, de modo a facilitar sua distinção nas análises e discussões subsequentes, conforme apresentado na **Tabela 4**.

Tabela 4 - Designação das amostras conforme o tempo de deposição utilizadas durante o processo de *sputtering* e seu tratamento térmico.

Tempo (min)	Amorfa	Cristalina
01	CWA-01	CWC-01
05	CWA-05	CWC-05
10	CWA-10	CWC-10

4.6. Caracterizações

Os filmes finos de CuO e WO_x obtidos após os procedimentos de síntese descritos anteriormente foram caracterizados por um conjunto abrangente de técnicas experimentais, com o objetivo de investigar suas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas, superficiais e eletroquímicas, bem como correlacioná-las com o desempenho potencial desses materiais em aplicações fotoeletroquímicas voltadas à produção de hidrogênio.

A morfologia superficial, a homogeneidade dos filmes e a estimativa de espessura foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), técnica que permite a análise detalhada da topografia da superfície e da distribuição de grãos, defeitos e possíveis discontinuidades nos filmes depositados. Complementarmente, a perfilometria mecânica foi empregada para a determinação quantitativa da espessura e da rugosidade média dos filmes, parâmetros diretamente relacionados à área superficial efetiva e ao transporte de cargas em interfaces sólido–eletrólito.

As propriedades de molhabilidade e energia superficial foram investigadas por meio de goniometria, a partir da medida do ângulo de contato entre uma gota de líquido e a superfície dos filmes. Essa técnica fornece informações relevantes sobre a interação do material com o eletrólito, aspecto fundamental para processos interfaciais envolvidos em reações eletroquímicas e fotoeletroquímicas.

A caracterização estrutural dos filmes foi realizada por difratometria de raios X (DRX), com o intuito de identificar as fases cristalinas presentes, o grau de cristalinidade e possíveis transformações estruturais decorrentes dos tratamentos térmicos ou das condições de deposição. Adicionalmente, a espectroscopia Raman foi utilizada como técnica complementar ao DRX, permitindo a identificação de modos vibracionais característicos dos óxidos, bem como a análise de desordem estrutural, defeitos locais e diferenças entre fases cristalinas e amorfas.

As propriedades ópticas dos filmes foram avaliadas por espectroscopia de transmitância no ultravioleta-visível (UV-Vis). A partir dos espectros de transmitância, foi possível estimar o coeficiente de absorção óptica dos materiais e determinar o bandgap óptico por meio da construção de gráficos do tipo Tauc, considerando as transições eletrônicas diretas ou indiretas apropriadas para cada óxido. Essa análise é essencial para compreender a capacidade de absorção de luz e a adequação dos materiais para aplicações fotoeletroquímicas sob iluminação solar.

Por fim, a caracterização eletroquímica dos filmes foi conduzida por meio de voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). A voltametria cíclica permitiu avaliar os processos redox superficiais, a estabilidade eletroquímica e a resposta dos filmes sob diferentes condições de polarização. A espectroscopia de impedância eletroquímica foi empregada para investigar os processos de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito, a resistência à transferência de carga e os fenômenos capacitivos e difusivos, fornecendo informações fundamentais sobre a cinética interfacial e o comportamento elétrico dos filmes.

O conjunto dessas técnicas possibilitou uma análise integrada das propriedades físico-químicas dos filmes de CuO e WO_x, permitindo correlacionar características estruturais, morfológicas, ópticas e eletroquímicas com o desempenho esperado desses materiais em células fotoeletroquímicas para produção de hidrogênio.

5. Resultados e Discussão

Os resultados experimentais obtidos nas diferentes etapas de caracterização são apresentados e discutidos a seguir, divididos em duas partes principais. Na primeira, são analisadas as propriedades dos filmes de CuO e, em seguida, são discutidos os resultados referentes às heteroestruturas CuO/WO_x.

5.1. Filmes de CuO

Nesta subseção, são apresentados e discutidos os resultados obtidos para os filmes de CuO, a partir das análises de perfilometria, goniometria, transmitância no UV-Vis ($\lambda = 190\text{--}1100\text{ nm}$), difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, voltametria cíclica (VC) e

espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Essas técnicas permitiram avaliar de forma integrada as propriedades estruturais, ópticas e eletroquímicas dos filmes, relacionando as condições de deposição com o desempenho fotoeletroquímico do material.

5.1.1. Caracterização de Espessura

A espessura e a rugosidade dos filmes foram determinadas por perfilometria mecânica, utilizando um perfilômetro KLA Tencor P-7, equipamento que permite medições de alta precisão por varredura de contato da superfície das amostras. A **Figura 8** apresenta os valores de espessura dos filmes de óxido de cobre depositados sobre substratos de silício e FTO, em função da potência de deposição utilizada no processo.

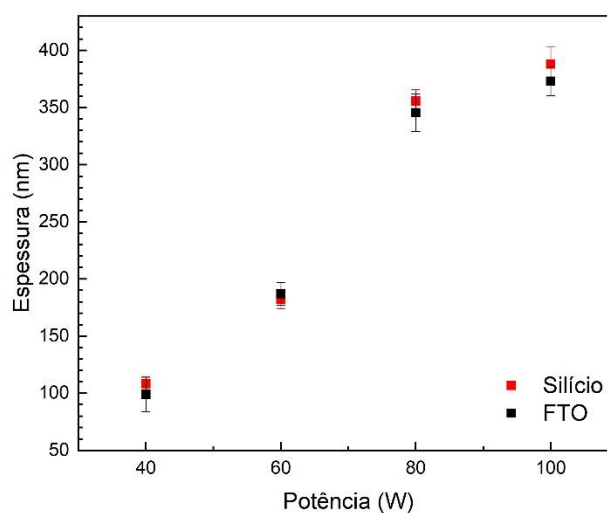


Figura 8 - Espessura dos filmes OC depositados sobre silício e FTO em função da potência DC aplicada ao alvo de Cu. As barras de erro mostram o desvio padrão de múltiplas varreduras de perfilometria.

A análise da espessura dos filmes de CuO em função da potência de deposição revela uma tendência clara e diretamente proporcional entre esses dois parâmetros, tanto para amostras depositadas sobre silício quanto sobre FTO. Observa-se que o aumento da potência aplicada ao alvo durante a deposição resulta em um crescimento sistemático da espessura dos filmes, comportamento amplamente consistente com o que é descrito na literatura para processos de *magnetron sputtering*. Esse efeito decorre do fato de que potências mais elevadas intensificam a densidade e a energia do plasma, aumentando a taxa de ejeção de partículas do alvo e, conseqüentemente, o fluxo de átomos que alcançam o substrato. Assim, a maior disponibilidade

de espécies depositantes acelera o crescimento da camada e resulta em espessuras progressivamente maiores quando o tempo de deposição é mantido constante [47].

A boa linearidade observada entre potência e espessura para ambos os substratos indica estabilidade no plasma e controle consistente das condições de deposição, evidenciado também pelos baixos desvios padrão obtidos nas múltiplas varreduras de perfilometria. Pequenas variações entre os valores medidos em Si e FTO podem ser atribuídas às distintas rugosidades e naturezas químicas dos substratos, fatores que influenciam a nucleação e o crescimento inicial dos filmes, como amplamente relatado para sistemas à base de CuO [71].

5.1.2. Caracterização da Rugosidade Superficial

A **Figura 9** apresenta a rugosidade média dos filmes de CuO depositados sobre substratos de FTO em função da potência de deposição. Estas imagens foram obtidas utilizando a perfilometria mecânica.

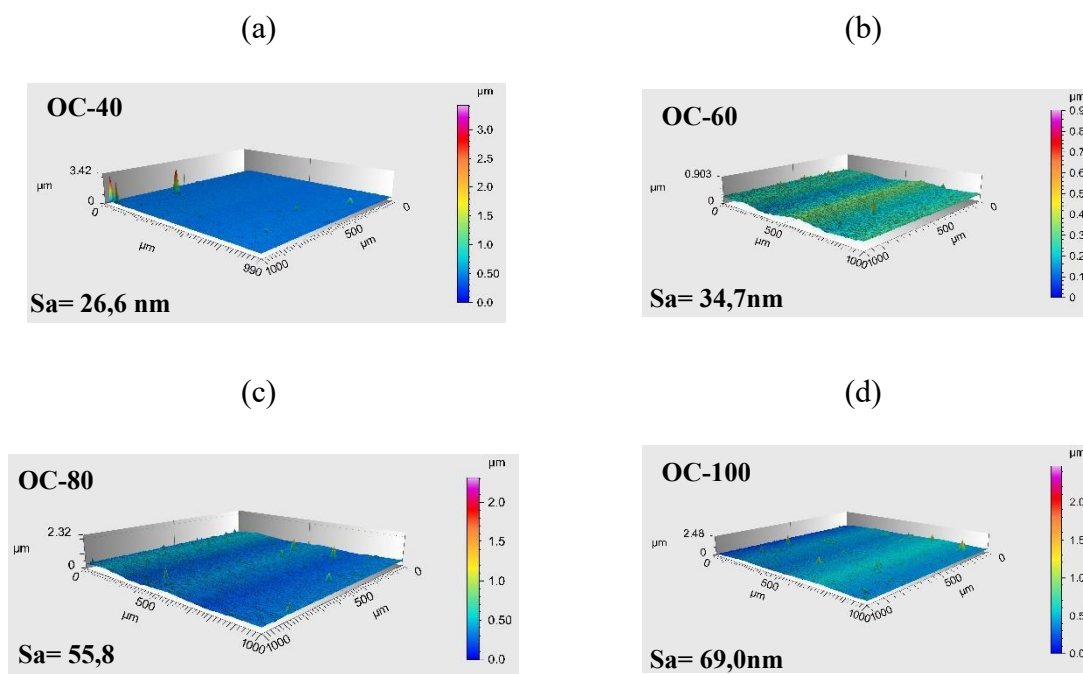


Figura 9 - Topografia tridimensional da superfície dos filmes finos de CuO sintetizados sob diferentes potências: (a) 40 W, (b) 60 W, (c) 80 W e (d) 100 W. As escalas de cores representam as variações de altura em relação ao plano médio da superfície.

Por meio dos mapas superficiais apresentados na **Figura 9**, foi possível estimar a rugosidade média (S_a - altura média aritmética), que indica, em valor absoluto, o quanto à altura de cada ponto da superfície se afasta da média, parâmetro amplamente utilizado para avaliar a textura e a uniformidade de materiais [72]. Observa-se que o filme OC-40 apresentou a menor rugosidade ($S_a \approx 26,6$ nm), indicando uma superfície mais homogênea e densamente empacotada. Com o aumento da potência de deposição, houve um crescimento gradual da rugosidade, atingindo $S_a \approx 69,0$ nm para o filme OC-100. Esse comportamento é típico de processos de deposição por *magnetron sputtering*, em que a elevação da potência aumenta a energia dos íons incidentes e o bombardeamento atômico sobre o substrato, favorecendo o crescimento colunar e a formação de grãos maiores [30,73].

O aumento da rugosidade também está associado à maior taxa de deposição em potências elevadas, que reduz o tempo de difusão superficial dos átomos e aumenta o aprisionamento de defeitos estruturais. Como resultado, a superfície se torna mais irregular, com variações mais acentuadas de altura e fronteiras de grão menos definidas, comportamento amplamente relatado na literatura para filmes de CuO e outros óxidos metálicos obtidos sob condições energéticas semelhantes[74].

5.1.3. Caracterização de Molhabilidade e Energia de Superfície

Um goniômetro Ramé-Hart modelo 500 foi utilizado para as medidas de ângulo de contato, empregando água deionizada e diiodometano como líquidos de teste. Os ângulos de contato obtidos são apresentados na **Figura 10**.

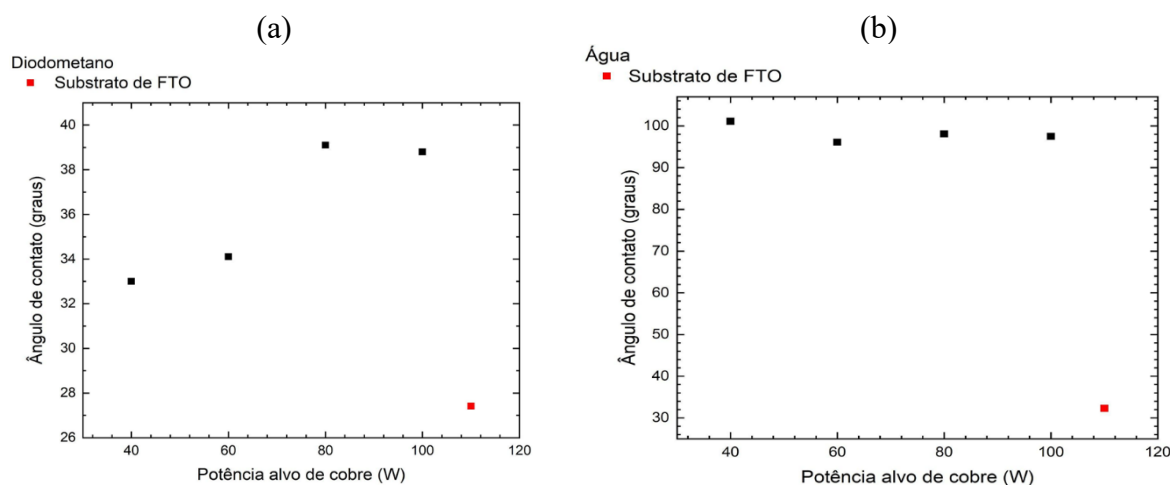


Figura 10 - Ângulos de contato dos filmes de CuO sobre substrato de FTO, medidos com (a) diiodometano e (b) água.

Os ângulos de contato com o diodometano de acordo com a **Figura 10 (a)** aumentam com a potência, entretanto não linearmente, já os ângulos de contato com a água apresentados na **Figura 10 (b)** não apresentam uma diferença notável de valor em seus ângulos. Esse padrão sugere que, à medida que a potência cresce, a superfície tende a ficar mais densa e ligeiramente menos dispersiva, o que eleva θ com o líquido apolar; por outro lado, a fração polar da energia superficial permanece baixa e quase constante, mantendo $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ alto e pouco dependente da potência [75].

A partir dos resultados obtidos, foram feitos cálculos com o programa *Drop Image Advanced* da Ramé-Hart, que permitiu visualizar as energias de superfície que diminuem de acordo com o aumento da potência como está na **Figura 11**.

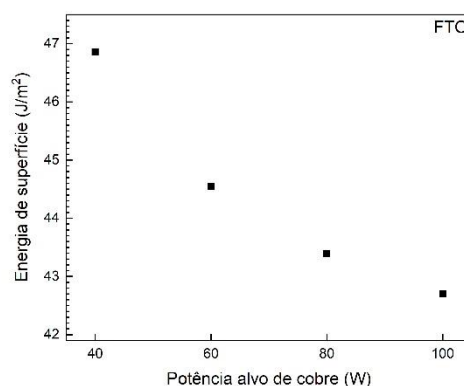


Figura 11 - Energia de superfície dos filmes de CuO sobre substrato de FTO.

A análise da energia superficial dos filmes de óxido de cobre (CuO) depositados sobre substrato de FTO, apresentada no gráfico, revela uma tendência decrescente com o aumento da potência de deposição. Essa variação está diretamente associada às alterações estruturais e químicas previamente observadas nas análises de ângulo de contato e molhabilidade.

Em potências mais baixas (40-60 W), os valores mais elevados de energia superficial ($\approx 47 \mu\text{J}/\text{m}^2$) indicam superfícies com maior densidade de grupos polares, possivelmente associada à presença de oxigênio superficial, favorecendo a interação com líquidos polares, como a água. À medida que a potência de deposição aumenta, observa-se uma redução gradual da energia superficial, alcançando valores próximos de $42 \mu\text{J}/\text{m}^2$ na potência de 100 W. Essa diminuição é atribuída à reorganização estrutural e compactação da superfície do filme, com consequente redução da disponibilidade de sítios ativos e de grupos hidroxila [76].

5.1.4. Caracterização das Propriedades Ópticas

A caracterização óptica das amostras foi realizada por medidas de transmitância no espectro do ultravioleta-visível ($\lambda=190-1100$ nm) à temperatura ambiente. Como pode ser observado na **Figura 12(a)**, os espectros não apresentam regularidade das franjas de interferência, cujos máximos não são próximos ao espectro do substrato de vidro, indicando que a espessura e o índice de refração destes filmes não possuem alto grau de homogeneidade.

A partir desses resultados, foi feito um ajuste das curvas utilizando a fórmula de dispersão New Amorphous [77,78] em que foi possível estimar o valor do *bandgap* do material, como mostra a **Figura 12 (b)**. Os valores extraídos foram aproximadamente 2,18 eV (40 W), 2,25 eV (60 W), 2,33 eV (80 W) e 2,48 eV (100 W), conforme mostrado na **Figura 12 (c)**.

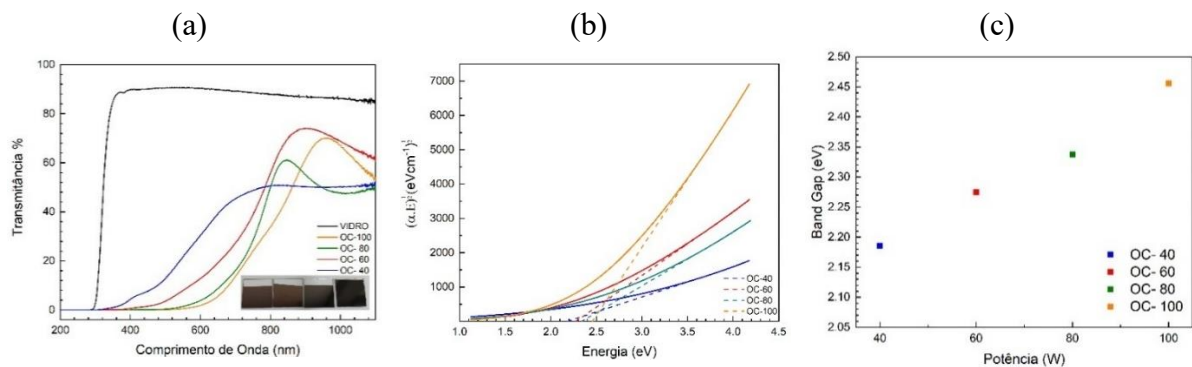


Figura 12 - (a) Espectros de transmitância UV–Vis dos filmes de CuO depositados em diferentes potências (40, 60, 80 e 100 W), **(b)** curvas de Tauc para determinação da largura da banda proibida (*bandgap*) e **(c)** valores de *bandgap* extraídos das curvas de Tauc.

Os valores obtidos indicam uma clara tendência de aumento do *bandgap* com o incremento da potência de deposição. Tal variação evidencia que as condições de deposição exercem influência significativa sobre as propriedades eletrônicas e estruturais dos filmes de óxido de cobre.

Esse comportamento pode estar associado a uma série de fatores físicos e microestruturais. Um fator relevante é a densidade de defeitos e vacâncias de oxigênio. Filmes com maior número de defeitos apresentam estados intermediários dentro do *bandgap*, o que reduz a energia óptica aparente. Assim, o aumento de potência pode ter favorecido a formação de filmes mais densos e com menor quantidade de defeitos estruturais, levando ao deslocamento do *bandgap* para maiores energias. [79]. Além disso, variações na espessura e na rugosidade

superficial também podem influenciar as medidas ópticas, uma vez que o espalhamento de luz e a interferência múltipla podem modificar o coeficiente de absorção α . De fato, observou-se que a rugosidade das amostras aumentou com a potência de deposição, o que pode contribuir parcialmente para as diferenças observadas entre os espectros [80–82].

Assim, a análise dos dados obtidos por Tauc demonstra que o aumento da potência de deposição provoca um deslocamento do *bandgap* para valores mais elevados, refletindo possíveis modificações estruturais e químicas nos filmes de óxido de cobre. Esses resultados evidenciam a sensibilidade das propriedades eletrônicas às condições de deposição e reforçam a importância do controle fino dos parâmetros de *sputtering* para a obtenção de filmes com características ópticas otimizadas.

5.1.5. Caracterização Estrutural por Difração de Raios X

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro PANalytical Empyrean, com configuração adequada para a caracterização estrutural de filmes finos, com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes nos filmes de óxido de cobre (CuO). Essa técnica baseia-se na difração de raios X monocromáticos pelo arranjo periódico de átomos em um sólido cristalino, permitindo determinar a fase, composição, tamanho médio de cristalito e possíveis deformações estruturais. Os dados obtidos são mostrados na **Figura 13**.

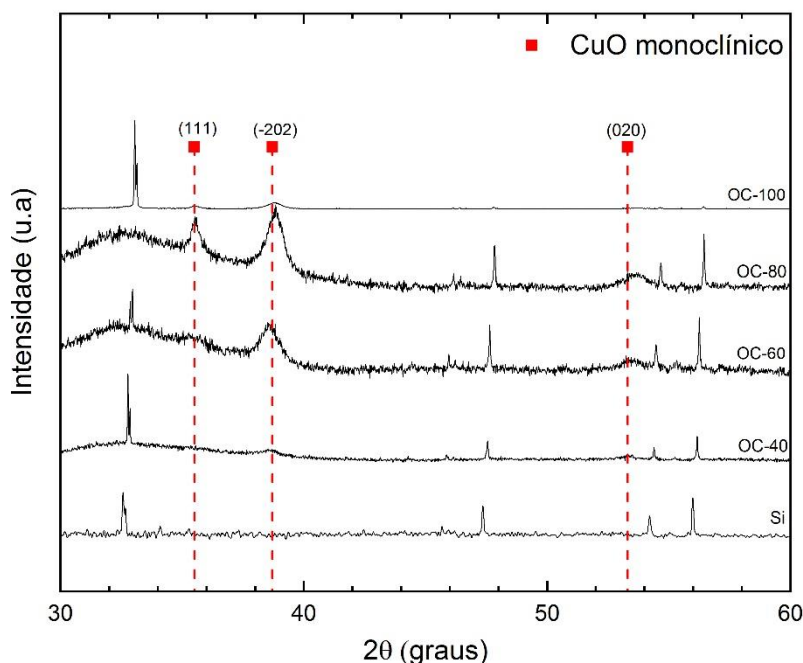


Figura 13 - Difractogramas de raios X (DRX) das amostras de CuO depositadas em diferentes potências (40, 60, 80 e 100 W). As linhas tracejadas em vermelho correspondem às posições dos picos característicos do CuO monoclinico (ICDD 48-1548).

Os padrões obtidos exibem um conjunto de picos característicos do CuO monoclinico (tenorita), com reflexos próximos a $32,6^\circ$, $35,5^\circ$, $38,9^\circ$, $47,7^\circ$, $53,6^\circ$ e $56,7^\circ$ (2θ , Cu $K\alpha$), atribuídos aos planos (110), (-111), (111), (-202), (020) e (202), em acordo com o arquivo cristalográfico ICDD PDF 01-080-1916 [83]. O processo de recozimento favoreceu a intensificação e o estreitamento dos picos, principalmente nas amostras OC-80 e OC-100, indicando aumento da cristalinidade e crescimento de cristalitos, enquanto as amostras de menor potência (OC-40 e OC-60) apresentam picos mais largos, associados a cristalitos menores e possíveis tensões residuais. Pequenas variações nas intensidades relativas sugerem diferenças de textura e densidade de defeitos induzidas tanto pelas condições de deposição quanto pelo tratamento térmico. Ademais, não foram observados picos atribuíveis à fase Cu_2O , indicando que as condições combinadas de deposição e recozimento favoreceram predominantemente a formação da fase tenorita. Esse comportamento é coerente com relatos da literatura para filmes de CuO obtidos por *magnetron sputtering* seguido de recozimento moderado [84].

5.1.6. Caracterização dos Modos Vibracionais

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas com o objetivo de complementar a identificação estrutural dos filmes e avaliar possíveis variações na ordem cristalina, tensões internas e presença de defeitos associados às diferentes condições de deposição. As medidas foram obtidas em um espectrômetro Horiba LabRAM Evolution, utilizando excitação por laser de 532 nm, configuração que permite detectar com boa sensibilidade os modos vibracionais característicos do CuO e são apresentadas na **Figura 14**.

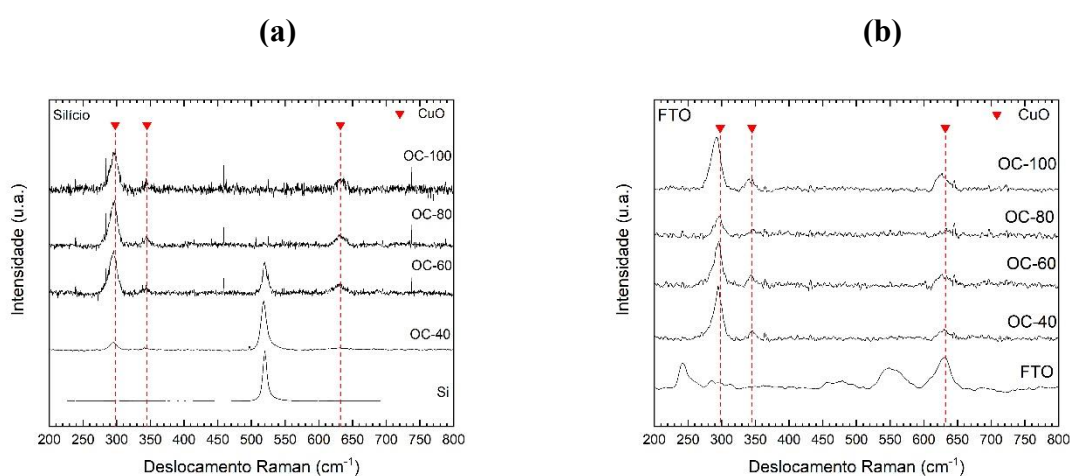


Figura 14 - Espectros Raman ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$) dos filmes de óxido de cobre. As linhas tracejadas indicam os principais modos vibracionais característicos do CuO **(a)** em silício **(b)** em FTO.

A análise dos espectros Raman evidencia bandas atribuídas aos modos vibracionais característicos do CuO monoclinico, cujas intensidades aumentam de forma sistemática com a potência de deposição. Esse comportamento está associado ao maior volume de material depositado e à melhor cobertura do substrato, o que também explica a redução relativa das bandas provenientes do silício ou do FTO. Observa-se ainda que a largura dos picos diminui ligeiramente para as amostras de maior potência, sugerindo melhor ordenamento cristalino e possível crescimento de grãos após o tratamento térmico. Pequenos deslocamentos nas posições dos picos podem estar relacionados a tensões residuais ou variações sutis na microestrutura dos filmes. Esses resultados reforçam as tendências já identificadas no DRX e confirmam que o

aumento da potência de deposição e o recozimento favorecem a cristalinidade e a definição dos modos vibracionais do CuO. [85,86]

5.1.7. Caracterização Eletroquímica por Voltametria Cíclica

As medidas eletroquímicas das amostras OC foram realizadas utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos, composta por um eletrodo de trabalho (amostras OC), um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgCl (3 mol. L⁻¹ KCl) em eletrólito de Na₂SO₄ 0,5 mol. L⁻¹, pH 7, por meio de um potenciostato AUTOLAB PGSTAT302N acoplado ao software NOVA para aquisição e tratamento dos dados. As medidas foram feitas em uma janela de potencial, de -0,8 a 0,8 V em uma velocidade de varredura de 50 mV/s. Foram feitas três varreduras para cada amostra e o segundo ciclo foi escolhido por apresentar um resultado estável. A correlação entre os resultados obtidos possibilitou avaliar como a variação nos parâmetros de deposição altera a condutividade, a densidade de portadores e a capacidade de armazenamento de carga, contribuindo para a compreensão dos mecanismos de transporte e separação de portadores que regem o desempenho fotocatalítico do sistema. A **Figura 15** mostra os voltamogramas obtidos para os filmes OC sem e com a presença de iluminação por simulador solar.

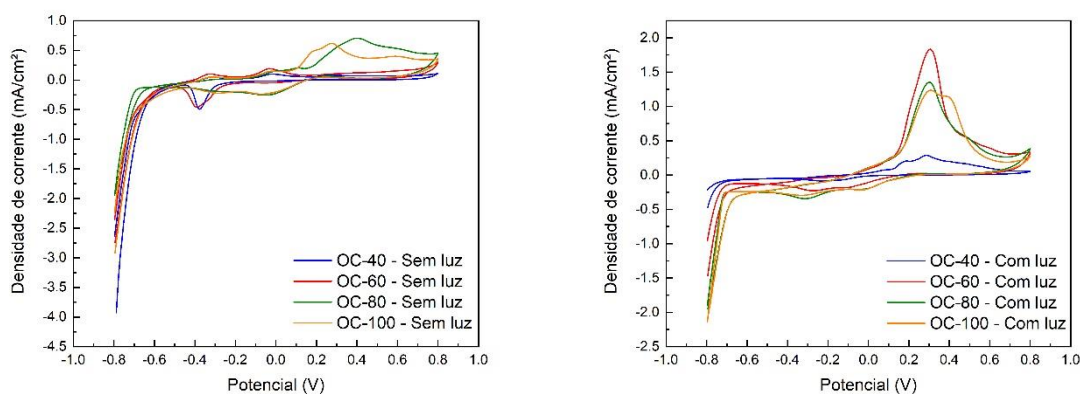


Figura 15 – Voltametria Cíclica das amostras OC a) sem luz b) com luz solar simulada.

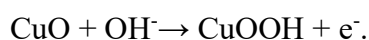
Os voltamogramas permitem observar diferenças no comportamento eletroquímico dos filmes de CuO em função da potência de deposição e da presença de iluminação. As medidas foram realizadas ao longo de três ciclos consecutivos, sendo o segundo ciclo adotado como representativo, de modo a minimizar efeitos transientes associados à ativação superficial inicial.

No escuro, todas as amostras apresentam discretas contribuições faradaicas, com leve aumento da densidade de corrente para os filmes depositados sob maiores potências (OC-80 e OC-100), reflexo da maior espessura, conforme evidenciado no item 5.1.1, e da consequente melhora na condução elétrica. Sob iluminação, observa-se um aumento expressivo da corrente anódica, especialmente nas amostras OC-60, OC-80 e OC-100, indicando ativação fotoeletroquímica e geração mais eficiente de portadores. A amostra OC-40, por ser mais fina, apresenta resposta mais limitada [87,88].

Os voltamogramas também fornecem informações importantes sobre a natureza das correntes envolvidas. A ausência de inclinação pronunciada nas curvas registradas no escuro indica que, na faixa de potencial adotada, a resposta é predominantemente não faradaica, ou seja, limitada pelo carregamento da dupla camada e por pequenas contribuições redox relacionadas ao CuO. Embora os voltamogramas apresentem picos de oxirredução associados às transições superficiais $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$, o comportamento global permanece predominantemente capacitivo, uma vez que a maior parte da corrente é governada pelo carregamento da dupla camada e pela resposta pseudocapacitiva dispersiva típica de óxidos metálicos. A área do voltamograma, por sua vez, está diretamente associada à quantidade total de carga armazenada/transferida no ciclo; portanto, filmes mais espessos (OC-80 e OC-100) apresentam áreas maiores no escuro.

Sob iluminação, a situação muda significativamente. O aumento acentuado da corrente anódica e a deformação das curvas, agora mais inclinadas e com maior área, evidenciam a transição para um regime fotoativado, no qual a corrente passa a incluir uma parcela faradaica substancial, resultante da geração, separação e transporte de portadores. Esse comportamento é típico de fotoeletrodos p-tipo, nos quais lacunas (h^+) migrando em direção à interface promovem oxidação de espécies no eletrólito, enquanto elétrons foto gerados são direcionados ao contraeletrodo.

O pico anódico bem definido entre 0,2 e 0,4 V, mais pronunciado em OC-60, OC-80 e OC100, corresponde à oxidação superficial do CuO, frequentemente associada à formação transitória de Cu^{3+} em estruturas tipo CuOOH, conforme descrito na literatura[89]. Esse processo pode ser representado simplificadamente por:



Em eletrólito neutro (Na_2SO_4 , $\text{pH} \approx 7$), a resposta efetiva envolve estados intermediários $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ estabilizados por hidroxocomplexos superficiais. O surgimento desse pico apenas sob iluminação ocorre porque a densidade de lacunas aumenta drasticamente, possibilitando a

oxidação superficial com maior eficiência. Sua intensidade e posição são indicadores diretos da eficácia de separação e coleta de portadores: quanto mais intenso e definido o pico, maior a fração de cargas fotogeradas sendo utilizada em processos interfaciais, o que explica a resposta limitada de OC-40 e o desempenho significativamente superior de OC-60, OC-80 e OC-100.

A evolução da intensidade desses picos ao longo da série evidencia também o papel da espessura: filmes mais espessos absorvem mais luz, mas podem introduzir trajetórias de transporte menos eficientes e regiões propensas à recombinação. OC-60, com espessura intermediária, atinge o melhor equilíbrio entre absorção, separação e transporte de portadores, refletido tanto na magnitude do pico quanto no formato mais simétrico e definido da curva.

Assim, a análise conjunta dos voltamogramas revela a evolução da atividade eletroquímica e fotoeletroquímica de cada filme, destacando como a espessura e a microestrutura modulam a resposta do CuO sob excitação luminosa.

A partir da integração das curvas de voltametria cíclica, foram obtidos os valores de capacitância específica, energia específica e potência específica, apresentados na **Tabela 5**, permitindo correlacionar quantitativamente o desempenho eletroquímico de cada filme com os parâmetros estruturais previamente discutidos. A capacitância (C) reflete a quantidade total de carga que o filme é capaz de armazenar ou trocar durante o ciclo voltamétrico, sendo influenciada pela densidade de sítios ativos e pela cinética redox. A energia específica (E_s) representa a quantidade de energia armazenada por unidade de área, integrando o desempenho capacitativo ao intervalo de potencial útil. Já a potência específica (P_s) expressa a rapidez com que essa energia pode ser entregue ao sistema, estando diretamente relacionada à resistência interna e à eficiência de transferência de carga. Embora potência específica, energia específica e capacitância sejam tradicionalmente associadas a dispositivos de armazenamento eletroquímico, sua aplicação na caracterização de fotoeletrodos voltados à evolução de H_2 é adequada quando esses parâmetros são reinterpretados como descritores das propriedades interfaciais que regem a dinâmica de carga sob iluminação. A atividade fotoeletroquímica do CuO depende diretamente da acumulação e estabilização de portadores fotogerados, da modulação do campo elétrico interno e da supressão da recombinação na interface semicondutor/eletrólito. Neste contexto, P_s , E_s e C permitem quantificar a capacidade do material em sustentar fluxos transitórios de carga e a acessibilidade de sítios ativos, funcionando como métricas operacionais da eficiência de transferência de carga e do desempenho do eletrodo para a HER.

Tabela 5 – Resultados de Capacitância, Energia Específica e Potência Específica das amostras OC

Amostra	Capacitância (C em F/cm ²)	Energia Específica (Es em Wh/cm ²)	Potência Específica (Ps em W/cm ²)
OC-40	3,88x10 ⁻²	5,54 x10 ⁻⁶	6,21 x10 ⁻⁴
OC-40 - CL	1,38 x10 ⁻²	1,35 x10 ⁻⁶	2,20 x10 ⁻⁴
OC-60	4,07 x10 ⁻²	5,37 x10 ⁻⁶	6,50 x10 ⁻⁴
OC-60 - CL	5,20 x10 ⁻²	4,98 x10 ⁻⁶	8,33 x10 ⁻⁴
OC-80	6,13 x10 ⁻²	6,40 x10 ⁻⁶	9,80 x10 ⁻⁴
OC-80 - CL	4,99 x10 ⁻²	5,63 x10 ⁻⁶	7,99 x10 ⁻⁴
OC-100	5,64 x10 ⁻²	6,63 x10 ⁻⁶	9,03 x10 ⁻⁴
OC-100 - CL	6,09 x10 ⁻²	6,36 x10 ⁻⁶	9,74 x10 ⁻⁴

A análise conjunta dos parâmetros extraídos da voltametria cíclica permite correlacionar espessura, microestrutura e desempenho eletroquímico dos filmes de CuO. No escuro, a capacitância aumenta sistematicamente com a potência de deposição, refletindo o incremento de espessura e rugosidade observado nas amostras OC-60, OC-80 e OC-100 em comparação a OC-40. Entretanto, energia e potência específicas não acompanham essa mesma tendência: OC-80 e OC-100 apresentam os maiores valores, enquanto OC-60 permanece próxima de OC-40, indicando que sua microestrutura intermediária ainda não maximiza o desempenho energético nas condições sem iluminação.

Sob luz, o comportamento passa a ser governado pela eficiência de geração, separação e transporte dos portadores fotogerados. Nesse regime, as respostas das amostras divergem de maneira mais marcante: OC-80 perde desempenho, com redução simultânea de capacitância, energia e potência específicas, sugerindo recombinação e resistência interna associadas à sua morfologia mais rugosa; OC-100 mantém ou melhora levemente seus parâmetros, compatível com um filme mais denso e eletronicamente percolado, favorecendo transporte eletrônico e menor recombinação; já OC-60 apresenta os ganhos relativos mais expressivos, com aumento de capacitância e potência específica e apenas uma redução modesta na energia específica, comportamento que indica que sua microestrutura intermediária favorece o transporte de portadores quando a fotogeração é ativada [15,53,54,90,91]

Por fim, OC-40 mantém o pior desempenho global. Tanto no escuro quanto sob iluminação, devido à sua baixa espessura. Assim, enquanto OC-80 e OC-100 se destacam em valores absolutos no escuro, e OC-100 mantém estabilidade sob luz, OC-60 é a amostra que

mais evolui quando iluminada, apresentando a melhor resposta fotoinduzida relativa entre os filmes avaliados.

Para aprofundar a compreensão dos fenômenos envolvidos e complementar a análise baseada nos parâmetros extraídos da voltametria cíclica, tornou-se necessário avaliar não apenas a resposta global dos filmes, mas também a contribuição real da área ativa eletroquímica acessível durante o processo de carga e descarga. Nesse contexto, foram realizadas medidas de capacitância da dupla camada elétrica (Cdl) e área eletroquimicamente ativa (ECSA), que permitem estimar a extensão efetiva da interface eletrodo/eletrólito e a disponibilidade de sítios capazes de participar dos processos de transferência de carga. Essas métricas fornecem uma perspectiva mais detalhada sobre as diferenças estruturais e morfológicas entre os filmes e possibilitam correlacionar, de forma mais robusta, suas propriedades físico-químicas com o desempenho observado sob condições de escuro e iluminação.

5.1.8. Caracterização da Capacitância de Dupla Camada e da Área Eletroquimicamente Ativa

A estimativa da área eletroquimicamente ativa (ECSA) a partir da capacitância de dupla camada (Cdl) baseia-se no fato de que, em um intervalo de potencial isento de processos faradaicos, a resposta voltamétrica é dominada pela carga e descarga da dupla camada elétrica. Nessa condição, não ocorre transferência de carga associada a reações redox, e a corrente medida decorre exclusivamente da acumulação eletrostática de íons na interface eletrodo/eletrólito. Por esse motivo, a corrente capacitiva varia linearmente com a velocidade de varredura (v), obedecendo à relação:

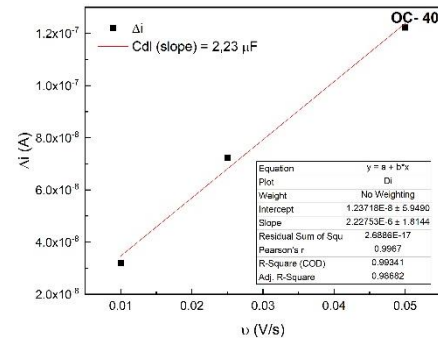
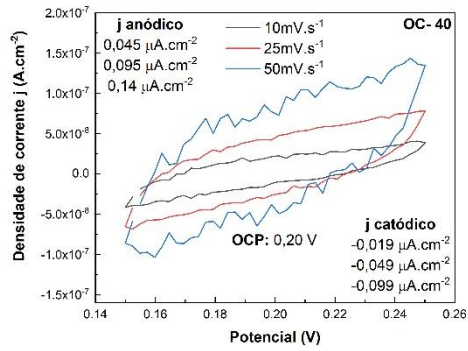
$$i(E) = Cdl(E) \cdot v$$

Para garantir que o regime acessado seja realmente não faradaico, as medidas são realizadas em torno do potencial de circuito aberto (OCP), onde o sistema se encontra em equilíbrio eletroquímico e a probabilidade de ativação de processos redox é mínima. O uso do OCP como referência reduz a interferência de correntes residuais, estabiliza a interface e assegura que a contribuição observada decorra predominantemente da dupla camada. Nesse contexto, a análise é feita ajustando

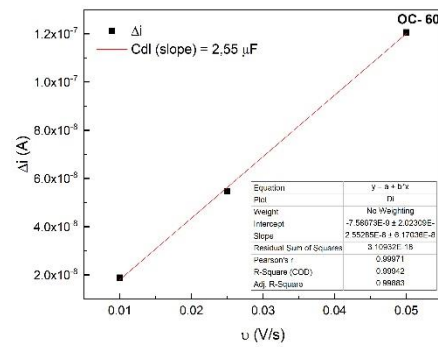
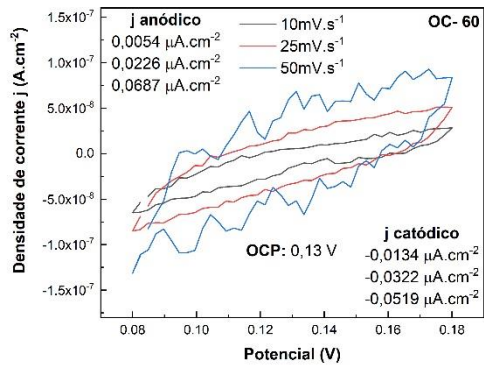
$$\frac{\Delta i(E)}{2} = \frac{[i_a(E) - i_c(E)]}{2}$$

em função de v , em um potencial fixo próximo ao OCP. Em regime puramente capacitivo, essa relação apresenta comportamento linear, com intercepto próximo de zero, permitindo extrair C_{dl} diretamente do coeficiente angular, como ilustrado na **Figura 16** [56].

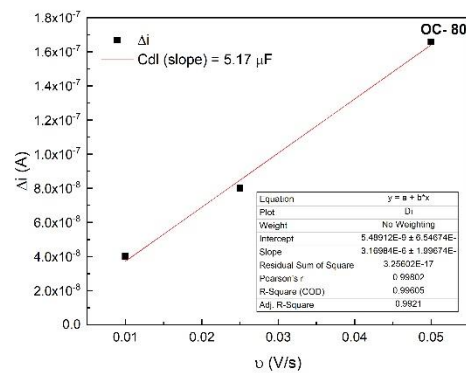
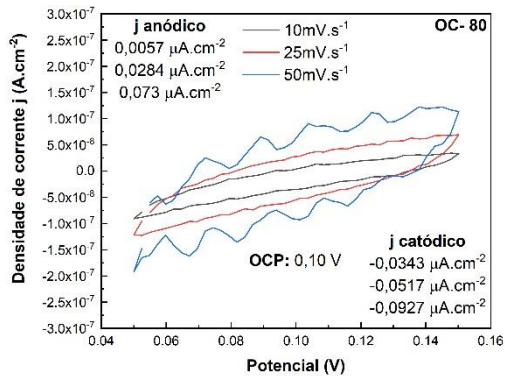
OC-40



OC-60



OC-80



OC-100

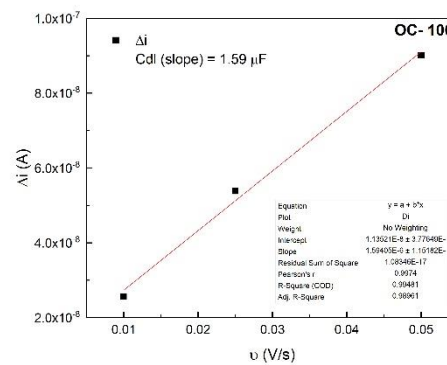
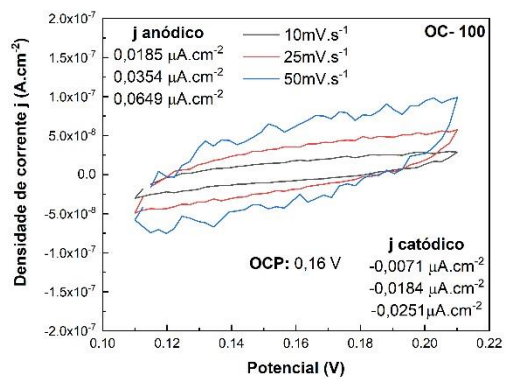


Figura 16 - Capacitância de dupla camada e Área eletroquímica ativa OC a) sem luz b) com luz.

A partir dos valores experimentais de capacitância de dupla camada (Cdl), estimou-se a área eletroquimicamente ativa (ECSA) das amostras da série OC utilizando capacitâncias específicas teóricas (Cs) de 25, 40 e 45 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, conforme mostrado na Tabela 6. Esses valores são amplamente adotados para óxidos metálicos em Na_2SO_4 0,5 M, pois refletem a faixa típica (20-60 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) de superfícies compactas ou parcialmente hidratadas sob adsorção inespecífica de $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$. A consideração de três valores distintos de C_s torna a estimativa mais robusta, mitigando incertezas associadas à rugosidade, à presença de domínios texturizados e a variações microestruturais entre os filmes de CuO.

Tabela 6 - Resultados de Capacitância, Energia Específica e Potência Específica das amostras OC.

Amostra	Cdl (μF)	ECSA ($C_s = 25 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	ECSA ($C_s = 40 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	ECSA ($C_s = 45 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)
OC-40	2,23	0,0892	0,0558	0,0496
OC-60	2,55	0,1020	0,0638	0,0567
OC-80	5,17	0,2068	0,1293	0,1149
OC-100	1,59	0,0636	0,0398	0,0353

A determinação da ECSA revela que a amostra OC-80 exibe os maiores valores entre todas as condições avaliadas, indicando grande quantidade de sítios geometricamente acessíveis para a troca de carga em regime escuro. OC-40 e OC-60 apresentam valores intermediários, enquanto OC-100, apesar de sua rugosidade mais elevada, possui menor ECSA, evidenciando que parte dessa irregularidade é eletroquimicamente inacessível. Esse comportamento confirma que a rugosidade física nem sempre se traduz em área ativa efetiva, podendo incluir poros cegos, domínios desconectados e regiões de baixa condutividade.

Entretanto, a elevada ECSA de OC-80 não implica melhor desempenho fotoeletroquímico. Quando correlacionados com os resultados de VC sob iluminação, torna-se evidente que boa parte dessa área adicional não contribui de forma eficiente para o transporte de portadores foto-gerados. A microestrutura altamente rugosa dessa amostra, embora aumente a área disponível no escuro, também introduz maior densidade de defeitos profundos e interfaces desordenadas que atuam como centros recombinantes, reduzindo sua capacitância, energia e potência sob luz. Já OC-60, mesmo com ECSA inferior à de OC-80, apresenta

aumento significativo desses parâmetros quando iluminada, indicando que sua área ativa é eletricamente mais efetiva e melhor conectada [56,58,92].

Assim, a análise integrada demonstra que não apenas a quantidade de área ativa, mas sua qualidade eletrônica, continuidade condutiva e baixa densidade de estados-trampa são determinantes para o desempenho fotoeletroquímico, características que posicionam OC-60 como a condição estrutural mais equilibrada para posterior formação da heteroestrutura CuO/WO_x.

5.1.9. Caracterização Eletroquímica por Espectroscopia de Impedância (EIS)

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em eletrólito de Na₂SO₄ 0,5 M, na faixa de frequência de 100 kHz a 0,1 Hz, aplicando-se um sinal senoidal de 10 mV de amplitude. Os diagramas de Nyquist obtidos, juntamente com os respectivos circuitos equivalentes ajustados para cada condição, são apresentados na **Figura 17**, nas quais (a) corresponde às medidas no escuro e (b) às medidas sob iluminação.

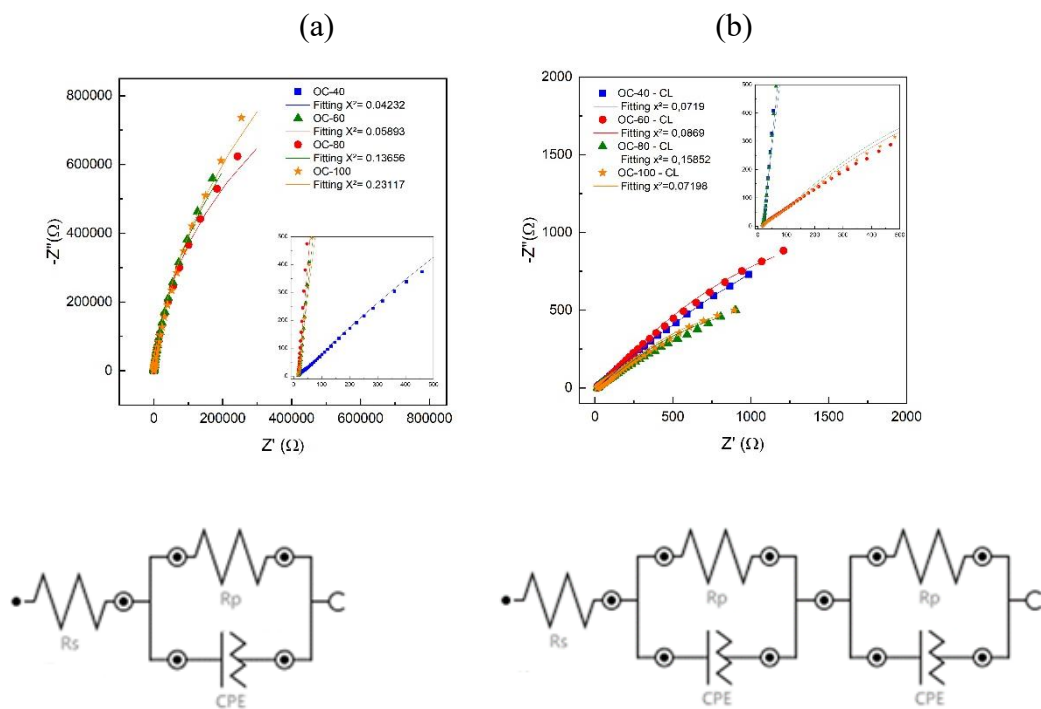


Figura 17 - Diagramas de Nyquist e respectivos circuitos equivalentes das amostras OC (a) sem e (b) com iluminação solar simulada.

Os parâmetros extraídos dos circuitos equivalentes da Figura 16 foram reunidos na Tabela 7 para permitir uma comparação clara dos efeitos da potência de deposição e da iluminação sobre o comportamento eletroquímico dos filmes de CuO. Essa organização facilita a interpretação da evolução de R_s , R_p e dos elementos CPE, evidenciando como a estrutura e a morfologia dos filmes modulam o transporte de carga, a recombinação de portadores e a resposta fotoeletroquímica dos eletrodos [93–95].

Tabela 7 – Parâmetros elétricos obtidos por ajuste dos circuitos equivalentes das amostras de CuO sob diferentes potências de deposição, sem (SL) e com (CL) iluminação.

Amostra	Condição	R_s (Ω)	R_{p1}	R_{p2}	CPE ₁		CPE ₂	
					Y_{01} ($\Omega^{-1}\cdot s^n$)	n_1	Y_{02} ($\Omega^{-1}\cdot s^n$)	n_2
OC-40	Escuro	15,8	2,59 M	-	21,7 μ	0,945	-	-
OC-40	Com luz	7,97	83,8	7,39 k	85,1 m	0,418	3,33 m	0,500
OC-60	Escuro	16,7	2,08 M	-	17,6 μ	0,946	-	-
OC-60	Com luz	14,8	60,5	4,00 k	3,97 m	0,507	2,91 m	0,601
OC-80	Escuro	18,1	2,68 M	-	20,9 μ	0,935	-	-
OC-80	Com luz	15,5	52,6	2,36 k	3,55 m	0,545	3,54 m	0,522
OC-100	Escuro	15,8	3,17 M	-	14,8 μ	0,923	-	-
OC-100	Com luz	15,2	36,5	2,34 k	2,70 m	0,577	3,76 m	0,534

A análise dos diagramas de Nyquist evidencia diferenças claras na resposta eletroquímica dos filmes de CuO em função da potência de deposição e da iluminação. Em altas frequências, os espectros convergem para valores de Z' dominados pela resistência de solução (R_s), que permanece baixa para todas as amostras e da mesma ordem de grandeza, ainda que OC-40 sob luz apresente um valor ligeiramente menor ($\sim 8 \Omega$). Essa variação é atribuída a fatores experimentais, como geometria da célula e contato entre eletrodos, e não a modificações microestruturais dos filmes, uma vez que R_s é sempre muito inferior às resistências de transferência de carga.

Na faixa de frequências médias, correspondente ao primeiro arco semicircular, o conjunto R_{p1} - CPE_1 descreve a cinética de transferência de carga na interface CuO/eletrólito. No escuro, todas as amostras apresentam R_{p1} na faixa de megaohms e expoentes n_1 próximos de 1, indicando interfaces altamente resistivas e relativamente homogêneas. Sob iluminação, R_{p1} diminui expressivamente para todos os filmes, confirmando a fotoativação do CuO. A OC-60 se destaca por apresentar uma redução particularmente acentuada de R_{p1} (de $\sim 2,08 \text{ M}\Omega$ para $60,5 \Omega$), mantendo valores de n_1 mais elevados que OC-40-CL e comparáveis aos de OC-80-CL e OC-100-CL, sugerindo uma interface moderadamente homogênea após fotoexcitação. Os valores de Y_{01} mostram tendência coerente: OC-60 apresenta comportamento intermediário no escuro e um aumento moderado sob luz, diferindo da resposta abrupta de OC-40-CL, cuja combinação de Y_{01} muito alto e n_1 muito baixo reflete forte dispersão capacitiva e perda de idealidade da interface.

Em baixas frequências, sob iluminação, a introdução do segundo arco semicircular indicado pelo par R_{p2} - CPE_2 revela processos adicionais associados à recombinação superfície-volume e à participação de defeitos estruturais. A magnitude desse arco distingue claramente as amostras: OC-40-CL exibe os maiores valores de R_{p2} , sugerindo forte limitação recombinante; OC-80-CL e OC-100-CL apresentam R_{p2} mais baixos e comportamento intermediário; enquanto OC-60-CL mostra uma contribuição moderada desse segundo processo, coerente com a sua menor dispersão capacitiva e melhor organização interfacial nas frequências médias. Os valores de Y_{02} e n_2 situam-se em faixas semelhantes para todas as amostras ($Y_{02} \approx 2,9\text{-}3,8 \text{ m}$, $n_2 \approx 0,50\text{-}0,60$), indicando padrões de resposta difusiva comparáveis, embora modulados pela intensidade relativa dos arcos.

Esses resultados mostram que o desempenho fotoeletroquímico não é determinado apenas pela área superficial aparente, mas principalmente pela qualidade eletrônica da interface, conectividade entre grãos e intensidade dos processos recombinantes em baixa frequência. Nesse conjunto, OC-60 reúne características intermediárias: boa redução de R_{p1} , valores de n_1 relativamente altos, aumento controlado de Y_{01} e contribuição moderada do segundo arco. Tais características apontam para uma interface mais organizada e menos penalizada por recombinação quando iluminada [94,95].

A partir da análise integrada das diferentes técnicas de caracterização aplicadas aos filmes de CuO e demonstradas nas seções anteriores, verificou-se que a amostra OC-60 apresenta o compromisso mais favorável entre espessura, rugosidade, energia superficial, propriedades ópticas e resposta eletroquímica/fotoeletroquímica. Do ponto de vista

morfológico, OC-60 combina uma espessura intermediária com aumento moderado de rugosidade, evitando tanto as limitações de absorção e área ativa de OC-40 quanto o excesso de irregularidade de OC-80 e OC-100. Em termos ópticos e estruturais, apresenta *bandgap* e cristalinidade compatíveis com uma boa absorção na região visível, sem evidências de fases parasitas. Do ponto de vista eletroquímico, OC-60 destaca-se por exibir, sob iluminação, os maiores ganhos relativos em capacitância e potência específica, associando área ativa efetiva a uma dinâmica de transporte de carga mais eficiente. Em conjunto, esses resultados indicam que OC-60 reúne o compromisso mais equilibrado entre área ativa efetiva, organização interfacial e eficiência de transporte de carga, motivo pelo qual foi selecionada como substrato para a deposição de WO_x e construção das heteroestruturas CuO/WO_x .

5.2. Filmes de CuO/WO_x

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos para as heteroestruturas CuO/WO_x , com foco na correlação entre morfologia, estrutura, propriedades ópticas e desempenho eletroquímico. As análises foram conduzidas de forma integrada, de modo a compreender como a natureza do WO_x (amorfo ou cristalino) e o tempo de deposição influenciam a organização microestrutural, a resposta óptica e a eficiência fotoeletroquímica do sistema.

5.2.1. Caracterização Morfológica

As medidas de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo Tescan Mira 3 (FE-SEM), operado com energia de feixe de 10 eV. As imagens, mostradas na **Figura 18**, foram obtidas em seção transversal e com ampliação de 100 kx e evidenciam a morfologia e a espessura dos filmes finos de óxido de cobre (CuO) e óxido de tungstênio (WO_x) depositados sobre substrato de silício em uma heteroestrutura bem definida.

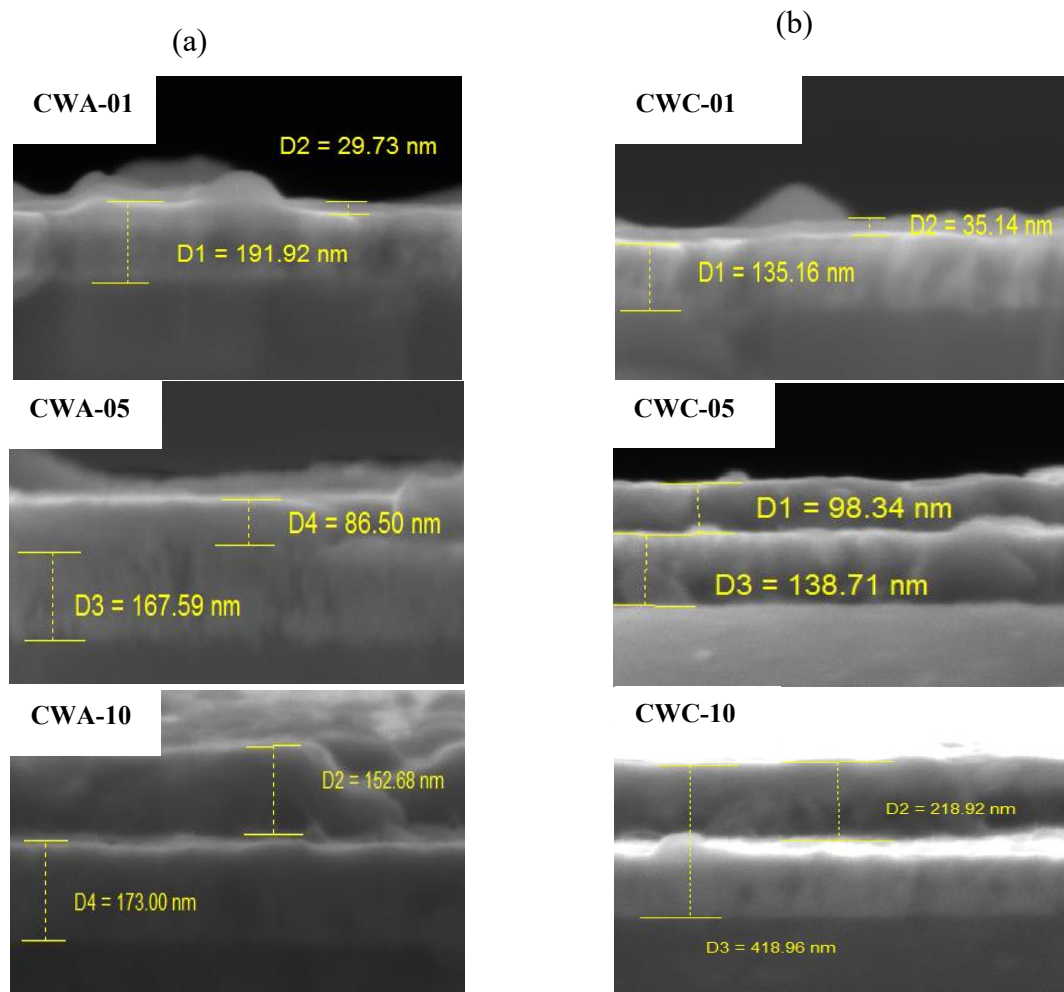


Figura 18 - Imagens de MEV-FEG em seção transversal (100 kx) de filmes finos de óxido de cobre (CuO) e óxido de tungstênio (WO_x) depositados sobre substrato de silício, formando uma heteroestrutura. **(a)** amostra amorfo **(b)** amostra cristalino.

As micrografias de seção transversal evidenciam de maneira clara a formação das heteroestruturas CuO/WO_x , compostas por duas camadas bem definidas: uma camada inferior de CuO previamente tratada termicamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$ e uma camada superior correspondente ao WO_x . A interface entre os filmes apresenta boa continuidade e aderência, reforçando o controle adequado dos parâmetros de deposição por sputtering e a estabilidade microestrutural conferida pelo pré-tratamento térmico do CuO.

Nas amostras contendo WO_x amorfo (CWA-01, CWA-05 e CWA-10), a camada superior apresenta morfologia densa, homogênea e sem indícios de crescimento colunar, com espessuras variando entre aproximadamente 30 e 150 nm. A camada inferior de CuO, cuja espessura varia entre 160 e 190 nm, mantém uma microestrutura contínua e relativamente

uniforme, característica de um filme previamente cristalizado durante o tratamento térmico; porém, a sobreposição de um WO_x amorfo impede o desenvolvimento adicional de orientação preferencial.

Por outro lado, as amostras contendo WO_x cristalino (CWC-01, CWC-05 e CWC-10) apresentam camadas superiores mais espessas, entre 35 e 220 nm, com crescimento colunar bem definido. Essa morfologia revela maior mobilidade atômica e maior reorganização estrutural durante o sputtering, compatíveis com a cristalização parcial do WO_x . A camada de CuO subjacente, com espessuras entre 98 e 138 nm, também apresenta microestrutura mais compacta, sugerindo que o recobrimento por WO_x cristalino favorece mecanismos de difusão e alívio de tensões residuais remanescentes do tratamento térmico, resultando em interfaces mais estáveis e ordenadas [96].

As micrografias obtidas por MEV-FEG em vista planar, com ampliação de 100 kx, mostradas na **Figura 19**, revelam a morfologia superficial dos filmes depositados sobre substrato de silício. As análises foram realizadas com voltagem de aceleração de 5 kV e distância de trabalho em torno de 5,5 mm. O substrato de silício apresenta superfície inicialmente lisa e de baixa rugosidade, o que favorece a avaliação direta da textura e do tamanho médio dos grãos formados durante a deposição.

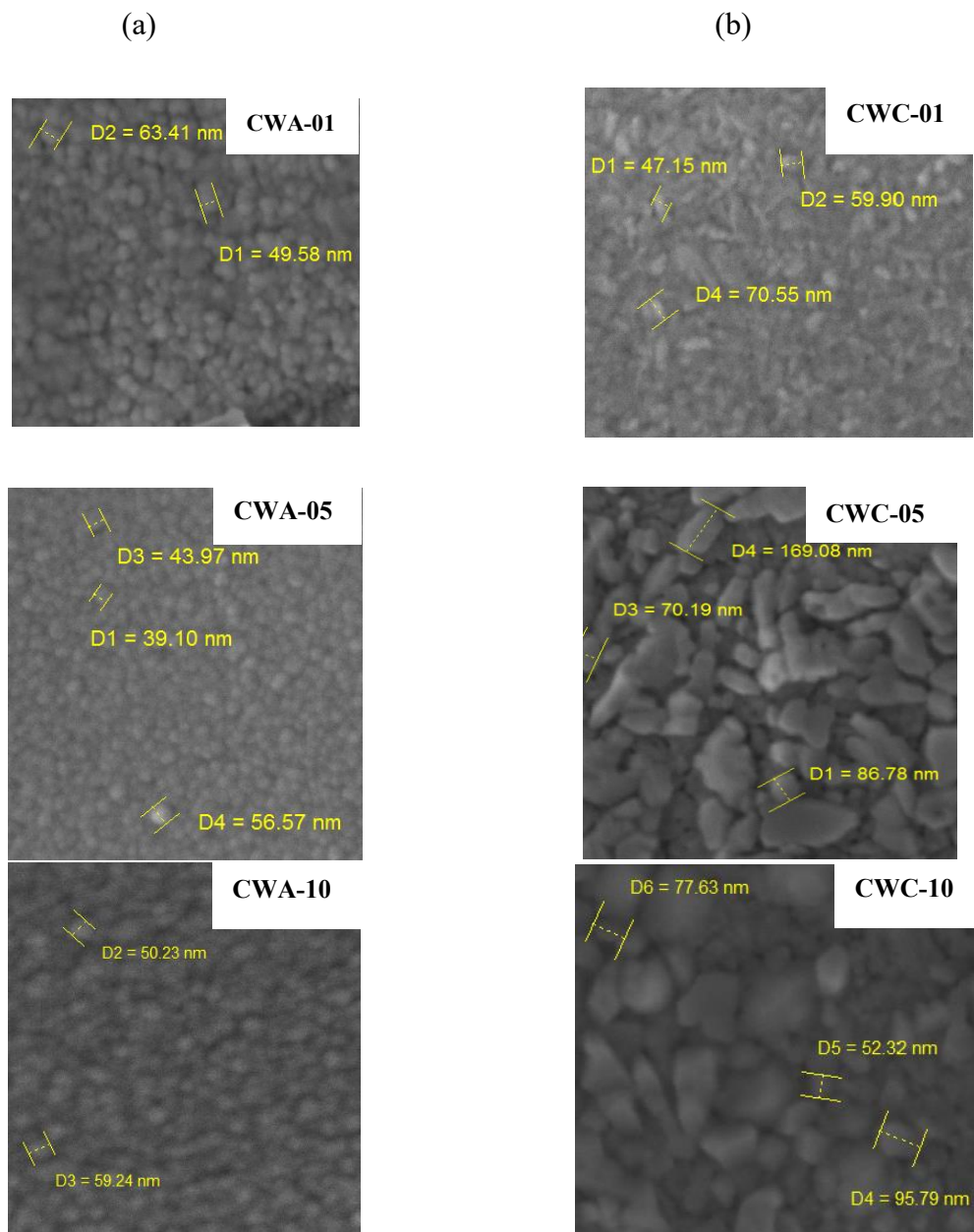


Figura 19 - Micrografias obtidas por MEV-FEG dos filmes de CuO/WO_x depositados sobre substrato de silício: a) amostra amorfas b) amostras cristalinas.

As micrografias de MEV-FEG das heteroestruturas CuO/WO_x revelam diferenças morfológicas marcantes entre as amostras com WO_x amorfo (CWA-01, CWA-05 e CWA-10) e aquelas contendo WO_x cristalino (CWC-01, CWC-05 e CWC-10). Nas amostras CWA, observa-se uma superfície homogênea, composta por grãos finos e densamente empacotados, com dimensões variando majoritariamente entre 39 e 63 nm. Essa morfologia compacta está de acordo com o caráter amorfo do WO_x, que tende a formar filmes sem orientação cristalina

definida e com crescimento dominado por processos de nucleação contínua. A ausência de grãos bem individualizados sugere que o WO_x amorfo cobre o CuO de forma uniforme, suavizando o relevo superficial e reduzindo a rugosidade em escala local.

Em contraste, as micrografias das amostras CWC evidenciam uma superfície granular mais heterogênea, com grãos maiores e bem individualizados, apresentando dimensões entre 47 e 95 nm. O aumento no tamanho médio dos grãos, especialmente nas amostras CWC-05 e CWC-10, indica crescimento preferencial e coalescência granular típica de filmes cristalinos, nos quais a mobilidade superficial dos átomos durante a deposição e recozimento favorece a formação de domínios ordenados.

Além disso, nota-se que o aumento do tempo de deposição intensifica as diferenças entre os dois grupos. Para WO_x amorfo, o incremento do tempo promove apenas leve aumento no tamanho dos grãos, sem alterar substancialmente o aspecto homogêneo da superfície. Já para WO_x cristalino, o prolongamento da deposição promove crescimento colunar superficial e grãos maiores, sugerindo difusão superficial mais eficiente e reorganização estrutural. Esse comportamento pode contribuir para um transporte eletrônico mais favorável na camada cristalina, uma vez que grãos maiores e interfaces mais definidas reduzem a densidade de contornos, típicos centros de recombinação [48][98].

5.2.2. Caracterização Óptica por Elipsometria Espectral

A seguir, são apresentados os resultados de caracterização óptica dos filmes, obtidos por elipsometria espectral [98] utilizando um elipsômetro Horiba UVISEL 2, equipamento que permite a determinação precisa de parâmetros ópticos como índice de refração, coeficiente de extinção e espessura óptica em ampla faixa espectral. A análise dos dados foi realizada com o pacote DeltaPsi2 (Horiba), aplicando o modelo óptico em camadas exemplificado na **Figura 20**.

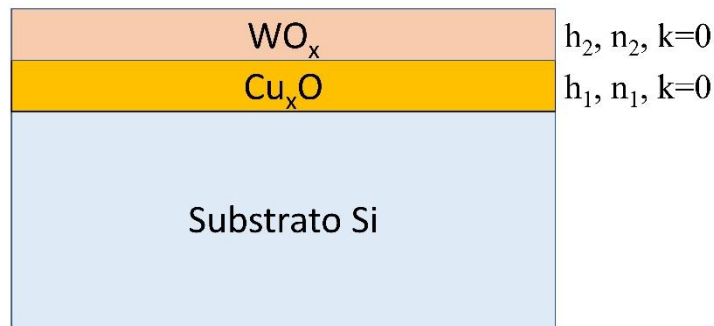


Figura 20 - Modelo utilizado para realizar os ajustes teóricos das medidas de elipsometria.

A **Figura 21** mostra as curvas de dispersão de $I_s = \sin^2\Psi \cdot \sin\Delta$ e $I_c = \sin^2\Psi \cdot \cos\Delta$, em que Ψ e Δ correspondem aos ângulos elipsométricos convencionais [98].

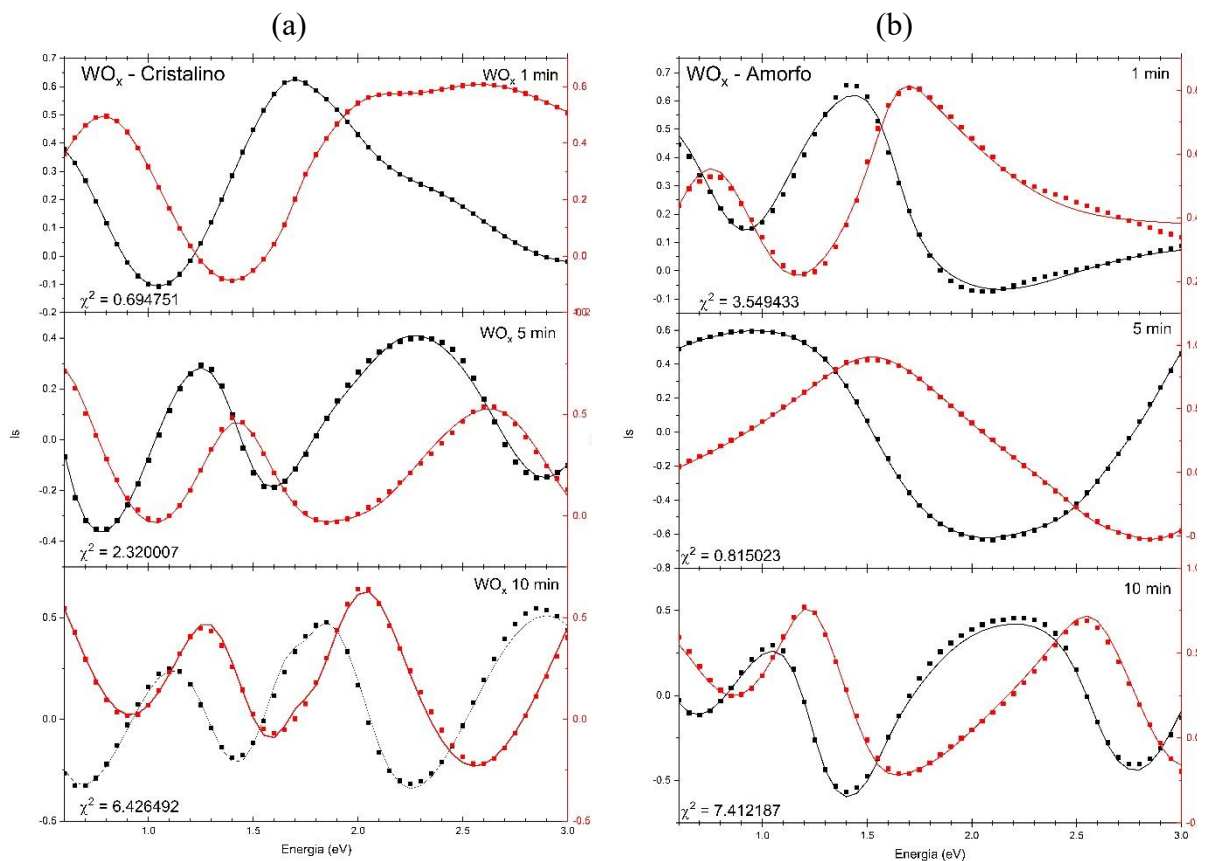


Figura 21 – Espectros elipsométricos experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) de I_s (preto) e I_c (vermelho) para filmes bicamada CuO/ WO_x depositados sobre Si, em que (a) mostra WO_x cristalino e (b) WO_x amorfo. Em ambos, de cima para baixo, as curvas correspondem a tempos de deposição de WO_x de 1, 5 min e 10 min.

Para ambos os óxidos, a resposta óptica foi melhor reproduzida utilizando a relação de dispersão amorfa de Forouhi-Bloomer [77,99]. Como o ajuste elipsométrico foi restrito à região espectral não absorvente, k foi mantido fixo apenas nessa faixa; os valores de k discutidos posteriormente foram determinados a partir das medidas de transmitância/absorbância no UV-Vis. O substrato de Si cristalino foi mantido fixo, importando-se seu índice de refração complexo a partir de uma varredura de referência independente, de modo que somente as espessuras dos filmes e os parâmetros dos osciladores foram otimizados durante o ajuste por mínimos quadrados não lineares [77,99].

Essa abordagem resultou consistentemente em baixos valores de χ^2 para todas as amostras, confirmando que o modelo escolhido descreve adequadamente o comportamento óptico de CuO e WO_x em seu estado como depositado. Para as amostras com 1 min de deposição de WO_x, tanto na condição amorfa quanto na cristalina, adotou-se um refinamento específico do modelo: a camada superior foi representada por WO_x combinado a uma fração de vazio (void), ou seja, uma camada efetiva WO_x/void. Essa modelagem mostrou-se necessária para alcançar ajustes satisfatórios e é fisicamente justificável, uma vez que as imagens de MEV-FEG evidenciaram que, nesse tempo de deposição, não há recobrimento homogêneo da superfície de CuO.

Na **Figura 22(a)** observa-se que os filmes de CuO mantiveram espessura praticamente constante ao longo de toda a série, mesmo nos pares em que o WO_x cristalino exigiu dois tratamentos térmicos (o *annealing* inicial para cristalizar o CuO e um segundo *annealing* após a deposição do WO_x). As variações observadas (\approx 130-150 nm, com desvios pontuais dentro da incerteza do ajuste) não mostram tendência sistemática com o tempo de WO_x nem com o estado amorfo/cristalino, indicando boa estabilidade termo-mecânica do Cu_xO e ausência de efeitos mensuráveis de densificação ou interdifusão que alterassem sua espessura ótica.

Para WO_x, apresentado na **Figura 22(b)**, a espessura cresce com o tempo de deposição. Nas amostras de 1 min (amorfa e cristalina), o ajuste exigiu uma camada efetiva WO_x/void, por isso esses valores devem ser interpretados como espessuras óticas efetivas. Para estimar a taxa de deposição, é mais confiável usar o intervalo 5 e 10 min, no qual os filmes já são contínuos. Estes resultados correspondem a uma taxa de deposição de \sim 15nm.min⁻¹, resultado coerente com o trabalho anteriormente realizado no mesmo sistema de *sputtering* [100].

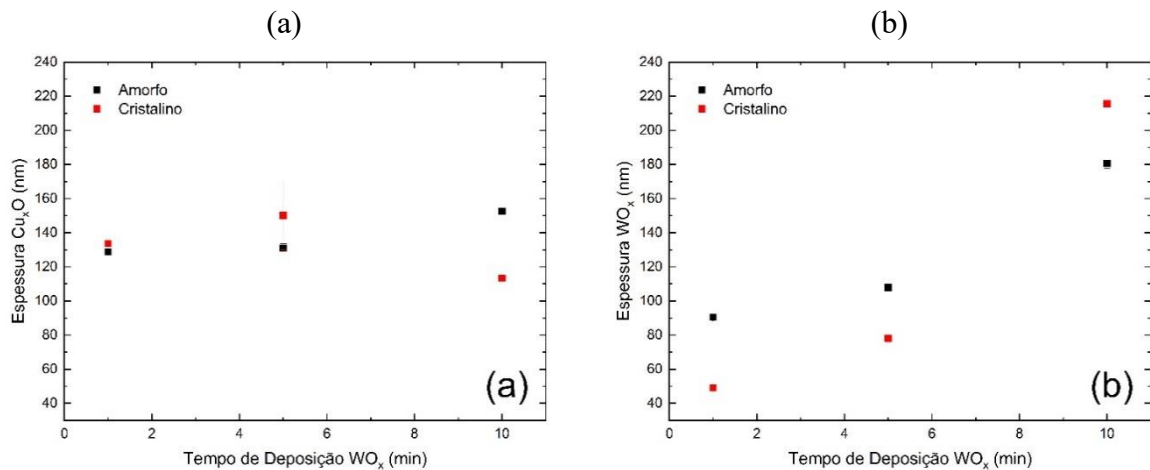


Figura 22 – Espessura dos filmes de (a) Cu_xO e (b) WO_x em função do tempo de deposição dos filmes de WO_x. Os símbolos pretos e vermelhos estão relacionados aos filmes de WO_x amorfos e cristalinos, respectivamente.

A **Figura 23** apresenta os espectros de índice de refração (n) do WO_x em função do tempo de deposição da camada de WO_x para os filmes cristalinos e amorfos. Os espectros de exibem dispersão normal no intervalo 600-2000 nm, com n mais alto no visível, tendendo a um patamar no NIR, onde as amostras convergem para valores típicos de $\sim 2,0$ - $2,2$, compatíveis com a literatura para WO_x depositado por *magnetron sputtering* e caracterizado por elipsometria [28,101]. Em cada tempo de deposição, os filmes cristalinos apresentam n sistematicamente maior que os amorfos, sobretudo em menores comprimentos de onda, o que é coerente com densificação e maior ordenamento induzidos pelo recozimento, processos que aumentam a polarizabilidade efetiva e, portanto, o índice de refração [102]. O fato de o WO_x amorfo de 1 min exibir n mais baixo e dispersão mais acentuada é consistente com a cobertura incompleta/porosidade observada e com o modelo de camada efetiva WO_x/void usado no ajuste: em filmes porosos, o n medido por elipsometria é um índice efetivo reduzido, bem descrito por aproximações de meio efetivo (EMA) como a de Bruggeman, nas quais a incorporação de frações de vazio diminui o n efetivo [103]. Pequenas diferenças entre as curvas cristalinas de 5 e 10 min concentradas no visível podem advir de correlações do ajuste entre espessura e parâmetros do oscilador quando se está mais próximo da borda de absorção. Em comprimentos de onda longos, as três curvas cristalinas convergem.

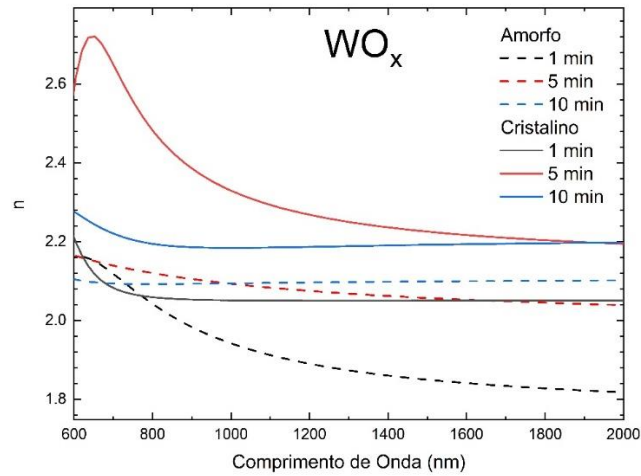


Figura 23 - Índice de refração n do WO_x (600–2000 nm) para filmes amorfo (linhas tracejadas) e cristalino (linhas contínuas) depositados sobre Cu_xO com tempos de deposição de 1, 5 e 10 min.

5.2.3. Caracterização da Rugosidade Superficial

Os mapas topográficos obtidos por perfilometria 3D, utilizando um perfilômetro KLA Tencor P-7, mostram que a rugosidade média superficial (S_a) das heteroestruturas CuO/WO_x sobre FTO diminui progressivamente com o aumento do tempo de deposição, tanto para os filmes amorfos (CWA) quanto para os cristalinos (CWC), conforme apresentado na **Figura 24**. Em comparação ao CuO puro (OC), todas as heteroestruturas exibiram valores de S_a substancialmente menores. Esse comportamento é coerente com as micrografias obtidas por MEV-FEG, que revelam que a camada superior de WO_x , independentemente de estar em fase amorfa ou cristalina, forma uma superfície mais densa, contínua e regular do que o CuO isolado. Dessa forma, o WO_x atua como uma camada de alisamento que recobre irregularidades, poros e descontinuidades da topografia original, resultando em superfícies morfologicamente mais uniformes, conforme evidenciado pelas duas técnicas.

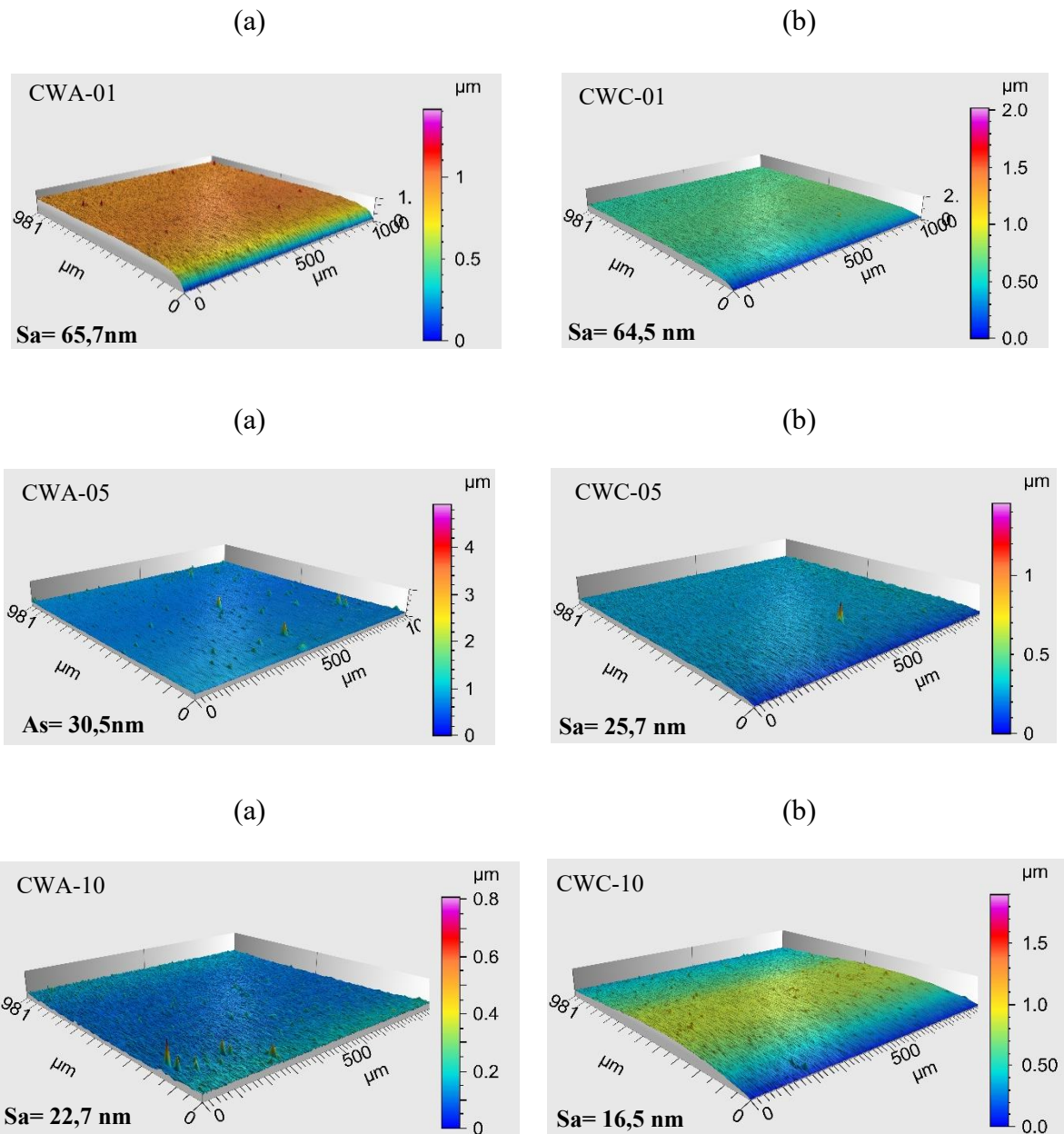


Figura 24 - Mapas topográficos obtidos por perfilometria 3D das heteroestruturas de CuO/WO_x depositadas sobre substrato de FTO, mostrando a rugosidade média (S_a) das amostras cristalinas (CWC) e amorfas (CWA) a) amostras amorfas b) amostras cristalinas.

Nas amostras com WO_x amorfo, a rugosidade S_a reduziu de 65,7 nm para 22,7 nm, indicando um alisamento gradual da superfície devido à densificação do filme amorfo. Já nas amostras com WO_x cristalino, a redução foi ainda mais pronunciada, de 64,5 nm para 16,5 nm, refletindo a maior mobilidade atômica e melhor ordenamento estrutural, características que favorecem a formação de camadas densas, compactas e coesas.

A comparação entre pares equivalentes evidencia que as heteroestruturas cristalinas apresentam rugosidade consistentemente menor que as amorfas, principalmente nas condições intermediárias e finais (CWC-05 e CWC-10), reforçando a influência da cristalinidade do WO_x na uniformidade superficial.

5.2.4. Caracterização das Propriedades Ópticas

Os espectros de transmitância óptica, mostrados na **Figura 25 (a)** e as curvas de Tauc Plot, apresentados na **Figura 25 (b)** referem-se às heteroestruturas constituídas por filmes finos de óxido de tungstênio (WO_x) depositados sobre filmes OC-60. O objetivo desta análise é avaliar como a presença e o estado estrutural do WO_x influenciam as propriedades ópticas e eletrônicas do sistema, permitindo inferir parâmetros fundamentais, como a largura da banda proibida (E_{gap}) e a capacidade de absorção da luz, aspectos essenciais para a aplicação dessas heteroestruturas em dispositivos fotoeletroquímicos.

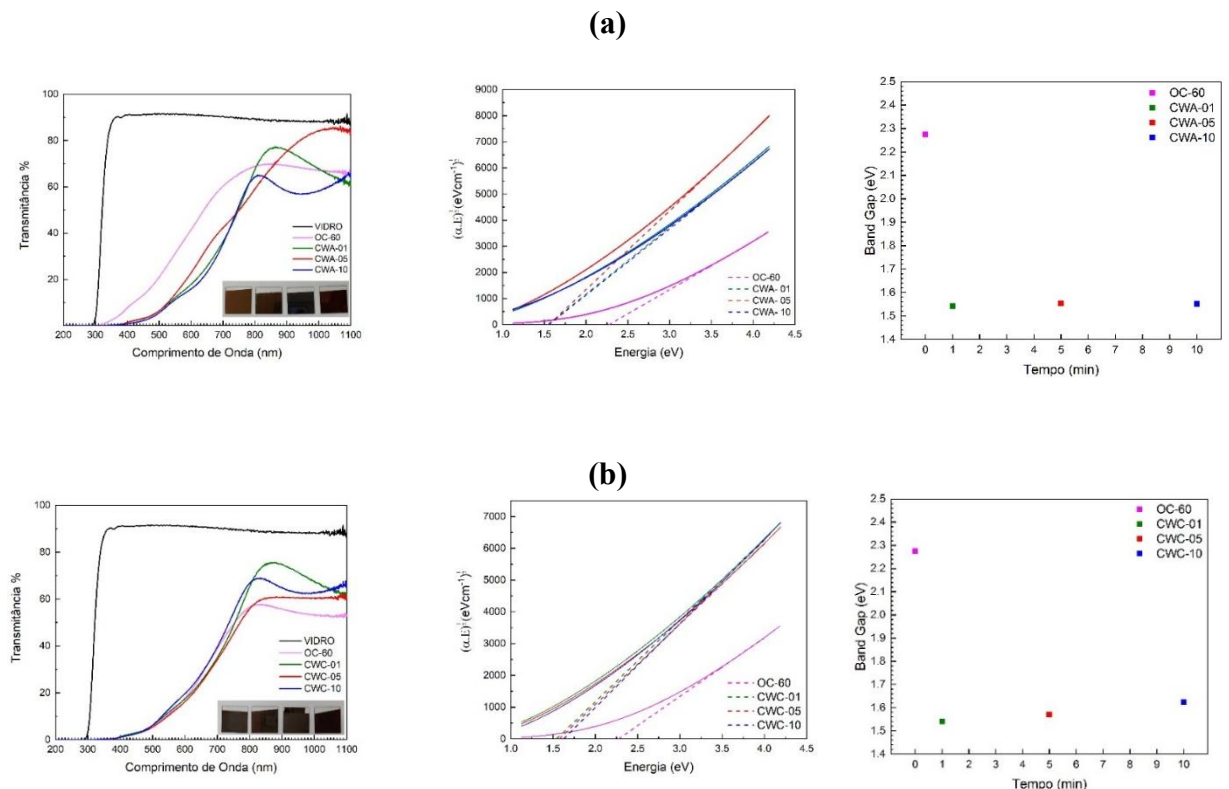


Figura 25 - Espectros de transmitância óptica, gráfico de Tauc e energia de bandgap das heteroestruturas de CuO/WO_x com o WO_x **(a)** amorfo e **(b)** cristalino.

A análise dos espectros de transmitância óptica e das curvas de Tauc das heteroestruturas CuO/WO_x evidencia diferenças marcantes entre os filmes amorfos (CWA) e cristalinos (CWC), refletindo o impacto direto da estrutura, da espessura e da ocorrência de reações interfaciais sobre o comportamento óptico dos materiais. Para as amostras amorfas, observa-se que o aumento do tempo de deposição promove maior absorção na região do visível e do infravermelho próximo, com redução significativa da transmitância em comparação ao filme de CuO isolado (OC-60). Essa tendência está associada ao aumento da espessura da camada de WO_x e à sua natureza desordenada, que introduz densidade elevada de estados localizados e maior dispersão da luz. As curvas de Tauc correspondentes mostram que os valores de bandgap óptico extraídos deslocam-se para menores energias com o aumento do tempo de deposição, comportamento compatível com a incorporação de defeitos estruturais e vacâncias de oxigênio típicas de WO_x amorfo. Tal efeito é relatado em estudos de óxidos de tungstênio amorfos, nos quais o desordenamento local e a subestequiometria estreitam a banda proibida e intensificam a absorção no visível [104].

Para as amostras cristalinas, por outro lado, o comportamento óptico apresenta características distintas. A transmitância mostra maior regularidade espectral, com borda de absorção mais definida e menores flutuações que nos filmes amorfos, indicando maior homogeneidade e ordenamento estrutural. As curvas de Tauc revelam bandgaps mais altos e significativamente menos dispersos entre si, compatíveis com a formação de WO₃ cristalino após o tratamento térmico. No entanto, nas amostras CWC-05 e CWC-10 observa-se um deslocamento adicional das curvas para energias menores, sugerindo a presença de uma terceira contribuição óptica. Esse comportamento é coerente com uma possível formação parcial da fase CuWO₄, detectada por difração de raios X e amplamente relatada na literatura em sistemas CuO/WO_x submetidos a recozimento [105]. Como CuWO₄ possui *bandgap* intermediário entre CuO e WO₃ (cerca de 2,2–2,4 eV), sua formação altera o perfil de absorção e justifica a mudança de curvatura observada nos gráficos de Tauc das amostras mais espessas.

A comparação entre os dois conjuntos de amostras evidencia que a transição amorfo/cristalino não apenas muda a largura de banda proibida, mas também redefine os mecanismos eletrônicos responsáveis pela absorção óptica. Enquanto nos filmes amorfos a resposta óptica é dominada por estados eletrônicos desordenados e por transições indiretas associadas a WO_x subestequiométrico, nos filmes cristalinos a banda proibida efetiva reduz gradualmente e a eficiência de absorção na faixa do visível aumenta, favorecendo a aplicação em fotoeletrodos. Esses resultados estão alinhados com o que tem sido reportado para

heteroestruturas de base CuO/WO_x , em que a evolução microestrutural via tratamento térmico melhora a separação de cargas e expande a janela espectral útil da estrutura semicondutora [106,107].

5.2.5. Caracterização Estrutural por Difração de Raios X

A análise por difração de raios X (XRD), realizada em difratômetro *PANalytical Empyrean* na configuração θ - 2θ utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ (1,54148nm), um passo de 0,13 graus e tempo por passo de 30 s. Os difratogramas de DRX apresentados na **Figura 26** evidenciam uma diferença clara entre o comportamento estrutural das heteroestruturas de WO_x em seus estados amorfo e cristalino. Em todas as amostras, é possível ver dois picos característicos da fase monoclinica do CuO em 35,5 graus e 38,8 graus, indicando que o processo de deposição do WO_x não afetou significativamente a estrutura cristalográfica do CuO .

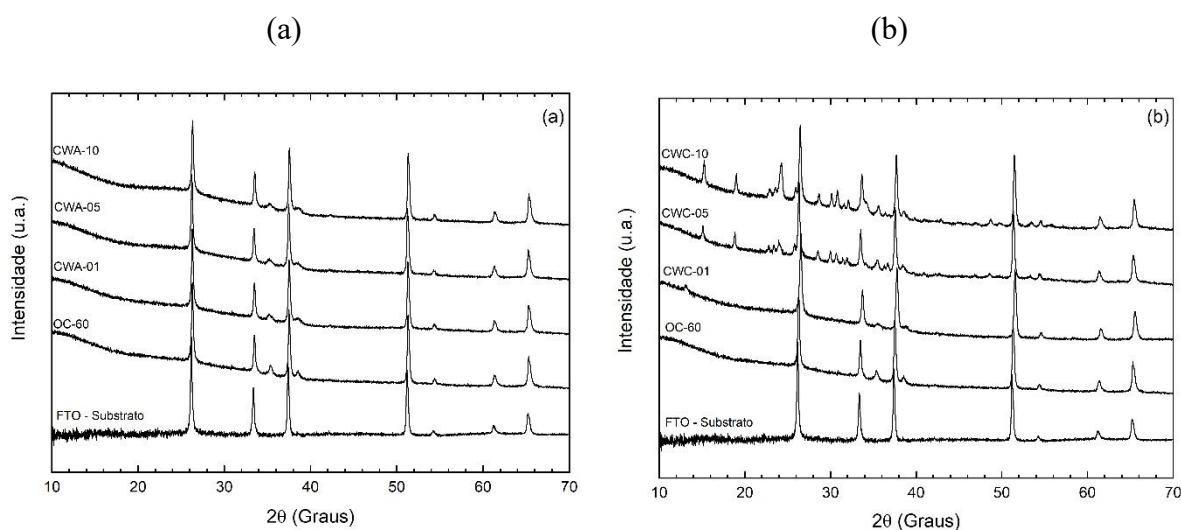


Figura 26 - Difratogramas de DRX dos (a) filmes amorfos e (b) filmes cristalinos.

Para as amostras com a camada de WO_x amorfo (**Figura 26a**), não há a presença de picos definidos relacionados ao WO_x , o que indica a ausência de ordem de longo alcance e o predomínio de uma estrutura amorfa. Tal característica é típica de filmes nos quais os átomos de tungstênio e oxigênio não dispõem de energia suficiente para se reorganizar em uma rede cristalina. Já para os filmes com a camada de WO_x cristalino, há um comportamento interessante (**Figura 26b**). A amostra com 1 min de deposição de WO_x apresenta apenas um

pico extra em 13,3 graus que é relacionado a um pico a uma fase subestecométrica do WO_x [108]. Já as amostras com camadas de WO_x mais grossas (05 e 10 min) é possível observar vários picos novos que, a princípio, estão relacionados ao CuWO_4 , indicando que o tratamento térmico posterior favoreceu a difusão de átomos de Cu para a camada de WO_x , produzindo um ordenamento estrutural do material.

Para entender melhor este comportamento, os difratogramas obtidos foram refinados utilizando o método de *Le Bail* [66,109], que oferece ferramentas confiáveis para a desconvolução de picos sobrepostos e para a determinação precisa dos parâmetros da rede cristalina. A **Figura 27** apresenta os difratogramas e os respectivos refinamentos Le Bail das heteroestruturas de CuO/WO_x , com a camada de WO_x amorfa. Os resultados dos refinamentos estão resumidos na **Tabela 8**. Como podemos observar, em todas as medidas, não foi necessário utilizar padrões relacionados ao WO_x , confirmando a característica amorfa desta camada. Além disso, como pode ser observado na **Tabela 8**, a deposição da camada de WO_x não afetou significativamente os parâmetros estruturais do CuO previamente depositado e tratado, sendo possível detectar apenas um aumento no tamanho.

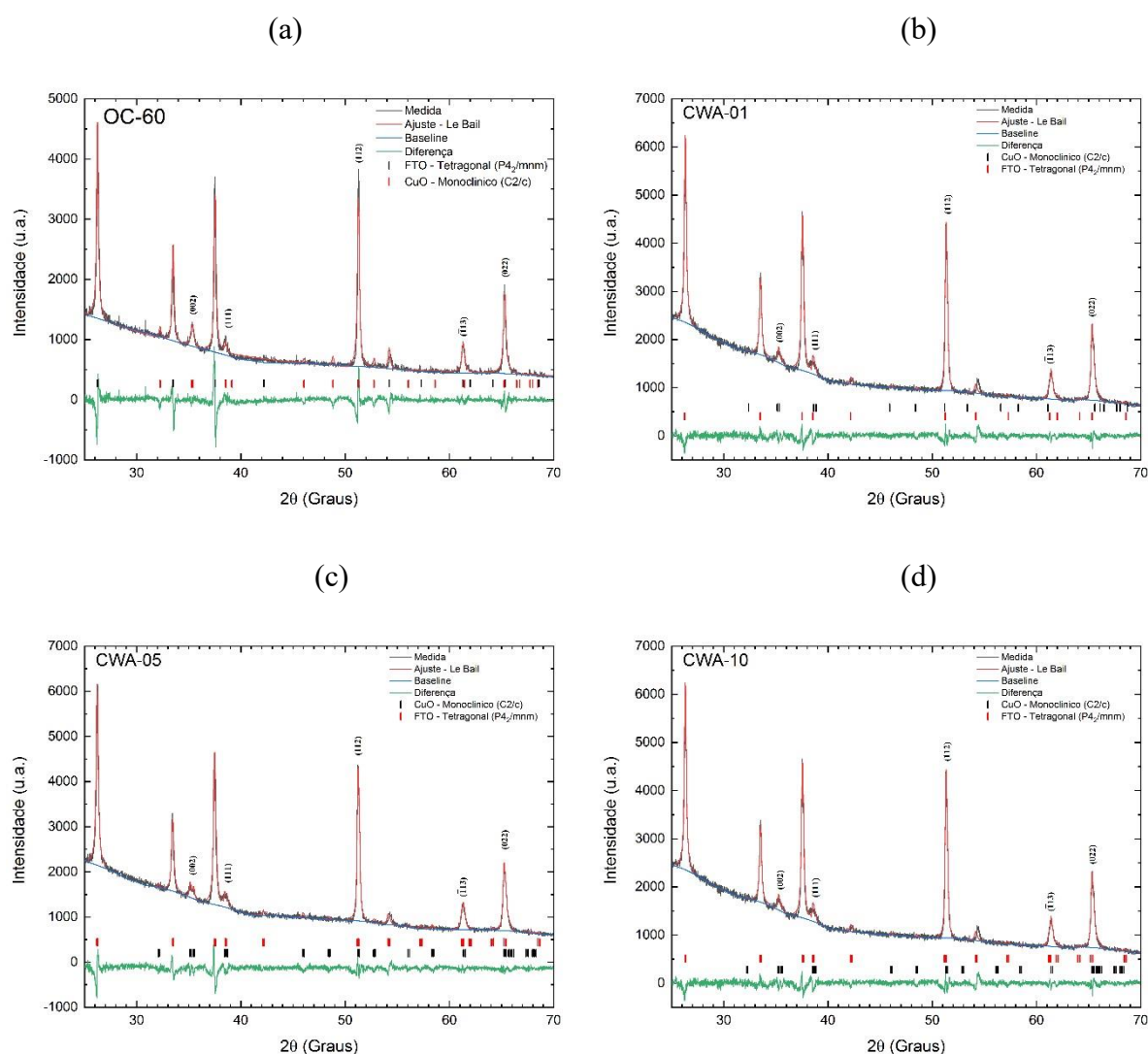


Figura 27 - Difratoformas de DRX dos filmes (a) OC-60, (b) CWA-01, (c) CWA-05, (d) CWA-10

Tabela 8 – Parâmetros de rede obtidos por meio do refinamento *Le Bail* das medidas de DRX das heteroestruturas de CuO/WO_x, com a camada de WO_x amorfa.

Amostra	CuO				TMC (nm)	GoF
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (graus)		
OC-60	4,647(2)	3,4554(5)	5,113(1)	99,66(3)	39(3)	2,48765
CWA-01	4,681(4)	3,4225(8)	5,156(6)	99,8(1)	36(5)	2,0212
CWA-05	4,7042(8)	3,4576(3)	5,111(5)	99,838(8)	63(5)	2,7678
CWA-10	4,7114(9)	3,4595(3)	5,1226(5)	99,867(6)	56(8)	2,17599

Em contrapartida, como podemos observar na **Figura 28**, as heteroestruturas com a camada de WO_x cristalina apresentam um comportamento estrutural nitidamente distinto. Embora os picos característicos do substrato FTO permaneçam predominantes e os do CuO continuem presentes em todas as amostras, nota-se o surgimento gradual de diversos picos de difração à medida que o tempo de deposição aumenta. Estes picos estão relacionados à fase triclinica do CuWO_x (grupo espacial $P\bar{1}$, nº 2). Os parâmetros obtidos pelos refinamentos, estão resumidos na **Tabela 8**.

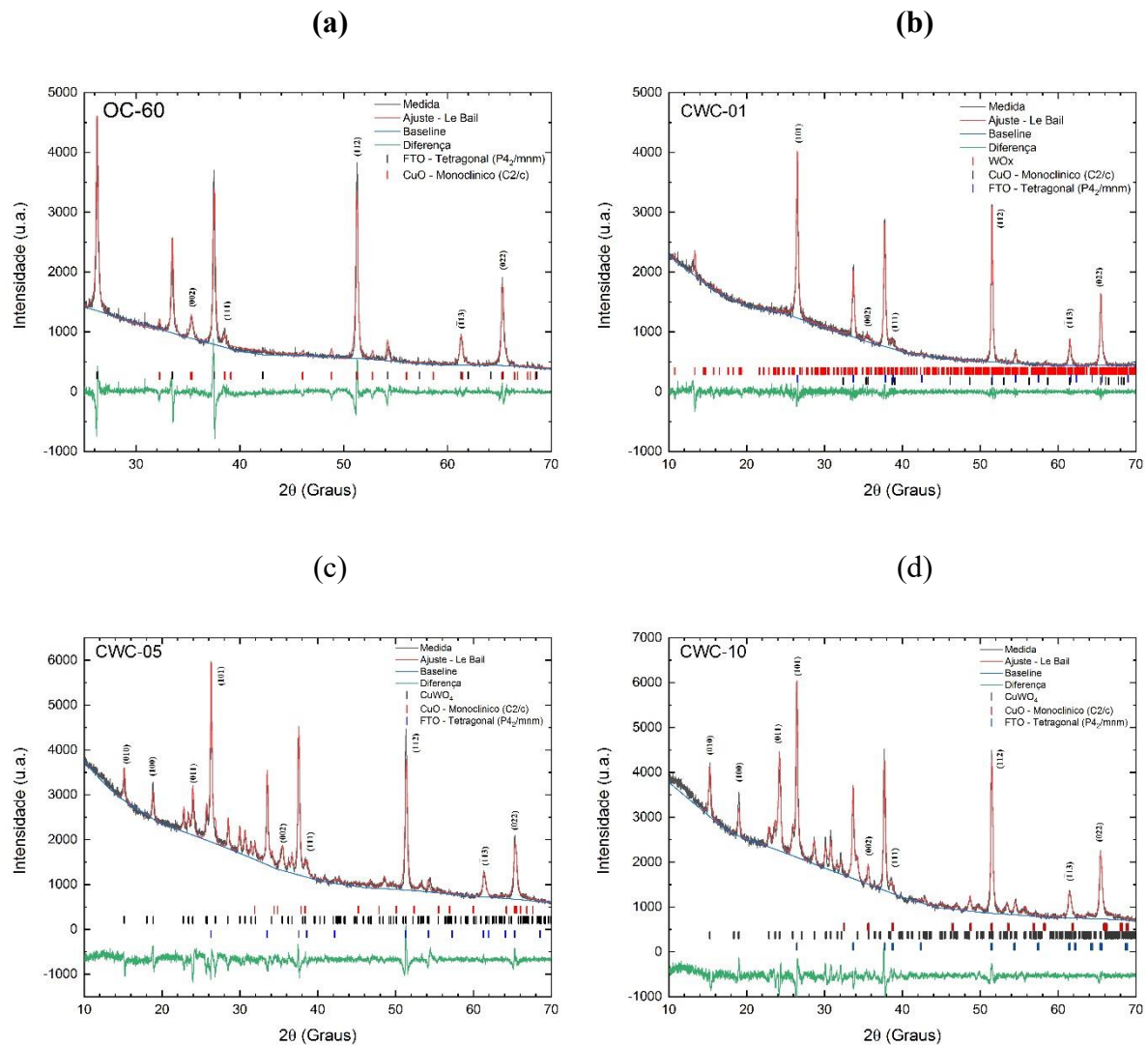


Figura 28 - Difratogramas de DRX dos filmes (a) OC-60, (b) CWC-01, (c) CWC-05, (d) CWC-10.

A formação da fase CuWO_4 nas amostras com camadas de WO_x mais espessas (5 e 10 min de deposição) pode ser atribuída a uma reação interfacial de estado sólido entre CuO e WO_3 durante o recozimento térmico. Essa reação ocorre por difusão mútua de íons Cu^{2+} e W^{6+}

através da interface, levando à formação de uma fase estável de tungstato de cobre (CuWO_4) quando há quantidade suficiente de material e energia térmica para sustentar a conversão. A literatura mostra que o CuWO_4 é termodinamicamente favorecido acima de aproximadamente 450–550 °C, faixa em que há mobilidade iônica suficiente para permitir a difusão sólida e a consequente reação entre CuO e WO_3 [110,111]. Em filmes finos depositados por *magnetron sputtering*, onde as distâncias de difusão são menores, a formação dessa fase pode ocorrer em temperaturas ligeiramente inferiores, como observado nas amostras tratadas a 450 °C.

Tabela 8 – Parâmetros de rede obtidos por meio do refinamento *Le Bail* das medidas de DRX das heteroestruturas de CuO/WO_x , com a camada de WO_x cristalina.

Amostra	CuO							
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (graus)	TMC (nm)	GoF		
OC-60	4,647(2)	3,455(5)	5,113(1)	99,66(3)	39(3)	2,48765		
CWC-01	4,686(7)	3,452(9)	5,121(1)	99,93(2)	51 (5)	0,51759		
CWC-05	4,734(1)	3,483(2)	5,261(3)	99,23(8)	28(3)	1,64375		
CWC-10	4,721(3)	3,423(1)	5,108(4)	99,43(6)	67(5)	2,7792		
Amostra	$\text{W}_{17}\text{O}_{47}$ - Monoclínica							
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (graus)	TMC (nm)	GoF		
CWC-01	18,866(2)	3,7855(3)	12,319(1)	102,691(7)	39(7)	0,51759		
Amostra	CuWO_4 - Triclinica							
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (graus)	β (graus)	γ (graus)	TMC (nm)	GoF
CWC-05	4,716(7)	5,860(6)	4,888(7)	88,317(9)	92,703(6)	97,372(9)	42(1)	1,64375
CWC-10	4,730(4)	5,865(6)	4,855(7)	88,341(6)	92,593(6)	97,330(8)	32(7)	2,7792

A dependência da formação de CuWO_4 com o tempo de deposição do WO_x indica que a espessura da camada exerce papel determinante na cinética da reação. Para tempos curtos (1 min), a camada de WO_x é muito fina (ou mesmo não há o recobrimento completo da superfície do CuO) para que a zona reacional cresça além de alguns nanômetros, resultando apenas em uma fina região subestequiométrica (WO_{3-x}) rica em vacâncias de oxigênio. Já para 5 e 10 min, há espessura suficiente para permitir difusão interfacial e completar a reação $\text{CuO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{CuWO}_4$, como também foi relatado em filmes bicamada CuO/WO_3 após tratamento térmico [112].

O estado estrutural do WO_x também exerce influência direta. Camadas amorfas, como as depositadas a frio, são energeticamente menos favoráveis à difusão iônica e à nucleação de

CuWO₄, de modo que nessas amostras predominam apenas os sinais de CuO, sem evidências de reação interfacial. Por outro lado, as camadas cristalinas apresentam planos atômicos bem definidos e energia de rede mais estável, favorecendo a intercalação de Cu²⁺ e a formação ordenada do tungstato. Trabalhos recentes sobre a engenharia interfacial em heteroestruturas CuO/WO₃ e CuWO₄/WO₃ confirmam que o aumento da cristalinidade e da espessura da camada de WO₃ intensifica a formação de CuWO₄ e melhora o acoplamento eletrônico entre as fases [113,114].

Além de sua relevância estrutural, a formação de CuWO₄ modifica as propriedades eletrônicas da interface. Wen et al. relatam que essa fase apresenta um alinhamento de bandas favorável à separação de portadores e à redução da resistência de transferência de carga, o que se reflete no aumento da densidade de corrente e na eficiência fotoeletroquímica [115]. Como será apresentado nas próximas seções, o surgimento de CuWO₄ nas amostras de 5 e 10 min coincidiu com menor resistência de transferência e maior área eletroquimicamente ativa, reforçando o papel dessa fase como mediadora de transporte de carga e sítios ativos na interface CuO/WO_x [45,116].

5.2.6. Caracterização dos Modos Vibracionais

Os espectros Raman apresentados na **Figura 29** referem-se às heteroestruturas CuO/WO_x depositadas em substratos de vidro (FTO) e silício, sendo as primeiras correspondentes às amostras amorfas (CWA) e as segundas às cristalinas (CWC).

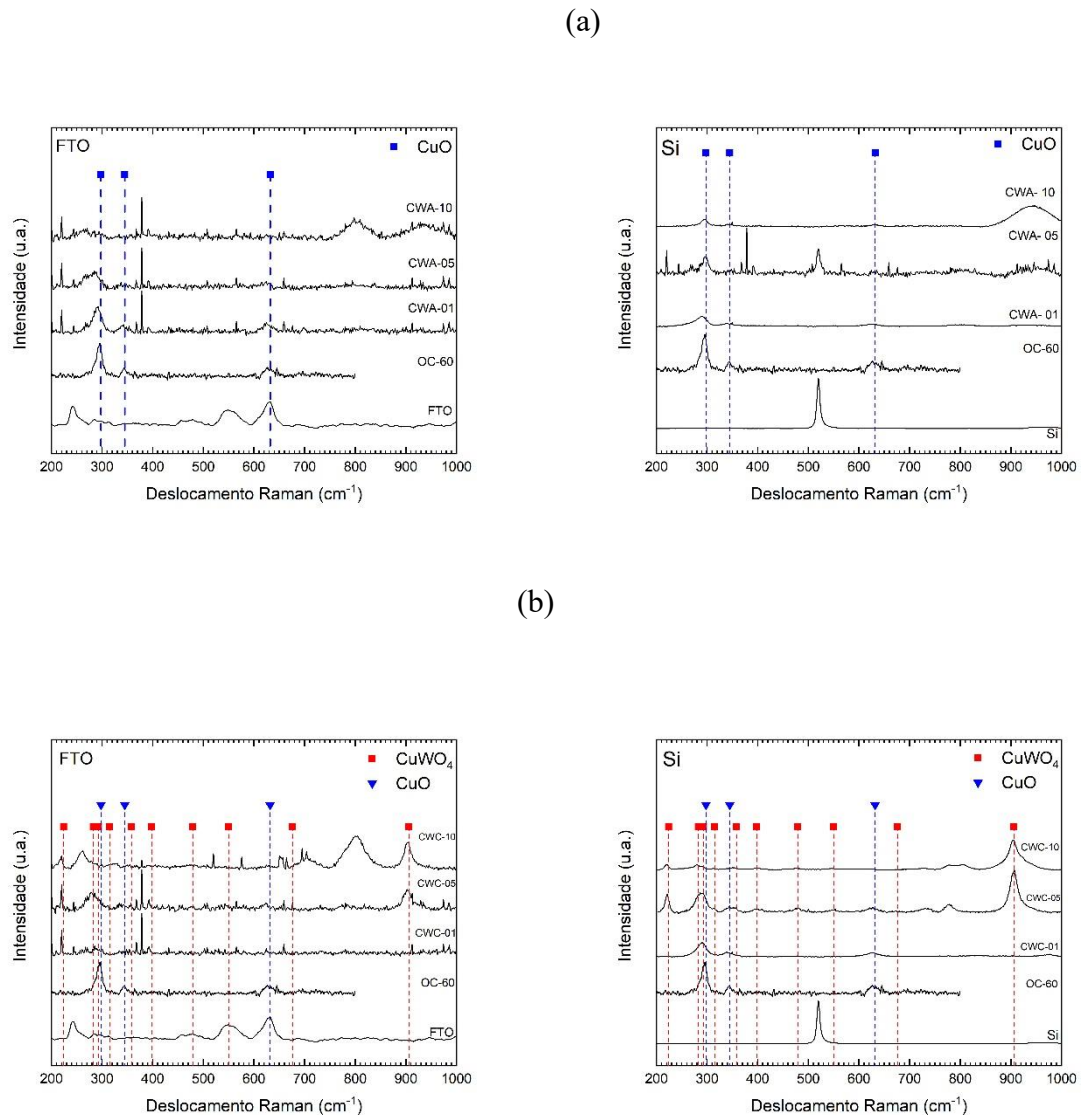


Figura 29 - Espectros Raman das heteroestruturas CuO/WO_x (a) amorfas (CWA) e (b) cristalinas (CWC) depositadas sobre FTO e silício.

Os espectros obtidos revelam diferenças marcantes entre os filmes contendo WO_x amorfo (CWA) e aqueles contendo WO_x cristalino (CWC), refletindo diretamente o efeito do tempo de deposição e das condições de recozimento na evolução estrutural das camadas superiores.

Nos filmes CWA, os espectros Raman apresentam bandas largas, difusas e de baixa resolução, especialmente nas regiões de 200-450 cm⁻¹ e 650-850 cm⁻¹, características de WO_x

em estado amorfo. Sobre FTO, observa-se atenuação gradual das bandas de CuO presentes no filme controle (OC-60) à medida que aumenta a espessura do WO_x , coerente com a maior absorção óptica e recobrimento progressivo proporcionado pelos filmes CWA-05 e CWA-10. Sobre Si, comportamento semelhante é observado: o modo modo óptico transversal (TO) do substrato ($\sim 520\text{ cm}^{-1}$) diminui de intensidade com o aumento do tempo de deposição, enquanto os filmes amorfos exibem apenas envelopes vibracionais amplos, sem modos discretos atribuíveis a WO_3 cristalino ou $CuWO_4$. A ausência completa de picos estreitos e a predominância de halos Raman confirmam que, nas condições amorfas, não há formação detectável de fases cristalinas de WO_x nem sinais associados ao tungstato de cobre, reforçando as conclusões obtidas pela difração de raios X quanto à ausência de ordem estrutural nessas amostras.

Por outro lado, os espectros Raman das amostras CWC, contendo WO_x cristalino, exibem picos estreitos, intensos e bem resolvidos, distribuídos entre ~ 200 e 900 cm^{-1} , compatíveis com os modos vibracionais característicos de $CuWO_4$ cristalino. Sobre FTO, observa-se o surgimento progressivo desses picos desde CWC-01 até CWC-10, acompanhados de nítido estreitamento (redução de FWHM) e aumento de intensidade, indicando crescimento de domínios cristalinos e maior ordenamento estrutural com o aumento da espessura da camada de WO_x . A redução das bandas atribuídas ao CuO subjacente revela que a camada cristalina superior se torna opticamente dominante, o que está de acordo com as micrografias de MEV que mostram crescimento mais colunar e espesso para essas condições depositadas a quente.

Nos filmes depositados sobre Si, o comportamento é análogo: o intenso modo TO do silício reduz-se progressivamente em CWC-01, CWC-05 e CWC-10, enquanto os modos de $CuWO_4$ tornam-se cada vez mais evidentes e definidos. Pequenos deslocamentos de frequência entre os espectros em FTO e Si são esperados e podem ser atribuídos a tensões residuais, diferenças de acoplamento vibracional e variações no tamanho dos cristalitos. A identificação consistente dos modos vibracionais de $CuWO_4$ em ambos os substratos confirma que, para tempos de deposição de 5 e 10 minutos, ocorre reação interfacial entre CuO e WO_x , favorecida pelo recozimento térmico e pela maior mobilidade iônica no WO_x cristalino, resultando na formação parcial de tungstato de cobre, fenômeno também corroborado pelos difratogramas de DRX.

Em síntese, enquanto os espectros das amostras CWA confirmam a presença de WO_x amorfo e ausência de fase tungstato, os espectros das amostras CWC evidenciam claramente a formação de $CuWO_4$ cristalino, com aumento progressivo de cristalinidade e definição

espectral. A concordância entre Raman, DRX e análises morfológicas fortalece a interpretação de que a cristalinidade do WO_x , bem como sua espessura, desempenha papel determinante na formação interfacial, na organização estrutural e, como discutido em seções subsequentes, no desempenho fotoeletroquímico das heteroestruturas CuO/WO_x .

5.2.7. Caracterização Eletroquímica por Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) foi empregada para investigar o comportamento eletroquímico das heteroestruturas CuO/WO_x , permitindo avaliar os processos de (des)intercalação iônica, as transições redox e a influência da iluminação sobre a dinâmica de transporte de carga. Os voltamogramas obtidos são mostrados na **Figura 30**.

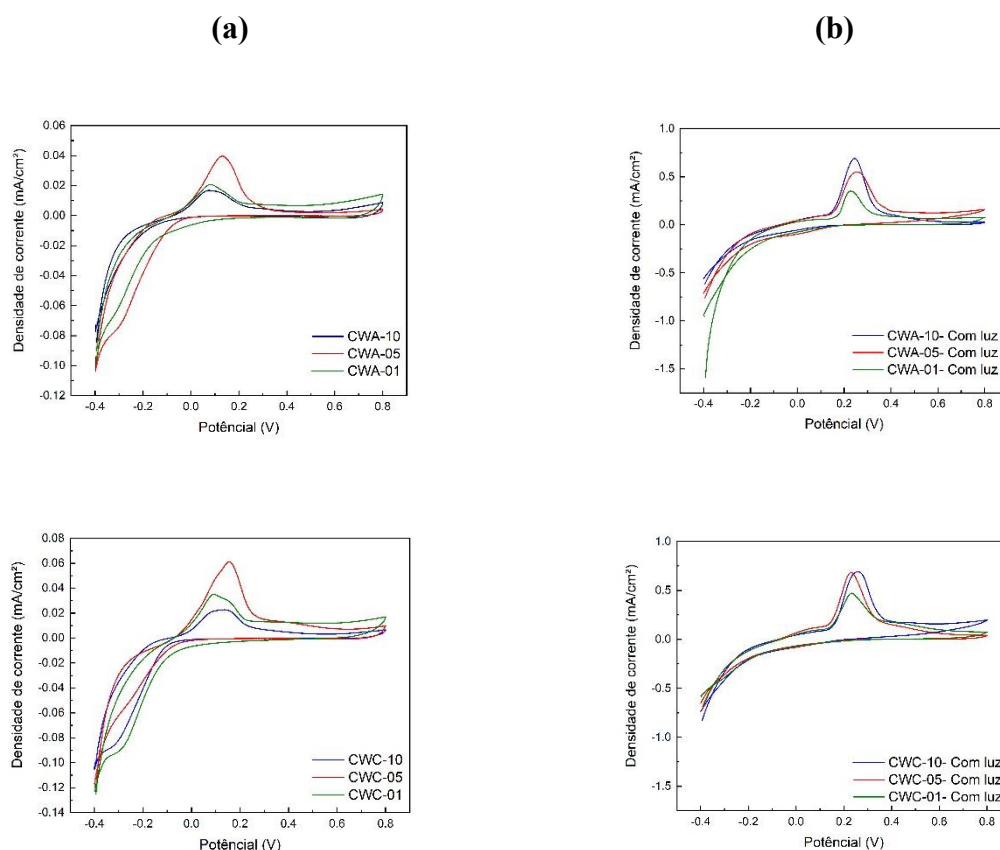


Figura 30– Comparativo das Voltametria Cíclica das amostras CWA e CWC a) sem luz b) com luz

Os voltamogramas cíclicos revelam tendências distintas para os filmes contendo WO_x amorfo (CWA) e WO_x cristalino (CWC), tanto no escuro quanto sob iluminação, refletindo diretamente a influência da microestrutura e da espessura do material sobre os processos redox e de transporte de carga.

No escuro, todos os filmes exibem o comportamento típico de tungstatos hidratados ou subestequiométricos, com um ramo catódico crescente para $E < 0$ V, associado à intercalação de Na^+ (formação de Na_xWO_x), seguido por um pico anódico entre 0,15-0,25 V, correspondente à oxidação $\text{W}^{5-} \rightarrow \text{W}^{6+}$. Os filmes CWA apresentam picos mais largos e menos intensos, indicando maior desordem estrutural, difusão iônica mais lenta e maior densidade de armadilhas eletrônicas. Já os filmes CWC, mais cristalinos, exibem picos anódicos mais estreitos, intensos e bem definidos, sugerindo cinética redox mais eficiente, menor recombinação e melhor mobilidade dos portadores. Entre estes, CWC-05 é a condição que proporciona o melhor equilíbrio entre intensidade e largura do pico, enquanto CWC-10 mostra sinais de limitação difusional decorrente da maior espessura.

Sob iluminação, observa-se aumento pronunciado da densidade de corrente em todas as amostras. Os filmes amorfos mostram melhoria moderada, ainda com picos difusos e correntes relativamente baixas, o que indica separação de cargas menos eficiente devido à ausência de ordem estrutural. Em contraste, os filmes cristalinos apresentam aumento substancial da fotocorrente, com picos fotoanódicos mais intensos e melhor sustentação de corrente após o máximo. Esse desempenho superior é particularmente evidente nas amostras CWC-05 e CWC-10, para as quais a presença parcial de CuWO_4 , fase detectada independentemente por DRX e Raman, melhora o alinhamento de bandas e favorece o transporte de carga na heterojunção p-CuO/n- WO_x . O comportamento observado confirma que a cristalinidade do WO_x e sua espessura adequada são determinantes para a otimização da resposta fotoeletroquímica [117–119]. A partir dos voltamogramas cíclicos apresentados, foram calculados os parâmetros eletroquímicos de capacitância areal, energia específica e potência específica apresentados na **Tabela 9**.

Tabela 9 - Resultados de Capacitância, Energia Específica e Potência Específica das amostras CWC e CWA.

Amostra	Capacitância (C em F/cm ²)	Energia Específica (Es em Wh/cm ²)	Potência Específica (Ps em W/cm ²)
CWA-01	$2,65 \times 10^{-3}$	$1,39 \times 10^{-7}$	$3,18 \times 10^{-5}$
CWC-01	$4,05 \times 10^{-3}$	$2,08 \times 10^{-7}$	$4,87 \times 10^{-5}$
CWA-01 - Com luz	$2,97 \times 10^{-2}$	$1,55 \times 10^{-6}$	$3,56 \times 10^{-4}$
CWC-01 - Com luz	$2,69 \times 10^{-2}$	$1,40 \times 10^{-6}$	$3,23 \times 10^{-4}$
CWA-05	$2,80 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-7}$	$3,36 \times 10^{-5}$
CWC-05	$3,41 \times 10^{-3}$	$1,61 \times 10^{-7}$	$4,09 \times 10^{-5}$
CWA-05 - Com luz	$3,13 \times 10^{-2}$	$1,79 \times 10^{-6}$	$3,75 \times 10^{-4}$
CWC-05 - Com luz	$2,74 \times 10^{-2}$	$1,31 \times 10^{-6}$	$3,29 \times 10^{-4}$
CWA-10	$1,68 \times 10^{-3}$	$8,87 \times 10^{-8}$	$2,02 \times 10^{-5}$
CWC-10	$2,80 \times 10^{-3}$	$1,38 \times 10^{-7}$	$3,35 \times 10^{-5}$

CWA-10 - Com luz	$2,31 \times 10^{-2}$	$1,09 \times 10^{-6}$	$2,77 \times 10^{-4}$
CWC-10 - Com luz	$3,50 \times 10^{-2}$	$2,08 \times 10^{-6}$	$4,20 \times 10^{-4}$

A análise comparativa dos parâmetros eletroquímicos (C, Es e Ps) das heteroestruturas CuO/WO_x amorfas (CWA) e cristalinas (CWC), no escuro e sob iluminação, revela tendências distintas que dependem simultaneamente do estado estrutural do WO_x e da espessura do revestimento. Em todas as amostras, a iluminação aumenta esses parâmetros, em consonância com a geração fotoinduzida de portadores no CuO e com a contribuição pseudocapacitiva do WO_x.

Para tempos de deposição curtos e intermediários (1 e 5 min), os filmes amorfos (CWA-01 e CWA-05) apresentam desempenho superior aos filmes cristalinos correspondentes sob iluminação, exibindo maiores valores de capacitância e energia específica. Esse comportamento decorre da elevada densidade de estados eletrônicos distribuídos no WO_x amorfo, como vacâncias de oxigênio e sítios redox deslocalizados, que favorecem acúmulo de carga e processos pseudocapacitivos rápidos em filmes finos, onde os trajetos iônicos e eletrônicos permanecem curtos e pouco restritos.

Quando a espessura aumenta (10 min de deposição), essa relação se modifica. O filme cristalino CWC-10 passa a exibir os maiores valores de C, Es e Ps, enquanto o filme amorfo equivalente (CWA-10) apresenta queda de desempenho sob luz. Esse comportamento sugere que, em espessuras maiores, a desordem estrutural do WO_x amorfo deixa de ser vantajosa: parte do volume torna-se menos acessível eletroquimicamente, surgem regiões de baixa conectividade e aumenta a probabilidade de recombinação interna e de trajetos difusionais longos. Assim, embora o volume de material seja maior, a fração efetivamente ativa para armazenamento e transferência de carga diminui, resultando em menores C, Es e Ps.

Por outro lado, o filme cristalino espesso (CWC-10) mantém boa conectividade eletrônica devido ao crescimento colunar e à maior ordem estrutural, características que favorecem mobilidade de portadores e reduzem heterogeneidades energéticas. A literatura e os resultados estruturais obtidos por DRX e Raman indicam ainda a possível formação parcial de CuWO₄ em tempos de deposição mais longos, o que melhora o acoplamento eletrônico na heterojunção p-CuO/n-WO_x e contribui para o aumento de C, Es e Ps.

Dessa forma, a análise integrada dos parâmetros eletroquímicos indica que, entre os filmes amorfos, as melhores respostas sob iluminação são obtidas para espessuras finas a intermediárias, nas quais a elevada densidade de estados desordenados favorece processos pseudocapacitivos rápidos e alta fração de volume ativo. Em filmes amorfos mais espessos,

embora a condução e a transferência de carga possam melhorar, parte substancial do material torna-se menos acessível eletroquimicamente, resultando em menores valores de C, Es e Ps.

Em contraste, os filmes cristalinos apresentam tendência oposta: seu desempenho eletroquímico melhora com o aumento da espessura, beneficiando-se da maior ordem estrutural, da melhor conectividade eletrônica e da formação parcial de CuWO_4 , fatores que favorecem separação de cargas e participação ativa de todo o volume iluminado.[120–122].

Sendo assim, no contexto de aplicações fotoeletroquímicas, em que a separação e extração eficiente de portadores são cruciais, os resultados indicam que as heteroestruturas cristalinas, especialmente CWC-05 e CWC-10, são mais adequadas, pois combinam menores perdas resistivas, maior eficiência fotoinduzida e estabilidade superior. Já os filmes amorfo se mostram vantajosos como camadas ultrafinas ou intermediárias, mas não como estruturas espessas destinadas ao transporte eficiente de carga em PEC [114,123,124]. Para aprofundar essa distinção entre volume ativo e eficiência de transporte, foram realizadas as medidas de capacitância de dupla camada (Cdl) e área eletroquimicamente ativa (ECSA), permitindo avaliar diretamente a fração de superfície realmente acessível aos processos de carga e descarga em cada filme.

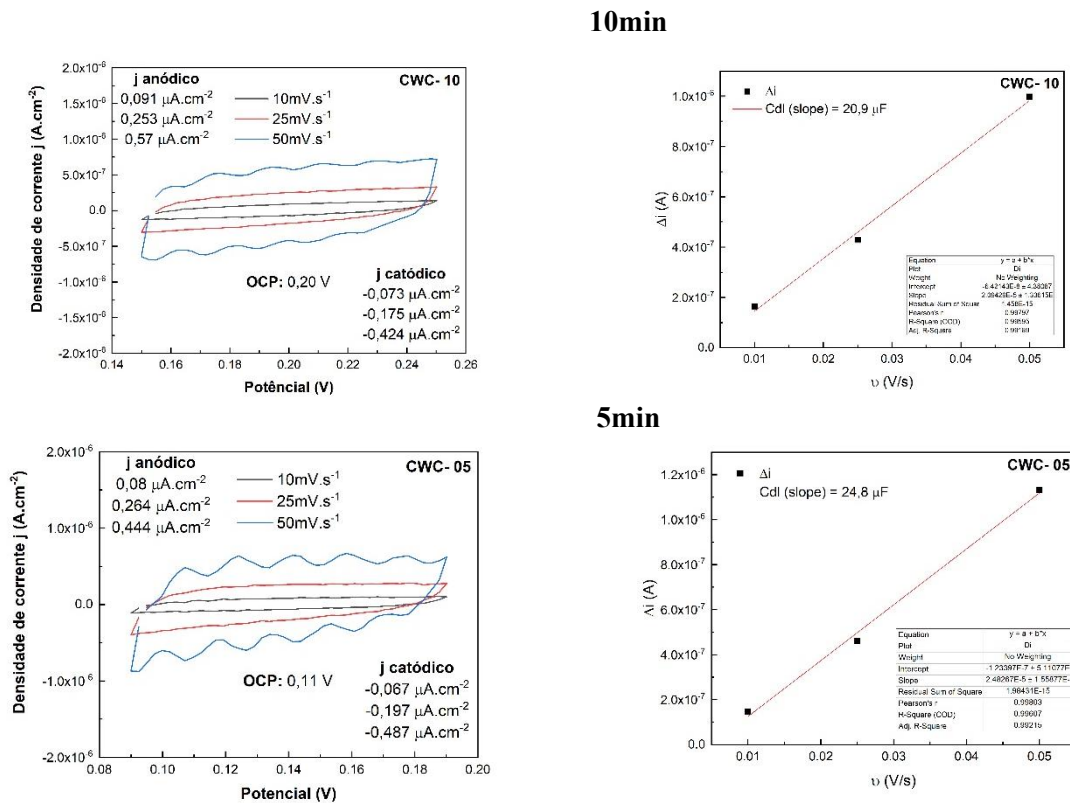
5.2.8. Caracterização da Capacitância de Dupla Camada e da Área Eletroquimicamente Ativa

No presente estudo, não foram reportados valores de ECSA derivados da Cdl para os filmes amorfo, pois os voltamogramas registrados na região do potencial de circuito aberto (OCP) não atenderam às premissas fundamentais do método. Observou-se que: (i) as curvas não se ordenaram conforme a velocidade de varredura (o traçado mais rápido nem sempre correspondendo à corrente mais externa); (ii) a relação $\Delta i/2$ versus v apresentou interceptos significativos e desvios de linearidade; e (iii) a histerese entre os ramos direto e reverso foi pronunciada. Esse conjunto de evidências indica uma contribuição expressiva de corrente faradaico-difusional na janela analisada (componente proporcional a $v^{1/2}$), o que invalida o uso da Cdl como estimativa da área eletroquimicamente ativa.

Tal comportamento é característico do WO_x amorfo, cuja desordem estrutural aumenta a densidade de vacâncias de oxigênio e de estados eletrônicos localizados, ampliando a distribuição de tempos característicos de resposta. Essa configuração favorece a pseudocapacitância de inserção de H^+/Na^+ com controle difusional, além de maior ocorrência

de armadilhamento de portadores e instabilidade entre varreduras consecutivas. Assim, para evitar super ou subestimações da área ativa decorrentes de processos não puramente capacitivos, optou-se por não determinar a ECSA via Cdl nas amostras amorfas.

Em contraste, os filmes cristalinos atenderam plenamente aos pré-requisitos do método: as curvas se ordenaram conforme v , a relação $\Delta i/2$ versus v apresentou alta linearidade e interceptos reduzidos, e a histerese permaneceu moderada na janela próxima ao OCP. Nesses casos, o cálculo de Cdl e a conversão para ECSA (via C_s reportado) mostraram-se válidos e reproduzíveis, em conformidade com as boas práticas recomendadas para estudos de eletrodos voltados à conversão e armazenamento de energia em meios aquosos. Os voltamogramas em torno do OCP, bem como a linearização, utilizada para cálculo da Cdl, são mostrados na **Figura 31** [56,92].



1min

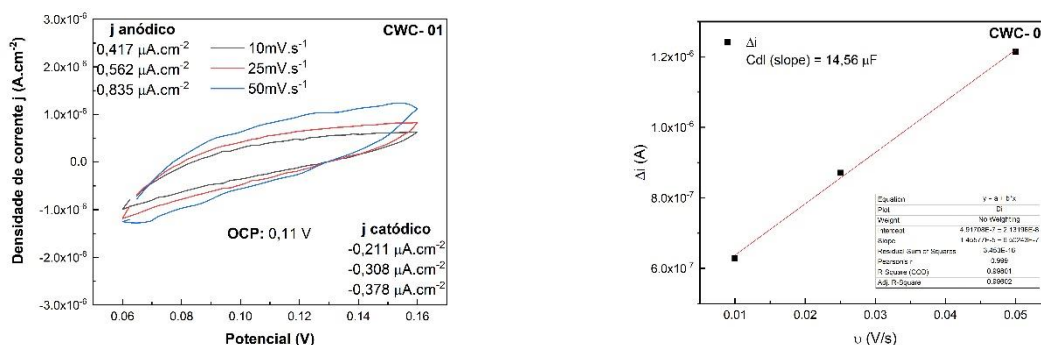


Figura 31 – Comparativo das Voltmetria Cíclica das amostras CWC.

Os resultados de ECSA obtidos a partir dos Cdl medidos em Na₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ mostram um máximo pronunciado na amostra de 5 min, seguida pela amostra de 10 min e pela de 1 min, como mostra a Tabela 10.

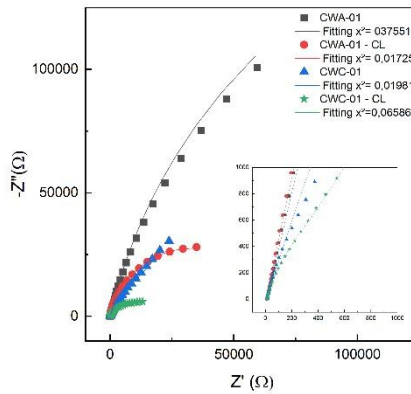
Tabela 10 - Resultados de ECSA das amostras CWC e CWA.

Amostra	Cdl (μF)	ECSA (Cs = 25 μF.cm ⁻²)	ECSA (Cs = 40 μF.cm ⁻²)	ECSA (Cs = 45 μF.cm ⁻²)
1 min	14.56	0.582	0.364	0.324
5 min	24.80	0.992	0.620	0.551
10 min	20.90	0.836	0.523	0.464

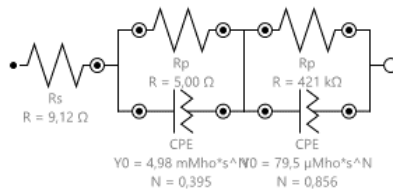
Essa hierarquia se mantém independente do Cs, indicando que a conclusão é insensível à incerteza do valor de referência adotado para dupla camada. Em termos físicos, o pico em 5 min é consistente com uma espessura/cobertura ótima: espessa o bastante para promover cobertura uniforme e conectividade sobre o CuO (evitando ilhas/áreas inativas típicas de filmes muito finos) e ainda fina para não penalizar o acesso iônico e a condução eletrônica (limitações difusionais e quedas ôhmicas crescentes em filmes muito espessos). O decréscimo da ECSA em 10 min, portanto, sugere sombreamento interno/porosidade menos acessível e maior caminho de transporte, ao passo que o valor reduzido em 1 min alinha-se à hipótese de cobertura parcial e massa ativa menor [108]. Essas tendências foram então complementadas por medidas de EIS, que permitem avaliar a resposta resistiva e interfacial das heteroestruturas.

5.2.9. Caracterização Eletroquímica por Espectroscopia de Impedância (EIS)

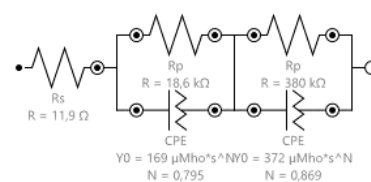
A análise dos circuitos equivalentes ajustados para as amostras CuO/WO_x, apresentados nas **Figuras 32-34**, cujos resultados estão sumarizados na **Tabela 11**, evidencia diferenças significativas entre as estruturas amorfas e cristalinas, bem como entre as medidas realizadas no escuro e sob iluminação. Em todos os casos, o modelo inclui a resistência da solução (R_s) em série com um ou mais ramos do tipo (R_p||CPE), representando distintas constantes de tempo associadas aos processos interfaciais, eletrônicos e difusivos. Nos filmes amorfos (CWA-01, CWA-05, CWA-10), observam-se altos valores de resistência de polo (R_p) no escuro variando de dezenas a centenas de kΩ, indicando comportamento mais resistivo e barreiras significativas para a transferência de carga, compatíveis com a natureza desordenada e menos condutora do WO_x amorfo. Sob iluminação (CWA-01-CL, CWA-05-CL, CWA-10-CL), há redução expressiva de R_p e o surgimento de ramos adicionais, sinalizando o aparecimento de novas constantes de tempo associadas à fotocondutividade e à intercalação iônica no WO_x.



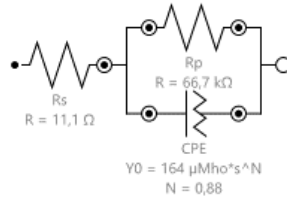
CWA-01



CWC-01



CWA-01 – CL



CWC-01 – CL

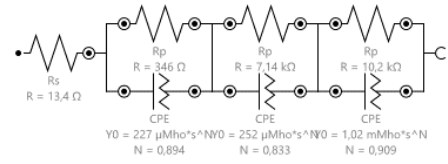
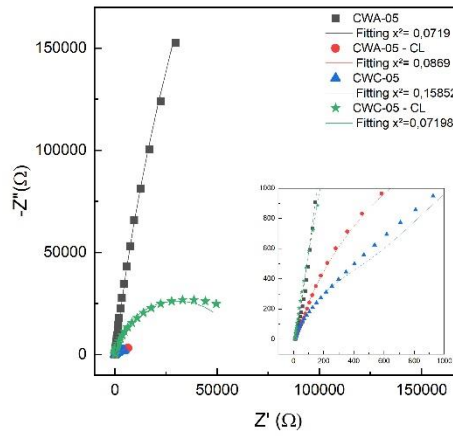
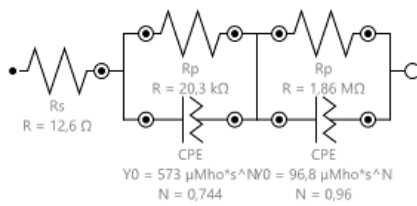


Figura 32 – Espectroscopia de Impedância eletroquímica CWA-1 e CWC-1 e seus circuitos respectivos.



CWA-05



CWA-05-CL

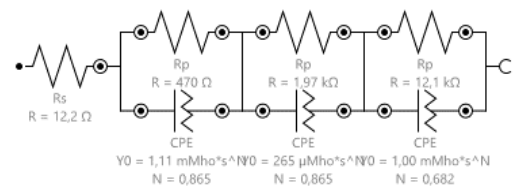




Figura 33– Espectroscopia de Impedância eletroquímica CWA-5 e CWC-5 e seus respectivos circuitos.

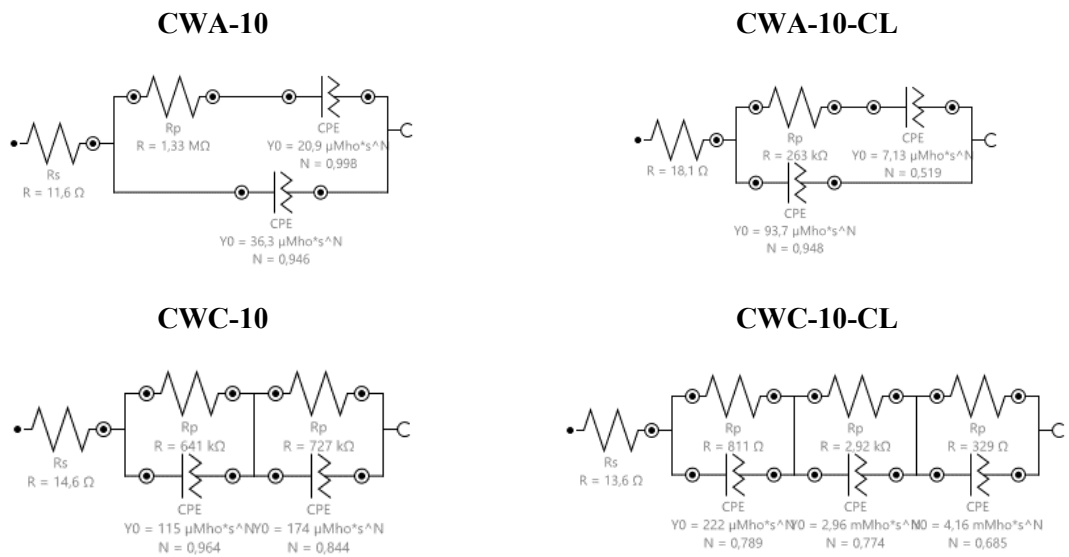
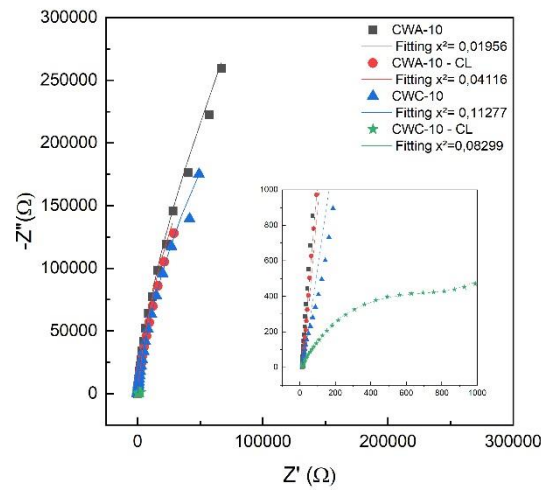


Figura 34– Espectroscopia de Impedância eletroquímica CWA-10 e CWC-10 e seus respectivos circuitos.

Tabela 11 – Tabela Comparativa do RP, Total entre as Amostras CWA e CWC

Amostra	Condição	Rs (Ω)	Rp,total
CWA-01	Escuro	9,12	~4,22 k Ω
CWA-01	Com luz	11,1	66,7 k Ω
CWC-01	Escuro	11,9	~398,6 k Ω
CWC-01	Com luz	13,4	~17,69 k Ω
CWA-05	Escuro	12,6	~1,880 M Ω
CWA-05	Com luz	12,2	~14,54 k Ω
CWC-05	Escuro	9,71	61,1 k Ω
CWC-05	Com luz	9,52	~6,06 k Ω
CWA-10	Escuro	11,6	1,33 M Ω
CWA-10	Com luz	18,1	0,263 k Ω
CWC-10	Escuro	14,6	~1,368 M Ω
CWC-10	Com luz	13,6	~4,06 k Ω

Nos filmes cristalinos, o comportamento eletroquímico apresenta características distintas. As amostras CWC-01 e CWC-10, em condição de escuro, exibem dois ramos com valores elevados de Rp, associados à resposta da interface e ao transporte eletrônico em um filme mais ordenado, porém ainda limitado por barreiras internas e fronteiras de grão. Sob iluminação (CWC-01-CL e CWC-10-CL), observam-se três constantes de tempo e redução acentuada de Rp, acompanhadas de aumento de Y_0 e leve dispersão ($n < 1$). Esses resultados refletem uma melhor separação de portadores de carga na heterojunção p-CuO/n-WO₄ e o acoplamento eficiente entre transporte eletrônico e intercalação protônica.

No caso da amostra CWC-05, o ajuste em escuro revelou um único ramo ($R_p \approx 61,1$ k Ω ; $n \approx 0,91$), indicando uma resposta dominada por uma constante de tempo associada à interface e à capacitância da região de depleção, com comportamento quase capacitivo ideal. Sob iluminação (CWC-05-CL), o circuito equivalente evolui para duas constantes de tempo,

com resistências reduzidas para 5,61 k Ω e 454 Ω , além de aumento expressivo de Y_0 , evidenciando melhor condução eletrônica e a ativação de um processo adicional de baixa frequência, atribuído à intercalação iônica.

Em conjunto, os resultados demonstram que a iluminação promove uma redução significativa na resistência de transferência de carga (R_{ct}), aumento da capacitância efetiva e o surgimento de respostas difusivas em ambas as séries, confirmando o papel da heterojunção WO_4/CuO na melhoria da separação de portadores e na facilitação da intercalação protônica. Tais efeitos são mais pronunciados em filmes cristalinos intermediários (5C) e espessos (10C). Essas observações corroboram que a estrutura e o grau de ordenamento do WO_x modulam diretamente a cinética interfacial e a capacidade de armazenamento de carga, parâmetros cruciais para aplicações em fotocatalise e geração de hidrogênio assistida por luz. [125–127].

6. Conclusão

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar filmes finos e heteroestruturas CuO/WO_x obtidos por pulverização catódica magnetron em corrente contínua, visando compreender as relações entre microestrutura, propriedades físico-químicas e desempenho fotoeletroquímico para aplicação na geração sustentável de hidrogênio. A metodologia empregada demonstrou ser reprodutível e eficaz na obtenção de filmes aderentes, homogêneos e com controle preciso de espessura e morfologia, permitindo avaliar de maneira sistemática a influência dos parâmetros de deposição e do tratamento térmico sobre o comportamento estrutural e eletroquímico dos materiais.

As análises de DRX e Raman confirmaram a formação da fase monoclinica do CuO após o tratamento térmico a 450 °C, bem como a presença de WO_x em estados amorfo e cristalino, dependendo das condições de deposição. Nas heteroestruturas cristalinas de maior espessura (5 e 10 min), observou-se a formação parcial da fase $CuWO_4$, resultante de reação interfacial de estado sólido entre CuO e WO_3 durante o recozimento. Essa fase emergente mostrou-se relevante, pois contribuiu para um acoplamento eletrônico mais eficiente e para a reorganização estrutural da interface, favorecendo a separação de cargas fotogeradas. A ausência de Cu_2O nos filmes recozidos e revestidos confirma a completa oxidação da camada de cobre e reforça a estabilidade térmica das amostras sob as condições utilizadas.

Os resultados morfológicos obtidos por MEV-FEG revelaram superfícies densas, bem aderidas e livres de descontinuidades, com crescimento colunar mais evidente nas amostras

cristalinas e morfologia compacta nas heteroestruturas amorfas. A boa definição interfacial entre CuO e WO_x confirma a eficiência do processo de deposição e sustenta a formação de regiões ativas para o transporte de portadores. As medidas de perfilometria e rugosidade demonstraram que o recobrimento com WO_x reduz significativamente a rugosidade superficial do CuO, indicando que a camada superior atua como uma barreira niveladora que preenche imperfeições e contribui para o aumento da homogeneidade superficial da heteroestrutura.

As propriedades ópticas determinadas por elipsometria espectral e transmitância UV-Vis evidenciaram que os filmes apresentam boa absorção na faixa visível, com índices de refração e coeficientes de extinção coerentes com filmes finos de CuO e WO_x. Observou-se redução no índice de refração e aumento do coeficiente de extinção nas amostras cristalinas, como esperado para materiais mais densos e estruturalmente ordenados. A presença de CuWO₄ nas amostras espessas se refletiu em variações ópticas compatíveis com filmes contendo múltiplas fases semicondutoras.

As análises eletroquímicas demonstraram que a heteroestrutura CuO/WO_x melhora significativamente a atividade fotoeletroquímica quando comparada aos filmes isolados. As curvas de voltametria cíclica revelaram aumento expressivo da densidade de corrente sob iluminação, especialmente nas amostras cristalinas, indicando maior separação e coleta de portadores fotogerados. A amostra OC-60, posteriormente recoberta com WO_x, destacou-se como a base mais eficiente para formação da heteroestrutura, apresentando equilíbrio favorável entre rugosidade, espessura, ECSA e resposta fotoeletroquímica.

A espectroscopia de impedância eletroquímica evidenciou redução marcante da resistência de transferência de carga (R_{ct}) e aumento da capacitância sob iluminação para todas as heteroestruturas, com desempenho superior dos filmes cristalinos. Estes resultados indicam que a combinação entre CuO e WO_x gera interfaces eletronicamente favoráveis ao transporte de portadores e reduz processos de recombinação. Ademais, a presença de CuWO₄ nas amostras de 5 e 10 min correlacionou-se com menor R_{ct}, maior resposta capacitiva e melhor eficiência fotoeletroquímica, evidenciando seu papel como fase mediadora altamente funcional na junção.

Desta forma, o conjunto de resultados obtidos confirma que as heteroestruturas CuO/WO_x sintetizadas apresentam propriedades estruturais e eletrônicas adequadas para aplicação como fotoeletrodos, com desempenho significativamente superior aos de suas fases individuais. A rota de síntese proposta mostra-se viável e escalável, revelando-se promissora para o desenvolvimento de dispositivos PEC voltados à produção de hidrogênio verde.

Referências

1. Tilley, S.D. Recent Advances and Emerging Trends in Photo-Electrochemical Solar Energy Conversion. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1802877, doi:10.1002/AENM.201802877;WGROU:STRING:PUBLICATION.
2. Lewis, N.S.; Nocera, D.G. Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 15729–15735, doi:10.1073/PNAS.0603395103;WGROU:STRING:PUBLICATION.
3. Navarro Yerga, R.M.; Consuelo Álvarez Galván, M.; del Valle, F.; Villoria de la Mano, J.A.; Fierro, J.L.G. Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visiblelight Irradiation. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 471–485, doi:10.1002/CSSC.200900018;WGROU:STRING:PUBLICATION.
4. Oruc, O.; Dincer, I. Assessing the Potential of Thermo-Chemical Water Splitting Cycles: A Bridge towards Clean and Sustainable Hydrogen Generation. *Fuel* **2021**, *286*, 119325, doi:10.1016/J.FUEL.2020.119325.
5. Sloop, J.L. Liquid Hydrogen as a Propulsion Fuel, 1945-1959 1978.
6. Chen, Z.; Dinh, H.N.; Miller, E. SPRINGER BRIEFS IN ENERGY Photoelectrochemical Water Splitting Standards, Experimental Methods, and Protocols.
7. Monllor-Satoca, D.; Díez-García, M.I.; Lana-Villarreal, T.; Gómez, R. Photoelectrocatalytic Production of Solar Fuels with Semiconductor Oxides: Materials, Activity and Modeling. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12272–12289, doi:10.1039/D0CC04387G.
8. Pinaud, B.A.; Benck, J.D.; Seitz, L.C.; Forman, A.J.; Chen, Z.; Deutsch, T.G.; James, B.D.; Baum, K.N.; Baum, G.N.; Ardo, S.; et al. Technical and Economic Feasibility of Centralized Facilities for Solar Hydrogen Production via Photocatalysis and Photoelectrochemistry. **2013**, doi:10.1039/c3ee40831k.
9. Sathre, R.; Scown, C.D.; Morrow, W.R.; Stevens, J.C.; Sharp, I.D.; Ager, J.W.; Walczak, K.; Houle, F.A.; Greenblatt, J.B. Life-Cycle Net Energy Assessment of Large-Scale Hydrogen Production via Photoelectrochemical Water Splitting. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3264–3278, doi:10.1039/C4EE01019A.
10. Zhai, P.; Haussener, S.; Ager, J.; Sathre, R.; Walczak, K.; Greenblatt, J.; Mckone, T. Net Primary Energy Balance of a Solar-Driven Photoelectrochemical Water-Splitting Device., doi:10.1039/c3ee40880a.

11. Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nat.* 1972 2385358 **1972**, 238, 37–38, doi:10.1038/238037a0.
12. Botan-Neto, B.D.; Barros, H.C. de S.; Godoy-Junior, A.; Gomes, M.C.; Sobrinho, A.S. da S.; Leite, D.M.G.; Filho, G.P.; Pessoa, R.S.; Pereira, A.L. de J. Boosting the Catalytic Efficiency of Vanadium-Doped Titanium Dioxide Nanoparticles for Environmental Applications. *J. Eng. Res.* **2025**, 5, 1–17, doi:10.22533/AT.ED.317522503027.
13. Yang, W.; Prabhakar, R.R.; Tan, J.; Tilley, S.D.; Moon, J. Strategies for Enhancing the Photocurrent, Photovoltage, and Stability of Photoelectrodes for Photoelectrochemical Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 4979–5015, doi:10.1039/C8CS00997J.
14. Cho, Y.; Yamaguchi, A.; Sinaga, A.S.; Yang, Y.; Miyauchi, M. Photocatalysis under Thermally Shifted Bandgap. *Appl. Catal. A Gen.* **2022**, 643, 118772, doi:10.1016/J.APCATA.2022.118772.
15. Siavash Moakhar, R.; Hosseini-Hosseiniabad, S.M.; Masudy-Panah, S.; Seza, A.; Jalali, M.; Fallah-Arani, H.; Dabir, F.; Gholipour, S.; Abdi, Y.; Bagheri-Hariri, M.; et al. Photoelectrochemical Water-Splitting Using CuO-Based Electrodes for Hydrogen Production: A Review. *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2007285, doi:10.1002/ADMA.202007285.
16. M. Ibrahim, A.; Galaly, A.R.; Abdel-Wahab, M.S.; Shaban, M.; Tawfik, W.Z.; Tammam, M.T. Hierarchical CuO Photocathodes with Cobalt Doping for Efficient Photoelectrochemical Water-Splitting. *RSC Adv.* **2025**, 15, 24612–24623, doi:10.1039/D5RA04234H.
17. Huang, J.; Liu, Y.; Wan, G. Photocatalytic Property of Amorphous WO₃ Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. *Adv. Mater. Res.* **2011**, 306–307, 1767–1772, doi:10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMR.306-307.1767.
18. Efeito Da Morfologia e Da Estrutura Cristalina No Desempenho Fotocatalítico e Fotoeletroquímico Do WO₃ - RSC Advances (RSC Publishing) DOI:10.1039/D3RA07329G Available online: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2024/ra/d3ra07329g> (accessed on 13 November 2025).
19. Li, J.; Guo, C.; Li, L.; Gu, Y.; BoK-Hee, K.; Huang, J. Experimental and DFT Studies of WO₃-CuO p-n Heterojunctions for Enhanced Photoelectrochemical Performance. *J. Phys. Chem. Solids* **2022**, 168, 110801, doi:10.1016/J.JPCS.2022.110801.
20. Hang, N.K.; Kadir, H.A.; Minggu, L.J.; Kassim, M. Bin Stability of WO₃/CuO Heterojunction Photoelectrodes in PEC System. *Mater. Sci. Forum* **2013**, 756, 219–224,

- doi:10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.756.219.
21. Ritchie, H.; Roser, M. CO₂ Emissions. *Our World Data* **2020**, 2, 189–205, doi:10.4155/CMT.11.10.
 22. Gonçalves, R.V. Síntese e Aplicação de Nanotubos de Óxido de Tântalo Fabricados Por Anodização : Um Promissor Fotocatalisador Para Fotogeração de Hidrogênio. **2012**.
 23. Migowski, P.; Silva, D.A. Nanotubos de TiO₂ Aplicados a Geração de H₂ a Partir Da Fotólise Da Água: Desenvolvimento de Novas Metodologias de Deposição de Cocatalisadores Metálicos. **2012**.
 24. Wang, Q.; Yang, X.; Wang, X.; Huang, M.; Hou, J. Synthesis of N-Doped TiO₂ Mesosponge by Solvothermal Transformation of Anodic TiO₂ Nanotubes and Enhanced Photoelectrochemical Performance. *Electrochim. Acta* **2012**, 62, 158–162, doi:10.1016/J.ELECTACTA.2011.12.009.
 25. Wender, H.; Feil, A.F.; Diaz, L.B.; Ribeiro, C.S.; Machado, G.J.; Migowski, P.; Weibel, D.E.; Dupont, J.; Teixeira, S.R. Self-Organized TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis by Anodization in an Ionic Liquid and Assessment of Photocatalytic Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 1359–1365, doi:10.1021/AM200156D.
 26. Machado, G.J. Otimização de Fotocatalisadores Nanoestruturados de TiO₂ + Au Para Produção de H₂. **2012**.
 27. Nagaraju, G.; Ravishankar, T.N.; Manjunatha, K.; Sarkar, S.; Nagabhushana, H.; Goncalves, R.; Dupont, J. Ionothermal Synthesis of TiO₂ Nanoparticles: Photocatalytic Hydrogen Generation. *Mater. Lett.* **2013**, 109, 27–30, doi:10.1016/J.MATLET.2013.07.031.
 28. Castro-Hurtado, I.; Tavera, T.; Yurrita, P.; Pérez, N.; Rodriguez, A.; Mandayo, G.G.; Castaño, E. Structural and Optical Properties of WO₃ Sputtered Thin Films Nanostructured by Laser Interference Lithography. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, 276, 229–235, doi:10.1016/J.APSUSC.2013.03.072.
 29. Khaselev, O.; Turner, J.A. A Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for Hydrogen Production via Water Splitting. *Science (80-.)*. **1998**, 280, 425–427, doi:10.1126/SCIENCE.280.5362.425;JOURNAL:JOURNAL:SCIENCE;WGROU:STRING:PUBLICATION.
 30. AIZOUN, F.M. Estudo Da Formação de Filmes de CuO Por Pulverização Catódica Para Aplicação Na Fotoeletrolise Da Água, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS, 2025.

31. Polman, A.; Atwater, H.A. Photonic Design Principles for Ultrahigh-Efficiency Photovoltaics. *Nat. Mater.* 2012 **11**, 174–177, doi:10.1038/nmat3263.
32. Ansari, R.; Valbonesi, L. Shift Invariance Learn More about Shift Invariance. *Electr. Eng. Handb.* **2005**, 1018.
33. Morab, S.; Sundaram, M.M.; Pivrikas, A. Review on Charge Carrier Transport in Inorganic and Organic Semiconductors. *Coatings 2023*, Vol. 13, Page 1657 **2023**, 13, 1657, doi:10.3390/COATINGS13091657.
34. Robertson, J.; Zhang, Z. Doping Limits in P-Type Oxide Semiconductors. *MRS Bull.* 2021 **46**, 1037–1043, doi:10.1557/S43577-021-00211-3.
35. Tang, C.J.S.J.A.M.A.W.T.Z.J. *Chemical Society Reviews*. 2017, pp. 4645–4660.
36. Kumar, M.; Meena, B.; Subramanyam, P.; Suryakala, D.; Subrahmanyam, C. Emerging Copper-Based Semiconducting Materials for Photocathodic Applications in Solar Driven Water Splitting. *Catal.* 2022, Vol. 12, Page 1198 **2022**, 12, 1198, doi:10.3390/CATAL12101198.
37. Bai, X.; Ma, L.; Dai, Z.; Shi, H. Electrochemical Synthesis of P-Cu₂O/n-TiO₂ Heterojunction Electrode with Enhanced Photoelectrocatalytic Activity. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2018**, 74, 319–328, doi:10.1016/J.MSSP.2017.10.049.
38. Patwary, M.A.M.; Hossain, M.A.; Ghos, B.C.; Chakrabarty, J.; Haque, S.R.; Rupa, S.A.; Uddin, J.; Tanaka, T. Copper Oxide Nanostructured Thin Films Processed by SILAR for Optoelectronic Applications. *RSC Adv.* **2022**, 12, 32853–32884, doi:10.1039/D2RA06303D.
39. Wong, T.K.S.; Zhuk, S.; Masudy-Panah, S.; Dalapati, G.K. Current Status and Future Prospects of Copper Oxide Heterojunction Solar Cells. *Mater. (Basel, Switzerland)* **2016**, 9, doi:10.3390/MA9040271.
40. Sidqi, R.S.; Putra, R.F.; Satari, C.; Putri, S.R.; Nandiyanto, A.B.D. Techno-Economic Analysis on the Production of Copper Oxide (CuO) Nanoparticles by Hydrothermal Method on an Industrial Scale. *Urecol Journal. Part G Multidiscip. Res.* **2021**, 1, 57–66, doi:10.53017/UJMR.107.
41. Consiglio, A.; Gatti, G.; Martino, E.; Moreschini, L.; Johannsen, J.C.; Prša, K.; Freeman, P.G.; Sheptyakov, D.; Rønnow, H.M.; Scopelliti, R.; et al. Lawrence Berkeley National Laboratory LBL Publications Title Electron Glass Phase with Resilient Zhang-Rice Singlets in LiCu₃O₃. **2024**, doi:10.1103/physrevlett.132.126502.
42. Wang, S.; Fan, W.; Liu, Z.; Yu, A.; Jiang, X. Advances on Tungsten Oxide Based

- Photochromic Materials: Strategies to Improve Their Photochromic Properties. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 191–212, doi:10.1039/C7TC04189F.
43. Xu, H.; Xu, Z.; Wang, K.; Jin, L.; Liu, Y.; Chen, J.; Li, L. Tungsten Oxide-Based Electrocatalysts for Energy Conversion. *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 13507–13517, doi:10.1039/D4CC04767B.
 44. Cristais de WO₃ e Suas Propriedades de Detecção de NO₂ Available online: [https://www.researchgate.net/publication/292916196_WO₃_Crystals_and_Their_NO₂-Sensing_Properties](https://www.researchgate.net/publication/292916196_WO3_Crystals_and_Their_NO2-Sensing_Properties) (accessed on 13 November 2025).
 45. Li, J.; Hu, S.; Liu, S.; Hou, S.; Li, L.; Huang, J. In Situ Fabrication of WO₃/CuWO₄/CuO Heterojunction Photoanode for Boosted Interfacial Charge Transfer and Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting. *Int. J. Hydrogen Energy* **2024**, *61*, 967–974, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2024.03.004.
 46. Cremonesi, A.; Bersani, D.; Lottici, P.P.; Djaoued, Y.; Ashrit, P. V. WO₃ Thin Films by Sol-Gel for Electrochromic Applications. *J. Non. Cryst. Solids* **2004**, *345–346*, 500–504, doi:10.1016/J.JNONCRY SOL.2004.08.073.
 47. Hrubantova, A.; Hippler, R.; Wulff, H.; Cada, M.; Olejnicek, J.; Nepomniashchaia, N.; Helm, C.A.; Hubicka, Z. Deposition of Tungsten Oxide Films by Reactive Magnetron Sputtering on Different Substrates. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2022**, *40*, doi:10.1116/6.0002012.
 48. Ren, Y.; Feng, D.; Feng, C.; Dong, X.; Chen, Z. Plasmonic Au/WO_{3-x} Heterostructures for Enhanced Photothermal and Photocatalytic Performance. *Mater. Today Commun.* **2022**, *31*, doi:10.1016/J.MTCOMM.2022.103631.
 49. Zheng, L.; Wei, Y.; Wang, C.; Liu, H.; Li, L.; Huang, M.; Huang, Y.; Fan, L.; Wu, J. Construction of Direct WO₃/g-C₃N₄ Z-Scheme Heterojunction for Degrading Flotation Agent Effectively. *Ceram. Int.* **2024**, *50*, 38860–38870, doi:10.1016/J.CERAMINT.2024.07.310.
 50. Su, F.; Tian, M.; Cao, H.; Wang, Z.; Zhao, Q.; Xie, H.; Zhang, Y.; Jin, X.; Li, X.; Li, Z. Constructing a Z-Scheme Heterojunction of Oxygen-Deficient WO_{3-x} and g-C₃N₄ for Superior Photocatalytic Evolution of H₂. *Surfaces and Interfaces* **2024**, *55*, 105346, doi:10.1016/J.SURFIN.2024.105346.
 51. Nabeel, M.I.; Hussain, D.; Ahmad, N.; Najam-Ul-Haq, M.; Musharraf, S.G. Recent Advancements in the Fabrication and Photocatalytic Applications of Graphitic Carbon Nitride-Tungsten Oxide Nanocomposites. *Nanoscale Adv.* **2023**, *5*, 5214–5255,

- doi:10.1039/D3NA00159H.
52. Wang, W.; Liu, X.; Li, Z.; Luo, H.; Meng, Z.; Wang, H.; Chen, W.; Chen, J.; Chen, R.; He, Q. Efficiency and Mechanistic Insights of Photocatalytic Degradation and Sterilization Utilizing g-C₃N₄/WO_{3-x} Z-Scheme Heterojunction under Full-Spectrum Light. *J. Environ. Chem. Eng.* **2024**, *12*, doi:10.1016/J.JECE.2024.114392.
 53. Zhang, Y.X.; Huang, M.; Li, F.; Wen, Z.Q. Controlled Synthesis of Hierarchical CuO Nanostructures for Electrochemical Capacitor Electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, *8*, 8645–8661, doi:10.1016/S1452-3981(23)12916-6.
 54. Lazanas, A.C.; Prodromidis, M.I. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. *ACS Meas. Sci. Au* **2023**, *3*, 162–193, doi:10.1021/ACSMEASURESCIAU.2C00070.
 55. Li, D.; Xu, Y.; Zhang, S.; Wang, L. Construction of a 1D/0D/2D BiFeO₃/Ag/g-C₃N₄ Z-Scheme Heterojunction for Enhanced Visible Light Photocatalysis of Methylene Blue. *RSC Adv.* **2025**, *15*, 31508–31521, doi:10.1039/D5RA04825G.
 56. Trasatti, S.; Petrii, O.A. Real Surface Area Measurements in Electrochemistry. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *327*, 353–376, doi:10.1016/0022-0728(92)80162-W.
 57. Zhang, Z.; Wang, P. Highly Stable Copper Oxide Composite as an Effective Photocathode for Water Splitting via a Facile Electrochemical Synthesis Strategy. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2456–2464, doi:10.1039/C1JM14478B.
 58. Shin, S.J.; Kim, D.H.; Bae, G.; Ringe, S.; Choi, H.; Lim, H.K.; Choi, C.H.; Kim, H. On the Importance of the Electric Double Layer Structure in Aqueous Electrocatalysis. *Nat. Commun. 2022 131* **2022**, *13*, 1–8, doi:10.1038/s41467-021-27909-x.
 59. Yang, J.; Song, H.; Zhang, Y.; Zhu, X. Preparation of Functionalization Graphite Carbonitride Photocatalytic Membrane and Its Application in Degradation of Organic Pollutants. *Surfaces and Interfaces* **2021**, *24*, doi:10.1016/j.surfin.2021.101092.
 60. Chen, J.; Yang, Z.; Xie, S.Y.; Gong, F.; Xie, K.; Zhang, Y.H. Ultrathin 2D[Sbnd]2D WO_{3-x}-C₃N₄ Heterostructure-Based High-Efficiency Photocatalyst for Selective Oxidation of Toluene. *Diam. Relat. Mater.* **2024**, *149*, doi:10.1016/j.diamond.2024.111534.
 61. Ashfaq, Z.; Iqbal, T.; Ali, H.; Eldin, S.M.; Mahtab Alam, M.; Al-Harbi, F.F.; Arshad, M.; Galal, A.M. Review of Different CdS/TiO₂ and WO₃/g-C₃N₄ Composite Based Photocatalyst for Hydrogen Production. *Arab. J. Chem.* **2023**, *16*, 105024, doi:10.1016/J.ARABJC.2023.105024.
 62. Lu, Y.; Gao, S.; Ma, T.; Zhang, J.; Liu, H.; Zhou, W. A Z-Scheme Heterojunction g-

- C₃N₄/WO₃ for Efficient Photodegradation of Tetracycline Hydrochloride and Rhodamine B. *Nanomaterials* **2025**, *15*, 410, doi:10.3390/NANO15050410/S1.
63. Karthik, C.; Sarngadharan, S.C.; Thomas, V. Low-Temperature Plasma Techniques in Biomedical Applications and Therapeutics: An Overview. *Int. J. Mol. Sci.* **2024**, *Vol. 25*, Page 524 **2023**, *25*, 524, doi:10.3390/IJMS25010524.
 64. Yao, T.; An, X.; Han, H.; Chen, J.Q.; Li, C. Photoelectrocatalytic Materials for Solar Water Splitting. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1800210, doi:10.1002/AENM.201800210;REQUESTEDJOURNAL:JOURNAL:16146840;WGROUP:STRING:PUBLICATION.
 65. Xu, X.; Arab Pour Yazdi, M.; Rauch, J.Y.; Salut, R.; Billard, A.; Potin, V.; Martin, N. Tungsten Oxide Thin Films Sputter Deposited by the Reactive Gas Pulsing Process for the Dodecane Detection. *Mater. Today Proc.* **2015**, *2*, 4656–4663, doi:10.1016/J.MATPR.2015.09.019.
 66. Bail, A. Le Whole Powder Pattern Decomposition Methods and Applications: A Retrospection. *Powder Diffr.* **2005**, *20*, 316–326, doi:10.1154/1.2135315.
 67. Muslu, E.; Eren, E.; Oksuz, A.U. Research Progress on Flexible WO₃ Based Thin Film Electrodes for Supercapacitor Applications: A Comprehensive Review. *Emergent Mater.* **2024**, *7*, 2205–2236, doi:10.1007/S42247-024-00760-8.
 68. Kalanur, S.S.; Duy, L.T.; Seo, H. Recent Progress in Photoelectrochemical Water Splitting Activity of WO₃ Photoanodes. *Top. Catal.* **2018**, *61*, 1043–1076, doi:10.1007/S11244-018-0950-1.
 69. Reşit Özmenteş Effect of Thermal Annealing Time on The Optical Characteristics of CuO Thin Films. *J. Artic.* **2019**, *24*, 176–182.
 70. Ding, Q.; Wang, Y.; Guo, P.; Li, J.; Chen, C.; Wang, T.; Sun, K.; He, D. Cr-Doped Urchin-Like WO₃ Hollow Spheres: The Cooperative Modulation of Crystal Growth and Energy-Band Structure for High-Sensitive Acetone Detection. *Sensors (Basel)*. **2020**, *20*, 3473, doi:10.3390/S20123473.
 71. Kelly, P.J.; Arnell, R.D. Magnetron Sputtering: A Review of Recent Developments and Applications. *Vacuum* **2000**, *56*, 159–172, doi:10.1016/S0042-207X(99)00189-X.
 72. Sa (Arithmetical Mean Height) | Area Roughness Parameters | Introduction To Roughness | KEYENCE America Available online: https://www.keyence.com/ss/products/microscope/roughness/surface/parameters.jsp?utm_source=chatgpt.com (accessed on 19 November 2025).

73. Kelly, P.; Arnell, R.D. Magnetron Sputtering: A Review of Recent Development and Applications. *Vacuum* **2011**, *56*, 156–172.
74. Abdel-wahab, M.S.; Hammad, A.H.; Jilani, A.; Alshahrie, A.; Melaibari, A.A. Improvement the Morphology, Surface Roughness, and Some Physical Properties of Sputtered CuO Thin Films by Si. *Opt. Quantum Electron.* **2021**, *53*, 374-, doi:10.1007/S11082-021-03039-Y.
75. Kusano, R.; Kusano, Y. Symmetric Expressions of Surface Tension Components. *J. Adhes.* **2023**, *99*, 2381–2401, doi:10.1080/00218464.2023.2185142;REQUESTEDJOURNAL:JOURNAL:GADH20;ISSUE:ISSUE:DOI.
76. Ogwu, A.A.; Bouquerel, E.; Ademosu, O.; Moh, S.; Crossan, E.; Placido, F. An Investigation of the Surface Energy and Optical Transmittance of Copper Oxide Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. *Acta Mater.* **2005**, *53*, 5151–5159, doi:10.1016/J.ACTAMAT.2005.07.035.
77. Forouhi, A.R.; Bloomer, I. Optical Properties of Crystalline Semiconductors and Dielectrics. *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 1865, doi:10.1103/PhysRevB.38.1865.
78. New Amorphous Theoretical Model.
79. Lu, H.C.; Chu, C.L.; Lai, C.Y.; Wang, Y.H. Property Variations of Direct-Current Reactive Magnetron Sputtered Copper Oxide Thin Films Deposited at Different Oxygen Partial Pressures. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 4408–4412, doi:10.1016/J.TSF.2009.02.079.
80. Al-Ghamdi, A.A.; Khedr, M.H.; Shahnawaze Ansari, M.; Hasan, P.M.Z.; Abdel-Wahab, M.S.; Farghali, A.A. RF Sputtered CuO Thin Films: Structural, Optical and Photo-Catalytic Behavior. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **2016**, *81*, 83–90, doi:10.1016/J.PHYSE.2016.03.004.
81. Ghijsen, J.; Tjeng, L.H.; Van Elp, J.; Eskes, H.; Westerink, J.; Sawatzky, G.A.; Czyzyk, M.T. Electronic Structure of Cu_2O and CuO. *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 11322, doi:10.1103/PhysRevB.38.11322.
82. Cho, S. Optical and Electrical Properties of CuO Thin Films Deposited at Several

- Growth Temperatures by Reactive RF Magnetron Sputtering. *Met. Mater. Int* **2013**, *19*, 1327–1331, doi:10.1007/s12540-013-6030-y.
83. Padrões de Difração de Raios X Dos Filmes Ultrafinos de CuO Depositados Em... | Baixar Diagrama Científico Available online: https://www.researchgate.net/figure/Ray-diffraction-patterns-of-the-CuO-ultra-thin-films-deposited-at-8002-20Ar-by-using_fig2_340580511 (accessed on 14 November 2025).
84. Castro-Ocampo, O.; Ochoa-Jaimes, J.C.; Celaya, C.A.; González-Torres, J.; González-Reyes, L.; Hernández-Pérez, I.; Garibay-Febles, V.; Jaramillo Quintero, O.A.; Muñiz, J.; Suárez-Parra, R. Exploring the CO₂ Photocatalytic Evolution onto the CuO (1 1 0) Surface: A Combined Theoretical and Experimental Study. *Heliyon* **2023**, *9*, e20134, doi:10.1016/J.HELIYON.2023.E20134.
85. Kaur, J.; Khanna, A.; Kumar, R.; Chandra, R. Growth and Characterization of Cu₂O and CuO Thin Films. *J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2022 3320* **2022**, *33*, 16154–16166, doi:10.1007/S10854-022-08506-0.
86. Diachenko, O.; Kováč, J.; Dobrozhan, O.; Novák, P.; Kováč, J.; Skriniarova, J.; Opanasyuk, A. Structural and Optical Properties of CuO Thin Films Synthesized Using Spray Pyrolysis Method. *Coatings 2021, Vol. 11, Page 1392* **2021**, *11*, 1392, doi:10.3390/COATINGS11111392.
87. Wang, Q.; Wang, Y. Re-Examination of CuO Reduction Steps and Understanding of the Factors Influencing the Cyclic Voltammetry Profile of CuO. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A2439, doi:10.1149/2.0161811JES.
88. Pundir, S.; Upadhyay, S.; Kumar, N.; Chandra Joshi, N.; Priya, R.; Ahmad Mir, R.; Hossain, I.; Pandey, O.P. Interconnected CuO Nanoplates as a Highly Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. *Mater. Lett.* **2023**, *336*, 133921, doi:10.1016/J.MATLET.2023.133921.
89. Chen, M.; Kitiphatpiboon, N.; Feng, C.; Abudula, A.; Ma, Y.; Guan, G. Recent Progress in Transition-Metal-Oxide-Based Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Natural Seawater Splitting: A Critical Review. *eScience* **2023**, *3*, doi:10.1016/J.ESCI.2023.100111.
90. Desempenho Comparativo de Supercapacitância de Nanoestruturas de CuO Para Aplicações Em Dispositivos de Armazenamento de Energia - RSC Advances (RSC Publishing) DOI:10.1039/C5RA00035A Available online: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ra/c5ra00035a> (accessed on 14

- November 2025).
91. Djebian, R.; Boudjema, B.; Kabir, A.; Sedrati, C. Physical Characterization of CuO Thin Films Obtained by Thermal Oxidation of Vacuum Evaporated Cu. *Solid State Sci.* **2020**, *101*, 106147, doi:10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2020.106147.
 92. McCrory, C.C.L.; Jung, S.; Ferrer, I.M.; Chatman, S.M.; Peters, J.C.; Jaramillo, T.F. Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4347–4357, doi:10.1021/JA510442P.
 93. Xiang, J.Y.; Tu, J.P.; Qiao, Y.Q.; Wang, X.L.; Zhong, J.; Zhang, D.; Gu, C.D. Electrochemical Impedance Analysis of a Hierarchical CuO Electrode Composed of Self-Assembled Nanoplates. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2505–2513, doi:10.1021/JP108261T.
 94. Otimização de Células Solares Sensibilizadas Por Corante Do Tipo p de CuO Por Meio de Um Estudo Abrangente de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - Nanoscale (RSC Publishing) DOI:10.1039/C6NR05507A Available online: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/nr/c6nr05507a> (accessed on 14 November 2025).
 95. Oruç, Ç.; Altındal, A. Structural and Dielectric Properties of CuO Nanoparticles. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 10708–10714, doi:10.1016/J.CERAMINT.2017.05.006.
 96. Chananonawathorn, C.; Pudwat, S.; Horprathum, M.; Eiamchai, P.; Limnontakul, P.; Salawan, C.; Aiempanakit, K. Electrochromic Property Dependent on Oxygen Gas Flow Rate and Films Thickness of Sputtered WO₃ Films. *Procedia Eng.* **2012**, *32*, 752–758, doi:10.1016/J.PROENG.2012.02.008.
 97. Singh, S.; Gurawal, P.; Malik, G.; Kaur, D.; Chandra, R. Temperature-Dependent Wetting and Other Physical Characteristics of Sputtered Grown WO₃ Thin Films. *Bull. Mater. Sci.* **2024**, *47*, doi:10.1007/S12034-024-03243-Y.
 98. Mak, C.L.; Lai, B.; Wong, K.H.; Choy, C.L.; Mo, D.; Zhang, Y.L. Spectroellipsometric Study of Sol-Gel Derived Potassium Sodium Strontium Barium Niobate Films. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 4491–4496, doi:10.1063/1.1355283.
 99. Forouhi, A.R.; Bloomer, I. Optical Dispersion Relations for Amorphous Semiconductors and Amorphous Dielectrics. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7018, doi:10.1103/PhysRevB.34.7018.
 100. Barros, H.C. de S.; Graves, D.A.; Botan-Neto, B.D.; Leal, R. da S.; Gomes, M.C.; Leite,

- D.M.G.; Kawachi, E.Y.; Pessoa, R.S.; Martin, N.; Sobrinho, A.S. da S.; et al. Effect of Ramped Oxygen Flow During Magnetron Sputtering on the Structural, Optical, and Photoelectrochemical Properties of WO_{3-x} Thin Films. *Adv. Phys. Res.* **2026**, doi:10.1002/APXR.202500188.
101. Von Rottkay, K.; Rubin, M.; Wen, S.J. Optical Indices of Electrochromic Tungsten Oxide. *Thin Solid Films* **1997**, *306*, 10–16, doi:10.1016/S0040-6090(97)00254-X.
102. Joraid, A.A.; Alamri, S.N. Effect of Annealing on Structural and Optical Properties of WO_3 Thin Films Prepared by Electron-Beam Coating. *Phys. B Condens. Matter* **2007**, *391*, 199–205, doi:10.1016/j.physb.2006.09.010.
103. Galy, T.; Marszewski, M.; King, S.; Yan, Y.; Tolbert, S.H.; Pilon, L. Comparing Methods for Measuring Thickness, Refractive Index, and Porosity of Mesoporous Thin Films. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *291*, 109677, doi:10.1016/j.micromeso.2019.109677.
104. Du, P.; Lei, Y.; Wu, Y.; Li, C.; Du, B.; Wang, Y.; Luo, L.; Zou, B. Synthesis of GQDs/ $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ /Tetragonal WO_3 Homostructures for Improving the Photoelectric Properties. *J. Alloys Compd.* **2022**, *893*, 162266, doi:10.1016/J.JALLCOM.2021.162266.
105. Liu, G.; Huth, J.R.; Olejniczak, E.T.; Mendoza, R.; DeVries, P.; Leitza, S.; Reilly, E.B.; Okasinski, G.F.; Fesik, S.W.; von Geldern, T.W. Novel P-Arylthio Cinnamides as Antagonists of Leukocyte Function-Associated Antigen-1/Intracellular Adhesion Molecule-1 Interaction. 2. Mechanism of Inhibition and Structure-Based Improvement of Pharmaceutical Properties. *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 1202–1210, doi:10.1021/JM000503F.
106. Geetanjali; Dhillon, S.K.; Kundu, P.P. Development of Polypyrrole Nanotube Coated with Chitosan and Nickel Oxide as a Biocompatible Anode to Enhance the Power Generation in Microbial Fuel Cell. *J. Power Sources* **2022**, *539*, 231595, doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2022.231595.
107. Hrubantova, A.; Hippler, R.; Wulff, H.; Cada, M.; Gedeon, O.; Jiricek, P.; Houdkova, J.; Olejnicek, J.; Nepomniashchaia, N.; Helm, C.A.; et al. Copper Tungsten Oxide (Cu_xWO_y) Thin Films for Optical and Photoelectrochemical Applications Deposited by Reactive High Power Impulse Magnetron Co-Sputtering. *J. Appl. Phys.* **2022**, *132*, doi:10.1063/5.0123075.
108. Zhang, T.; Wu, J.; Tao, R.; Pan, Q.; Liu, X.; Hu, Y.; Jiang, C.; Ye, X.; Chen, J.

- Construction of CuO/Cu/WO_{3-x}/WO₃/W Self-Supported Electrodes by a Dry Chemical Route for Hydrogen Evolution Reaction. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *585*, 152757, doi:10.1016/J.APSUSC.2022.152757.
109. Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J.L. Ab-Initio Structure Determination of LiSbWO₆ by X-Ray Powder Diffraction. *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447–452, doi:10.1016/0025-5408(88)90019-0.
 110. Lazzari, M.; Peraldo Bicelli, L.; Rivolta, B. Kinetics of the Solid State Reaction between CuO and WO₃. *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.* **1980**, *35*, 332–335, doi:10.1515/ZNA-1980-0311/XML.
 111. Yourey, J.E.; Pyper, K.J.; Kurtz, J.B.; Bartlett, B.M. Chemical Stability of CuWO₄ for Photoelectrochemical Water Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8708–8718, doi:10.1021/JP402048B.
 112. Polyakov, B.; Kuzmin, A.; Vlassov, S.; Butanovs, E.; Zideluns, J.; Butikova, J.; Kalendarev, R.; Zubkins, M.; Polyakov, B.; Kuzmin, A.; et al. A Comparative Study of Heterostructured CuO/CuWO₄ Nanowires and Thin Films. *J. Cryst. Growth* **2017**, *480*, 78–84.
 113. Cao, F.; Sun, Y.; Duan, X.; Li, M.; Chen, B.; Cao, Y.; Liang, Q.; El Nahrawy, A.M.; Qin, G. Interfacial Engineering of CuWO₄/WO₃ Thin Films Precisely Fabricated by Ultrasonic Spray Pyrolysis for Improved Solar Water Splitting. *Catal. Sci. Technol.* **2023**, *13*, 4550–4557, doi:10.1039/D3CY00653K.
 114. Wang, D.; Bassi, P.S.; Qi, H.; Zhao, X.; Gurudayal; Wong, L.H.; Xu, R.; Sritharan, T.; Chen, Z. Improved Charge Separation in WO₃/CuWO₄ Composite Photoanodes for Photoelectrochemical Water Oxidation. *Materials (Basel)*. **2016**, *9*, 348, doi:10.3390/MA9050348.
 115. Castaneda Mendoza, M.; Parra Vargas, C.A.; Rincón Joya, M.; Chiquito, A.J.; Raba-Páez, A.M. Gas Sensor Properties of (CuO/WO₃)-CuWO₄ Heterostructured Nanocomposite Materials. *Mater. (Basel, Switzerland)* **2025**, *18*, doi:10.3390/MA18122896.
 116. Rodríguez-Guti Errez, I.; Djatoubai, E.; Rodríguez-P Erez, M.; Su, J.; Rodríguez-Gattorno, G.; Vayssieres, L.; Oskam, G. Photoelectrochemical Water Oxidation at FTOjWO₃ @CuWO₄ and FTOjWO₃ @CuWO₄ JBiVO₄ Heterojunction Systems: An IMPS Analysis. **2019**, doi:10.1016/j.electacta.2019.04.030.
 117. Mineo, G.; Bruno, E.; Mirabella, S. Advances in WO₃-Based Supercapacitors: State-of-

- the-Art Research and Future Perspectives. *Nanomaterials* **2023**, *13*, 1418, doi:10.3390/NANO13081418.
118. Zimmer, A.; Tresse, M.; Stein, N.; Horwat, D.; Boulanger, C. Towards Enhanced Durability of Electrochromic WO₃ Interfaced with Liquid or Ceramic Sodium-Based Electrolytes. *Electrochim. Acta* **2020**, *360*, 136931, doi:10.1016/J.ELECTACTA.2020.136931.
119. Zhang, J.; Ma, H.; Liu, Z. Highly Efficient Photocatalyst Based on All Oxides WO₃/Cu₂O Heterojunction for Photoelectrochemical Water Splitting. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *201*, 84–91, doi:10.1016/J.APCATB.2016.08.025.
120. Minggu, L.J.; Ng, K.H.; Kadir, H.A.; Kassim, M. Bin Bilayer N-WO₃/p-Cu₂O Photoelectrode with Photocurrent Enhancement in Aqueous Electrolyte Photoelectrochemical Reaction. *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 16015–16021, doi:10.1016/J.CERAMINT.2014.07.135.
121. Murashkina, A.A.; Rudakova, A. V.; Bakiev, T. V.; Emeline, A. V.; Bahnemann, D.W. Charge Transfer Mechanism in Type II WO₃/Cu₂O Heterostructure. *Nanomaterials* **2024**, *14*, 2057, doi:10.3390/NANO14242057/S1.
122. Li, W.; Li, J.; Wang, X.; Luo, S.; Xiao, J.; Chen, Q. Visible Light Photoelectrochemical Responsiveness of Self-Organized Nanoporous WO₃ Films. *Electrochim. Acta* **2010**, *56*, 620–625, doi:10.1016/J.ELECTACTA.2010.06.025.
123. Zheng, J.Y.; Song, G.; Kim, C.W.; Kang, Y.S. Facile Preparation of P-CuO and p-CuO/n-CuWO₄ Junction Thin Films and Their Photoelectrochemical Properties. *Electrochim. Acta* **2012**, *69*, 340–344, doi:10.1016/J.ELECTACTA.2012.03.011.
124. Nam, K.M.; Cheon, E.A.; Shin, W.J.; Bard, A.J. Improved Photoelectrochemical Water Oxidation by the WO₃/CuWO₄ Composite with a Manganese Phosphate Electrocatalyst. *Langmuir* **2015**, *31*, 10897–10903, doi:10.1021/ACS.LANGMUIR.5B01780.
125. Jamali, S.; Moshaii, A. Improving Photo-Stability and Charge Transport Properties of Cu₂O/CuO for Photo-Electrochemical Water Splitting Using Alternate Layers of WO₃ or CuWO₄ Produced by the Same Route. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *419*, 269–276, doi:10.1016/J.APSUSC.2017.04.228.
126. Xie, T.; Zheng, T.; Wang, R.; Pu, T.; Li, X.; Bu, Y.; Ao, J.P. A Promising CuOx/WO₃ p-n Heterojunction Thin-Film Photocathode Fabricated by Magnetron Reactive Sputtering. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 4062–4071, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2018.12.153.

127. Jeon, S.H.; Bae, S.; Ryu, H. Improved Photostability of CuO by Using WO₃/CuO and BiVO₄/WO₃/CuO Heterojunction Photoelectrodes with Various Thermal Annealing Processes. *J. Ind. Eng. Chem.* **2023**, *118*, 196–204, doi:10.1016/J.JIEC.2022.11.005.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO DM	2. DATA 26 de janeiro de 2026	3. REGISTRO Nº DCTA/ITA/DM-105/2025	4. Nº DE PÁGINAS 106
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Propriedades Fotoeletroquímicas de Heteroestruturas Cu_xO/WO_x Visando Aplicação em Produção de Hidrogênio Verde			
6. AUTOR(ES): Rafael da Silva Leal			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: 1. Fotoeletródos 2. Pulverização catódica por magnetron. 3. Hidrogênio verde. 4. Heteroestruturas Cu_xO/WO_x .			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Filmes finos; Óxidos; Pulverização catódica; Pulverização por magnetron; Cobre; Hidrogênio; Espectrofotometria; Plasmas (física); Física.			
10. APRESENTAÇÃO: (X) Nacional () Internacional ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de Plasma. Orientador: Prof. Dr. Andre Luis de Jesus Pereira; coorientador: Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho. Defesa em 15/12/2025. Publicada em 2025.			
11. RESUMO: A conversão direta de energia solar em hidrogênio por meio de processos fotoeletroquímicos tem emergido como uma alternativa estratégica para a transição energética, uma vez que possibilita a produção de hidrogênio verde a partir de uma fonte renovável e abundante, integrando em um único sistema a absorção de fótons, a separação de cargas e as reações eletroquímicas de evolução de hidrogênio e oxigênio, reduzindo etapas intermediárias e potenciais perdas energéticas. Contudo, a eficiência global desses dispositivos ainda é limitada por perdas ópticas, rápida recombinação elétron-lacuna e instabilidade dos semicondutores em meio aquoso. Neste contexto, o presente trabalho investigou a síntese e a caracterização de filmes finos de óxido de cobre (CuO) depositados por <i>Magnetron Sputtering</i> sobre vidro revestido com Óxido de Estanho Dopado com Flúor (FTO) e silício, seguidos pela deposição de camadas de WO_x amorfas e cristalinas, com o objetivo de formar heteroestruturas CuO/WO_x destinadas à produção fotoeletroquímica de hidrogênio. O CuO, um semicondutor do tipo p com banda proibida na faixa de 1,2–1,9 eV, foi selecionado devido ao seu baixo custo, abundância e elevada absorção na região do visível; entretanto, sua suscetibilidade à recombinação e à degradação motivou o uso do WO_x como camada funcional superior. As camadas de WO_x , em seu estado amorfo ou cristalino, mostraram-se capazes de atuar como extratoras de lacunas, protetoras contra fotocorrosão e moduladoras do alinhamento de bandas. Os filmes foram produzidos por <i>DC magnetron sputtering</i> variando-se potência e tempo de deposição, e caracterizados por difração de raios-X (DRX), Raman, goniometria, espectroscopia de absorção no UV-Vis, MEV-FEG, elipsometria espectral, perfilometria e técnicas eletroquímicas (VC e EIS). As análises estruturais revelaram a formação de WO_x amorfo nos menores tempos e de WO_x e $CuWO_4$ nos filmes cristalinos mais espessos, resultado de reação interfacial entre CuO e WO_3 durante o tratamento térmico a 450°C. A caracterização morfológica evidenciou interfaces bem definidas, crescimento colunar nos filmes cristalinos e camadas densas nos amorfos, influenciando diretamente transporte de carga e comportamento eletroquímico. As medidas de VC e EIS mostraram aumento expressivo da fotocorrente, redução da resistência de transferência de carga e maior capacitância sob iluminação, especialmente nas amostras cristalinas de 5 e 10 min, em que a presença de $CuWO_4$ favoreceu o acoplamento eletrônico. Entre os filmes de CuO, a amostra OC-60 apresentou o melhor equilíbrio entre espessura, rugosidade, ECSA e resposta fotoeletroquímica, constituindo-se como o substrato ideal para a construção da heteroestrutura. Os resultados obtidos demonstram que a arquitetura CuO/WO_x é uma rota promissora para o desenvolvimento de fotoanodos eficientes e estáveis, contribuindo para o avanço de tecnologias de conversão direta de energia solar em hidrogênio verde e oferecendo diretrizes para a otimização de futuras gerações de fotoeletródos.			
12. GRAU DE SIGILO: (X) OSTENSIVO () RESERVADO () SECRETO			